HAL
open science

Etude expérimentale et modélisation par approche radiative d'un photoréacteur pour la production d'hydrogène

Ghiles Dahi

▶ **To cite this version:**

Ghiles Dahi. Etude expérimentale et modélisation par approche radiative d'un photoréacteur pour la production d'hydrogène. Autre. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2016. Français. NNT : 2016CLF22782 . tel-01511967

HAL Id: tel-01511967

https://theses.hal.science/tel-01511967v1

Submitted on 21 Apr 2017

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

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

N^o d'ordre : 2782
EDSPIC : 787

UNIVERSITÉ BLAISE PASCAL-CLERMONT II
ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES POUR L'INGÉNIEUR DE CLERMONT-FERRAND

THÈSE

présentée par

Ghiles DAHI

pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITÉ

SPÉCIALITÉ : GÉNIE DES PROCÉDÉS

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE ET MODÉLISATION PAR APPROCHE RADIATIVE D'UN PHOTORÉACTEUR POUR LA PRODUCTION D'HYDROGÈNE

Soutenue publiquement le19 Décembre 2016 devant le jury :

Mme. Valérie KELLER	Présidente	Directrice de recherches, CNRS-ICPEES, Strasbourg
Mme. Mouna EL-HAFI	Rapporteur	Maître de conférences HdR, École des Mines, Albi
M. Vincent GOETZ	Rapporteur	Directeur de recherches, CNRS-PROMES, Perpignan
Mme. Karine LOUBIÈRE	Examinateur	Chargée de recherches HdR, CNRS-LGC, Toulouse
M. Gilles DUSSAP	Examinateur	Professeur, Polytech', Clermont-Ferrand
M. Fabrice GROS	Examinateur	Maître de conférences, Sigma Clermont, Clermont-Ferrand
M. Jean-François CORNET	Directeur de thèse	Professeur, Sigma Clermont, Clermont-Ferrand

Remerciements

Ces travaux ont été financés par le programme « investissement d'avenir », par la Commission Européenne (via le fond Feder Auvergne) et par la région Auvergne dans le cadre du LabEx IMobS^3.

Je remercie **Michel Dhome**, directeur de l'institut Pascal et **Claude-Gilles Dussap**, directeur de l'axe Génie des Procédés, Énergétiques et Biosystèmes pour m'avoir accueilli et permis d'effectuer cette étude dans les meilleures conditions.

Je remercie **Valérie Keller**, **Mouna El Hafi**, **Karine Loubière** et **Vincent Goetz** de m'avoir fait l'honneur de participer à mon jury de thèse. Je les remercie aussi d'avoir partagé avec moi leurs larges connaissances scientifiques qui ont enrichi un sujet pluridisciplinaire.

Je remercie chaleureusement mon directeur de thèse **Jean-François Cornet** ainsi que mes co-encadrants, **Fabrice Gros**, **Matthieu Roudet** et **Jérémi Dauchet** de m'avoir fait confiance durant ces 4 années de thèse et de m'avoir toujours poussé à valoriser mon travail en donnant le meilleur de moi-même.

Je remercie également **Azin Eskandari** et **Vincent Rochatte** d'avoir été les meilleurs compagnons de thèse qu'on puisse avoir. En tant que membres de l'équipe « Systèmes photoréactifs », nous avons toujours répondu présent les uns pour les autres, non seulement quand on avait besoin de conseils, mais aussi quand il était question de mettre la main à la pâte.

Je remercie vivement **David Duchez** et **Frédéric Brun** d'avoir toujours été là dans les moments où j'avais besoin d'aide (de nombreux moments d'ailleurs). Merci aussi d'avoir supporté toutes mes remarques sur votre âge et votre style... Qui aime bien châtie bien.

Je remercie du fond du cœur **Nicolas Bourgne** (Jason) et **Grégory Chambon** (Pompon) pour ces moments inoubliables. Je garde particulièrement en tête la chasse aux pigeons à 3 h du matin dans le hall, ou encore la journée simulateurs qui nous a plus donné de nausées qu'autre chose. Je vous souhaite une réussite à la hauteur de votre bonté et de votre professionnalisme.

Je remercie tous ceux avec qui j'ai partagé ces années en tant que collègues mais aujourd'hui c'est à des amis que j'adresse ces remerciements, **Vincent**, **Nelly**, **Azin**, **Lucie**, **Alexandre**, **Vanessa Véronique**, **Églantine**, **Sarah** ainsi que le petit nouveau, **Paolo**, sans oublier bien sûr **Damien** et **Chloé**.

Je remercie aussi tous les autres doctorants, **Tania**, **Zaineb**,**Oumar**, **Aïcha**, **Fatou**, **Nastasia**, **Nidal**, **Benoit**. C'est vous tous qui avez fait l'ambiance chaleureuse qui règne dans le

laboratoire.

Un merci à tous les membres du laboratoire, permanent et non-permanent, qui ont toujours eu un mot, un encouragement ou même une "saleté !" à partager ☺. Je remercie particulièrement **Hélène De Baynast** pour l'aide qu'elle m'a apportée lors de l'analyse d'image par microscopie électronique à balayage, **Cyrille Guillot** pour les nombreuses fois où il a répondu présent pour la réalisation des pièces du réacteur, ainsi que **Frédéric Joyard**, **Pascal Lafon** pour leurs conseils durant les pauses-café.

Merci également à mes chers amis, **Chakib** et **Narimane** (Numidia) qui m'ont toujours ouvert leur porte et leurs cœurs. **Lamine**, **Raouf**, **Louise**, **Cherif**, **Imene**, votre gentillesse et conseils m'ont permis de tenir le coup durant les moments difficiles. Je vous remercie et vous souhaite tout le bonheur du monde. Je remercie aussi **Amine** d'être ce qu'il est (plus qu'un ami, un frère) et sa maman d'être venue d'Algérie pour assister à ma soutenance. Des millions de mercis à vous tous et aux nombreux amis (la liste étant longue) qui n'ont jamais cessé de me soutenir en demandant régulièrement de mes nouvelles.

Le plus grand des mercis ira à ma famille, tout particulièrement **mes parents**, qui m'ont non seulement laissé faire mes propres choix même quand ils étaient difficiles, mais aussi encouragé et soutenu. Je vous dédie cette thèse qui est l'aboutissement de ces années de travail et d'acharnement. Merci à ma sœur et mes deux frères qui ont toujours tendu l'oreille quand j'avais besoin de parler et tendu la main quand j'avais besoin d'argent... Je voulais dire, d'aide ☺.

Enfin, Mélissa (*Bibicha*, *Arnouba*), je ne te remercierais jamais assez d'avoir toujours été là. Cette thèse tu l'as vécue ou encore subie autant que moi, je me rends compte de la difficulté d'être si proche de quelqu'un, et pourtant le voir si rarement. Tu as toujours su trouver les bons mots pour me soutenir, m'encourager ou encore me motiver. Sans toi ces années n'auraient pas été aussi agréables. Nous avons survécu à ça, nous survivrons à tout. A toi ma chère et tendre.

Table des matières

Remerciements **i**

Table des figures **xi**

Liste des tableaux **xiii**

Nomenclature **xviii**

1 Introduction **1**
1.1 Problématique énergétique 1
1.2 Production d'hydrogène à partir d'énergies renouvelables 5
1.2.1 Production de l'hydrogène à partir de l'électrolyse 6
1.2.1.1 Électrolyse basse température 6
1.2.1.2 Électrolyse haute température 7
1.2.2 Électrolyse couplée à l'énergie solaire 8
1.2.3 Production thermochimique d'hydrogène 10
1.2.3.1 Principe des cycles thermochimiques 10
1.2.3.2 Utilisation du solaire concentré pour atteindre de hautes températures nécessaires aux réactions thermochimiques 10
1.2.3.3 Les cycles thermochimiques à deux étapes 11
1.2.3.4 Les cycles thermochimiques à plusieurs étapes 13
1.2.3.5 Les cycles photothermochimiques 14
1.2.4 Photolyse directe de l'eau pour la production d'hydrogène 15
1.2.4.1 Les cellules photoélectrochimiques (CPE) 18
1.2.4.2 Les photoréacteurs 18
1.3 Contexte de la thèse 19
1.4 État de l'art sur les photoréacteurs 20
1.4.1 Les photoréacteurs pour la production d'hydrogène 24
1.4.2 Modélisation de la production photocatalytique d'hydrogène 25
1.4.2.1 Approche analogique par loi de vitesse en phase homogène . . . 26
1.4.2.2 Approche analogique par loi de vitesse en phase hétérogène . . . 26
1.4.2.3 Approche par la vitesse volumétrique d'absorption de l'énergie radiante 28
1.5 Conclusion 28

2 Chaine Prédictive et premier modèle de connaissance **31**
2.1 Introduction 31
2.2 Le rayonnement dans un photoréacteur et les principales grandeurs caractéristiques 31
2.2.1 Énergie rayonnante 31
2.2.2 Flux Énergétique ou Puissance Rayonnante 32

2.2.3 Intensité Énergétique . . . 32
2.2.4 Luminance . . . 32
2.2.5 Irradiance . . . 33
2.2.6 Densité de flux et densité hémisphérique de flux incidente . . . 33
2.3 Équation des transferts radiatifs (ETR) . . . 34
2.3.1 Propriétés radiatives . . . 35
2.3.2 Conditions aux limites . . . 35
2.3.3 Irradiance locale et vitesse volumétrique locale d'absorption de l'énergie radiante (VVLAER) . . . 36
2.4 Détermination des vitesses de réaction (locale et moyenne) d'une réaction photocatalytique . . . 39
2.5 Présentation de la démarche de modélisation adaptée aux photoréacteurs . . . 40
2.5.1 Propriétés optiques (échelle nanométrique) . . . 42
2.5.1.1 Base de données et littérature . . . 43
2.5.1.2 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT pour Density functional theory) . . . 43
2.5.1.3 Propriétés intégrales des indices de réfraction et relations de Kramers-Krönig . . . 43
2.5.2 Caractérisation de la phase solide . . . 44
2.5.2.1 Particules mono-dispersées . . . 44
2.5.2.2 Particules poly-dispersées . . . 44
2.5.2.3 Forme modèle . . . 45
2.5.3 Détermination des propriétés radiatives (échelle microscopique) . . . 45
2.5.4 Résolution de l'équation de transfert radiatif (échelle mesoscopique) . . . 46
2.5.5 Vitesse de réaction et efficacité énergétique (échelle macroscopique) . . . 51
2.5.5.1 Vitesse de réaction . . . 51
2.5.5.2 Efficacité thermodynamique . . . 52
2.6 Développement d'un premier modèle de couplage avec le champ de rayonnement pour les réactions photocatalytiques . . . 53
2.7 Conclusion . . . 58

3 Conception et caractérisation du banc expérimental : études et résultats 59
3.1 Description du banc expérimental . . . 59
3.1.1 Réacteur et système de contrôle/commande . . . 59
3.1.2 Sources de lumière . . . 64
3.2 Caractérisation du banc . . . 65
3.2.1 Détermination du volume du ciel gazeux . . . 65
3.2.2 Caractérisation hydrodynamique . . . 66
3.2.2.1 Choix du traceur . . . 66
3.2.2.2 Mise en œuvre et résultats de l'étude de la distribution du temps de séjour dans le réacteur . . . 67
3.2.3 Caractérisation de la source de lumière . . . 70
3.2.3.1 Détermination de la densité de flux de photons incidents par une méthode physique (cartographie de surface) . . . 70
3.2.3.2 Détermination de la densité de flux de photons incidents par méthode chimique : l'actinométrie . . . 75
3.2.3.2.1 Traitement classique de l'actinométrie . . . 76
3.2.3.2.2 Description du transfert radiatif en actinométrie . . . 77
3.2.3.2.3 Actinométrie par le sel de Reinecke . . . 79

3.2.3.2.4 Protocole expérimental et résultats obtenus par actinométrie . . . 81
3.2.3.2.5 Mise en œuvre de l'actinométrie dans le réacteur torique 82
3.2.3.3 Comparaison des densités de flux de photons incidents mesurées par capteur avec celles déterminées par actinométrie . . . 85
3.2.4 Conclusions sur la caractérisation du banc expérimental . . . 87
3.3 Caractérisation du catalyseur (particules de sulfure de cadmium) utilisé dans le cadre de la photoproduction de H_2 . . . 87
3.3.1 Généralité sur le sulfure de cadmium . . . 87
3.3.2 Caractérisation de la dispersion des particules de CdS en solution . . . 88
3.3.2.1 Préparation des solutions pour la caractérisation du CdS . . . 89
3.3.2.2 Méthodes de caractérisation des particules de CdS . . . 89
3.3.2.3 Traitement des images des suspensions de catalyseur par ImageJ 90
3.3.3 État de dispersion des particules de CdS (monomères et agrégats) . . . 91
3.3.4 Distribution de taille des particules de CdS . . . 92
3.3.4.1 Traitement de la distribution par ImageJ . . . 93
3.3.4.2 Résultats des distributions de tailles des particules de CdS . . . 96
3.3.4.3 Conclusion sur la caractérisation du catalyseur . . . 98
3.4 Mise en œuvre de la photoproduction de H_2 . . . 98
3.4.1 Utilisation d'une réaction modèle pour la photoproduction de H_2 . . . 99
3.4.2 Développement du modèle de détermination de la vitesse de production d'hydrogène par variation de la pression dans le réacteur . . . 99
3.4.2.1 Modèle dynamique global pour l'estimation de la vitesse de production d'hydrogène . . . 99
3.4.2.2 Détermination de la constante de temps permettant de négliger le transfert de masse de l'hydrogène lors de l'estimation de la vitesse de production d'hydrogène . . . 102
3.5 Synthèse des caractérisations . . . 104

4 Analyse thermocinétique et radiative de la photoproduction d'hydrogène 105
4.1 Description du rayonnement au sein du photoprocédé de production d'hydrogène 105
4.1.1 Propriétés optiques du sulfure de cadmium utilisé dans ce travail . . . 105
4.1.2 Calcul des propriétés radiatives des particules de sulfure de cadmium . . . 110
4.1.2.1 Effet du diamètre et du modèle de distribution sur les propriétés radiatives . . . 110
4.1.2.2 Influence d'une incertitude des propriétés optiques sur les propriétés radiatives . . . 113
4.1.2.3 Influence d'une incertitude sur la caractérisation de la distribution de taille sur les propriétés radiatives . . . 114
4.1.3 Résolution de l'Équation de Transfert Radiatif et calcul de transmissions . 115
4.1.3.1 Comparaison des transmissions prédites avec des mesures en sphère d'intégration . . . 115
4.1.3.2 Comparaison des transmissions en réacteur torique d'étude . . . 119
4.2 Étude expérimentale de la photoproduction d'hydrogène au sein de notre banc de caractérisation . . . 125
4.2.1 Aspects cinétiques de la photoproduction d'hydrogène . . . 125
4.2.2 Présentation classique des résultats en photocatalyse . . . 127
4.2.3 Analyse radiative de la photoproduction d'hydrogène . . . 128
4.2.3.1 Bilan intégral sur le réacteur . . . 128
4.2.3.2 Formulation locale du couplage . . . 131

4.2.3.2.1 Calcul de la vitesse locale d'absorption du rayonnement 131
4.2.3.2.2 Calcul des vitesses locale et moyenne de réaction 132
4.2.3.2.3 Effet de la concentration en donneurs sacrificiels sur la photoproduction d'hydrogène 135
4.3 Analyse énergétique du procédé de photoproduction d'hydrogène 137
4.4 Conclusion 139

5 Conclusions et perspectives 141

Bibliographie 145

Table des figures

1.1 Répartition de la consommation mondiale en énergie selon les secteurs d'activités 1
1.2 Évolution de la consommation mondiale en énergie de 1990 à 2015 (source : Enerdata) . . . 2
1.3 Évolution de la concentration de CO_2 dans l'atmosphère depuis 1750 (European Environment Agency) . . . 3
1.4 Énergie par unité de cout en fonction de l'énergie par unité de volume des différentes méthodes de stockage (prix indicatif 2004 en $ US) *Remarque : SMES - Superconducting electroMagnetic Energy Storage* . . . 4
1.5 Schéma de principe de l'électrolyse . . . 7
1.6 Schéma de principe de l'électrolyse à membrane polymère . . . 8
1.7 Schéma principe d'un système PV couplé à un électrolyseur (avec et sans convertisseur DC-DC) . . . 9
1.8 Principaux concepts de systèmes de solaires concentrés à grande échelle [Kodama, 2003] . . . 11
1.9 Cycle de Westinghouse . . . 13
1.10 Schéma principe du cycle S-I [Valery, 2005] . . . 14
1.11 Schéma de principe du cycle photothermochimique développé au FSEC comportant une étape de production photochimique de H_2 par un apport de photons de longueur d'onde supérieur à 350 nm[T-Raissi et al., 2007] . . . 16
1.12 Schéma de principe de la séparation de charge [Rahman et al., 2016] . . . 16
1.13 Positions des niveaux d'énergie pour différents semiconducteurs dans une solution électrolytique à pH = 1 [Grimes et al., 2008] . . . 17
1.14 Schéma de principe de la cellule photoélectrochimique pour la production d'hydrogène [Bak et al., 2002] . . . 18
1.15 Exemples de géométries de photoréacteurs présentés dans [Schiavello, 1985] . . . 21
1.16 Les photoréacteurs inspirés du solaire thermique . . . 22
1.17 Schéma de principe de deux technologies de réacteurs inclinés à film tombant . . . 23
1.18 Photoréacteur à double paroi [Colmenares and Xu, 2016] . . . 23
1.19 Schéma de principe du photoréacteur à paniers coniques inclinés breveté par [De Lasa and Valladares, 1997] . . . 24

2.1 Caractérisation du champ de rayonnement dans un repère de coordonnées cartésiennes . . . 32
2.2 Irradiance pour des rayonnements isotrope et collimaté . . . 33
2.3 Illustration de la projection du vecteur de densité de flux de photons incidents sur la direction normale à une surface. L'intégration sur toutes les directions d'un hémisphère permet d'obtenir la densité hémisphérique de flux de photons incidents $q_{\cap}$ . . . 34
2.4 Illustration du phénomène d'absorption et de diffusion de la lumière due à l'interaction avec une particule . . . 34

2.5 Densité de flux de photons hémisphérique $q_\cap$ à l'entrée d'un réacteur plan d'épaisseur e éclairé d'un seul côté. La source de lumière dans ce cas est collimatée normale, on ne tiendra donc pas compte de la distribution angulaire du champ ($L^0_\cap = G^0_\cap = q_\cap$) . . . 36
2.6 Représentation des chemins optiques des photons dans l'épaisseur d'un réacteur plan. Les points rouges représentent les endroits dans le réacteur où les photons sont absorbés pour une source collimatée normale de densité de flux de photons incidents $q_\cap$. X_1 représente le point d'absorption des photons pour un milieu purement absorbant alors que X_2 est l'illustration de l'absorption après plusieurs diffusions. . . . 37
2.7 Schéma de principe de la chaine méthodologique pour la modélisation des photoréacteurs . . . 41
2.8 Illustration du problème du calcul de la vitesse d'absorption des photons à une abscisse x_0 donnée dans une lame infinie dont les parois sont perpendiculaires à l'axe Ox. On considère un élément de volume d'épaisseur dx, traversé par un chemin optique dont la direction de propagation forme un angle θ avec l'axe des ordonnées Ox. La puissance incidente à l'élément de volume est notée P_{in} et la puissance transmise par l'élément de volume est notée P_{out} . . . 47
2.9 Représentation des mécanismes réactionnels de la photodissociation de l'eau. . . . 54

3.1 Photographie du réacteur torique et du panneau de LEDs dans les conditions expérimentales . . . 60
3.2 Procédé d'obtention de la géométrie torique utilisée dans ce travail . . . 60
3.3 Réacteur avec emplacement des différents joints d'étanchéité . . . 61
3.4 Modèle CAO d'une hélice, inspirée des hélices à bateaux, utilisée pour l'agitation du réacteur torique. Ce modèle 3D a servi pour la fabrication de l'hélice en utilisant une imprimante 3D . . . 62
3.5 Vanne et électrovanne permettant l'inertage et la purge du réacteur . . . 62
3.6 Représentation schématique du banc expérimental . . . 63
3.7 Spectre d'émission du panneau de LEDs bleues . . . 65
3.8 Évolution de la pression dans le réacteur en fonction du volume d'air injecté . . . 66
3.9 Schéma de la configuration du réacteur pour l'étude de la distribution des temps de séjour . . . 67
3.10 Exemple d'évolution de la concentration du traceur mesurée par la sonde dans le réacteur pour une expérience de distribution de temps séjour à une vitesse d'agitation de 400 tr/min . . . 68
3.11 Schéma du modèle d'écoulement piston à dispersion axiale avec recirculation totale dans le réacteur en mode fermé [Voncken et al., 1964] . . . 68
3.12 Évolution de la concentration réduite C_ϑ/C_∞ en fonction du temps adimensionnel, ϑ, pour une vitesse de rotation de 400 tr/min . . . 69
3.13 Illustration de la méthode de cartographie du panneau de LEDs à différentes distances . . . 71
3.14 Cartographies de la densité de flux de photons incidents à différentes distances . 72
3.15 Densité moyenne de flux de photons incidents et écarts types mesurés par cartographie au capteur . . . 73
3.16 Utilisation d'un cache en bois troué pour la mesure et le calcul de la densité moyenne de flux de photons incidents ainsi que les écarts types . . . 73
3.17 Interfaces air/verre et verre/eau traversées par les photons avant l'entrée dans le volume réactionnel (collimaté normal) . . . 74

3.18 Valeurs moyennes des densités de flux de photons incidents à la surface éclairée obtenues par capteur (corrigées des transmissions de la vitre) 74
3.19 Photographie du banc optique couplé à une sphère d'intégration de haute précision 80
3.20 Spectres d'absorption du sel de Reinecke et du co-produit 81
3.21 Évolution de l'absorbance en fonction de la concentration des ions SCN^- dans la cuve du spectromètre 83
3.22 Expériences de validation de l'actinométrie avec influence du pH et de la densité de flux de photons incidents 83
3.23 Résultats de l'identification du flux de photons incidents et évolution de la probabilité p ($q_\cap$ = 115,9 µmol · $m^{-2} \cdot s^{-1}$) 85
3.24 Comparaison des densités des flux de photons incidents obtenues par les méthodes physique et chimique 86
3.25 Diffractogramme du CdS *Acros Organics* correspondant à une structure cristalline hexagonale 88
3.26 État d'agrégation des particules de CdS en solution obtenu par microscopie optique avec un objectif ×100 89
3.27 Exemples de clichés d'une solution, après sonication, obtenus par microscopie optique 90
3.28 Présentation de l'outil ImageJ 90
3.29 Comparaison de l'état de dispersion du catalyseur en solution entre le Tween80 et le SDS 91
3.30 Dispersion du CdS en monomères dans la solution optimale 92
3.31 Exemple de variation de la transmission sur une épaisseur de 1 cm en fonction du diamètre des particules sphériques de CdS 93
3.32 Utilisation du logiciel ImageJ pour la détermination des surfaces projetées des particules de CdS 95
3.33 Distribution de tailles des particules de CdS à différentes concentrations expérience et loi lognormale correspondante 97
3.34 Distribution de tailles des monomères de CdS déterminée par microscopie électronique à balayage avec les paramètres de la loi lognormale $\overline{r}_{eq} = 0,49 \pm 0,02$ µm et $\sigma = 1,57 \pm 0,04$ µm 97
3.35 Distribution de tailles des monomères de CdS déterminée par microscopie optique avec les paramètres de la loi lognormale $\overline{r}_{eq} = 0,57 \pm 0,02$ µm et $\sigma = 1,55 \pm 0,07$ µm 98
3.36 Expérience montrant l'évolution de la pression dans le réacteur due uniquement au transfert depuis la solution saturée. Le modèle a permis de déterminer une valeur de de k_La égale à $2,4$ h^{-1} 102
3.37 Validation de l'utilisation du modèle simple pour l'estimation de la vitesse moyenne de production d'hydrogène 103

4.1 Evolution des indices optiques du CdS sous forme cubique d'après [Rossow et al., 1993] et sous forme hexagonale d'après [Ninomiya and Adachi, 1995] en fonction de la longueur d'onde 109
4.2 Évolution des coefficients massiques d'absorption et de diffusion des particules de CdS, selon différents paramètres de la loi lognormale, en fonction de la longueur d'onde 111
4.3 Comparaison des coefficients massiques d'absorption et de diffusion de particules de CdS pour une population suivant une distribution de taille lognormale ($\overline{r}_{eq}$ = 0,49 µm ; σ = 1,57 µm) ou pour une population monodisperse (r_{eff} = 0,815 µm) 111

4.4 Comparaison des fonctions de phase des particules de CdS pour des populations suivant des distributions de taille lognormale ou des populations monodisperses (r_{eff} = 0,815 ou 0,912 µm) à une longueur d'onde de 455 nm 112
4.5 Évolution des coefficients massiques d'absorption et de diffusion des particules polydispersées selon une loi lognormale ($\overline{r}_{eq}$ = 0,49 µm et σ = 1,57 µm) pour différentes valeurs des indices optiques (×1, ×0,9 et ×1,1 les données de [Adachi, 2004]) 113
4.6 Évolution des coefficients massiques d'absorption et de diffusion pour des particules polydispersées selon une loi lognormale ($\overline{r}_{eq}$ = 0, 49 µm et σ = 1,57 µm) pour des propriétés optiques correspondant aux rayons ordinaire et extraordinaire d'après les données de [Adachi, 2004]) 114
4.7 Évolution des coefficients massiques d'absorption et de diffusion pour des particules polydispersées selon une loi lognormale pour des valeurs centrale, basse et haute des paramètres de la loi selon les observations MEB 115
4.8 Comparaison des mesures expérimentales de transmissions et de transmissions prédites pour différentes concentrations en tenant compte de l'incertitude sur les paramètres de taille. 118
4.9 Comparaison des transmissions moyennes expérimentales entre 450 et 465 nm et des transmissions prédites pour une épaisseur de 2,5 cm (à partir de la distribution de taille obtenues au MEB). 120
4.10 Variations de la transmission modélisée en fonction du rapport $\frac{f_v}{d_{bulles}}$, pour différentes concentrations en CdS (0,02 $g \cdot L^{-1}$, 0,1 $g \cdot L^{-1}$, 0,4 $g \cdot L^{-1}$) pour une distribution de taille lognormale des particules de paramètres $\overline{r}_{eq}$ = 0,49 µm et σ = 1,57 µm. 122
4.11 Prise en compte d'une fraction volumique de gaz au sein du réacteur, effet sur la transmission. 125
4.12 Évolutions typiques de la pression au sein du réacteur pour différentes densités de flux de photons (concentration en CdS égale à 0,1 $g \cdot L^{-1}$) avec évacuations de l'hydrogène produit ; Image insérée de la détection de l'hydrogène par le chromatographe en phase gaz. 126
4.13 Vitesse moyenne de production d'hydrogène en fonction de $q_\cap$ pour différentes concentrations de CdS. 127
4.14 Vitesse moyenne de production d'hydrogène en fonction de la concentration en CdS, pour différentes valeurs de la densité de flux incidente $q_\cap$. 128
4.15 Variation du rendement quantique apparent, Φ, en fonction de $\langle \mathcal{A} \rangle$, pour différentes concentrations en catalyseur. 130
4.16 Évolution de la vitesse locale d'absorption du rayonnement sur l'épaisseur du réacteur, comparaison pour une concentration à 0,1 $g \cdot L^{-1}$ des champs de $\widetilde{\mathcal{A}}$ en absence ou présence de bulles de gaz. Les barres d'erreur correspondent aux champs de $\widetilde{\mathcal{A}}$ calculés avec les distributions de taille minimum et maximum obtenues par clichés MEB 131
4.17 Champs de $\widetilde{\mathcal{A}}$ en présence de bulles de gaz pour différentes concentrations en CdS 0,02 ; 0,1 et 0,4 $g \cdot L^{-1}$ pour une densité de flux de photons unitaire ($q_\cap$ = 1 $\mu mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$) selon un spectre d'émission des LED bleues utilisées dans le banc expérimental 132
4.18 Estimation des vitesses volumétriques locales théoriques pour une valeur du paramètre β égale à 1.10^{-4}, pour une concentration de 0,4 $g \cdot L^{-1}$ en CdS. Comparaison entre modèles complet et simplifié. 133
4.19 Comparaison des vitesses volumétriques de réaction moyennes expérimentales et théoriques pour une valeur du paramètre β. 134

4.20 Vitesses moyennes de production d'hydrogène en fonction de $q_\cap$ pour différentes concentrations en donneurs sacrificiels pour une concentration en CdS égale à 0,1 $g \cdot L^{-1}$; les concentrations nominales étant égales à 0,25 M en Na_2S et 0,5 M en Na_2SO_3. 136
4.21 Variation du rendement quantique apparent, Φ_{app}, en fonction de $\langle \widetilde{\mathcal{A}} \rangle$, pour différentes concentrations en donneurs sacrificiels pour une concentration en CdS égale à 0,1 $g \cdot L^{-1}$. 137
4.22 Évolutions des efficacités thermodynamiques et totale à une densité de flux incidente $q_\cap$ égale à 2220 $\mu mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ pour différentes concentrations en CdS. . . 138
4.23 Évaluation des efficacités thermodynamiques en fonction de la densité de flux de photons incidents pour une concentration en CdS égale à 0,1 $g \cdot L^{-1}$ 139

Liste des tableaux

1.1 Contribution annuelle de chaque source d'énergie à la production mondiale d'hydrogène 5

2.1 Présentation des différents mécanismes intervenant dans la photolyse de l'eau par un semiconducteur. Nous considérons que les réactions se produisent à la surface du catalyseur et que la concentration des espèces réactives à la surface est égale à leurs concentrations dans la solution. 54

3.1 Quelques exemples d'actinomètres répertoriés par [Kuhn et al., 2004] 75
3.2 Volumes des différentes solutions pour l'analyse par spectrométrie, le milieu réactionnel est dilué 24 fois 82
3.3 Les différentes techniques de mesure de la granulométrie et leurs principales caractéristiques 94
3.4 Tableau des valeurs des paramètres h_i et h_{H_2} utilisées pour calculer la constante de Henry (Eq.(3.39)) 101

4.1 Synthèse des études pour la détermination des propriétés optiques de CdS. 108
4.2 Transmissions moyennes pendant les expériences de photoproduction d'hydrogène Valeurs calculées de la réflectivité et estimées de l'absorbance par bilan d'énergie radiante. 120

Nomenclature

Δg^0	Enthalpie libre standard de la réaction $\left[\mathrm{J \cdot mol^{-1}}\right]$
ΔH^o	Enthalpie de réaction $\left[\mathrm{J \cdot mol^{-1}}\right]$
$\langle\rangle$	Moyenne sur le volume $\frac{1}{V}\int_V dV$
$\mathcal{A}$	Vitesse volumétrique locale d'absorption de l'énergie radiante (VVLAER) $\left[\mathrm{mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}}\right]$
$\mathcal{P}$	Valeur principale de Cauchy
$\mathcal{T}_{tot}$	Transmission totale $[-]$
$\overline{E}a$	Coefficient moyen d'absorption $\left[\mathrm{m^2 \cdot mol^{-1}}\right]/\left[\mathrm{m^2 \cdot kg^{-1}}\right]$
$\overline{r}_{eq}$	Médiane de la loi lognormale [µm]
$\overline{V_p}$	Volume moyen de la particule $\left[\mathrm{m^3}\right]$
$\overrightarrow{q_R}$	Vecteur densité de flux d'énergie radiante $\left[\mathrm{W \cdot m^{-2}}\right]$
$\widehat{\mathcal{A}}$	Vitesse spécifique d'absorption du rayonnement par particule $\left[\mathrm{mol \cdot part^{-1} \cdot s^{-1}}\right]$
$\widehat{r}_{e^-}$	Vitesse spécifique de génération de paires d'excitons $\left[\mathrm{mol \cdot Part^{-1} \cdot s^{-1}}\right]$
$\widehat{r}_{ox}$	Vitesse spécifique d'oxydation $\left[\mathrm{mol \cdot} Part^{-1} \cdot \mathrm{s^{-1}}\right]$
$\widehat{r}_{rec}$	Vitesse spécifique de recombinaison $\left[\mathrm{mol \cdot} Part^{-1} \cdot \mathrm{s^{-1}}\right]$
$\widehat{r}_{red}$	Vitesse spécifique de réduction des protons $\left[\mathrm{mol \cdot} Part^{-1} \cdot \mathrm{s^{-1}}\right]$
$\widetilde{\mathcal{A}}$	Vitesse volumétrique locale d'absorption de l'énergie radiante $\left[\mathrm{mol \cdot kg^{-1} \cdot s^{-1}}\right]$
A_j	Affinité chimique $\left[\mathrm{J \cdot mol^{-1}}\right]$
C^*	Concentration à l'équilibre $\left[\mathrm{mol \cdot m^{-3}}\right]$
C_0	Concentration initiale en hydrogène dans la phase liquide $\left[\mathrm{mol \cdot m^{-3}}\right]$
c_0	Vitesse de la lumière dans le vide $\left[\mathrm{m \cdot s^{-1}}\right]$
C_∞	Concentration à t infini $\left[\mathrm{mol \cdot m^{-3}}\right]$
C_ϑ	Concentration au temps ϑ $\left[\mathrm{mol \cdot m^{-3}}\right]$
C_{cat}	Concentration en catalyseur $\left[\mathrm{mol \cdot m^{-3}}\right]/\left[\mathrm{kg \cdot m^{-3}}\right]$
C_G	Solubilité du gaz dans la solution saline $\left[\mathrm{mol \cdot L^{-1}}\right]$
C_s	Concentration molaire en sels $\left[\mathrm{mol \cdot L^{-1}}\right]$
$C_{G,0}$	Solubilité du gaz dans l'eau pure $\left[\mathrm{mol \cdot L^{-1}}\right]$
D_{ax}	Coefficient de dispersion axiale $\left[\mathrm{m^2 \cdot s^{-1}}\right]$

d_{bulles}	Diamètre moyen des bulles [µm]
d_{eq}	Diamètre équivalent [µm]
e	Épaisseur [m]
Ea	Coefficient d'absorption $\left[\mathrm{m}^2 \cdot \mathrm{mol}^{-1}\right] / \left[\mathrm{m}^2 \cdot \mathrm{kg}^{-1}\right]$
Ed	Coefficient de diffusion $\left[\mathrm{m}^2 \cdot \mathrm{mol}^{-1}\right] / \left[\mathrm{m}^2 \cdot \mathrm{kg}^{-1}\right]$
f_d	Fraction sombre du réacteur [−]
f_V	Fraction volumique [−]
G	Irradiance ou Intensité incidente $\left[\mathrm{W} \cdot \mathrm{m}^{-2}\right]$
g	Paramètre d'asymétrie de la fonction de phase [−]
G_0	Irradiance à $X = 0$ $\left[\mathrm{W} \cdot \mathrm{m}^{-2}\right]$
h	Constante de Planck $6,6260755 \cdot 10^{-34}$ $\left[\mathrm{J} \cdot \mathrm{s}^{-1}\right]$
H_{H_2}	Constante de Henry de l'hydrogène $\left[\mathrm{m}^3 \cdot \mathrm{Pa} \cdot \mathrm{mol}^{-1}\right]$
h_G	Paramètre spécifique au gaz $\left[\mathrm{L} \cdot \mathrm{mol}^{-1}\right]$
h_i	Paramètre spécifique à l'espèce ionique $\left[\mathrm{L} \cdot \mathrm{mol}^{-1}\right]$
I	Intensité d'énergie radiante ou radiance $\left[\mathrm{W} \cdot \mathrm{m}^{-2}\right]$
K	Constante de Sechenov $\left[\mathrm{L} \cdot \mathrm{mol}^{-1}\right]$
k_a	Coefficient linéique d'absorption $\left[\mathrm{m}^{-1}\right]$
k_d	Coefficient linéique de diffusion $\left[\mathrm{m}^{-1}\right]$
k_{ext}	Coefficient linéique d'extinction $\left[\mathrm{m}^{-1}\right]$
$k_L a$	Coefficient volumétrique de transfert gaz/liquide $\left[\mathrm{s}^{-1}\right]$
k_{ox}	Constante de vitesse d'oxydation $\left[\mathrm{s}^{-1}\right]$
k_{rec}	Constante de vitesse de recombinaison $\left[Part \cdot \mathrm{s} \cdot \mathrm{mol}^{-1}\right]$
k_{red}	Constante de vitesse de réduction des protons $\left[\mathrm{s}^{-1}\right]$
k_{tot}	Coefficient linéique d'absorption totale $\left[\mathrm{m}^{-1}\right]$
L	Luminance ou intensité énergétique $\left[\mathrm{W} \cdot \mathrm{sr}^{-1} \cdot \mathrm{m}^{-2}\right]$
L_r	Périmètre moyen du canal d'écoulement [m]
m	Indice de réfraction complexe [−]
m_{cat}	Masse du catalyseur [kg]
m_p	Masse de la particule [kg]
n	Partie réelle de l'indice de réfraction complexe [−]
N_A	Nombre d'Avogadro $6,02\ 10^{23}$ $\left[\mathrm{mol}^{-1}\right]$
n_{e^-}	Nombre de moles d'électrons par particule $\left[\mathrm{mol} \cdot Part^{-1}\right]$
n_{inj}	Quantité d'air injectée [mol]
N_p	Nombre de particules $\left[N_{part} \cdot \mathrm{m}^{-3}\right]$
P	Pression [Pa]

p	Probabilité d'absorption d'un photon [−]
P_{atm}	Pression atmosphérique [Pa]
p_{h^+}	Nombre de moles de trous par particule $\left[\mathrm{mol} \cdot Part^{-1}\right]$
Pe	Nombre de Péclet [−]
Q	Énergie rayonnante [J]
Q_d	Efficacité de diffusion [−]
$q_\cap$	Densité hémisphérique de flux de photons $\left[\mathrm{W} \cdot \mathrm{m}^{-2}\right] / \left[\mathrm{mol} \cdot \mathrm{m}^{-2} \cdot \mathrm{s}^{-1}\right]$
R	Constante des gaz parfaits 8,314 $\left[\mathrm{m}^3 \cdot \mathrm{Pa} \cdot \mathrm{mol}^{-1} \cdot \mathrm{K}^{-1}\right]$
$r(\overrightarrow{x})$	Vitesse locale de réaction $\left[\mathrm{mol} \cdot \mathrm{m}^{-3} \cdot \mathrm{s}^{-1}\right]$
r_{eff}	Rayon effectif [µm]
r_{eq}	Rayon équivalent [µm]
S	Surface $\left[\mathrm{m}^2\right]$
s	Vitesse de réaction surfacique $\left[\mathrm{mol} \cdot \mathrm{m}^{-2} \cdot \mathrm{s}^{-1}\right]$
S_{pj}	Surface projetée de la particule $\left[\mu\mathrm{m}^2\right]$
T	Température [K]
t_c	Temps de circulation [s]
t_m	Temps de mélange [s]
U_r	Vitesse moyenne de circulation $\left[\mathrm{m} \cdot \mathrm{s}^{-1}\right]$
V	Volume réactionnel $\left[\mathrm{m}^3\right]$
V_G	Volume du ciel gazeux $\left[\mathrm{m}^3\right]$
V_{inj}	Volume d'air injecté $\left[\mathrm{m}^3\right]$
V_L	Volume de liquide contenu dans le réacteur $\left[\mathrm{m}^3\right]$
V_{TOT}	Volume total du réacteur $\left[\mathrm{m}^3\right]$
w_λ	Énergie d'une µmole de photons [J]
x	Paramètre de taille [−]
X_i	Longueur du chemin optique [m]
Z	Chemin moyen entre le point d'injection et le point de détection [m]
z'	Distance adimensionnelle [−]

Lettres grecques

ϵ	Coefficient d'extinction molaire $\left[\mathrm{mol} \cdot \mathrm{L}^{-1} \cdot \mathrm{cm}^{-1}\right]$
η_{PR}	Efficacité thermodynamique du photoréacteur [−]
η_{sun}	Efficacité thermodynamique du rayonnement [−]
η_{th}	Efficacité thermodynamique du procédé [−]
η_{TOT}	Efficacité thermodynamique totale [−]
κ	Partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe [−]

λ	Longueur d'onde [nm]
$\mathcal{T}$	Transmission [−]
μ_p	Potentiel chimique des produits de la réaction $\left[\mathrm{J}\cdot\mathrm{mol}^{-1}\right]$
ν	Fréquence [Hz]
$\nu_{j,p}$	Coefficients stœchiométriques des produits de la réaction [−]
ν_p	Fréquence du point d'ancrage [Hz]
Ω	Angle solide [sr]
ω	Vitesse angulaire $\left[\mathrm{rad}\cdot\mathrm{s}^{-1}\right]$
ϕ	Rendement quantique stœchiométrique [−]
$\Phi(\mathcal{A}(\overrightarrow{x}))$	Rendement quantique global dépendant de $\mathcal{A}(\overrightarrow{x})$ [−]
Φ_e	Puissance Rayonnante [W]
ρ	Rendement de conversion de la réaction [−]
ρ_{max}	Rendement énergétique maximum [−]
ρ_p	Masse volumique $\left[\mathrm{kg}\cdot\mathrm{m}^{-3}\right]$
σ	Largeur de la distribution de la loi lognormale [µm]
σ_{abs}	Section efficace d'absorption $\left[\mathrm{m}^2\right]/\left[\mathrm{m}^2\cdot Part^{-1}\right]$
σ_{dif}	Section efficace de diffusion $\left[\mathrm{m}^2\right]/\left[\mathrm{m}^2\cdot Part^{-1}\right]$
θ	Angle [rad]
ϱ	Réflexion à l'interface [−]
ϑ	Temps adimensionnel [−]

Chapitre 1

Introduction

1.1 Problématique énergétique

La question énergétique est au centre de l'attention et des préoccupations (la puissance instantanée consommée par l'humanité était évaluée à 12 TW en 2000 pour atteindre les 25-30 TW en 2050 selon un scénario médian), car son impact sur la qualité de l'environnement dans lequel nous vivons est considérable. Le mode de vie actuel, énergivore, contribue à l'augmentation de la demande énergétique des différents secteurs d'activité : industriel, transport, résidentiel et commercial [1]. La figure 1.1 montre la répartition de la consommation mondiale d'énergie en fonction des différents secteurs d'activité. L'industrie et le transport représentent plus de la moitié de cette consommation. Afin de préserver notre mode de vie actuel, il est impératif d'assurer un apport d'énergie constamment croissant pour satisfaire tous les besoins. Ces besoins se traduisent par la hausse de la consommation mondiale en énergie constatée sur les quinze dernières années (figures 1.2a, 1.2b, 1.2c, 1.2d). Classée deuxième énergie primaire consommée dans le monde, juste après le pétrole, le charbon connait une croissance importante de sa demande depuis les années 2000 (figure 1.2d).

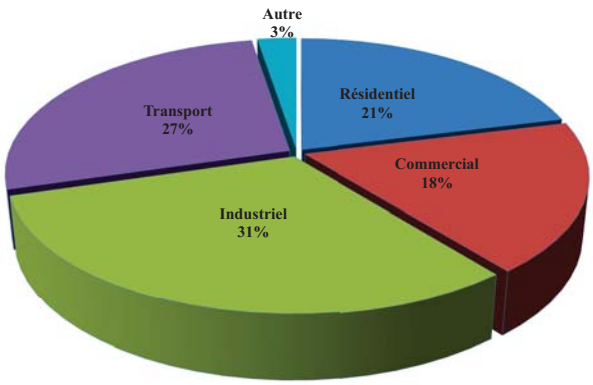
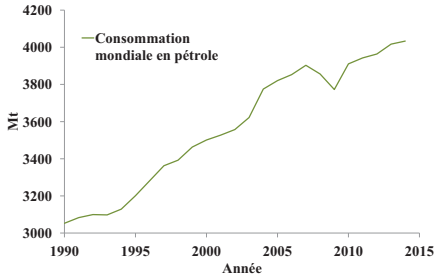


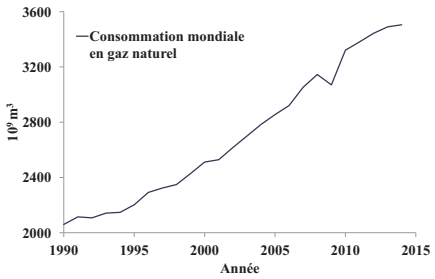
Figure 1.1 – Répartition de la consommation mondiale en énergie selon les secteurs d'activité (Source : AEO 2015 Data table-A2)

L'évolution de la production mondiale a dû s'adapter à cette demande énergétique. En effet, quelle que soit l'énergie, la production mondiale évolue avec la même tendance et la même vitesse que la consommation, cela ayant pour but de couvrir les besoins énergétiques

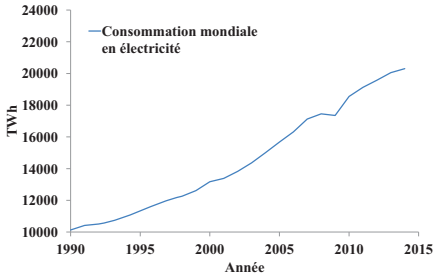
1. Le secteur commercial désigne les installations et équipements d'entreprises et d'organismes privés ou publics fournissant un service. La consommation d'énergie associée à ce secteur comprend le chauffage, le chauffage de l'eau, l'air conditionné, l'éclairage, ainsi que la gestion d'une grande variété d'autres équipements.



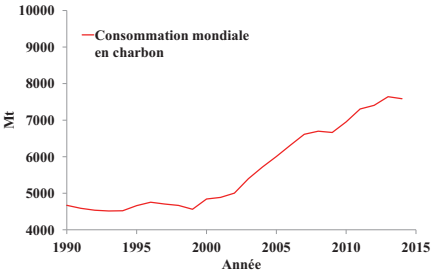
(a) Consommation mondiale en pétrole (million de tonnes)



(b) Consommation mondiale en gaz naturel (milliard de m^3)



(c) Consommation mondiale en électricité (TWh)



(d) Consommation mondiale en charbon (million de tonnes)

FIGURE 1.2 – Évolution de la consommation mondiale en énergie de 1990 à 2015 (source : Enerdata)

de tous les secteurs d'activité. Le charbon, une source d'énergie souvent associée au passé, deviendra l'énergie primaire la plus consommée dans le monde entre 2016 et 2017 selon *l'Agence Internationale de l'Énergie* (AIE, 2013).

L'augmentation de la consommation de ressources non renouvelables constitue un réel danger pour l'environnement. Les gaz à effet de serre générés contribuent fortement au réchauffement climatique. Un rapport de l'AIE sur les émissions de CO_2 à partir des énergies fossiles montre que depuis la révolution industrielle la concentration de CO_2 dans l'atmosphère a augmenté de plus de 40%. Le constat est le même pour la concentration des autres gaz à effet de serre (CH_4, N_2O, etc.). La figure 1.3 confirme l'ampleur de cette élévation de la concentration de CO_2 dans l'atmosphère avec une augmentation annuelle de 2 ppm. Le *Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat* (GIEC, 2013) a montré que parmi toutes les activités humaines produisant des gaz à effet de serre, l'utilisation d'énergies fossiles représente, de loin, la plus grande source d'émission avec près de 70% du total. La dépendance que nous avons développée envers ces énergies constitue non seulement un danger sur le plan environnemental (réchauffement climatique) mais aussi sur le plan économique (raréfaction et épuisement des matières premières). Les ressources non renouvelables, comme leur nom l'indique, sont des ressources tarissables. La pénurie en énergies fossiles constitue le premier défi du vingt-et-unième siècle. Dans le monde entier et depuis de nombreuses décennies, des chercheurs ont travaillé sur les différents moyens possibles de remplacer les énergies actuelles par des énergies propres en terme d'émission de gaz à effet de serre mais surtout abondantes et renouvelables.

Il est donc important aujourd'hui, considérant toutes les inquiétudes relevées précédemment, de fournir des efforts pour surpasser la dépendance envers les énergies fossiles. De nombreux ouvrages traitent de cette problématique en exposant les différentes sources d'énergies renouvelables [Grimes et al., 2008], [Rajeshwar et al., 2008], [Krol and Grätzel, 2012], [Pagliaro and Konstandopoulos, 2012], [Twidell and Weir, 2015] etc.. La transition vers ces éner-

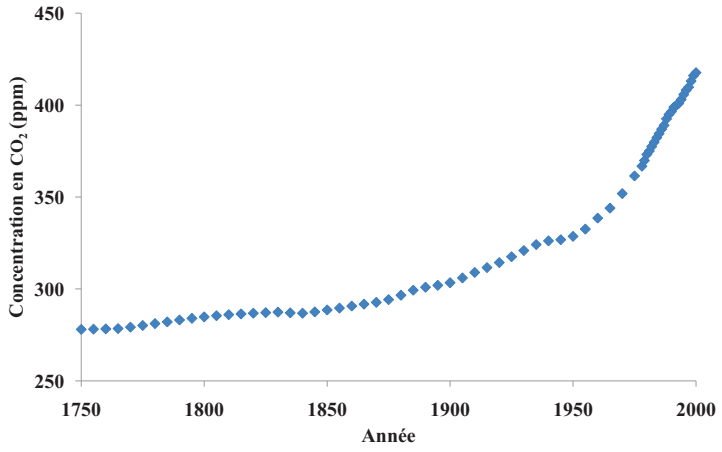


FIGURE 1.3 – Évolution de la concentration de CO_2 dans l'atmosphère depuis 1750 (European Environment Agency)

gies est indispensable pour assurer la continuité du mode de vie que nous menons actuellement. Ces énergies dites renouvelables peuvent être définies de la façon suivante : *ce sont des énergies obtenues à partir d'un flux naturellement répétitif et persistant qui apparaît dans l'environnement local* [Twidell and Weir, 2015]. Elles incluent les énergies solaire, hydraulique, éolienne, géothermique et la biomasse. Toutes ces ressources sont propres et capables de fournir de l'énergie avec une émission de polluants et de gaz à effet de serre proche de zéro [Panwar et al., 1984]. Pour une application pratique, quatre questions sont posées :

1. De quelles ressources d'énergies disposons-nous dans l'environnement immédiat et en quelle quantité ?
2. Quel est le but final de l'utilisation de cette énergie ?
3. Quel est l'impact de la technologie utilisée, est-elle durable ?
4. Quel va être le coût, est-ce rentable ?

Ces différentes questions ont conduit à la définition de critères à remplir pour que les énergies renouvelables soient compétitives ; et dans ce cas, la majorité des verrous identifiés sont d'ordre technique. Afin de les lever, il est nécessaire d'améliorer la collecte et la conversion des énergies et par une augmentation de l'efficacité des procédés, de réduire les coûts de maintenance, d'accroître la fiabilité et l'applicabilité des nouveaux concepts et surtout de mettre en évidence les phénomènes intrinsèques les gouvernant [Twidell and Weir, 2015].

Il est clair que l'énergie future sera fournie par un mélange de technologies dépendant des conditions locales (géographie, climat, densité de la population...) déterminant la ressource optimale pour une région en particulier. D'un point de vue général, parmi toutes les ressources renouvelables citées précédemment, l'énergie solaire est la seule à avoir le potentiel d'assurer la totalité de nos besoins énergétiques. Pour une production de 20 TW d'énergie à partir du soleil, en utilisant des panneaux solaires avec une efficacité de 10%, la surface à couvrir correspond à 0,19% de la surface de la terre (900×900 km^2). Pour donner un ordre de grandeur, ceci est équivalent à la surface de la France et l'Allemagne réunies [Krol and Grätzel, 2012].

La part de l'énergie solaire dans la totalité de l'énergie produite annuellement ne fait qu'augmenter. Mais pour une application généralisée, il faut faire face aux fluctuations continues (le cycle jour/nuit, alternance des saisons) et discontinues (nuages) de la ressource et son déphasage par rapport au besoin. La méthode conventionnelle consiste à produire de l'électricité

directement à partir du rayonnement solaire, électricité qui sera ensuite utilisée directement ou stockée dans des batteries pour une utilisation ultérieure (lorsque la demande est trop importante alors que les conditions d'ensoleillement ne sont pas optimales). Malgré leurs efficacités croissantes, ces systèmes sont décriés en raison de leurs coûts et de leurs tailles qui sont fonctions de la technologie retenue. A terme, ces systèmes de stockage seront amenés à être dépassés et remplacés par des méthodes permettant un stockage et un transport plus efficace [Battke et al., 2013], [Hoppmann et al., 2014].

Le stockage de l'énergie solaire sous forme chimique est une méthode très attractive. Ainsi la production d'hydrogène, de méthane, de méthanol, diesel, etc. permet un stockage de l'énergie avec une grande densité volumique et facilite son transport. Mis à part l'hydrogène, tous ces produits chimiques nécessitent une source de carbone. Le candidat le plus prometteur ne peut être autre que le CO_2 en regard, notamment, de l'intérêt écologique que cela peut présenter. Néanmoins le but de cet exercice de conversion de l'énergie solaire est de s'affranchir de sources d'émission de gaz à effet de serre (méthanol, diesel, etc.). En se basant sur ces considérations, la conversion de l'énergie solaire en hydrogène est une solution viable et écologique, en particulier avec les développements des piles à combustible. De plus en comparaison avec les autres méthodes de stockage (figure 1.4), la production d'un vecteur énergétique tel que l'hydrogène permet de stocker une grande quantité d'énergie à moindre coût.

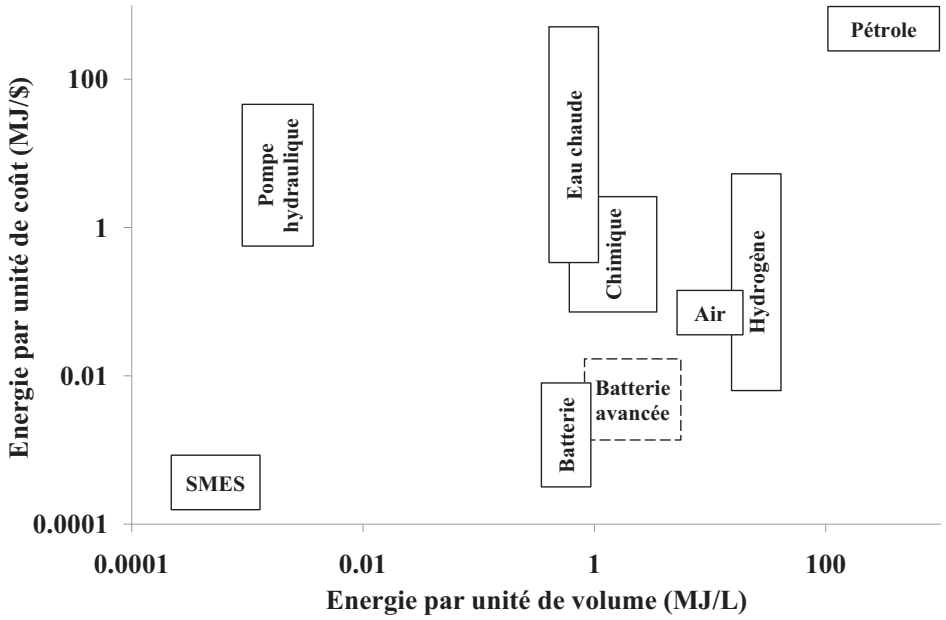


FIGURE 1.4 – Énergie par unité de cout en fonction de l'énergie par unité de volume des différentes méthodes de stockage (prix indicatif 2004 en $ US) *Remarques : SMES - Superconducting electromagnetic energy storage* [Twidell and Weir, 2010]

L'hydrogène est cependant produit largement à partir des énergies fossiles dont le méthane (Tableau 1.1). Son vaporéformage est l'un des procédés les mieux maîtrisés et les plus répandus. Avec un rendement industriel de 65% à 70%, ce procédé est difficilement concurrençable malgré la quantité de CO_2 rejetée à la production, soit plus de 10 kg de CO_2 par kg de H_2 produit [Grimes et al., 2008]. En France, 95% de l'hydrogène est produit à partir des hydrocarbures et seulement 5% par électrolyse. Selon l'*US Department of Energy*, la répartition de ces méthodes aux États Unis est sensiblement la même, démontrant une fois de plus la dépendance développée

Source	Part de l'hydrogène produit
Gaz naturel	48%
Dérivés du pétrole	30%
Charbon	18%
Electrolyse	4%

Tableau 1.1 – Contribution annuelle de chaque source d'énergie à la production mondiale d'hydrogène [Balat, 2008]

envers les énergies fossiles.

L'hydrogène représente une bonne solution de rechange pour s'affranchir des hydrocarbures, à l'unique condition de le produire à partir d'une méthode propre et d'une ressource renouvelable. Le cas échéant, le défi sera d'obtenir des productivités et des rendements atteints à l'heure actuelle par le vaporéformage du méthane, ce qui semble être difficile.

Il existe différentes méthodes pour la production d'hydrogène à partir d'énergies renouvelables. Dans cette partie, nous allons mettre l'accent sur la production de l'hydrogène partir de l'eau et de l'énergie solaire.

1.2 Production d'hydrogène à partir d'énergies renouvelables

L'hydrogène peut être non seulement synthétisé à partir des hydrocarbures et de la biomasse, mais aussi à partir de l'eau qui est une ressource abondante sur Terre (océans et mers, rivière, eau de pluie). Les formes d'énergie nécessaires pour produire de l'hydrogène à partir de l'eau peuvent être classées comme suit : thermiques, électriques, photoniques, biochimiques. Les énergies thermiques et électriques peuvent être obtenues à partir de ressources renouvelables telles que l'énergie solaire, le vent, ou encore les ressources géothermiques. L'énergie photonique se résume au rayonnement solaire. Quant aux déchets d'origine organiques, ils constituent la forme d'énergie biochimique nécessaire à la production d'hydrogène.

Les différentes méthodes de production d'hydrogène, par dissociation de l'eau et utilisation de l'énergie solaire, sont traitées dans de nombreux ouvrages [Rajeshwar et al., 2008], [Grimes et al., 2008]. Il est possible de citer :

— la dissociation photoélectrochimique de l'eau,

— la dissociation photocatalytique de l'eau,

— les systèmes photovoltaïques couplés à l'électrolyse,

— la conversion thermochimique,

— les méthodes photobiologiques,

— la conversion plasma-chimique etc.

Nous allons discuter dans la suite de ce chapitre d'une partie des méthodes de production d'hydrogène à partir de technologies utilisant des énergies renouvelables, en particulier le rayonnement solaire qui est de loin celle présentant le plus fort potentiel. Ces technologies peuvent aussi bien fournir les besoins énergétiques nécessaires pour la production indirecte de H_2 (énergie électrique, énergie thermique), ou produire directement l'hydrogène par catalyse (à partir des photons).

1.2.1 Production de l'hydrogène à partir de l'électrolyse

L'électrolyse est un procédé électrochimique dans lequel l'énergie électrique est la force motrice de la réaction chimique. Dans le cas qui nous intéresse, il permet la dissociation de l'eau en hydrogène et oxygène en appliquant une différence de potentiel entre deux électrodes (figure 1.5). Elle a été établie pour la première fois par Nicholson et Carlisle en 1800 ; en 1820 Faraday a démontré son principe. Il faudra attendre plus de 100 ans (1934) pour que le terme électrolyse soit introduit [Laguna-Bercero, 2012]. La réaction de base de l'électrolyse de l'eau peut être écrite selon l'équation (1.1).

$$H_2O_{(l)} + \text{Energie} \longrightarrow H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \tag{1.1}$$

Dans le cas de l'électrolyse de l'eau, la source d'énergie est généralement l'électricité du réseau qui est principalement fournie par la combustion du charbon, une opération coûteuse et néfaste à l'environnement [Barbir, 2005]. A une température de 25°C, et une pression de 1 bar, il faut 285,8 $kJ \cdot mol^{-1}$ pour dissocier la molécule d'eau. Ceci correspond à une tension de $1,48$ V. En pratique il faut une tension de $1,7$ à $2,1$ V pour l'électrolyse de l'eau avec une pureté obtenue en H_2 de 99,99%.

Pour la production d'hydrogène par électrolyse, l'eau pure (pH $= 7,0$) est rarement utilisée en tant qu'électrolyte ; l'eau est un faible conducteur ionique, par conséquent, il présente une résistivité élevée. Pour que la réaction de décomposition de l'eau puisse se dérouler à une tension acceptable, la conductivité de l'eau est nécessairement augmentée par l'addition d'acides ou de bases qui assurent une concentration et une mobilité ionique élevée. Les électrolytes basiques sont généralement préférés aux électrolytes acides en raison des problèmes de corrosion sévères qu'ils évitent. En fonction des températures opérationnelles, les électrolyseurs peuvent être classés en deux grande familles : l'électrolyse à basse température et l'électrolyse à haute température.

1.2.1.1 Électrolyse basse température

L'électrolyse à basse température est basée principalement sur deux technologies. La première, l'électrolyse alcaline dont l'électrolyte est une solution liquide et la seconde, l'électrolyse à membrane échangeuse de protons, avec un électrolyte en phase solide. L'électrolyse alcaline est de loin la méthode la plus ancienne, la plus développée et surtout la plus utilisée. L'électrolyseur est constitué du réservoir de la cellule, de l'électrolyte, de l'anode, de la cathode et d'une membrane poreuse séparatrice évitant le mélange des gaz H_2 et O_2 et permettant le passage de l'électrolyte (figure 1.5). Les réactions cathodiques conduisant à la production d'hydrogène sont présentées par les équations (1.2), (1.3) et (1.4).

$$H_2O + M + e^- \longrightarrow M{-}H + OH^- \tag{1.2}$$

$$H_2O + M{-}H + e^- \longrightarrow H_2 + M + OH^- \tag{1.3}$$

$$2\,M{-}H \longrightarrow H_2 + 2\,M \tag{1.4}$$

Où M-H représente l'hydrogène absorbé sur les sites actifs à la surface de l'électrode. Sous l'effet de la catalyse, les atomes d'hydrogène se combinent formant des molécules de H_2 qui s'accumulent jusqu'à la formation de bulles.

A l'anode, la réaction des ions OH^- conduit à la production d'oxygène selon les équations (1.5), (1.6) et (1.7).

$$OH^- + M \longrightarrow M{-}OH + e^- \tag{1.5}$$

$$\mathrm{M{-}OH} + \mathrm{OH^-} \longrightarrow \mathrm{M{-}O} + \mathrm{H_2O} + \mathrm{e^-} \tag{1.6}$$

$$2\,\mathrm{M{-}O} \longrightarrow \mathrm{O_2} + 2\,\mathrm{M} \tag{1.7}$$

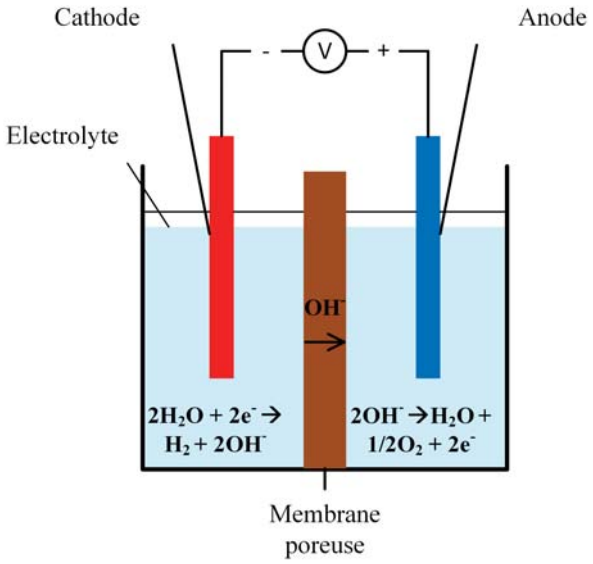


FIGURE 1.5 – Schéma de principe de l'électrolyse

Selon la configuration de l'électrolyseur, en particulier celle du réservoir, il est possible de travailler soit à pression ambiante entre 60 et 90°C [Dutta, 1990], soit à 30 bar et à une température de 150°C [LeRoy, 1983]. La vitesse volumétrique de production d'hydrogène varie alors entre 0,01 et 10 $\mathrm{m^3 \cdot h^{-1}}$ pour des électrolyseurs de taille normale, alors que pour des unités d'envergure, la production peut attendre de 10 à 100 $\mathrm{m^3 \cdot h^{-1}}$.

En parallèle de l'électrolyse alcaline, l'électrolyse acide à membrane polymère a été utilisée initialement pour la production d'oxygène dans les sous-marins nucléaires [Smithsonian, 2004]. Grâce aux avancées technologiques, notamment en regard du développement de membranes polymères échangeuses de protons, les électrolyseurs à membrane polymère sont devenus des technologies reconnues et industriellement viables (figure 1.6) [Barbir, 2005] [Smithsonian, 2004]. En comparaison avec l'électrolyse alcaline, il est possible de travailler à des tensions plus faibles ($1,4$ à 2 V), des températures plus élevées (80 à 150°C) et des pressions allant jusqu'à plusieurs centaines de bars [Grigoriev et al., 2009]. Ce dispositif est compact et propre mais relativement onéreux en raison des coûts engendrés par la membrane polymère (sujette à un vieillissement rapide), par des électrodes fabriquées à partir de métaux nobles, mais aussi par un degré élevé de pureté de l'eau utilisée et par des systèmes de contrôle de pression dans les compartiments anodique et cathodique [LeRoy, 1983].

1.2.1.2 Électrolyse haute température

Ce procédé est avantageux d'un point de vue théorique. L'enthalpie libre à fournir pour la dissociation de l'eau diminue avec la température, de même pour les pertes ohmiques aux électrodes. A 2800 K, il est possible de convertir spontanément 10% de la vapeur d'eau en hydrogène. Ce phénomène est plus avantageux que le surcout de l'énergie thermique à apporter au procédé. Développé au début des années 70, ces électrolyseurs opèrent à des températures supérieures à 1000°C [Kreuter and Hofmann, 1998]. L'enthalpie nécessaire à la dissociation de

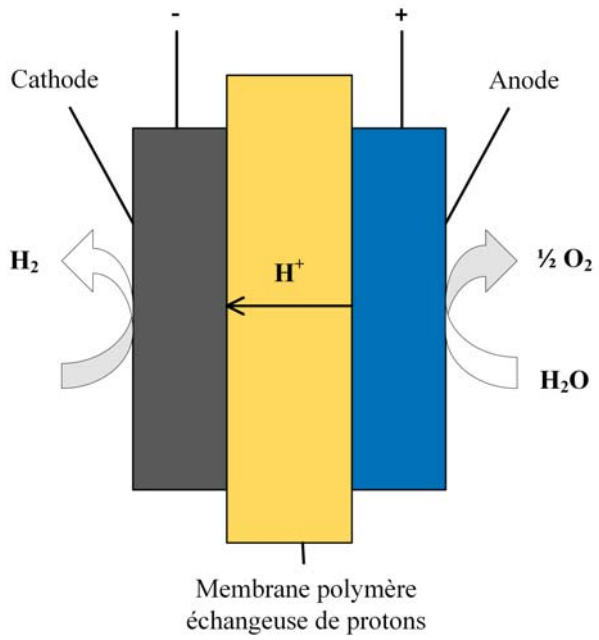


FIGURE 1.6 – Schéma de principe de l'électrolyse à membrane polymère

la vapeur d'eau est de 241,8 $kJ \cdot mol^{-1}$, alors que pour de l'eau en phase liquide il faut une enthalpie de 285,8 $kJ \cdot mol^{-1}$ [Rossmeisl et al., 2005],[Takahashi, 1979]. La tension électrique à fournir n'est que de 1,29 V à 800°C. Les réactions côté cathode et anode sont représentées, respectivement, par les équations (1.8) et (1.9) :

$$2\,H_2O + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2 + 2\,O^{2-} \tag{1.8}$$

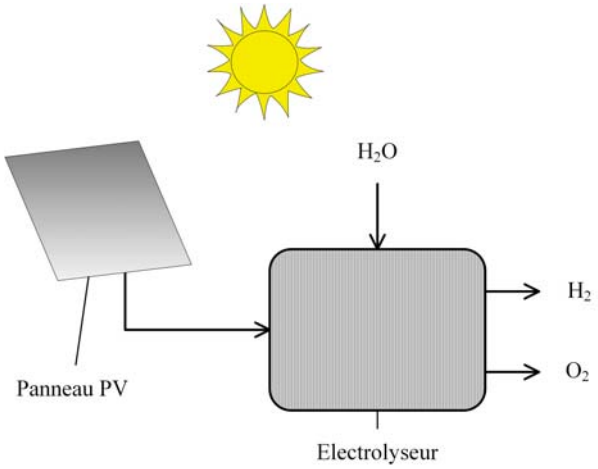
$$2\,O^{2-} \longrightarrow O_2 + 4\,e^- \tag{1.9}$$

Certains avantages rendent cette technologie attractive. Elle consomme moins d'énergie en comparaison avec l'électrolyse alcaline (10% moins d'énergie) [Liepa and Borhan, 1986], elle est propre et ne nécessite aucun électrolyte corrosif. Néanmoins, des problèmes de longévité des matériaux, utilisés dans les électolyseurs à haute température, sont récurrents en raison des températures élevées auxquelles ils sont soumis.

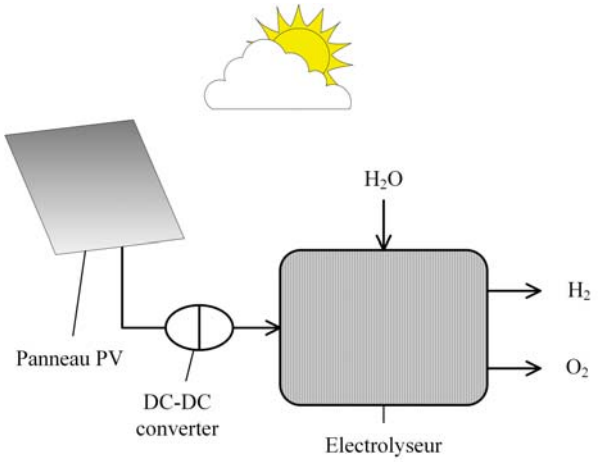
1.2.2 Électrolyse couplée à l'énergie solaire

L'électricité produite à partir du rayonnement solaire représente une alternative viable pour la production d'hydrogène par électrolyse [Funk, 2001], [Kreuter and Hofmann, 1998], [Ewan and Allen, 2005], [Rossmeisl et al., 2005], [Roy et al., 2006] et [Nagarale et al., 2006] (figure 1.7a). Avec un panneau photovoltaïque (PV), convertissant l'énergie solaire en énergie électrique nécessaire pour l'électrolyse de l'eau, il est possible de produire de l'hydrogène avec une grande pureté. La littérature aborde largement les caractéristiques et performances de ces systèmes composés d'un convertisseur photovoltaïque et d'un dispositif pour l'électrolyse [de Jonge et al., 1982], [Kreuter and Hofmann, 1998] [Ewan and Allen, 2005], [Barbir, 2005].

Les deux systèmes, PV et électrolyseur, sont parfaitement connus et étudiés. Néanmoins la combinaison des deux technologies représente un certain challenge [Barbir, 2005]. Les systèmes combinant le PV à l'électrolyse sont onéreux. Il est alors important d'être en mesure de maintenir la production d'énergie du générateur PV à un niveau optimal. Indépendamment



(a) Schéma principe d'un système PV couplé à un électrolyseur [Yilmaz et al., 2016]



(b) Schéma principe d'un système PV couplé à un convertisseur DC-DC pour l'électrolyse de l'eau, modifié de [Yilmaz et al., 2016]

FIGURE 1.7 – Schéma principe d'un système PV couplé à un électrolyseur (avec et sans convertisseur DC-DC)

de l'ensoleillement et de la température, le système doit fonctionner à son point maximal de puissance (PMP, grandeur qui correspond à l'efficacité de conversion de l'énergie moyenne en fonction du potentiel de charge [Sillen et al., 1982], [Kodama, 2003]) afin d'obtenir un rendement d'efficacité global maximum. Toutefois, le couplage direct réduit la flexibilité dans le dimensionnement dès lors que la plage de tension de l'électrolyseur doit correspondre à la plage des tensions possibles au PMP dans le générateur PV.

La courbe caractéristique I-V (intensité en fonction de la tension) change en fonction du rayonnement solaire et de la température. Ainsi donc, des méthodes de suivi du PMP couplé à un convertisseur DC-DC (figure1.7b), générant une tension de sortie régulée, isolée de la tension d'entrée, ont été développées [Ulleberg, 2003]. *HYSOLAR*, HYdrogen from SOLAR Energy, a construit une installation de production d'hydrogène, de 350 kW, à partir d'un système PV couplé à un électrolyseur alcalin avec une efficacité globale de 13 à 15%, selon les conditions de température.

1.2.3 Production thermochimique d'hydrogène

Parmi les différentes méthodes permettant de réaliser la photolyse indirecte de l'eau (production séparée d'hydrogène et d'oxygène), les procédés thermochimiques associant une ou plusieurs réactions d'oxydo-réduction sont une solution viable. Dans cette partie nous allons aborder un peu plus en détails les principes de quelques cycles thermochimiques, notamment les cycles thermochimiques permettant de produire de l'hydrogène à partir du rayonnement solaire.

1.2.3.1 Principe des cycles thermochimiques

C'est la séparation indirecte de l'eau par l'association de deux compartiments l'un à haute et l'autre à basse température. Dans ces compartiments, des intermédiaires chimiques se recyclent en boucle à travers 2 à 3 réactions, dont une au moins à haute température, au cours desquelles l'hydrogène et l'oxygène sont produits séparément. La majorité des cycles thermochimiques a été développée pour être couplée à un réacteur nucléaire de quatrième génération [Kodama and Gokon, 2007]. La température maximale atteinte par un réacteur de ce type est inférieure à 1200 K. Les cycles thermochimiques impliquant des températures supérieures sont uniquement possibles quand ils sont couplés à du solaire concentré.

La conversion de l'énergie solaire, dans le cadre de procédés thermochimiques, en carburants tel que l'hydrogène représente un véritable challenge en ingénierie. Ceci permettrait de pouvoir stocker et de transporter cette énergie sachant qu'elle dépend étroitement de la position géographique, des cycles jour/nuit ainsi que des saisons. Le diagramme ci-dessous représente les différentes étapes des procédés thermodynamiques utilisant l'énergie solaire comme source de chaleur.

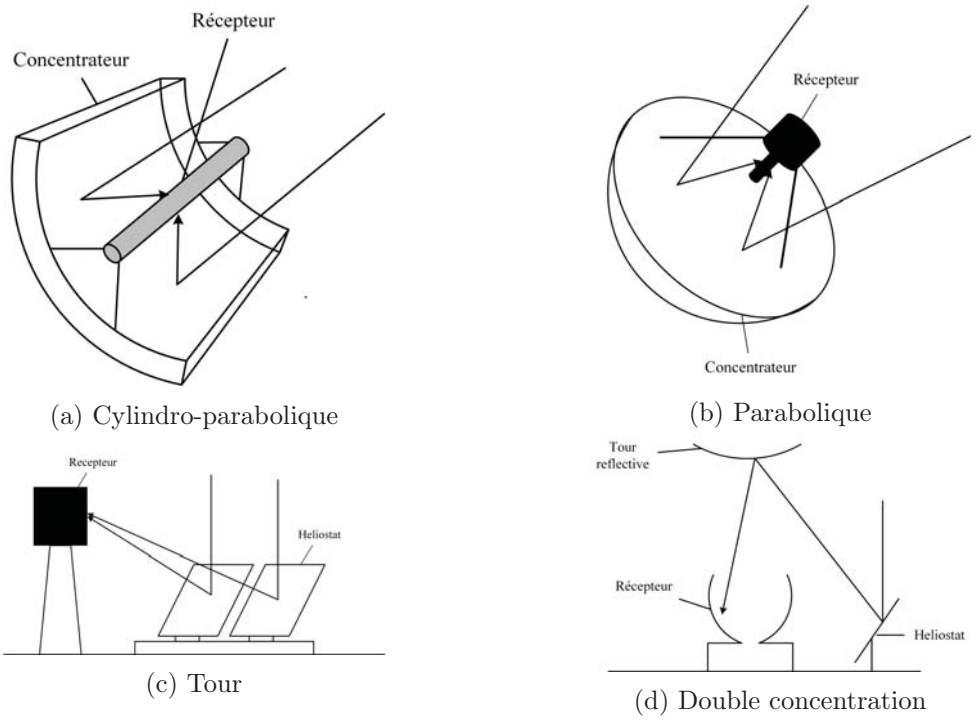
Énergie solaire ⇒ Collecteurs ou héliostats ⇒ Récepteur de chaleur ⇒ Fluide caloporteur ou réacteur ⇒ Réactifs (H_2O, Oxydes de métaux etc.) ⇒ Régénération des réactifs (sauf pour H_2O) ⇒ Production et séparation de H_2 et O_2.

Les contraintes relatives aux composants chimiques et aux matériaux constituent souvent des verrous en termes de durabilité.

1.2.3.2 Utilisation du solaire concentré pour atteindre de hautes températures nécessaires aux réactions thermochimiques

Afin de pouvoir atteindre les températures requises pour les réactions thermochimiques (1000-3000 K), une des solutions les plus prometteuses est la collecte et la concentration du rayonnement solaire. Les systèmes de concentration ont été largement étudiés [Price et al., 2002], [Mills, 2004], [Zhang et al., 2013], [Palenzuela et al., 2015], [Vignarooban et al., 2015], [Coelho et al., 2010]. C'est une énergie peu coûteuse permettant de produire une large quantité d'énergie sur une petite fraction de la surface que nécessite une installation de panneaux photovoltaïques [Pagliaro and Konstandopoulos, 2012]. Il en existe plusieurs types : parabolique, tour, etc. (voir figure 1.8).

Les dispositifs cylindro-paraboliques (figure 1.8(a)) utilisent des concentrateurs paraboliques linéaires pour faire converger le rayonnement solaire vers la ligne focale du collecteur. L'énergie solaire est absorbée par le fluide caloporteur dans un cylindre le long de la ligne focale générant des températures de l'ordre de 200 à 400°C (concentration de 30 à 100). Ces unités sont généralement utilisées pour la production d'électricité au moyen de turbines à vapeur *e.g. Solar Electric Generating System* (SEGS) est une tour qui se trouve à Kramer Junction en Californie [Price et al., 2002], [Stuetzle et al., 2004]. Cependant, ces températures sont insuffisantes pour



(a) Cylindro-parabolique (b) Parabolique

(c) Tour (d) Double concentration

FIGURE 1.8 – Principaux concepts de systèmes de solaires concentrés à grande échelle [Kodama, 2003]

fournir la chaleur nécessaire à la dissociation de l'eau par un cycle thermochimique. La tour solaire (figure 1.8c) associée à des miroirs avec des systèmes de suivi à deux axes permet d'atteindre des facteurs de concentration de 300 à 1500 et des températures maximales supérieures à 1500°C. PS10 (*Planta Solar 10*) est la première unité européenne commerciale de concentration solaire pour la production thermochimique d'électricité. Elle se situe en Espagne proche de la ville de Séville et fonctionne sans aucun problème depuis 2007 [Pagliaro and Konstandopoulos, 2012].

1.2.3.3 Les cycles thermochimiques à deux étapes

La voie la plus simple pour la production thermochimique d'hydrogène est une dissociation directe en une seule étape de l'eau (Eq. (1.10)) :

$$H_2O \longrightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2 \tag{1.10}$$

La variation de l'enthalpie libre pour la dissociation thermochimique directe de l'eau est égale à zéro pour une température de 4300 K et une pression de 1 bar [Funk, 2001], [Kodama, 2003]. Étant données les conditions extrêmes de température, des études sur la faisabilité de cette réaction ont été réalisées [Steinfeld and Schubnell, 1993], [Kogan, 1998]. [Nakamura, 1977] a rapporté que des conditions thermodynamiques sont difficiles à tenir d'un point de vue structural (résistance des matériaux utilisés) et que les méthodes de séparation habituelles ne sont pas applicables pour la séparation des gaz pour des températures extrêmes ($>$ 2500 K). Afin d'y remédier, différents cycles thermochimiques à plusieurs étapes ont été proposés et étudiés. L'*US Department of Energy Hydrogen Program* a classé 14 cycles à plusieurs étapes comme prometteurs, parmi plus de 200 étudiés, en 5 catégories : sulfates de métaux, oxydes métalliques volatils, oxydes métalliques non volatils, cycle iode-soufre et enfin une catégorie rassemblant le reste des cycles intéressants [Kodama and Gokon, 2007]. Certains de ces cycles mettent en jeu deux réactions ou

se déroulent en deux étapes. [Kodama and Gokon, 2007] ont proposé une classification comme suit :

Les cycles oxydes

$$XO \longrightarrow X + \frac{1}{2}O_2 \tag{1.11}$$

$$X + H_2O \longrightarrow XO + H_2 \tag{1.12}$$

Les cycles hybrides

$$XH_2 \longrightarrow X + H_2 \tag{1.13}$$

$$X + H_2O \longrightarrow XH_2 + \frac{1}{2}O_2 \tag{1.14}$$

Les cycles hydroxydes

$$2\,XOH \longrightarrow 2\,X + H_2O + \frac{1}{2}O_2 \tag{1.15}$$

$$2\,X + H_2O \longrightarrow 2\,XOH + H_2 \tag{1.16}$$

[Nakamura, 1977] a été le premier à présenter une analyse thermodynamique d'un cycle thermochimique à base du couple redox Fe_3O_4/FeO. Il montre alors que la première étape de la réaction (eq.(1.17)) est "solaire" et consiste en la réduction de Fe_3O_4 en FeO à une température de 2500 K sous une pression de 1 bar. Quant à la seconde étape (eq.(1.18)), elle a lieu à des températures inférieures à 1000 K.

$$Fe_3O_4 \longrightarrow 3\,FeO + \frac{1}{2}O_2 \tag{1.17}$$

$$3\,FeO + H_2O \longrightarrow Fe_3O_4 + H_2 \tag{1.18}$$

Depuis, de nombreux couples redox, Co_3O_4/CoO, Mn_2O_3/MnO, $TiO_2/TiOx$, ZnO/Zn etc. [Steinfeld et al., 1998], [Abanades et al., 2006], ont été étudiés.

Le cycle de Westinghouse (figure 1.9) est un cycle hybride à deux étapes combinant la décomposition thermochimique de l'acide sulfurique à 1100 K (eq.(1.19)) à un procédé électrochimique à 363 K [Roeb et al., 2006], [Grimes et al., 2008].

$$H_2SO_4 \longrightarrow SO_2 + H_2O + \frac{1}{2}O_2 \quad (\Delta H^o = 238\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}) \tag{1.19}$$

$$2\,H_2O + SO_2 \longrightarrow H_2SO_4 + H_2 \quad (\Delta H^o = -41\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}) \tag{1.20}$$

Un apport d'énergie électrique est nécessaire pour l'étape de l'électrolyse. Toutefois, l'électrolyse d'un mélange eau, dioxyde de soufre peut être réalisée à une tension de 0,17 V, soit moins de 10% de l'énergie nécessaire pour l'électrolyse de l'eau [Memming, 1994]. Pour les installations à grande échelle, des problèmes de corrosion des parties métalliques, notamment pour la partie concentration, évaporation et décomposition de l'acide sulfurique peuvent survenir.

En comparaison avec la production thermochimique directe de l'hydrogène, les cycles à deux étapes permettent de réduire la température maximale opérationnelle du procédé. De plus la séparation des gaz produits est relativement facile car l'oxygène et l'hydrogène sont générés à deux étapes différentes spatialement distinctes. La plupart des cycles thermochimiques à deux étapes n'implique aucune espèce corrosive et la réaction à haute température est réalisée à des températures avoisinant les 2000 K avec l'utilisation de l'énergie solaire avec un ratio de concentration entre 1000 et 5000 soleils [Grimes et al., 2008]. Un refroidissement rapide est cependant

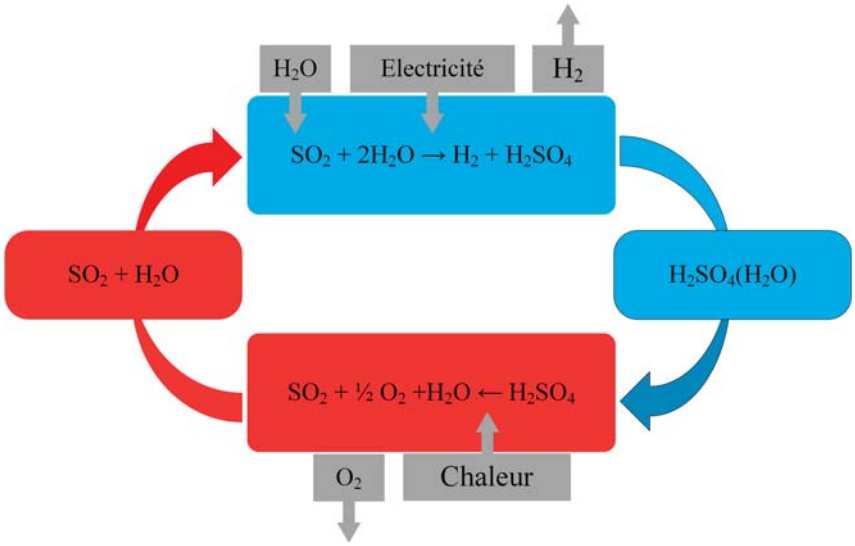


FIGURE 1.9 – Cycle de Westinghouse

nécessaire pour éviter la recombinaison de l'oxygène avec les oxydes de métaux. La déposition des métaux sur les parois du réacteur est un autre problème rencontré pour ce type de réactions. Au final, du point de vue économique et de la complexité des procédés, les cycles thermochimiques hybrides se heurtent à la simplicité et l'efficacité de la production d'hydrogène à grande échelle par électrolyse (section 1.2.1).

1.2.3.4 Les cycles thermochimiques à plusieurs étapes

La plupart des cycles thermochimiques a été pensée pour fonctionner à des températures maximales (quelle que soit la réaction) limitées aux températures que peut fournir un réacteur nucléaire, soit approximativement 1200 K. [Abraham and Schreiner, 1974] ont montré que le nombre minimum de réactions nécessaires pour un cycle thermochimique, entre 298 et 1000 K, est de trois. De nombreux travaux ont été réalisés afin de mettre en pratique la concentration du rayonnement solaire pour fournir l'énergie nécessaire pour les réactions endothermiques [Funk, 2001], [Perkins and Weimer, 2004]. La réaction (1.19) est aussi impliquée dans différents cycles thermochimiques. Elle intervient comme la première des trois étapes du cycle S-I (sulfur iodine) suivie des réactions (1.21) et (1.22) [Kubo et al., 2004], [Huang et al., 2005]. Les réactions sont réalisées dans trois compartiments différents. La décomposition de l'acide sulfurique (Eq.(1.19)) est très endothermique (voir section 1.2.3.3). La réaction de Bunsen (Eq.(1.21)), où l'acide sulfurique et le iodure d'hydrogène sont produits, est exothermique (393 K). Lors de cette étape, les deux acides doivent être séparés, purifiés et concentrés. La dernière étape est elle endothermique, l'iodure d'hydrogène est décomposé à une température inférieure (723 K) en diode et dihydrogène. En regard des différents travaux réalisés sur les cycles S-I, leurs efficacités varient entre environ 42 et 57%, faisant d'eux les cycles les plus efficaces [Perkins and Weimer, 2004]. Pour l'association du solaire thermique aux cycles S-I, le projet HyTech [Roeb et al., 2006], [Le Duigou et al., 2007] a été mise en place afin d'aboutir à la décomposition de l'acide sulfurique en utilisant le rayonnement solaire comme source primaire d'énergie.

$$\mathrm{I_2 + SO_2 + 2\,H_2O \longrightarrow 2\,HI + H_2SO_4} \quad (393\mathrm{K}) \tag{1.21}$$

$$\mathrm{2\,HI \longrightarrow I_2 + H_2} \quad (1123\mathrm{K}) \tag{1.22}$$

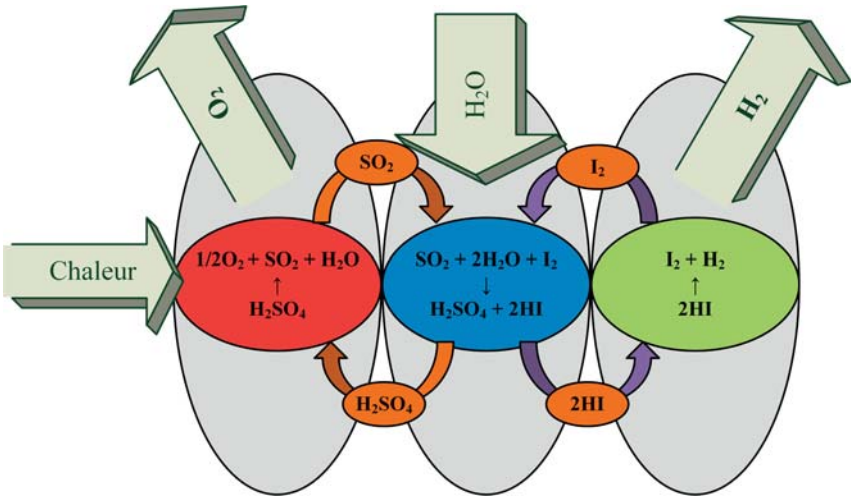


FIGURE 1.10 – Schéma de principe du cycle S-I [Valery, 2005]

Le cycle UT-3 est un cycle purement thermochimique à 4 étapes développé par l'université de Tokyo. Il fait intervenir les réactions suivantes :

$$\mathrm{CaBr_2(s) + H_2O(g) \longrightarrow CaO(s) + 2\,HBr(g)} \quad (1033\mathrm{K}) \tag{1.23}$$

$$\mathrm{CaO(s) + Br_2(g) \longrightarrow CaBr_2(s) + \frac{1}{2}O_2(g)} \quad (845\mathrm{K}) \tag{1.24}$$

$$\mathrm{Fe_3O_4(s) + 8\,HBr(g) \longrightarrow 3\,FeBr_2(s) + 4\,H_2O(g) + Br_2(g)} \quad (493\mathrm{K}) \tag{1.25}$$

$$\mathrm{3\,FeBr_2(s) + 4\,H_2O(g) \longrightarrow Fe_3O_4(s) + 6\,HBr(g) + H_2(g)} \quad (833\mathrm{K}) \tag{1.26}$$

Les réactions (1.23) et (1.26) sont endothermiques. [Sakurai et al., 1996] ont évalué le potentiel de l'utilisation de l'énergie solaire pour les cycle UT-3. Ils en ont conclu deux modes de fonctionnement :

i) De manière cyclique entre fonctionnement de jour et de nuit. Durant le jour, les hautes températures du solaire concentré sont utilisées pour produire certains intermédiaires chimiques qui seront stockés. Ces intermédiaires seront ensuite utilisés durant la nuit.

ii) En faisant tourner le procédé de manière continue. Durant le jour, l'énergie produite à partir du rayonnement solaire est utilisée directement par les cycles thermochimiques, mais cette énergie est aussi stockée pour fournir l'énergie thermique nécessaire durant la nuit.

Pour une installation de ce type, l'efficacité du solaire concentré est de 28,6 à 55,3%. Multipliée par l'efficacité du procédé ($<$ 13%), nous obtenons une efficacité globale inférieure à 7%. Cette efficacité est inférieure au rendement référence du PV suivi de l'électrolyse de l'eau [Teo et al., 2005] (7-13%).

1.2.3.5 Les cycles photothermochimiques

Les cycles thermochimiques présentés jusqu'à présent ont été développés pour utiliser uniquement l'énergie thermique du rayonnement solaire. Ceci conduit à négliger l'utilisation de la nature corpusculaire de lumière limitant ainsi le rendement énergétique global de ces procédés. De plus, les très hautes températures auxquelles ces réactions sont réalisées limitent le choix des matériaux utilisables ainsi que la mise en œuvre pratique. Une étape photochimique permettrait d'augmenter l'efficacité et de réduire la température du procédé. Le but est donc

d'intégrer à un cycle thermochimique une étape solaire utilisant des photons du domaine du visible et ultraviolet [T-Raissi et al., 2007].

Il existe deux types de cycles photothermochimiques : le premier est le cycle CO_2/CO basé sur la photodissociation du CO_2 et pouvant être résumé par les réactions suivantes :

$$CO_2 \xrightarrow{chaleur,\ h\nu} CO + \frac{1}{2}O_2 \quad (\Delta H^o = 283\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}) \tag{1.27}$$

$$CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2 \quad (\Delta H^o = -41\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}) \tag{1.28}$$

L'intérêt de ce cycle est que le CO_2 devient sensible à des photons de longueurs d'onde appartenant au domaine de l'UV-visible à des températures élevées ($\langle$ 1300 K). Pour comparaison, l'eau n'absorbe pas les photons du rayonnement solaire à des températures similaires.

Le second type de cycle photothermochimique est basé sur la photodécomposition de l'eau à l'aide du couple H_2SO_4/SO_2 suivant les deux réactions (1.19) et (1.20). Inspiré du cycle de Westinghouse, ce cycle présente les mêmes inconvénients : faible solubilité de SO_2, effet du pH durant l'électrolyse de SO_2 conduisant à la formation de soufre au lieu de l'hydrogène à pH faible et diminution de la vitesse de production d'hydrogène à pH élevé. Dans le but de remédier à ces contraintes, le *Florida Solar Energy Center* (FSEC) a développé un nouveau cycle soufre-azote (S-A) où l'enthalpie libre est fournie par des photons de longueurs d'onde supérieures à 350 nm afin qu'il soit compatible avec une source solaire. Les réactions mises en jeu dans ce cycle sont représentées par les équations (1.29) à (1.32) et le schéma de principe par la figure 1.11.

$$SO_{2(g)} + 2\,NH_{3(g)} + H_2O_{(l)} \longrightarrow (NH_4)_2SO_{3(aq)} \quad (\textit{absorption chimique},\ 300\ \mathrm{K}) \tag{1.29}$$

$$(NH_4)_2SO_{3(aq)} + H_2O_{(l)} \longrightarrow (NH_4)_2SO_{4(aq)} + H_{2(g)} \quad (\textit{photochimique},\ 350\ \mathrm{K}) \tag{1.30}$$

$$(NH_4)_2SO_{3(aq)} \longrightarrow 2\,NH_{3(g)} + H_2SO_{4(l)} \quad (\textit{thermochimique},\ 550\ \mathrm{K}) \tag{1.31}$$

$$H_2SO_{4(l)} \longrightarrow SO_{2(g)} + H_2O_{(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \quad (\textit{thermochimique},\ 1125\ \mathrm{K}) \tag{1.32}$$

[T-Raissi et al., 2007] ont montré la faisabilité de ce procédé en réalisant des expériences de photoproduction d'hydrogène, à partir d'une solution de sulfate d'ammonium, sans utilisation d'énergie électrique. L'introduction de l'ammoniaque au cycle, permet de résoudre les problèmes dus à la solubilité de SO_2 et à l'effet du pH. Par ailleurs, ces travaux montrent la nécessité de développer de nouveaux procédés qui utilisent l'énergie solaire et l'eau comme seule source de production d'hydrogène.

En dépit du fait d'être au stade du développement la production d'hydrogène à partir de l'énergie solaire, en faisant intervenir des cycles thermochimiques, offre de nombreux avantages notamment en fournissant une solution écologique et durable [Yilmaz et al., 2016].

1.2.4 Photolyse directe de l'eau pour la production d'hydrogène

Les différents procédés discutés jusqu'ici étaient des procédés de photolyse indirecte. Le rayonnement solaire ne servait que d'intermédiaire fournissant l'énergie (électricité ou chaleur) nécessaire pour amorcer une ou plusieurs réactions ayant pour résultat la production d'oxygène, d'hydrogène ou des deux. Dans cette partie, nous allons voir une autre méthode conduisant, cette fois-ci, à la photodécomposition directe de l'eau. Dans ce cas le rayonnement lumineux

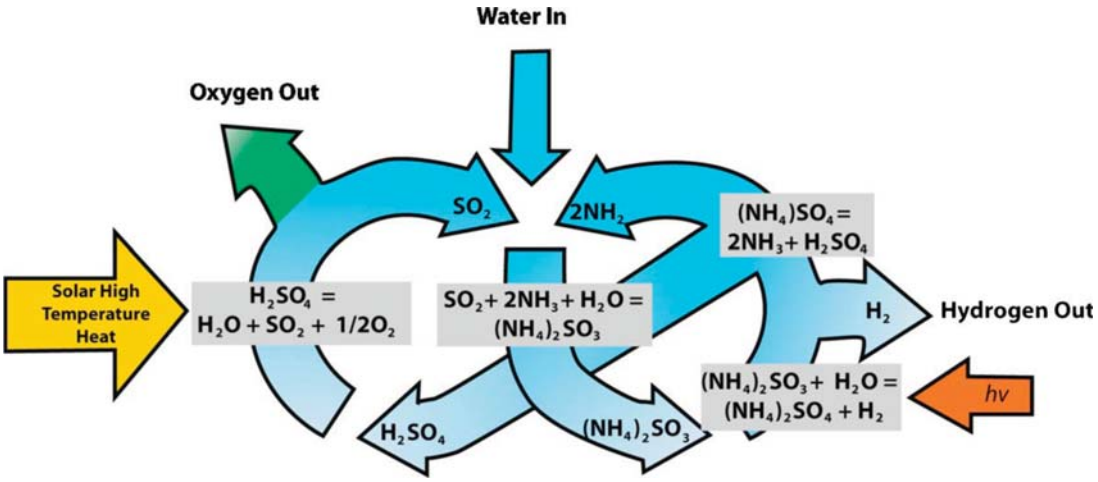


FIGURE 1.11 – Schéma de principe du cycle photothermochimique développé au FSEC comportant une étape de production photochimique de H_2 par un apport de photons de longueur d'onde supérieure à 350 nm [T-Raissi et al., 2007]

n'est plus un intermédiaire énergétique, il permet grâce à un photocatalyseur, généralement un semiconducteur, la décomposition directe de l'eau en oxygène et hydrogène (Eq.(1.33)).

$$H_2O \xrightarrow{catalyseur,\ h\nu} H_2 + \frac{1}{2}O_2 \quad (\Delta g^0 = 238\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}) \tag{1.33}$$

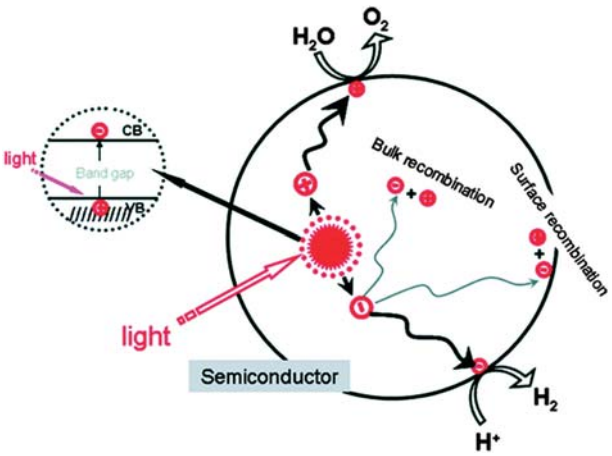


FIGURE 1.12 – Schéma de principe de la séparation de charge [Rahman et al., 2016]

[Fujishima and Honda, 1971] et [Fujishima, 1972] ont montré la possibilité de décomposer photoelectrochimiquement l'eau par l'utilisation du dioxyde de titane, TiO_2, comme photocatalyseur. Cette étude a permis à la communauté scientifique d'identifier une autre voie d'utilisation des semiconducteurs pour la conversion de l'énergie solaire. Elle a aussi été le point de départ de nombreux travaux dédiés, non seulement à la photolyse de l'eau mais aussi au traitement des polluants par photocatalyse [Herrmann, 1999], [Asahi et al., 2001], [Zou et al., 2001], [Khan et al., 2002] et [Keller et al., 2003]. La production photocatalytique d'hydrogène, aussi bien que le traitement photocatalytique des polluants dans l'eau/air, nécessite la génération de paires électron/trou (voir figure 1.12 et section 2.6). Toutefois, l'utilisation de ces paires n'est pas la même pour les deux cas. Dans le cas du traitement des polluants, les mécanismes

réactionnels passent par la génération de radicaux libres induisant la photodécomposition du polluant. Pour la production d'hydrogène, les trous vont oxyder l'eau en protons et oxygène, alors que les électrons de la bande de conduction vont réduire les protons H^+ pour produire des molécules de dihydrogène. D'un point de vue théorique, l'énergie libre minimum qu'il faut fournir pour la photodécomposition de l'eau équivaut à une différence de potentiel égale à $1,23$ V. En présence d'énergie rayonnante, un semiconducteur est capable de décomposer l'eau en oxygène et hydrogène selon les niveaux d'énergie de ses bandes de valence et de conduction. Dans le meilleur des cas, le niveau de la bande de conduction doit être au-dessus (plus négative) que le niveau de réduction du proton, et le niveau de la bande de valence doit être en dessous (plus positive) que le niveau d'oxydation de l'eau pour une production d'oxygène par photolyse de l'eau. La figure 1.13 montre quelques exemples de positionnement des bandes de valence et de conduction pour différents catalyseurs ainsi que leurs niveaux d'énergie en fonction du niveau d'énergie de la décomposition d'eau. Ces niveaux dépendent étroitement du pH de la solution avec laquelle ils sont en contact. Nous remarquons dans cette même figure, que seuls le CdS, le CdSe et le GaP sont en mesure d'être utilisés dans le visible pour la photodécomposition de l'eau à pH 1.

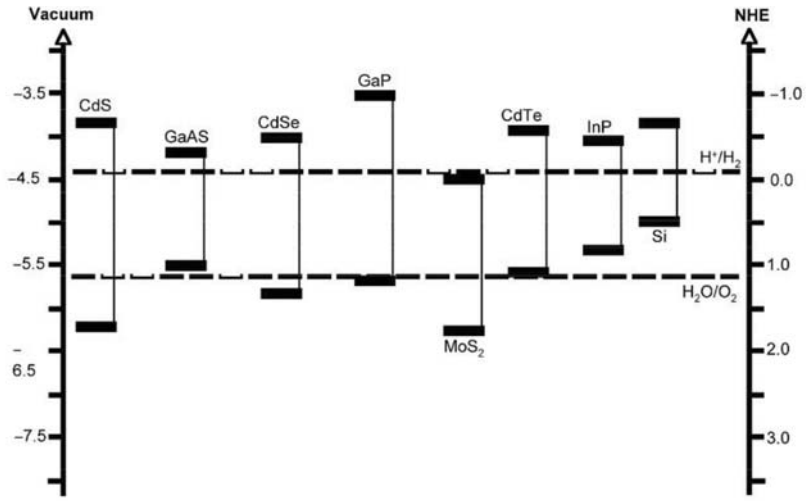


FIGURE 1.13 – Positions des niveaux d'énergie pour différents semiconducteurs dans une solution électrolytique à pH = 1 [Grimes et al., 2008]

Les photoréacteurs et les cellules photoélectrochimiques utilisant des semiconducteurs, sont deux procédés permettant de convertir l'énergie solaire en vecteurs énergétiques stockables par photolyse directe. De nombreuses études concernant le développement de nouveaux semiconducteurs pour optimiser l'efficacité de ces procédés ont été réalisées. Les systèmes basés sur le catalyseur TiO_2 sont de loin les plus répandus et les plus développés en raison, notamment, de sa photoactivité catalytique et de sa stabilité chimique [Rosseler et al., 2010]. Le principal défaut, en particulier dans le cadre de cette étude, est la largeur élevée de sa bande interdite ($3,2$ eV) qui ne permet d'absorber que dans l'ultraviolet et non dans le visible, utilisant ainsi uniquement 7% du spectre du rayonnement solaire. Afin de pouvoir produire de l'hydrogène à grande échelle, il est important d'avoir des matériaux utilisant la totalité du spectre solaire, l'idéal étant d'utiliser les photons UV-visible pour les réactions, et les photons de plus grande longueur d'onde infrarouge pour le fonctionnement des systèmes auxiliaires (production d'énergie thermique).

1.2.4.1 Les cellules photoélectrochimiques (CPE)

Les cellules photoélectrochimiques sont des dispositifs permettant de produire, à partir de l'énergie solaire (photons), de l'électricité ou des composants chimiques d'intérêt *i.e.* l'hydrogène. Le schéma de principe est représenté par la figure 1.14.

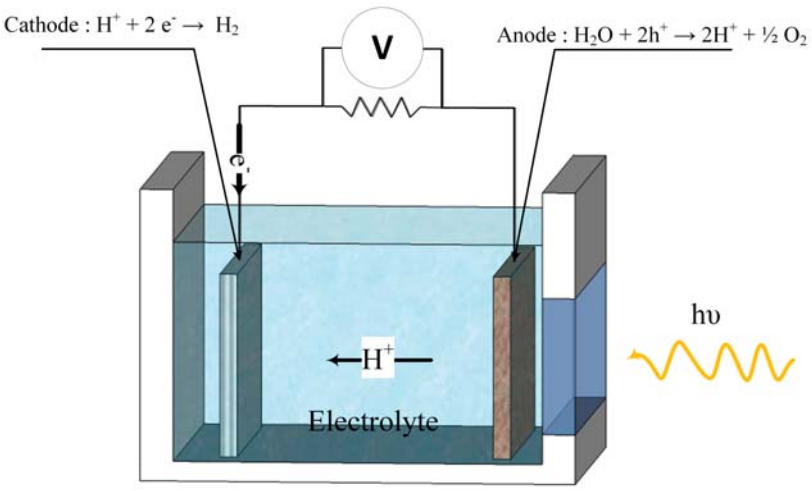


FIGURE 1.14 – Schéma de principe de la cellule photoélectrochimique pour la production d'hydrogène [Bak et al., 2002]

Il existe deux types de CPE. Le premier type est la cellule régénérative qui convertit l'énergie solaire en énergie électrique sans perdre aucune charge chimique. Un photon d'énergie supérieure à l'énergie du gap du semiconducteur produit une paire électron/trou après absorption. Les porteurs de charge négatifs se déplacent alors dans la masse du semiconducteur jusqu'au collecteur du circuit externe. Les trous, positifs, migrent vers la surface où ils participent à la réaction d'oxydation de la forme réduite du couple redox. De leur côté à la cathode, les électrons réduiront la forme oxydée de ce même couple redox. Le deuxième type est la cellule de "photosynthèse artificielle", qui opère de la même manière que le précédent, mise à part l'utilisation de deux couples redox distincts. Le premier couple réagit avec le trou à la surface de l'électrode du semiconducteur et le second avec l'électron présent à la cathode [Grätzel, 2001]. Les cellules à colorant, quant à elles, sont des dispositifs qui utilisent des colorants pour absorber le rayonnement et générer des excitons qui serviront à la réaction photochimique. En prenant comme exemple la figure 1.14, l'oxydation de l'eau à la photoanode conduit à la production d'oxygène, alors que la réduction conduit à la production d'hydrogène à la cathode. La production d'hydrogène par des cellules photoélectrochimiques fait actuellement l'objet d'une étude expérimentale et théorique approfondie au sein de notre laboratoire. Par conséquent, elle ne sera pas abordée en détails dans ce manuscrit.

1.2.4.2 Les photoréacteurs

Les réactions photocatalytiques peuvent aussi être réalisées dans des dispositifs appelés photoréacteurs. Beaucoup moins répandus que les photobioréacteurs pour les applications de photosynthèse artificielle, ils sont de plus en plus développés et étudiés (voir section 1.4). En présence de photocatalyseur, la création de la paire électron/trou permet la photodécompostion

de l'eau en oxygène et hydrogène (Eq.(1.33)). Les photoréacteurs diffèrent significativement des autres réacteurs chimiques non seulement de par leurs géométries, mais aussi par l'importance accordée à la collecte efficace des photons. Les paramètres opérationnels, tels que la température et la pression, sont généralement mis au second plan, même si leur prise en compte est nécessaire au stade de l'optimisation finale. De nombreux catalyseurs ont été testés pour la production d'hydrogène, le plus répandu d'entre eux est sans conteste le TiO_2 malgré une absorption uniquement dans le domaine de l'ultraviolet comme évoqué précédemment. Par ailleurs [Esswein and Nocera, 2007] ont recensé les différents systèmes chimiques et biologiques permettant de produire de l'hydrogène à partir du rayonnement solaire. Ils ont conclu que l'hydrogène est souvent généré comme un produit secondaire à partir d'électrons et de protons dérivés de substrats à haute énergie tels que les alcanes et les alcools. Dans les systèmes où H_2 est l'objet de la réaction photochimique, sa génération est entraînée par un donneur sacrificiel d'électrons.

Dans la section 1.4, nous allons aborder plus en détails l'état de l'art sur les photoréacteurs et les différents domaines d'application de cette technologie. Nous passerons ensuite à l'analyse des photoréacteurs pour la production d'hydrogène ainsi que les différentes approches de modélisation abordées par la littérature.

1.3 Contexte de la thèse

Après avoir présenté le problème énergétique auquel l'humanité sera confronté, ainsi que les pistes de production d'un vecteur énergétique propre, l'hydrogène, à même d'apporter une solution, nous allons présenter le contexte dans lequel s'inscrit cette thèse.

Ce travail de doctorat s'inscrit dans la continuité des travaux de recherche de l'axe GePEB (Génie des Procédés, Energétique et Biosystèmes) de l'Institut Pascal sur les systèmes photoréactifs. Historiquement, le laboratoire a développé une expertise reconnue dans le domaine des photobioréacteurs et de l'étude de la photosynthèse naturelle en particulier sur des organismes unicellulaires telles que les microalgues ou les cyanobactéries. Une approche nouvelle de description, basée sur le développement d'une chaîne méthodologique et la mise en œuvre de modèles prédictifs traitant des aspects aussi divers que le transfert de rayonnement ou la formulation de couplages entre rayonnement et cinétique de réactions biochimiques, a permis des avancées significatives dans le domaine des photobioréacteurs. De nombreux partenariats et contrats de recherche sont venus récompenser ce travail dans des domaines aussi divers que la production de biomasse ou le contrôle d'atmosphère d'écosystèmes clos embarqués.

Cette méthodologie générique a ensuite été étendue à l'étude de la photosynthèse artificielle, il ne s'agit plus ici de produire de l'oxygène ou de la biomasse à partir d'organismes vivants mais de réaliser la génération de vecteurs énergétiques par conversion des photons par des composés chimiques selon des mécanismes empruntés à la photosynthèse naturelle. Les vecteurs énergétiques visés sont bien évidemment l'hydrogène obtenu à partir de l'oxydation de l'eau dans un premier temps et des formes réduites du carbone (syngas, méthanol...) tirées du CO_2.

La photoproduction d'hydrogène en photoréacteur à catalyseur libre en suspension a alors fait l'objet en 2012 d'un dépôt de projet sous le nom de Pro_2H_2, acronyme pour Production Propre d'Hydrogène, dans le cadre du défi n° 3 (procédés de production de vecteurs énergétiques pour la mobilité) du Laboratoire d'Excellence $IMobS^3$. En effet, en 2011, lors de l'appel à projet Investissement d'avenir, le dossier de Laboratoire d'Excellence du site clermontois $IMobS^3$ "Innovative Mobility : Smart and Sustainable Solutions" a été financé. Ce projet,

organisé par défi, a pour ambition de développer des briques technologiques efficientes et respectueuses de l'environnement pour une mobilité innovante des personnes, des biens et des machines en jouant sur le triptyque "Recherche – Formation – Valorisation". Le projet Pro_2H_2, sélectionné, a permis le financement d'une bourse de thèse dont ce document reprend les résultats.

Les outils génériques prédictifs précédemment développés dans le cadre de l'étude de la photosynthèse naturelle trouvent ici une évidente extension à travers la description du transfert de rayonnement au sein d'une suspension de particules (et non de microorganismes) et la formulation de couplage entre rayonnement et cinétiques chimiques (et non biochimiques).

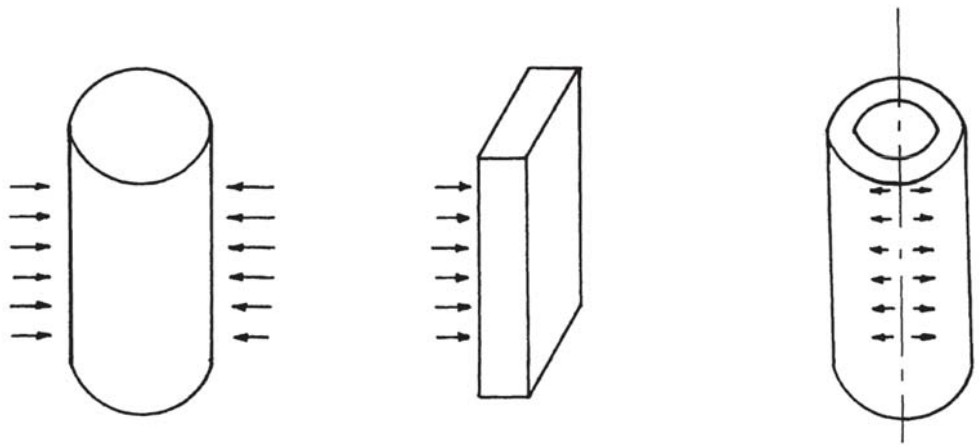
La transposition à un nouveau système d'étude a nécessité de réaliser des choix sur le type et la nature des particules ou encore la composition des solutions car il s'agissait, au début de la thèse, de poser un système réactionnel "modèle", cohérent avec l'état de l'art bibliographique, et orienté vers la production photocatalytique d'hydrogène à partir d'un donneur sacrificiel comme première étape à la mise en œuvre, un jour, de la photosynthèse artificielle lorsque le verrou de la catalyse d'oxydation de l'eau aura été levé. Ces choix peuvent apparaître discutables à certains points de vue ; ils seront évoqués dans le chapitre 3 de ce manuscrit. Cependant afin de rassurer le lecteur, il faut garder à l'esprit la façon dont sont construites la chaîne méthodologique et l'approche prédictive ; elle garantit une certaine extrapolation à tout autre système photoréactif.

1.4 État de l'art sur les photoréacteurs

Les photoréacteurs sont des dispositifs permettant la mise en contact, de manière efficace, des photons et des réactifs avec le photocatalyseur. Ils diffèrent significativement des autres réacteurs chimiques non seulement de par leurs géométries, mais aussi par l'importance accordée à la collecte et la répartition efficace de la lumière. Le mélange dans le réacteur est un paramètre important permettant d'assurer l'homogénéité de la température et de la concentration des réactifs, mais en aucun cas l'homogénéité de la distribution des photons dans le réacteur. Cette inhomogénéité sera la conséquence de la géométrie (distance entre la source de lumière et les différentes zones du réacteur, en particulier pour les sources non collimatées) ou de la composition du milieu (absorption/extinction, réflexion/diffusion du rayonnement par la phase matérielle). [Cassano et al., 1995] ont défini la procédure à adopter pour le développement d'un photoréacteur : (1) les besoins en matière première (à quoi servira le réacteur) (2) les conditions opératoires (mono ou polyphasique), hydrodynamique (fermée, continue etc.) et un potentiel recyclage (3) le nombre de réacteurs ainsi que leurs géométries (forme et dimension) (4) le débit d'alimentation du réacteur ou le temps de réaction (5) la température et la pression du réacteur ainsi que la quantité de catalyseur (6) les besoins pour éviter l'inhibition et l'explosion (7) les besoins en terme de régulation thermique (8) les matériaux pour la construction du réacteur (9) le contrôle, la sécurité et la maintenance du réacteur.

Dans le cas d'une réaction photocatalytique, il faudra aussi prendre en compte pour le développement du photoréacteur : (i) les propriétés de la source de lumière (ii) la disposition de la source de lumière par rapport au milieu réactionnel (iii) les contraintes liées à l'entrée de la lumière dans le réacteur (mode, matériaux et entretien) (iv) les caractéristiques du réacteur.

Pour un réacteur conventionnel, si de bonnes conditions de mélange sont assurées, la conversion d'une réaction est indépendante de la géométrie. Pour un photoréacteur, la géométrie du réacteur et la disposition spatiale de la source de lumière et du réacteur sont très importantes. P.L. Yue [Schiavello, 1985] a différencié trois types de configurations répandues (figure 1.15). Dans les trois cas, la source de lumière est perpendiculaire à l'écoulement dans le réacteur.



(a) Cylindrique (tubulaire) (b) Parallèle (plane) (c) Annulaire

FIGURE 1.15 – Exemples de géométries de photoréacteurs présentés dans [Schiavello, 1985]

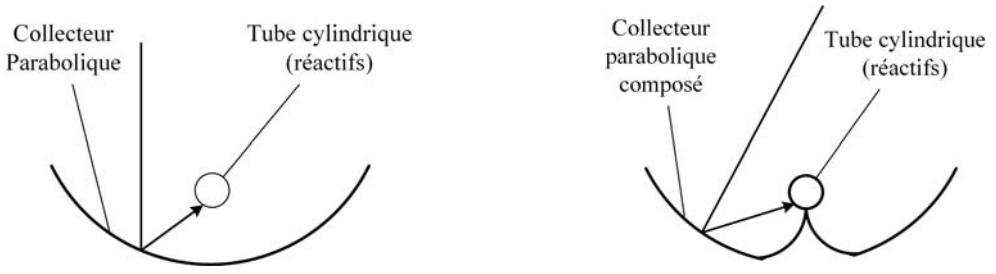
Les comparaisons quantitatives des différents concepts de photoréacteurs sont difficiles à réaliser en raison du degré de détails de description dans la littérature. Herrmann et Puzenat [Poux et al., 2015] les ont classés selon le design, en se basant sur les caractéristiques suivantes :

1. forme du catalyseur : fixe (déposé) ou en suspension
2. caractéristique du rayonnement : polychromatique, monochromatique, UV etc..
3. source de lumière : nombre de sources, position.

Toutefois, réduire la représentation des photoréacteurs à ces trois critères n'est pas pertinent. En effet, [Braham and Harris, 2009] ont répertorié différents designs de photoréacteurs et ils ont pu montrer que pour une seule et même technologie, il était aussi bien possible d'utiliser un catalyseur en suspension qu'un catalyseur déposé. Afin de mieux comprendre les différentes technologies de photoréacteurs, nous allons dans un premier temps les répertorier selon l'éclairage utilisé, externe ou interne, et la source de lumière, naturelle (solaire) ou artificielle (lampe).

Le photoréacteur cylindro-parabolique (figure 1.16a) est une technologie à éclairage externe utilisant des réflecteurs cylindro-paraboliques (selon un concept identique à celui utilisé en solaire concentré (figure 1.8a)) pour concentrer le rayonnement solaire sur un tube transparent placé le long du point focal dans lequel circule le milieu réactionnel. Dans la majorité des cas, le catalyseur est constitué de particules solides en suspension dans la solution. Néanmoins, certains designs utilisant un catalyseur déposé ont été étudiés [Pacheco et al., 1993], [Fernandez-Ibañez et al., 1999]. La concentration du rayonnement solaire permet de réduire la quantité de catalyseur utilisée (à surface de collecte équivalente) et d'augmenter la température du milieu. Des facteurs de concentration de 5 à 30 [Alfano et al., 2000], [Jung et al., 2005], voire 70 pour [Oyama et al., 2004], conduisent à l'augmentation des vitesses de réaction de certaines réactions photocatalytiques. Dans ce cas, seuls des rayonnements proches d'un angle perpendiculaire à la surface du collecteur sont renvoyés vers l'absorbeur, par conséquent, un système de tracking est nécessaire pour que le procédé soit efficace. La concentration du rayonnement solaire peut aussi être un inconvénient pour certaines réactions photocatalytiques en conduisant à une diminution du rendement ou de l'efficacité. En effet, quand la densité de flux de photons augmente, le nombre de paires électron/trou croît menant à l'augmentation de la probabilité de recombinaison. Les photons absorbés et utilisés pour la génération de paires électron/trou ayant recombiné sont alors considérés comme perdus réduisant l'efficacité du

réacteur.



(a) Coupe d'un photoréacteur cylindro-parabolique

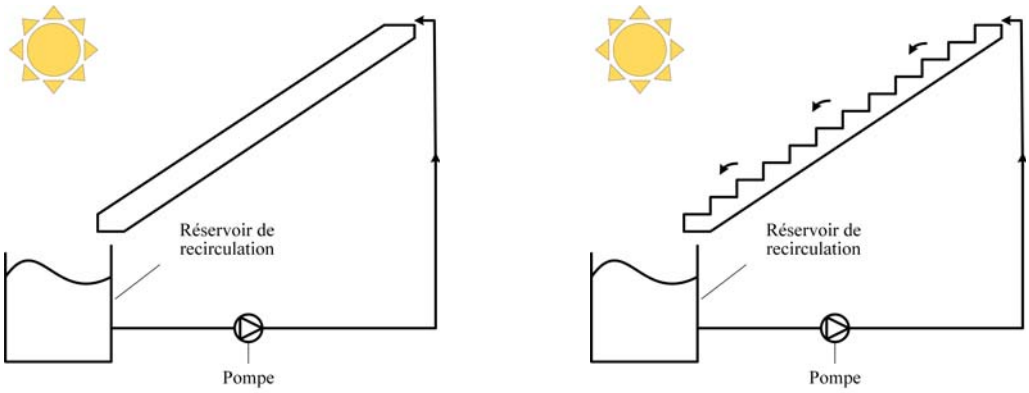
(b) Coupe d'un photoréacteur parabolique composé

FIGURE 1.16 – Les photoréacteurs inspirés du solaire thermique

La majorité des problèmes rencontrés avec les réacteurs paraboliques peuvent être surmontés en utilisant des collecteurs paraboliques composés illustrés dans la figure 1.16b. En comparaison avec les photoréacteurs paraboliques, ils permettent aussi bien la collecte du rayonnement direct que diffus et de faire converger les photons avec une distribution homogène vers la surface l'absorbeur. Ce système est 30% [McLoughlin et al., 2004] à 200% [Parra et al., 2001] plus efficace que les photoréacteurs cylindro-paraboliques. En outre, les systèmes de suivi ne sont plus nécessaires dans ce cas réduisant ainsi les coûts du dispositif. [Fernández et al., 2005] ont montré que les performances atteintes en utilisant un catalyseur fixé à l'intérieur du tube central sont inférieures aux performances obtenues avec un catalyseur en suspension. [Plantard et al., 2011] et [Plantard and Goetz, 2014] ont également beaucoup travaillé sur la façon d'intégrer le photocatalyseur au sein de photoréacteurs solaires de ce type. Les travaux utilisant des photoréacteurs solaires sont en pleine évolution : comme exemple d'application, il est possible de citer *Solardetox*, un projet européen de développement d'un procédé pour le traitement des eaux. Il est constitué de 16 collecteurs paraboliques composés de $1,5$ m de longueur, offrant une surface de collecte de 100 m^2. Avec du TiO_2 comme catalyseur en suspension, il permet de traiter 2 m^3 d'eau contaminée en 2 h [Blanco et al., 1999], [Malato et al., 2002].

Les photoréacteurs paraboliques composés (figure 1.16b) ne représentent pas le design optimal d'un photoréacteur. Les paramètres optimaux pour les réactions photocatalytiques ne sont pas les mêmes que pour les procédés thermochimiques. Comme nous l'avons indiqué précédemment, il est important d'assurer une répartition efficace de la lumière sur la surface des catalyseurs ansi qu'un bon transfert de masse entre les réactifs en solution et le catalyseur. Le photoréacteur incliné à film tombant permet d'assurer ces conditions avec un catalyseur déposé à la surface interne du photoréacteur. L'épaisseur du film autorise un bon transfert de masse entre les différentes phases [Turchi and Ollis, 1990]. L'ajout de marches (figure 1.17) permet de réduire la résistance au transfert [Chan et al., 2003], alors que l'utilisation d'une surface ondulée permet de : (i) augmenter la surface utile à la déposition du catalyseur (ii) récupérer une partie des photons perdus par diffusion (iii) accroître aussi bien les turbulences (mélange) que le temps de séjour des réactifs. [Zhang et al., 2004] ont rapporté des performances 150% supérieures pour les photoréacteurs avec des ondulations et des transferts de masse augmentés de 600%.

Comparable au raceway (développé pour les photobioréacteurs), les photoréacteurs à double paroi permettent de mettre en contact les réactifs et les catalyseurs dans des bassins constitués d'un long canal en va et vient (figure 1.18). [Dillert et al., 1999a] et [Dillert et al., 1999b] ont construit une station pilote pour le traitement des eaux usées issues de l'industrie automobile



(a) réacteur incliné à film tombant (b) réacteur incliné avec des marches

FIGURE 1.17 – Schéma de représentation de deux technologies de réacteurs inclinés à film tombant

avec une surface de collecte de $27,6$ m^2. Efficace pour le traitement de la majorité des contaminants, des problèmes dues à la variation de l'intensité solaire et à la composition des effluents ont été remarqués.

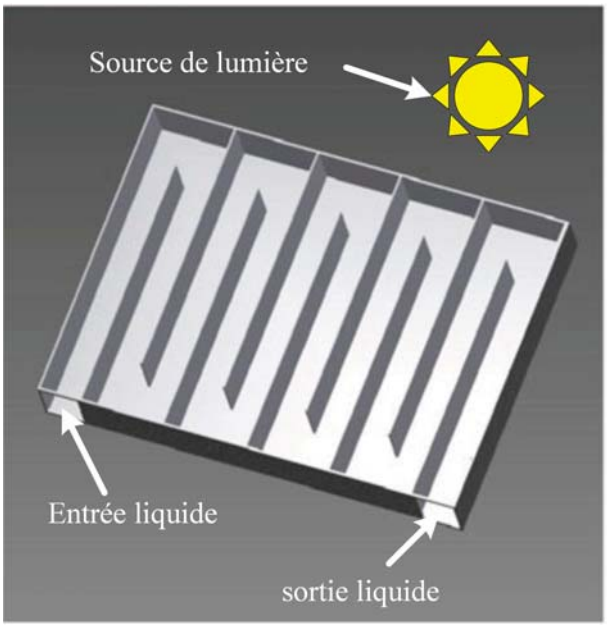


FIGURE 1.18 – Photoréacteur à double paroi [Colmenares and Xu, 2016]

Toutes les technologies de photoréacteur présentées jusqu'à maintenant sont des technologies à éclairage externe (naturel ou artificiel). Le photoréacteur à immersion est le plus simple des réacteurs photocatalytiques. Il est constitué d'une cuve agitée dans laquelle le catalyseur est en suspension. La source de lumière est immergée directement dans la solution. Il est possible de conduire le rayonnement solaire jusqu'à l'intérieur du réacteur en utilisant des fibres optiques dans le but d'assurer que les photons soient répartis efficacement dans le réacteur. [De Lasa and Valladares, 1997] ont breveté un photoréacteur comportant deux cylindres concentriques définissant un canal intérieur et un canal extérieur (figure 1.19).

Le canal intérieur permet d'accueillir une lampe ou un faisceau de fibres optiques recevant de

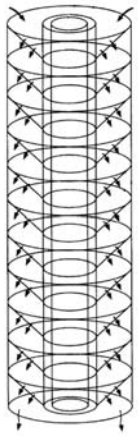


FIGURE 1.19 – Schéma de principe du photoréacteur à paniers coniques inclinés breveté par [De Lasa and Valladares, 1997]

la lumière à partir d'un récepteur solaire. Le canal extérieur est constitué d'un certain nombre de paniers coniques inclinés. Chaque panier comporte plusieurs petites ouvertures pour permettre à la solution de passer à travers. Les treillis de chaque panier sont imprégnés de TiO_2 pour permettre le traitement photocatalytique de l'eau. [Peill and Hoffmann, 1997] ont développé un réacteur à fibres optiques sur lesquelles est déposé un catalyseur permettant de réduire le 4-chlorophénol avec une concentration du rayonnement solaire équivalente à 300 soleils (alors qu'il a été démontré par ailleurs que la concentration du rayonnement augmente les probabilités de recombinaison des porteurs de charge et fait sensiblement chuter le rendement). Cette diminution problématique du rendement s'est aussi posée à [Xu et al., 2008] qui ont développé un photoréacteur avec des fibres optiques émettant sur toute leur longueur (> 10 m) afin de diluer le flux solaire. Ce même principe (captation et dilution du rayonnement solaire) est utilisé au laboratoire par [Cornet, 2010], [Dauchet, 2013] et [Rochatte et al., 2016] dans un photobioréacteur pour la production de microalgues.

1.4.1 Les photoréacteurs pour la production d'hydrogène

La plus grande partie des concepts de photoréacteurs présentés dans la section précédente a été développée pour le traitement des polluants. Malgré les rendements faibles en photodécomposition de l'eau, des essais d'application à l'échelle pilote pour la production d'hydrogène ont été réalisés. Les études portant sur le sujet sont nombreuses, mais rares sont celles qui présentent des détails sur le développement d'un réacteur spécifique. Les photoréacteurs pour la production de H_2 décrits dans la littérature sont généralement développés pour la caractérisation de l'efficacité du catalyseur. Ils fonctionnent principalement en mode fermé [Xing et al., 2013] présentant une géométrie plane [Kudo and Miseki, 2009] ou annulaire [Davydov et al., 1999], [Moreira et al., 2011]. Une boucle de circulation de liquide externe peut également être utilisée avec un photoréacteur plan [Cabrera et al., 1994], [Priya and Kanmani, 2009], [Schwarze et al., 2013], à film tombant ou film parallèle [Agarwal and Bhaskarwar, 2007].

[Priya and Kanmani, 2009] ont développé deux photoréacteurs pour la décomposition photocatalytique de H_2S dans une solution alcaline dans le but de produire de l'hydrogène à partir du rayonnement solaire via une suspension de catalyseur. Les photoréacteurs sont de forme rectangulaire fabriqués à partir de plexiglas avec une capacité de 300 mL ($10 \times 5 \times 6$) et opèrent en mode fermé avec ou sans recirculation et apport constant en diazote.

Le catalyseur est maintenu en suspension à l'aide d'un agitateur magnétique dans le cas du réacteur fermé et par le bullage de l'azote dans le cas du réacteur fermé avec recirculation. La comparaison des performances des deux réacteurs montre que le réacteur avec recirculation produit plus d'hydrogène en raison de la purge en continu par le gaz N_2 permettant une rapide désorbtion de l'hydrogène. [Lo et al., 2010] ont travaillé sur la photoproduction simultanée d'oxygène et d'hydrogène à partir de l'eau. Ce procédé est réalisé dans deux réacteurs jumelés par une membrane séparatrice en Nafion modifiée, à l'aide de deux catalyseurs en suspension ($Pt/SrTiO_3$: Rh pour la production de H_2 et WO_3 pour la production de O_2). Les photoréacteurs en Pyrex de forme cylindrique peuvent renfermer chacun un volume de 180 mL de réactifs. Le dispositif est éclairé par une lampe halogène de 500 W. L'oxygène et l'hydrogène étant produits dans deux compartiments différents, leur séparation n'est plus nécessaire. Au bout de 7 h d'exposition à la source de lumière, ils ont pu produire $0,71\ \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ d'hydrogène et $0,35\ \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ d'oxygène, ce qui correspond au ratio stœchiométrique ($\frac{1}{2}$) de l'oxygène et de l'hydrogène dans l'eau.

[Reilly et al., 2012] ont montré qu'il était possible de produire de l'hydrogène en utilisant un photoréacteur annulaire à lit fluidisé. L'anneau central est composé d'un cylindre en quartz permettant d'accueillir une lampe ultraviolet basse pression à vapeur de mercure. Le cylindre externe constituant la paroi du réacteur est à base de polycarbonate. Le volume réactionnel constitué par les deux cylindres concentriques est égal à $0,45$ L. Du TiO_2 dopé avec du platine, mis en suspension grâce à l'azote injecté en continu dans le réacteur, sert de catalyseur pour la production d'hydrogène et d'oxygène. Il a été noté que les vitesses de production d'oxygène et d'hydrogène sont supérieures à celles obtenues par du TiO_2 sans aller plus loin dans les détails.

Basé sur le principe de la concentration solaire, [Jing et al., 2010] ont développé réacteur solaire parabolique composé. Ce photoréacteur est composé d'un collecteur et d'un tube Pyrex de différents diamètres afin de tester l'influence de ce paramètre sur la production d'hydrogène. Le débit de la solution, la nature du photocatalyseur ainsi que la concentration en donneur sacrificiel, sont les paramètres qui ont été étudiés. Dans une autre étude, [Villa et al., 2013] ont expérimenté la production photocatalytique d'hydrogène par une exposition directe au rayonnement solaire. Cette étude a été menée dans un photoréacteur parabolique composé avec un tube en Pyrex semblable à celui développé par [Jing et al., 2010]. Équipé d'une pompe centrifuge, le système permet la recirculation de la suspension du bac de stockage au tube du réacteur. L'hydrogène est produit en utilisant trois différents donneurs sacrificiels, l'acide formique, le glycérol et de l'eau usée. La plus grande quantité d'hydrogène produite ($4,8\ 10^4$ µmol) est obtenue à partir de l'acide formique après 5 h d'exposition au rayonnement solaire, ce qui correspond à un rendement de 2,5 %. Néanmoins, les résultats obtenus démontrent la possibilité d'utilisation des eaux usées pour la production d'hydrogène.

Ces études se basant principalement sur la caractérisation de photocatalyseurs pour la production d'hydrogène, la description du rayonnement n'est que rarement, voire pas du tout, abordée ou modélisée.

1.4.2 Modélisation de la production photocatalytique d'hydrogène

[T-Raissi et al., 2007] ont mis en évidence la rareté des données pertinentes dans la littérature sur les procédés de production d'hydrogène sur la base d'un cycle photothermochimique à partir de l'énergie solaire et de l'eau. L'absence de ces informations est préjudiciable pour le développement et la compréhension de ces procédés à travers la formulation de modèles de connaissance ou de représentation. En réponse, ce présent travail a pour but le développement d'une approche

de modélisation des réactions photocatalytiques basée sur ce qui est considéré comme l'étape limitante de ces procédés, à savoir, le transfert de rayonnement dans le réacteur. Il est néanmoins possible de distinguer dans la littérature différentes approches pour la modélisation des procédés photocatalytiques. Nous avons tenté de résumer très brièvement, dans la suite de ce manuscrit, les approches les plus répandues.

1.4.2.1 Approche analogique par loi de vitesse en phase homogène

La première approche abordée est une cinétique identique à celle utilisée en chimie conventionnelle. Le photon est considéré comme une espèce pseudochimique, du même ordre que le réactifs, que l'on ramène à une grandeur clé qui est une densité de flux ou une intensité photonique (q, I_0, $\overline{I_0}$). Cette représentation est surtout appliquée aux réactions photochimiques en milieu homogène. La vitesse de réaction initiale est écrite en fonction d'une constante de vitesse de réaction k_r, de la concentration d'espèce i, C_i, et de l'intensité I_0 (Eq.(1.34)). Il est possible aussi de faire intervenir la quantité de photons absorbée I_{abs} (énergie absorbée par unité de temps et de volume). Elle est considérée ainsi de même forme que l'unité de la concentration avec une énergie (nombre de photons) remplaçant le nombre de molécules [Wayne, 1988].

$$r_i = k_r \cdot \prod C_i^n \cdot I_0 \tag{1.34}$$

Un facteur empirique b est souvent rajouté à l'intensité de l'équation (1.34) (I_0^b au lieu de I_0) afin d'obtenir un bon accord entre les résultats expérimentaux et la simulation. Ceci remet alors en question l'aspect prédictif du modèle.

Dans la majorité des cas, la répartition de la lumière sur l'épaisseur du réacteur, lorsqu'elle est prise en considération, est considérablement simplifiée en appliquant la loi de Bouguer [Chen and Ray, 1999]. L'atténuation du rayonnement sur l'épaisseur optique est alors une loi exponentielle décroissante. Cette simplification revient à négliger le phénomène de diffusion et à considérer le milieu comme purement absorbant (ce qui est en soit une approximation grossière en milieux diffusants). La cinétique de la réaction photochimique est alors écrite sous la forme de l'équation (1.35)).

$$r_i = k \cdot C_i \cdot I_0^b \cdot [1 - exp(-k_{abs}\, b\, e)] \tag{1.35}$$

Avec k une constante contenant notamment la surface éclairée et une constante de proportionnalité et avec e l'épaisseur du réacteur.

1.4.2.2 Approche analogique par loi de vitesse en phase hétérogène

En catalyse hétérogène, seules les espèces adsorbées sont censées réagir faisant de l'adsorption un phénomène important (*e.g.* l'oxydation photocatalytique) [Zhao and Yang, 2003]. L'équation de Langmuir est alors souvent utilisée pour formuler ce phénomène [Zhang et al., 2002]. Par analogie, le modèle de Langmuir-Hinshelwood est largement utilisé pour formuler les vitesses de réaction en photocatalyse avec l'hypothèse que l'adsorption/désorption est l'étape limitante. La vitesse de réaction est alors proportionnelle à la constante vitesse k et de la fraction du solide couverte θ_s (1.36)

$$r = k\,\theta_s = \frac{kKC}{1 + KC} \tag{1.36}$$

Où C est la concentration et K la constante d'adsorption de Langmuir.

Des travaux effectués par [Kumar et al., 2007] sur la dégradation photocatalytique d'une solution aqueuse d'auramine 0 (colorant jaune fluorescent très soluble dans l'eau et dans l'éthanol) en présence de ZnO montre que la relation de Langmuir-Hinshelwood n'est pas appropriée pour représenter les résultats expérimentaux. Cette approche n'est donc pas infaillible pour la modélisation des réactions photocatalytiques. Il est à noter que dans cette étude, la source de lumière n'est pas prise en compte dans la représentation des vitesses de réactions. [Sabaté et al., 1990] ont proposé un mécanisme pour la production photocatalytique d'hydrogène à l'échelle moléculaire. L'analyse des données cinétiques indiquant l'influence de plusieurs variables sur la vitesse de réaction, ainsi que des hypothèses sur les potentiels mécanismes impliqués lors de la réaction, ont permis de dériver l'expression de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (Eq.(1.37)) et d'en conclure que ce modèle représente bien les résultats expérimentaux.

$$r = \frac{K \cdot C_0^2 \cdot I \cdot \prod_i C_i}{1 + \sum_j k_j \cdot C_j} \tag{1.37}$$

I étant un paramètre proportionnel à l'intensité du rayonnement incident qui englobe la distribution des fréquences pour un faisceau incident et l'efficacité avec laquelle le catalyseur peut absorber le rayonnement. Cette efficacité dépend elle-même de la section efficace du catalyseur et de la géométrie du réacteur. C_0 est le nombre de sites par unité de volume de suspension et K un produit de constantes d'équilibre et de constantes cinétiques. Par ailleurs, la modélisation et la description des cinétiques de réaction à partir du modèle de l'équation 1.37 peut nécessiter l'identification de nombreux paramètres remettant en question la signification et la validité des valeurs des constantes identifiées.

[Mills et al., 2015] ont recensé les différents modèles de cinétique de réactions photocatalytiques. Ces travaux nous intéressent particulièrement car ils sont centrés sur des suspensions de semiconducteurs en milieu aqueux. Les auteurs ont établi une classification de ces modèles selon les mécanismes qu'ils font intervenir : la génération de charges, les recombinaisons, le transfert d'électron à l'interface, l'adsorption etc.. Le modèle le plus simple est de considérer que les réactions se produisent à la surface des particules sans limitation par l'adsorption et que la concentration des réactif à la surface est égale à leur concentration dans la solution. Dérivée des travaux de [Gerischer, 1995], l'expression de la vitesse de réaction, dans le cas de la photooxydation de polluants organiques, s'écrit en fonction de la concentration de l'espèce oxydée C_{ox} et du flux de photons q [$\mathrm{mol \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}}$] (Eq.(1.38), (1.39), (1.40)).

$$r \;=\; 2\, C_{ox}\, \chi_1 \left(\left[1 \;+\; \frac{\chi_2\, q}{C_{ox}} \right]^{\frac{1}{2}} \;-\; 1 \right) \tag{1.38}$$

avec

$$\chi_1 \;=\; \frac{k_{red} k_{ox}\, C_{ox}}{k_r} \tag{1.39}$$

$$\chi_2 \;=\; \frac{\rho}{\chi_1} \tag{1.40}$$

Où ρ est la fraction de photons absorbés qui conduit à la génération de paires électrons/trous, k_r la constante de vitesse de recombinaison, k_{red} et k_{ox}, respectivement, les constantes de vitesses de réduction et d'oxydation.

Toutes les approches présentées jusqu'ici ne donnent pas, voire très peu, d'importance à la distribution du champ de rayonnement. Ainsi, les vitesses de réaction sont obtenues directement

à l'échelle spatiale du réacteur, en utilisant pour le rayonnement, soit des conditions aux limites, soit des grandeurs moyennes volumiques, indépendamment de toute formulation de couplage. En réalité, les vitesse de réactions, locales dans un photoréacteur avec distribution non-uniforme du champ de rayonnement, sont intrinsèquement non-uniformes et dans de nombreux cas, totalement différentes de la vitesse de réaction moyenne. Comme déjà évoqué, un bon mélange, peut assurer une distribution homogène de la concentration et de la température, mais ne peut en aucun cas assurer l'uniformité du champ de rayonnement dans le réacteur. Il est donc important, voire indispensable de prendre en considération l'étude de la phase photonique (énergie radiante).

1.4.2.3 Approche par la vitesse volumétrique d'absorption de l'énergie radiante

Le développement et la modélisation des photoréacteurs ont bénéficié des travaux de l'équipe menée par Alfano et Cassano ([Cassano et al., 1995], [Alfano et al., 2000],[Pozzo et al., 2005], [Imoberdorf et al., 2007]). Ainsi ils ont montré que dans tous les processus photochimiques sous l'hypothèse de l'absence de limitation par le transfert de masse, la vitesse de réaction est dépendante de la vitesse volumétrique locale d'absorption de l'énergie radiante (VVLAER) [Cabrera et al., 1994], [Cornet, 2007], [Cornet, 2010]. Introduite par [Irazoqui et al., 1976], la VVLAER dépend de la distribution des photons dans le milieu réactionnel. L'absorption d'un photon par une molécule conduit à la formation d'un état d'excitation nécessaire pour initier une réaction photochimique. Tous les photons absorbés ne conduisent pas forcement à la réaction souhaitée. D'autres phénomènes peuvent apparaitre tels que : des réactions parallèles, phosphorescence, fluorescence, désactivation chimique ou radiative, etc.. La proportion de photons absorbés qui conduit à la réaction photocatalytique attendue est définie par le rendement quantique global (qui sera plus largement développé dans la section 2.4). A partir de ce rendement quantique, il est alors possible d'écrire une cinétique de réaction reliant la VVLAER à la vitesse locale de réaction au point $\overrightarrow{x}$ et pour la fréquence ν (Eq.(1.41)).

$$r(\overrightarrow{x}, t, \nu) = \Phi_\nu \cdot \mathcal{A}(\overrightarrow{x}, t, \nu) \tag{1.41}$$

Au cours d'une réaction en réacteur fermé, si la concentration des espèces chimiques absorbant la lumière évolue dans le réacteur il faudra prendre en compte une évolution temporelle du champ de radiation dans le réacteur.

Une description plus détaillée des mécanismes réactionnels en jeu, de l'accès au champ de rayonnement et de leur couplage sera effectuée dans le chapitre II de ce manuscrit.

1.5 Conclusion

Ce premier chapitre constitue tout d'abord une introduction à la problématique dans laquelle s'inscrit ce travail de doctorat. En effet, devant l'augmentation de la population mondiale et de l'explosion des besoins en énergie, il est nécessaire de trouver des alternatives aux énergies fossiles incapables d'assurer la future demande énergétique. Par ailleurs, ces ressources au moment de leurs utilisations (i.e. de leurs combustions) génèrent du dioxyde de carbone, gaz à l'origine de l'effet de serre. La seule solution est donc de recourir aux énergies renouvelables ; parmi celles-ci une seule, le rayonnement solaire, présente un potentiel largement supérieur aux autres formes complémentaires et utiles que sont la biomasse, l'éolien, l'hydraulique et la géothermie. La ressource solaire présente cependant le désavantage d'être cyclique et peu en adéquation temporelle avec la demande énergétique. Le seul moyen disponible est donc son stockage, solution actuellement peu performante, ou sa conversion en vecteurs énergétiques. Ainsi dans la deuxième partie de ce chapitre l'accent fut mis sur l'hydrogène en tant que vecteur énergétique et sur ses différents modes de production en particulier à partir de l'énergie

solaire et d'eau : électrolyse, cycles photothermochimiques, photolyse directe... Chacune de ces technologies présente des avantages et des inconvénients en termes de rendements globaux, matériaux et niveau de température mais ne peuvent en l'état pas concurrencer la production d'énergie à partir de ressources fossiles.

La photolyse de l'eau pour la production d'hydrogène à partir de rayonnement solaire, qui peut être qualifiée de photosynthèse artificielle, peut entre autres s'effectuer dans des objets technologiques dédiés : les photoréacteurs. Le présent travail s'intéresse donc à la compréhension du procédé et l'analyse de la photosynthèse artificielle selon une méthodologie éprouvée au laboratoire. Cette méthodologie dans laquelle la description du rayonnement et la formulation de lois de couplage entre rayonnement et réaction revêtent une importance particulière, vise entre autres objectifs au développement d'un banc expérimental de caractérisation de photoproduction d'hydrogène. C'est pourquoi une partie de ce chapitre a été dédiée à un état de l'art sur les photoréacteurs, en présentant les différentes technologies retenues pour produire de l'hydrogène par photocatalyse. Ces solutions techniques publiées sont rarement extrapolables ou conçues en parallèle d'une démarche de modélisation pertinente.

Différentes classes de modèles pour la production photocatalytique d'hydrogène ont été présentées mais rares sont celles qui adoptent une démarche couplant rayonnement et réaction de manière adéquate en relation avec des expériences dédiées. Ainsi la porte est ouverte au développement de modèles de connaissance et de leur validation expérimentale permettant d'aboutir à la conception et à l'optimisation à grande échelle de procédés de photoproduction d'hydrogène. Après ce chapitre introductif, ce document s'articulera en trois parties. La première, constituant le second chapitre, est dédiée à la modélisation du transfert de rayonnement, au sein d'une suspension de particules solides en se basant sur une chaîne prédictive éprouvée, et à la formulation d'une loi de couplage entre rayonnement et cinétique de réaction prenant en compte les étapes élémentaires du mécanisme photocatalytique suite à l'absorption du rayonnement. Le chapitre trois de ce document s'attarde, en les justifiant, sur les choix effectués en termes de dispositifs expérimentaux et de systèmes photoréactifs. Des caractérisations aussi poussées que possibles ont été mises en œuvre. Le dernier chapitre, le quatrième de ce manuscrit, présente la mise en application de la démarche de modélisation du chapitre 2 aux résultats expérimentaux de photoproduction, en allant de la description du rayonnement à travers une suspension de catalyseurs jusqu'à l'analyse des cinétiques de réaction. Une première identification de paramètres agrégés du modèle sera réalisée et des conséquences importantes en termes de conception innovante de photoréacteurs à haute efficacité seront esquissées.

Chapitre 2

Chaine Prédictive et premier modèle de connaissance

2.1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est, dans un premier temps, d'introduire toutes les grandeurs radiatives nécessaires au lecteur pour la compréhension et pour l'élaboration du modèle présenté à la fin de ce chapitre. Ces grandeurs peuvent être déterminées aussi bien de façon prédictive, par l'intermédiaire de la théorie des transferts radiatifs, que par des méthodes expérimentales. Pour certaines de ces grandeurs, nous distinguerons deux notions importantes. D'une part, les grandeurs locales, d'autre part, les grandeurs moyennes déterminées par l'intégration spatiale des grandeurs locales. Le transfert de rayonnement étant central dans l'étude des procédés photoréactifs cette première étape est donc cruciale pour la compréhension des différents phénomènes intervenant dans les réactions photocatalytiques. En effet, dans des conditions idéales (absence de limitation par le transfert de masse, réacteur parfaitement agité...) le rayonnement est le processus qui contrôle les performances du procédé. Dans un second temps et pour illustrer le rôle essentiel que jouent ces grandeurs dans l'étude des procédés photoréactifs, elles seront mises en œuvre dans une chaine méthodologique, développée dans la section 2.5, permettant de calculer *in fine* les performances des photoréacteurs. Le déroulement de la chaine méthodologique et la description de chaque étape qui la constitue nous aidera à mieux comprendre l'intérêt de notre approche ainsi que l'écriture du couplage thermocinétique et le développement du modèle.

2.2 Le rayonnement dans un photoréacteur et les principales grandeurs caractéristiques

Le transfert de rayonnement dans un milieu participant, c'est à dire un milieu absorbant et diffusant, est au centre de l'attention de la communauté du transfert radiatif. Lorsqu'un photon pénètre dans un volume, il peut interagir avec la phase matérielle contenue dans celui-ci. Ce photon peut alors être absorbé ou diffusé (dévié par rapport à sa trajectoire initiale). Dans le cas contraire, il quitte ce volume sans aucune interaction et sera perdu. Les différentes lois physiques qui régissent ces phénomènes seront présentées dans ce chapitre. Mais avant cela, il est fondamental d'introduire les différentes grandeurs qui sont la base du transfert de rayonnement. Ces grandeurs seront présentées avec leurs unités et leur signification physique afin de clairement les distinguer.

2.2.1 Énergie rayonnante

C'est l'énergie émise, transportée ou reçue sous forme de rayonnement symbolisée par Q [J] .

2.2.2 Flux Énergétique ou Puissance Rayonnante

C'est la puissance émise, transportée ou reçue sous forme de rayonnement [W].

$$\Phi_e = \frac{dQ}{dt} \tag{2.1}$$

2.2.3 Intensité Énergétique

L'intensité énergétique, I $\left[\mathrm{W} \cdot \mathrm{sr}^{-1}\right]$, est le quotient du flux énergétique quittant l'élément d'angle solide $d\Omega$, dans une direction donnée, par cet élément d'angle solide.

$$I = \frac{d\Phi_e}{d\Omega} \tag{2.2}$$

2.2.4 Luminance

La luminance est le quotient de l'intensité énergétique quittant un élément de surface dS dans un angle solide Ω par l'aire de projection de cet élément, sur un plan perpendiculaire à une direction donnée (figure 2.1).

$$L = \frac{dI}{dS\, cos\, \theta\, d\Omega} \left[\mathrm{W} \cdot \mathrm{sr}^{-1} \cdot \mathrm{m}^{-2}\right] \tag{2.3}$$

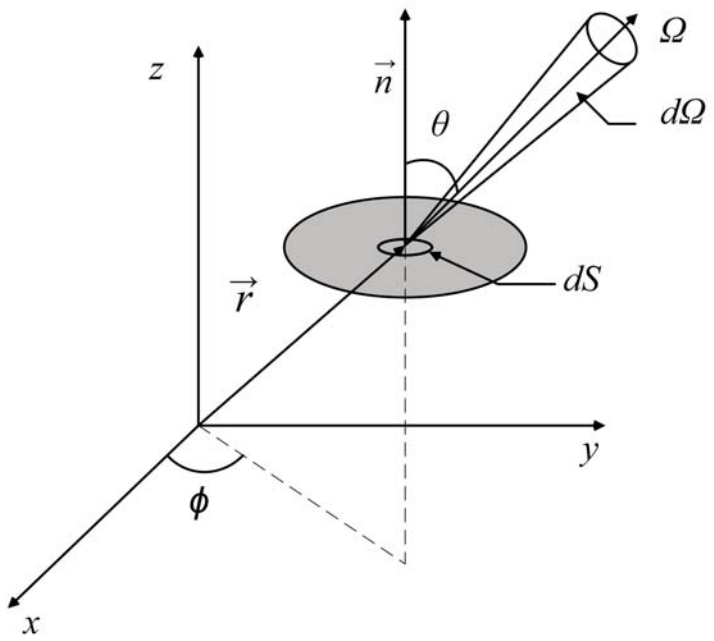
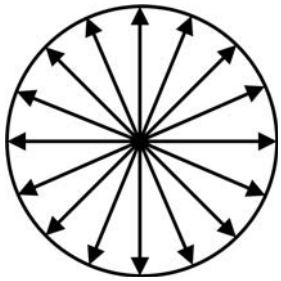


FIGURE 2.1 – Caractérisation du champ de rayonnement dans un repère de coordonnées cartésiennes

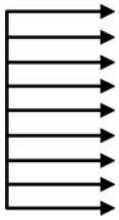
2.2.5 Irradiance

Dans la plupart des cas, le rayonnement arrive de toutes les directions de l'espace $\overrightarrow{\Omega}$, sur un point de la surface dS. Dans le cas d'une réaction photochimique, l'irradiance, G, sert à quantifier l'ensemble de l'énergie disponible en ce point du réacteur. En intégrant la luminance sur l'ensemble des directions, 4π stéradians, nous obtenons alors l'équation (2.4) :

$$G = \iint_{4\pi} L\, d\Omega = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} L\, sin\, \theta\, d\theta d\phi \ \left[\mathrm{W \cdot m^{-2}}\right] \tag{2.4}$$



(a) Pour un rayonnement isotrope, L peut être sortie de l'intégrale (Eq.(2.4)). Dans ce cas $G = 4\pi L$



(b) Pour un rayonnement collimaté, $G = L$

FIGURE 2.2 – Irradiance pour des rayonnements isotrope et collimaté

Cette grandeur est aussi parfois appelée irradiance scalaire ou intensité incidente. Elle est très importante en transfert radiatif car elle est à la base du calcul de la vitesse volumétrique locale d'absorption de l'énergie radiante dans le milieu (voir section 2.3.3) qui joue un rôle prépondérant notamment dans le calcul des vitesses de réactions photochimiques (figure 2.2).

2.2.6 Densité de flux et densité hémisphérique de flux incidente

Par analogie avec la densité de flux de chaleur, on définit un vecteur densité de flux d'énergie radiante par l'intégrale :

$$\overrightarrow{q_R} = \iint_{4\pi} L\, cos\, \theta\, sin\, \theta\, d\theta d\phi \ \left[\mathrm{W \cdot m^{-2}}\right] \tag{2.5}$$

La densité de flux de photons est rigoureusement définie sur 4π stéradian (Eq.(2.5)), où θ est l'angle entre la surface de référence et la direction considérée (figure 2.3).

A l'entrée d'un photoréacteur plan, la densité de flux est définie par le rayonnement entrant uniquement par un hémisphère (Eq.(2.6)). Par conséquent, on retiendra que la puissance rayonnante traversant la surface est toujours la projection du vecteur $\overrightarrow{q_R}$ sur la direction de la normale à cette surface. Cette densité de flux de photons hémisphérique, $q_\cap$, est la grandeur mesurée par le capteur plan présenté en section 3.2.3.1.

$$q_\cap = \int_0^{2\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} L\, cos\, \theta\, sin\, \theta\, d\theta d\phi \ \left[\mathrm{W \cdot m^{-2}}\right] \tag{2.6}$$

La détermination de cette grandeur est très importante pour la suite de notre travail (voir section 3.2.3 pour les méthodes de détermination de sa valeur). Pour le photoréacteur plan éclairé

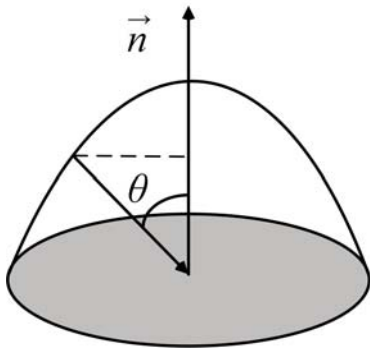


FIGURE 2.3 – Illustration de la projection du vecteur de densité de flux de photons incidents sur la direction normale à une surface. L'intégration sur toutes les directions d'un hémisphère permet d'obtenir la densité hémisphérique de flux de photons incidents $q_{\cap}$

d'un seul côté, elle représente la condition aux limites du système, à savoir, la densité de flux de photons incidents entrant dans un photoréacteur.

2.3 Équation des transferts radiatifs (ETR)

Lorsqu'un photon de longueur d'onde λ rencontre un obstacle, il existe deux possibilités : soit le photon est absorbé et son énergie peut être convertie sous forme de chaleur, réémise sous forme de photons (phosphorescence ou fluorescence) ou encore alimenter des réactions chimiques, soit le photon est dévié dans une direction particulière, ce phénomène est la diffusion (figure 2.4).

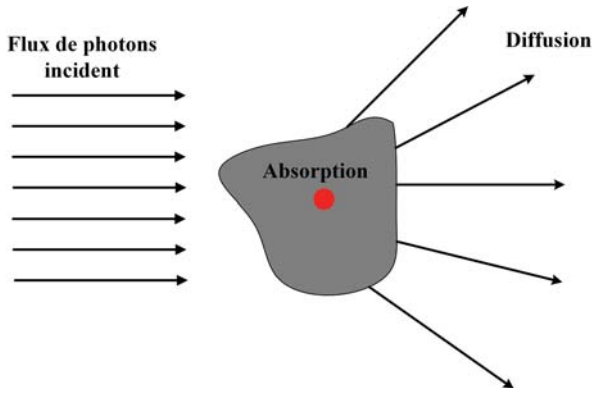


FIGURE 2.4 – Illustration du phénomène d'absorption et de diffusion de la lumière due à l'interaction avec une particule

L'étude de l'absorption et de la diffusion de la lumière par des particules fait en partie l'objet de la théorie du transfert radiatif [Siegel and Howell, 1992], [Chandrasekhar, 1960], [Duderstadt and Martin, 1979]. Pour un élément de volume d'un milieu réactionnel, ces deux phénomènes sont à la base de l'établissement d'un champ de radiation donné. Le transfert radiatif est alors le résultat de l'interaction des photons (phase immatérielle) avec les catalyseurs (phase matérielle). Dans ce cas, il est possible d'établir le bilan d'énergie radiante dans un volume de contrôle v, de surface S. Nous nous intéressons alors aux photons qui ont une trajectoire selon l'angle solide de propagation $d\Omega$ autour de la direction $\overrightarrow{\Omega}$. Le bilan d'énergie radiante s'écrit alors (Eq.(2.7)) :

Accumulation des photons dans le volume v

$$+ \text{ Flux de photons quittant le volume } v \text{ à travers la surface } S$$
$$= \text{ Perte de photons due l'absorption + gain de photons du à la diffusion} \quad (2.7)$$

Prenons le cas le plus simple d'un milieu purement absorbant (absence de diffusion et d'émission). En régime permanent, l'équation de transfert radiatif s'écrit sous sa forme simplifiée (Eq.(2.8))

$$\overrightarrow{\Omega} \cdot \overrightarrow{\nabla} L(\overrightarrow{x}, \overrightarrow{\Omega}) = \underbrace{-k_a L(\overrightarrow{x}, \overrightarrow{\Omega})}_{\text{terme d'absorption}} \quad (2.8)$$

L'absorption (perte de photons) est le seul phénomène pris en considération dans cette équation. Le coefficient linéique d'absorption [m^{-1}] k_a, qui sera défini plus loin dans la section 2.3.1, est l'illustration de ce phénomène.

Dans le cas d'un milieu absorbant et diffusant (nous ne considérerons que la diffusion indépendante), il faut résoudre l'équation complète de transport de photons, en régime permanent, donnée par la relation (2.9) :

$$\overrightarrow{\Omega} \cdot \overrightarrow{\nabla} L(\overrightarrow{x}\overrightarrow{\Omega}) = \underbrace{-(k_a + k_d) L(\overrightarrow{x}, \overrightarrow{\Omega})}_{\text{termes d'absorption et de diffusion}} + \frac{k_d}{4\pi} \iint_{4\pi} \underbrace{p_\lambda(\Omega, \Omega')}_{\text{fonction de phase}} L(\overrightarrow{x}, \overrightarrow{\Omega})\, d\Omega' \quad (2.9)$$

En parallèle du coefficient linéique d'absorption k_a, le coefficient linéique de diffusion k_d [m^{-1}] et la fonction de phase (cf section 2.3.1) caractérisent le phénomène de diffusion (gain par diffusion). Le coefficient d'absorption, le coefficient de diffusion, le coefficient d'extinction $k_{ext} = k_a + k_d$ ainsi que la fonction de phase $p_\lambda(\Omega, \Omega')$ représentent les paramètres d'entrée de l'équation de transfert radiatif. Dans ce chapitre, les différentes approches permettant la détermination de ces paramètres pour résolution de l'ETR seront présentées en section 2.5.3.

2.3.1 Propriétés radiatives

L'équation de transfert radiatif, présentée dans la section précédente ne peut pas être résolue si l'on ne connaît pas les propriétés radiatives du milieu matériel ainsi que les conditions aux limites du système étudié. Les coefficients k_a, k_d et k_{ext} caractérisent l'atténuation du champ de rayonnement durant le passage à travers un milieu absorbant et diffusant (exemple : suspension de particules de semiconducteur dans un photoréacteur). La fonction de phase $p_\lambda(\Omega, \Omega')$ représente la distribution des directions de diffusion $\overrightarrow{\Omega}$ du rayonnement incident arrivant de la direction $\overrightarrow{\Omega'}$, c'est-à-dire la façon dont l'énergie est diffusée sur 4π stéradian. L'intégrale de la fonction de phase sur ce même angle solide est normée à un. Ces paramètres sont fonctions de la longueur d'onde λ et sont parfaitement homogènes dans tout le volume réactionnel dans le cas d'un réacteur parfaitement agité.

2.3.2 Conditions aux limites

La modélisation du transfert de rayonnement au sein d'un photoréacteur en prenant comme condition aux limites la luminance $L^0(\overrightarrow{\Omega})$ (et sa distribution angulaire dans le cas d'une émission non collimatée) est un point clé dans la résolution de l'ETR (Eq.(2.8) et Eq.(2.9)). Si l'on connait la densité hémisphérique de flux de photons incidents, ainsi que la distribution

angulaire des émissions, il est possible de déterminer $L^0(\overrightarrow{\Omega})$. Dans la mesure où c'est le champ de radiation au sein du photoréacteur qui déterminera l'ensemble de ses performances en fonction des efficacités thermocinétiques associées, il est important de déterminer cette densité hémisphérique de flux de photons incidents à l'entrée du photoréacteur avec précision (voir section 3.2.3). Il faut ajouter à cela la contribution de la réflexion $\varrho(\overrightarrow{\Omega})$ dans toutes les directions $\overrightarrow{\Omega}$ aussi bien à l'entrée du réacteur (réflexion à la vitre voir section 3.2.3.1) qu'aux parois. La condition aux limites dans le cas d'un réacteur plan infini en absence de réflexion aux parois et pour une source collimatée normale est représentée sur la figure 2.5.

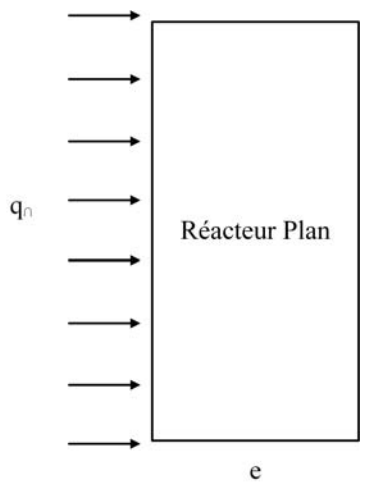


FIGURE 2.5 – Densité de flux de photons hémisphérique $q_\cap$ à l'entrée d'un réacteur plan d'épaisseur e éclairé d'un seul côté. La source de lumière dans ce cas est collimatée normale, on ne tiendra donc pas compte de la distribution angulaire du champ ($L^0_\cap = G^0_\cap = q_\cap$)

Dans le cas d'une émission collimatée et normale à la surface, la densité de flux de photons incidents $q_\cap$ est égale à l'irradiance $G_\cap$. Comme nous l'avons mentionné précédemment, la densité de flux de photons à l'entrée d'un photoréacteur plan est définie par le rayonnement entrant uniquement par un hémisphère. Par conséquent, nous prendrons comme donnée d'entrée pour l'ETR, en plus des propriétés radiatives, la densité hémisphérique de flux de photons incident, $q_\cap$, déterminée dans la section 3.2.3.

2.3.3 Irradiance locale et vitesse volumétrique locale d'absorption de l'énergie radiante (VVLAER)

L'équation de transfert radiatif permet de calculer le champ de rayonnement et d'en déduire la valeur de la vitesse volumétrique locale d'absorption de l'énergie radiante, $\mathcal{A}_\lambda$, en tout point du volume réactionnel. Cette grandeur représente la quantité de photons absorbés par unité de temps et par unité de volume, $[\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}]$ et est fondamentale dans un photoréacteur car elle permet de faire le lien entre le transfert de rayonnement dans le réacteur et la vitesse de réaction. En effet, seuls les photons absorbés par le catalyseur sont à l'origine d'une réaction.

Remarque : En transfert de rayonnement l'unité la plus communément utilisée est le $\mathrm{W \cdot m^{-3}}$. Dans le cas de l'étude de la cinétique d'une réaction photocatalytique, l'unité $\mu\mathrm{mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}}$ sera utilisée. Cela ne causera aucun problème car il est facile de passer d'une unité à l'autre au moyen de facteur de conversion w_λ de l'équation (2.10).

$$w_\lambda = N_A \frac{hc_0}{\lambda} \cdot 10^{-6} \tag{2.10}$$

N_A est le nombre d'Avogadro, h la constante de Planck et c_0 la vitesse de la lumière dans le vide. En adoptant cette notation, ce n'est plus une énergie que nous obtenons mais une quantité de photons par unité de volume et unité de temps et ce sera l'unité qui sera utilisée lors de la détermination des grandeurs présentées précédemment.

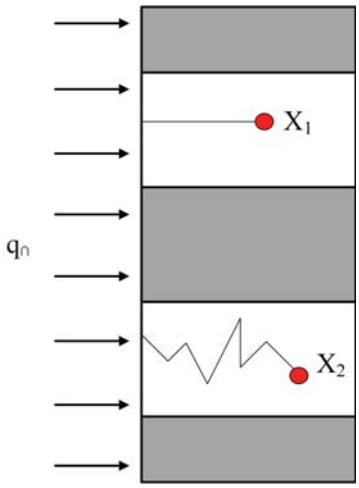


FIGURE 2.6 – Représentation des chemins optiques des photons dans l'épaisseur d'un réacteur plan. Les points rouges représentent les endroits dans le réacteur où les photons sont absorbés pour une source collimatée normale de densité de flux de photons incidents $q_\cap$. X_1 représente le point d'absorption des photons pour un milieu purement absorbant alors que X_2 est l'illustration de l'absorption après plusieurs diffusions.

Prenons maintenant le cas le plus simple à étudier, un réacteur plan éclairé d'un seul côté par une source de lumière collimatée normale. En absence de diffusion, le champ de radiation est atténué en fonction de l'épaisseur optique X_1 (figure 2.6). La résolution de l'ETR dans ce cas (Eq.(2.8)) donne l'évolution du champ de rayonnement le long de l'épaisseur du réacteur, c'est à dire en fonction de X_1, selon la loi (Eq.(2.11)) :

$$G(X_1) = G_\cap \, exp(-k_a \, X_1) \; = q_\cap \, exp(-k_a \, X_1) \tag{2.11}$$

Où la luminance L de la loi de Bouguer est ici égale à l'irradiance G à l'entrée du réacteur ($X = 0$). k_a $[\mathrm{m^{-1}}]$ est le coefficient d'absorption linéique et représente la capacité de la matière à absorber le rayonnement qu'il reçoit. Il est égal au produit de la concentration en catalyseur C_{cat} (exprimée en $[\mathrm{mol \cdot m^{-3}}]$ ou $[\mathrm{kg \cdot m^{-3}}]$) et du coefficient d'absorption Ea (exprimé en $[\mathrm{m^2 \cdot mol^{-1}}]$ ou $[\mathrm{m^2 \cdot kg^{-1}}]$) (Eq.(2.12)). Par conséquent, la concentration en catalyseur est aussi un paramètre, en plus de l'épaisseur, qui influence le profil d'atténuation du rayonnement.

$$k_a = C_{cat}\, Ea \tag{2.12}$$

Le coefficient d'absorption Ea dépend de la longueur d'onde. Ce que nous obtenons alors au moment de la détermination des sections efficaces d'absorption est un spectre d'absorption, c'est à dire une courbe de l'évolution des valeurs de Ea en fonction des longueurs d'ondes. La manière la plus simple de s'affranchir de cette donnée spectrale est de calculer un Ea moyen pour le domaine spectral considéré. Cette simplification est abordée avec plus de détails dans le chapitre 3 section 3.2.3.2.2.

Le coefficient d'absorption est la grandeur qui relie l'irradiance à la vitesse volumétrique d'absorption de l'énergie radiante (Eq.(2.13)).

$$\mathcal{A} = k_a G \tag{2.13}$$

Nous rappelons ici que le rayonnement incident est collimaté normal. Par conséquent, les relations (2.11), (2.12) et (2.13) permettent alors de calculer la vitesse volumétrique d'absorption de l'énergie radiante en tout point du réacteur selon la relation (2.14) toujours dans le cas d'un milieu purement absorbant (absence de diffusion). L'équation (2.14) est notamment utilisée en spectrophotométrie UV-visible.

$$\mathcal{A}(X_1) = k_a\, q_{\cap}\, exp(-C_{cat}\, Ea\, X_1) \tag{2.14}$$

Ici, $q_{\cap}$ est la densité hémisphérique de flux de photons incidents définie précédemment (condition aux limites) et C_{cat} la concentration de l'espèce absorbante.

Prenons maintenant le cas d'un milieu diffusant. Pour une réaction photocatalytique, dans un volume réactionnel en présence de particules, les photons peuvent être déviés avant d'être absorbés par ces même particules. De la même manière que le coefficient d'absorption, k_a, permet de tenir compte de l'absorption du rayonnement, le coefficient de diffusion, k_d [m^{-1}], traduit le phénomène de diffusion. Pour une source collimatée normale, la trajectoire d'un photon est rectiligne lorsque le milieu est purement absorbant (en supposant qu'il n'y ait pas de réflexion aux interfaces). En présence de diffusion, la trajectoire du photon change comme le montre l'illustration X_2 de la figure 2.6. Cette déviation de la trajectoire dépend de la fonction de phase évoquée précédemment. La quantité de photons disponible respectivement absorbée dans ce cas dépendra toujours de la section efficace d'absorption, de la concentration et du chemin parcouru par le photon (caractérisé lui par le coefficient de diffusion et la fonction de phase). Par contre, elle ne pourra plus être déterminée par les relations (2.11) et (2.14). Car d'une part, les photons absorbés en ce point arrivent de différentes directions et d'autre part, le chemin optique n'est plus une droite reliant la source de lumière et le point X_2 mais la somme de tous les chemins induits par la diffusion (voir figure 2.6). La résolution de l'équation de transfert radiatif, en tenant compte de la diffusion (Eq.(2.9)), devient beaucoup plus complexe voir analytiquement impossible à résoudre. Il est cependant possible de résoudre l'ETR, en utilisant des approximations telles que la méthode à deux flux, la méthode de diffusion simple [Schuster, 1905], [Mengüç and Viskanta, 1983], [Cornet, 2007], ou encore l'approximation P_1 pour des géométries monodimensionnelles, [Dauchet, 2013], [Cornet, 2007] et l'approximation P_n pour des géométries complexes [Cornet, 2007]. Cependant ces solutions restent approchées. Pour déterminer le champ de rayonnement et d'absorption avec des solutions exactes, nous pouvons utiliser la méthode différentielle aux ordonnées discrètes (1D, 2D) [Chandrasekhar, 1960]. Néanmoins, la méthode de Monte Carlo reste la méthode de référence pour la résolution

exacte de l'ETR [Dauchet, 2013]. Les détails de la démarche adoptée pour la détermination des propriétés radiatives et de la résolution de l'ETR seront abordés plus loin dans la section 2.5.3.

A partir de ce moment, nous disposons de tous les outils pour la détermination des vitesses volumétriques d'absorption dans un photoréacteur. En effet, à partir des différentes définitions présentées précédemment, il est dorénavant possible d'obtenir toutes les données d'entrée pour la résolution de l'ETR. Ces concepts seront repris dans la section 2.5 pour présenter une démarche adéquate et systématique pour la modélisation des réactions photocatalytiques.

2.4 Détermination des vitesses de réaction (locale et moyenne) d'une réaction photocatalytique

Dans le chapitre 1, nous avons présenté les différentes approches pour la production d'énergies renouvelables. Nous avons aussi montré que la production d'hydrogène à partir d'une réaction photocatalytique en présence de donneurs sacrificiels est une réaction appropriée pour l'étude et la modélisation des réactions photocatalytiques. La vitesse de cette réaction dépend étroitement de la vitesse locale d'absorption des photons, $\mathcal{A}_\lambda$. En effet, elle ne peut avoir lieu en absence d'une source de lumière. Dans la section 1.2.4, nous avons introduit les mécanismes conduisant à l'initiation de cette réaction en présence d'un catalyseur photosensible (un semiconducteur dans cette étude). Dans ce qui va suivre, nous allons rappeler les mécanismes qui interviennent lors d'une réaction photocatalytique et démontrer l'intérêt de l'étude des champs de rayonnement et d'absorption pour la détermination des vitesses de réaction dans un volume réactionnel.

Lorsqu'un photon, avec une énergie supérieure à la largeur de la bande interdite, est absorbé par un catalyseur, il conduit à la génération d'une paire électron/trou. Les porteurs de charge diffusent jusqu'à la surface du catalyseur pour initier des réactions d'oxydation et/ou de réduction d'espèces chimiques telles que la production d'hydrogène à partir de la dissociation de l'eau. Afin de rendre au catalyseur son état initial (non excité), un donneur sacrificiel l'alimente en électrons (voir section 3.4.1 équations (3.33) et (3.34) dans le cas de la production photocatalytique d'hydrogène). Pour la réaction des électrons utilisés pour la production d'hydrogène, il est possible de définir un rendement quantique stœchiométrique, ϕ, représentant alors le rendement de conversion de la réaction globale qui sera égal à $\frac{1}{2}$, une mole d'hydrogène pour deux moles d'électrons. Le rendement énergétique maximum ρ_{max} correspondant quant à lui à la conversion du rayonnement en énergie libre physico-chimique utilisable (le travail maximum que l'on peut retirer du rayonnement solaire incident). Des phénomènes de recombinaison peuvent conduire à la diminution du flux d'électrons utiles à la réaction. Ces pertes se traduisent par un rendement énergétique, ρ, qui dépend de $\mathcal{A}_\lambda$. Dans ce cas, les rendements prennent des valeurs locales, ce qui conduit à un couplage non linéaire que l'on retrouve dans la plupart des photoprocédés leur conférant une grande variété de comportements et une forte dépendance aux conditions aux limites et à la géométrie. La vitesse locale de réaction est alors reliée à la vitesse volumétrique locale d'absorption de l'énergie rayonnante par le rendement quantique apparent, $\Phi(\mathcal{A}(\overrightarrow{x}))$, qui est égal au produit des différents rendements décrits précédemment(Eq.(2.15)).

$$r(\overrightarrow{x}) \;=\; \Phi(\mathcal{A}(\overrightarrow{x}))\,\mathcal{A}(\overrightarrow{x}) \;=\; \phi\,\rho(\mathcal{A}(\overrightarrow{x}))\;\rho_{max}\mathcal{A}(\overrightarrow{x}) \tag{2.15}$$

$r(\overrightarrow{x})$ $[\mathrm{mol}\cdot\mathrm{m}^{-3}\cdot\mathrm{s}^{-1}]$ est une vitesse locale. Cette vitesse dépend de $\mathcal{A}(\overrightarrow{x})$ qui elle-même dépend de la position dans le réacteur. On déduit alors que la vitesse de réaction n'est pas la même selon la position. Pour calculer une vitesse de réaction moyenne dans le réacteur il suffit d'intégrer la vitesse locale sur la totalité du volume réactionnel (Eq.(2.16)) :

$$\langle r \rangle = \frac{1}{V} \int_V r(\overrightarrow{x})\, d\overrightarrow{x} \tag{2.16}$$

Les mesures expérimentales ne permettent pas de déterminer les vitesses de réaction locales. Ce que l'on mesure ou observe est uniquement la vitesse de réaction moyenne $\langle r \rangle$ dans tout le volume réactionnel (voir section 3.4.1).

2.5 Présentation de la démarche de modélisation adaptée aux photoréacteurs

L'axe GePEB de l'Institut Pascal, en collaboration avec des équipes partenaires au sein de l'axe photoprocédés de la fédération FédESol, travaille depuis de nombreuses années sur l'élaboration d'une chaine méthodologique permettant la détermination prédictive des performances des photoprocédés. Cette méthode se veut généralisable non seulement aux différentes applications visées (cellules photoélectrochimiques, photoréacteurs, photobioréacteurs), quelle que soit la nature de l'éclairage (naturel, artificiel, mono/polychromatique), et quelle que soit la géométrie (monodimensionnelle ou complexe). Cette chaine permet *in fine* de calculer, toujours de façon prédictive, les vitesses de réaction et l'efficacité énergétique des photoprocédés par l'intermédiaire, entre autres, d'une loi de couplage entre cinétique et rayonnement. Tous les résultats obtenus à partir de la chaine méthodologique seront confrontés à ceux obtenus expérimentalement afin de vérifier leur accord. Ils seront principalement présentés dans le chapitre 3 et 4 et serviront à la validation de la chaine. L'intégralité de cette méthode pourra ensuite être utilisée pour la conception, la simulation et l'optimisation des photoprocédés.

Cette chaine méthodologique a été développée en premier lieu pour l'étude des photobioréacteurs. Ceci implique une étude particulière de la caractérisation des microorganismes (propriétés optiques, distribution de tailles, propriétés radiatives) [Dauchet, 2013], [Dauchet et al., 2015]. Dans le cadre de notre étude, la chaine méthodologique a été adaptée à l'étude des photoréacteurs. La figure 2.7 représente le schéma de principe de la méthodologie adoptée pour la modélisation des réactions photocatalytiques en photoréacteurs. Elle suit une progression depuis l'échelle microscopique, par l'étude des interactions des photons avec les particules de catalyseurs, en passant par l'échelle mésoscopique (élément de volume réactionnel dans le réacteur), en déterminant le champ de rayonnement et la quantité de photons absorbée localement, jusqu'à l'échelle macroscopique, c'est à dire l'échelle du procédé, en déterminant, de façon prédictive, les vitesses de réaction moyennes ainsi que l'efficacité thermodynamique du réacteur. Le passage par ces différentes échelles se fait par trois étapes centrales : la détermination des propriétés radiatives, la résolution de l'équation de transfert radiatif et enfin la détermination de la cinétique de la réaction après formulation du couplage thermocinétique (entre le rayonnement et la réaction).

Dans le chapitre 1, nous avons présenté succinctement les différentes approches de modélisation des réactions photocatalytiques de la littérature. L'intérêt de notre démarche, en comparaison avec les autres existantes, est de tenir compte du transfert de rayonnement comme élément central de la modélisation. En effet, il existe des modèles où le rayonnement est considéré comme une espèce chimique avec une unité de même forme que celle de la concentration avec une énergie (nombre de photons) remplaçant le nombre de molécules [Wayne, 1988]. Le modèle est alors fonction de l'intensité de la source I. D'autres approches reposent sur les concepts d'adsorption/désorption selon un modèle de type Langmuir-Hinshelwood en intégrant un paramètre proportionnel à l'intensité de la lumière englobant distribution des fréquences pour

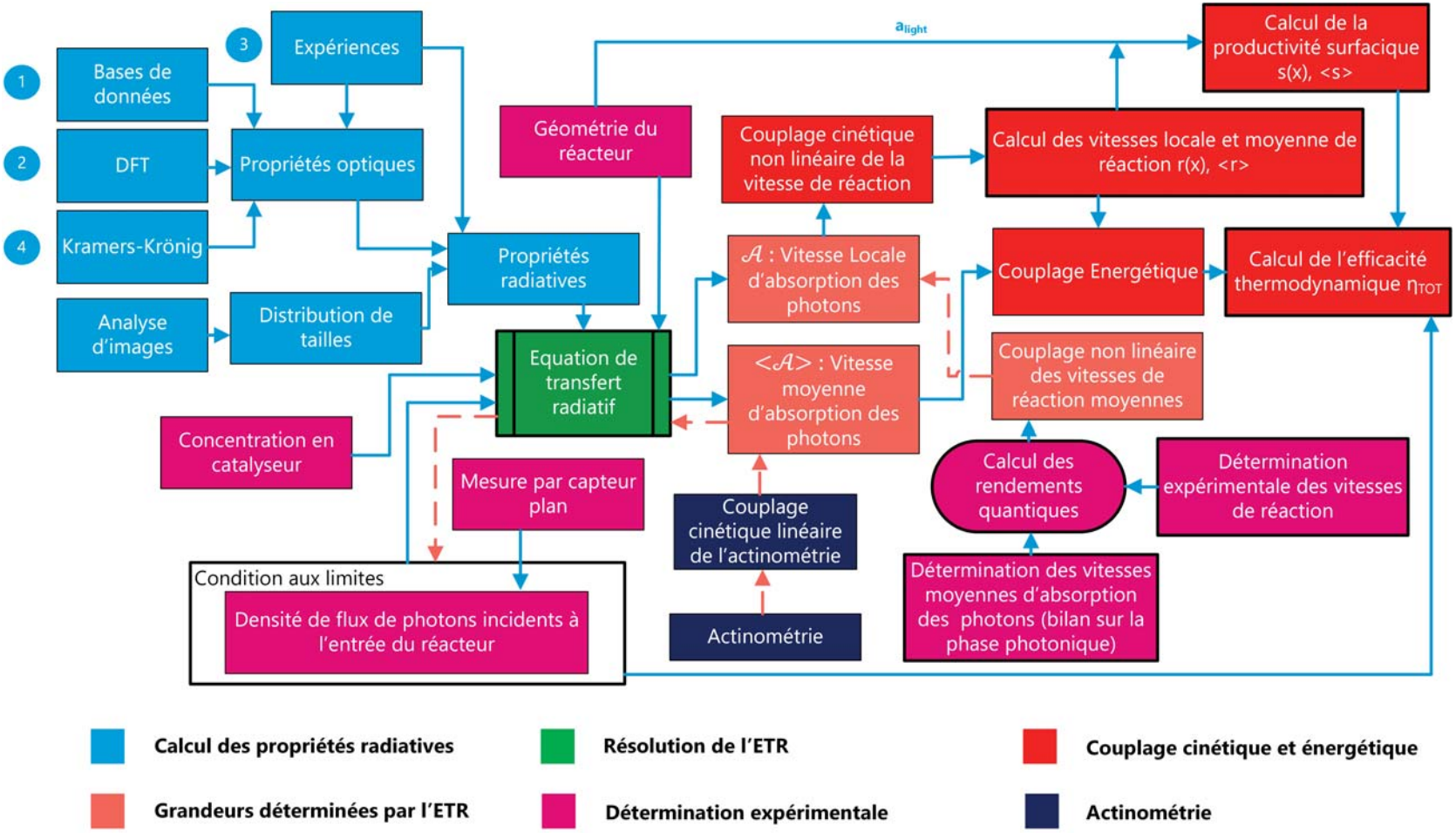


FIGURE 2.7 – Schéma représentatif de la chaine méthodologique pour la modélisation des photo-réacteurs. *Remarque : il n'est pas nécessaire d'avoir recours simultanément aux éléments 1, 2, 3 et 4*

un faisceau incident et l'efficacité avec laquelle le catalyseur peut absorber le rayonnement [Sabaté et al., 1990]. Néanmoins rares sont les approches qui considèrent le transfert de rayonnement dans son intégralité comme part entière du couplage thermocinétique permettant la détermination prédictive des performances d'un procédé photoréactif, faisant ainsi porter l'effort sur le phénomène physique essentiel qui contrôle le procédé.

Dans ce qui va suivre, nous présenterons en détails les étapes de cette démarche en décrivant les entrées et sorties pour une modélisation complète des phénomènes considérés. La figure 2.7 nous servira de support tout au long de cette partie.

2.5.1 Propriétés optiques (échelle nanométrique)

Les propriétés optiques décrivent le comportement de la lumière dans un milieu et sont caractérisées par un indice de réfraction complexe m, composé d'une partie réelle n, représentant le rapport de la vitesse de la lumière dans le vide sur la vitesse de phase de la lumière dans le milieu considéré, et d'une partie imaginaire κ, représentant l'aptitude du matériau à absorber le rayonnement (ces paramètres dépendent de la longueur d'onde). L'indice de réfraction complexe s'écrit alors (le signe de la partie imaginaire dépend de la convention prise pour la méthode des grandeurs complexes qui consiste à n'écrire qu'un seul des deux termes conjugués de la somme) :

$$m_\lambda = n_\lambda + i\kappa_\lambda \tag{2.17}$$

Dans le cas particulier d'un diélectrique parfait, la résistivité électrique est très grande, le coefficient d'extinction κ tend donc vers zéro et le rayonnement n'est pas absorbé. On a alors une relation très simple pour l'indice de réfraction réel $m_\lambda = n_\lambda$. Dans le cas d'un milieu conducteur, le rayonnement est absorbé et cette fois-ci κ_λ est quelconque, si bien que l'indice de réfraction du milieu est complexe.

Notons pour terminer que le coefficient d'extinction κ_λ est une grandeur spectrale, reliée au coefficient d'absorption du milieu k_a par la relation [Cornet, 2007] (Eq.(2.18)).

$$k_a = \frac{4\pi\kappa_\lambda}{\lambda_0} \tag{2.18}$$

Le coefficient de diffusion k_d dépend des principales caractéristiques optiques par la théorie de Lorenz-Mie qui sera exposée plus loin dans cette section, elle consiste en la résolution de l'équation d'onde d'Helmholtz sur une particule élémentaire.

Les informations disponibles dans les bases de données de catalyseurs envisagés dans ce travail décrivent principalement les propriétés optiques de la partie diélectrique (non absorbante) alors que le domaine de longueur d'onde qui nous intéresse le plus est la partie absorbante. Néanmoins, ces propriétés optiques peuvent être obtenues par des méthodes expérimentales telle que l'ellipsométrie [McCrackin et al., 1963], [Flory and Escoubas, 2004]. Cette technique basée sur la mesure de la réflexion d'une onde plane à la surface d'un substrat plan permet l'estimation des paramètres n et κ du matériau [Tomkins and McGahan, 1999]. D'autres méthodes peuvent aussi être envisagées comme la mesure de transmissions et réflexions de petits assemblages élémentaires et la détermination des propriétés optiques par inversion des résultats [Rothenberger et al., 1999], [Flory and Escoubas, 2004], [Chen et al., 2008], [Wenger et al., 2011]. Une technique intermédiaire couplant les deux approches précédentes peut également être envisagée [Elalamy et al., 2004].

Par ailleurs, les relations de Kramers-Krönig permettent l'estimation de la partie réelle, respectivement imaginaire, de l'indice réfraction lorsque les informations sur l'autre partie (imaginaire, respectivement réelle) sont connues [Lucarini et al., 2005]. Finalement, il est important de noter également que dans le cas des semi-conducteurs, s'agissant de structures cristallines, il peut exister deux types d'indices optiques traduisant les propriétés de biréfringence qui devront être prises en considération dans la modélisation électromagnétique [Palik, 1998], [Mayerhöfer, 2004]. L'approche adoptée pour la détermination des propriétés radiatives des semiconducteurs utilisés dans notre étude sera abordée plus en détails dans le chapitre 4.

2.5.1.1 Base de données et littérature

Les différentes études réalisées sur les caractéristiques physiques des matériaux ainsi que certaines bases de données (`http://refractiveindex.info/`, ou encore `http://materials.springer.com/`) permettent d'obtenir rapidement les paramètres des matériaux qui nous intéressent (*e.g.* les propriétés optiques). Certains ouvrages tels que [Palik, 1998] rassemblent ces paramètres pour différents matériaux. Ces données issues de différentes références peuvent constituer un point de départ pour l'identification, non seulement des propriétés optiques des matériaux, mais aussi des méthodes expérimentales qui ont permis de les obtenir. Cependant ces bases de données restent insuffisantes car elles ne contiennent pas toujours toutes les informations nécessaires et surtout présentent des données dispersées (obtenues de façon non prédictive) en raison des différentes méthodes utilisées et de leurs limites respectives.

2.5.1.2 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT pour Density functional theory)

Des approches théoriques peuvent aussi servir de base pour le calcul des propriétés optiques. Ainsi la théorie de la fonctionnelle de la densité, DFT, est une méthode de calcul quantique des structures électroniques utilisée pour la modélisation de la physique du solide [Sholl and Steckel, 2011]. Elle est l'une des approches les plus efficaces pour réaliser des calculs sur des atomes et des molécules en utilisant la densité électronique comme une variable de base pour résoudre l'équation de Schrödinger [Hohenberg and Kohn, 1964]. Cette méthode peut permettre l'estimation prédictive des propriétés optiques des matériaux avec une bonne précision. Elle nécessite néanmoins d'être mise en œuvre par des spécialistes et ne sera pas utilisée dans le cadre de ce travail.

2.5.1.3 Propriétés intégrales des indices de réfraction et relations de Kramers-Krönig

Comme déjà mentionné précédemment, les relations de Kramers-Krönig permettent de reconstruire l'une des deux parties de l'indice de réfraction (réelle ou imaginaire) à partir de l'autre. Cela est possible grâce aux propriétés intégrales qui lient la partie réelle et la partie imaginaire de l'indice de réfraction [Lucarini et al., 2005].

$$n(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\omega' \kappa(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \tag{2.19}$$

$$\kappa(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{n(\omega') - 1}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \tag{2.20}$$

Ici ω est la fréquence angulaire du champ électromagnétique et P la valeur principale de Cauchy qui doit être considérée pour la singularité ($\omega = \omega'$). Comme nous l'avons dit précédemment, et comme nous pouvons le voir sur les équations (2.19) et (2.20), ces relations sont uniquement

valables sur le domaine $[0, +\infty]$. En pratique, nous disposons uniquement d'informations sur une bande spectrale finie, les intégrales précédentes sont alors tronquées, conduisant à des résultats erronés. Afin de remédier à ce problème et déterminer, par exemple, la partie réelle de l'indice de réfraction n_ν, l'approximation à un point d'ancrage donne l'expression de n_ν en fonction de la partie imaginaire de l'indice de réfraction κ_ν en connaissant la valeur de la partie réelle n_{ν_p} à une fréquence ν_p donnée. Ce point d'ancrage sera choisi préférentiellement dans la partie non absorbante.

$$n(\nu) \;=\; n_{\nu_p} + \frac{2(\nu^2 - \nu_p^2)}{\pi}\,\mathcal{P}\int_{\nu_{min}}^{\nu_{max}} \frac{\kappa(\nu')}{(\nu'^2 - \nu_p^2)(\nu^2 - \nu_p^2)} d\nu' \tag{2.21}$$

Notons aussi que l'équation (2.21) est donnée en fréquence le passage aux longueurs d'onde se fera facilement en utilisant l'équation (2.22).

$$\nu \;=\; \frac{c_0}{\lambda} \tag{2.22}$$

c_0 étant la vitesse de la lumière dans le vide.

Les relations de Kramers-Krönig avec l'approximation à un point d'ancrage sont disponibles dans [Lucarini et al., 2005] sous la forme d'un code Matlab.

2.5.2 Caractérisation de la phase solide

On considère qu'un milieu particulaire diffuse le rayonnement de façon indépendante si les particules sont suffisamment éloignées les unes des autres pour que les propriétés de diffusion d'une particule ne soient pas affectées par ses voisines. Les applications classiques au regard des concentrations utilisées en photoréacteur rentrent dans le cadre de cette hypothèse, appelée diffusion indépendante [Tien and Drolen, 1987].

2.5.2.1 Particules mono-dispersées

Dans le cas d'un milieu constitué de nombreuses particules en diffusion indépendante, on montre que, pour des raisons diverses [Van de Hulst, 1981], les propriétés radiatives pour une particule se généralisent à un ensemble de particules. Ainsi, si l'on a N particules (qui peuvent même avoir chacune des propriétés différentes), on obtient les propriétés du nuage complet de particules par simple sommation [Cornet, 2007]. Si de plus toutes les particules sont considérées comme identiques (pour leur forme et leurs propriétés optiques moyennes ; le cas d'une distribution de tailles étant abordé au paragraphe suivant), on obtient alors les coefficients linéiques d'extinction, de diffusion et d'absorption à partir de la densité volumique de particules N_p $[N_{part} \cdot \mathrm{m}^{-3}]$ qui sont rigoureusement des grandeurs spectrales même si l'indice λ a ici été omis pour raison de simplification. Il est bien évident alors, que du fait de sa normalisation, la fonction de phase est indépendante du nombre de particules dans le milieu ; ainsi, la fonction de phase d'un ensemble de particules identiques est la fonction de phase d'une particule.

2.5.2.2 Particules poly-dispersées

Dans la plupart des applications réelles, même si les particules ont des formes et des propriétés optiques identiques, elles ne sont généralement pas de la même taille. La prise en compte de la distribution de tailles est un problème relativement simple *a priori*, une fois que l'on a correctement caractérisé expérimentalement la distribution. Il existe alors dans la littérature un très grand nombre de types de distributions dont les paramètres peuvent être aisément identifiés.

Les propriétés radiatives du milieu sont alors calculées à partir des distributions de tailles. Il est parfois très pratique, lorsque nous souhaiterons représenter cette distribution par une distribution mono-disperse équivalente, d'utiliser une grandeur équivalente discrète approchée connue en génie des procédés sous le nom de rayon de Sauter. En réalité les problèmes d'interaction onde – particule sont liés au paramètre de taille x (voir section 2.5.3 et Eq.(2.23)). Il est alors important pour pouvoir les calculer, d'avoir les relations qui donnent les propriétés radiatives moyennes à partir du paramètre de taille.

2.5.2.3 Forme modèle

Comme nous l'avons mentionné précédemment, la caractéristique géométrique des particules est une information cruciale pour le calcul des propriétés radiatives, elle détermine largement notre capacité ou non à résoudre les équations de Maxwell. Cette caractéristique est essentielle à l'interaction avec le rayonnement et un facteur clé qui distingue les différentes particules. Néanmoins il est possible de faire des approximations sur la forme afin de résoudre rigoureusement les équations de Maxwell. L'approche la plus commune est d'utiliser des formes avec des symétries de révolution. La première stratégie d'approximation est celle de la sphère équivalente. Toutefois, ce choix peut rapidement conduire à des erreurs importantes en particulier lorsque les particules présentent une élongation. Dans ce cas, la deuxième approche qu'il est possible d'adopter est de considérer la particule comme un sphéroïde équivalent et ainsi tenir compte de l'élongation. Nous verrons principalement dans le chapitre 4 la pertinence (ou non) de l'utilisation de l'approximation de la sphère équivalente pour la résolution des équations Maxwell et la détermination des propriétés radiatives.

2.5.3 Détermination des propriétés radiatives (échelle microscopique)

La détermination des propriétés radiatives n'est pas triviale et il n'existe pas de base de données contenant des informations spectrales et angulaires nécessaires à la résolution de l'ETR. La plupart des modèles de propriétés radiatives disponibles utilisent des formes avec une symétrie de révolution. Dans le cas de la sphère, la résolution des équations de Maxwell est réalisée grâce au code de type Lorenz-Mie fourni à `www.giss.nasa.gov/staff/mmishchenko` [Mishchenko et al., 2002]. Pour des particules sphéroïdales, la méthode T-matrice, dont les codes sont aussi disponibles à `www.giss.nasa.gov/staff/mmishchenko`, reste la mieux adaptée pour ce type de géométries [Mishchenko and Travis, 1998]. Il est néanmoins possible de déterminer expérimentalement les coefficients d'absorption et d'extinction à l'aide d'un spectrophotomètre couplé à une sphère d'intégration et la fonction de phase avec un néphélomètre polaire [Berberoglu and Pilon, 2007], [Pilon et al., 2011]. Certes, cette approche a été développée pour caractériser les microorganismes mais elle reste facilement transposable sur des semi-conducteurs. Une autre approche expérimentale, se basant sur des mesures analogues dans la gamme fréquentielle des microondes, permet de déterminer les propriétés radiatives d'une particule ; ces dernières dépendant essentiellement de la taille de la particule ou plus exactement du rapport de la taille à la longueur d'onde du rayonnement incident (Eq.(2.23)) :

$$x = \frac{2\pi\, r_{eq}}{\lambda} \tag{2.23}$$

En effet, la réalisation d'expériences sur des particules équivalentes (en géométries et propriétés optiques) de l'ordre du centimètre dans le domaine des microondes, tout en gardant ce rapport de taille constant, permet de déterminer les propriétés radiatives de particules de l'ordre du micromètre dans notre domaine de longueurs d'ondes d'intérêt (UV-visible) [Vaillon et al., 2011]. Il est aussi possible de déterminer les propriétés radiatives par calcul prédictif en utilisant des

approximations sur les équations de Maxwell tout en gardant la description rigoureuse de la forme [Cornet, 2007], [Dauchet et al., 2016]. Ainsi, si l'on connait les propriétés optiques (indices de réfraction n et κ) des particules on peut en déduire les sections efficaces d'absorption et d'extinction, respectivement σ_{abs}, σ_{ext} et la fonction de phase $p_\lambda\left(\Omega, \Omega^{'}\right)$. Pour être précis, les sections efficaces et la fonction de phase caractérisent l'interaction entre une onde électromagnétique incidente plane, de longueur d'onde λ, et une particule donnée avec une géométrie et un indice de réfraction connus. Il est ici nécessaire d'établir les relations de passage qui conduiront à la définition des coefficients massiques spectraux d'absorption Ea et de diffusion Ed. Si la particule est de masse volumique ρ_p, il est simplement nécessaire de connaître la fraction volumique f_V ainsi que le nombre de particule N_p dans le milieu et l'on obtient directement :

$$Ea = \frac{\sigma_{abs}\, N_p}{f_V\, \rho_p} = \frac{\sigma_{abs}}{m_{eff,part}} \tag{2.24}$$

$$Ed = \frac{\sigma_{dif}\, N_p}{f_V\, \rho_p} = \frac{\sigma_{dif}}{m_{eff,part}} \tag{2.25}$$

Dans le cas qui nous intéresse pour des applications en réacteur, il est habituel de travailler en concentration massique C_{cat} définie à partir de la masse de catalyseur m_{cat} :

$$C_{cat} = f_V\, \rho_p = \frac{m_{cat}}{V} \tag{2.26}$$

A partir de ce moment nous pouvons considérer que nous disposons de tous les outils pour passer à l'étape suivante qui sera la résolution de l'ETR pour l'obtention du champ de radiation local.

2.5.4 Résolution de l'équation de transfert radiatif (échelle mesoscopique)

La résolution de l'équation de transfert radiatif est l'étape centrale de cette démarche, elle permet de déterminer le champ de luminance, donc l'irradiance et le champ de vitesse d'absorption locale du rayonnement $\mathcal{A}(\overrightarrow{x})$, soit, la quantité de photons absorbés en tout point du réacteur par unité de volume et par unité de temps. Dans un premier temps nous avons présenté toutes les grandeurs importantes pour la résolution de l'ETR. Nous allons, ici, expliciter toute les grandeurs d'entrée nécessaires pour sa résolution. Dans les sections 2.3.1 et 2.5.3, nous avons défini les propriétés radiatives ainsi que les différentes façon de les obtenir. Rappelons qu'elles peuvent être obtenues théoriquement si l'on connait les propriétés optiques, un bon modèle de forme et que l'on sait résoudre les équations de Maxwell ainsi générées ou bien qu'elles peuvent être mesurées par des dispositifs expérimentaux divers de grande complexité. Les propriétés radiatives sont des paramètres de l'ETR et sont, par conséquent indispensables à sa résolution. La concentration en catalyseur est une autre donnée importante qui est intégrée dans la coefficient d'extinction. Elle permet de déterminer le nombre d'interactions entre la phase matérielle (le catalyseur) et la phase immatérielle (les photons). Plus la concentration (le nombre de particules) est élevée plus le nombre d'interactions est important. La résolution de l'ETR dans une géométrie simple est plus aisée qu'en géométrie complexe car le nombre de degrés de liberté est moins important dans une géométrie 1D que dans une géométrie 3D. La géométrie est donc prise en considération dans la résolution de l'ETR pour tenir compte de la distribution spatiale du rayonnement. Le flux de photons incidents est une autre donnée d'entrée de l'ETR, il est plus exactement une condition aux limites. Elle sera déterminée rigoureusement par une méthode dite "inverse" dans la section 3.2.3.2 (voir aussi le schéma méthodologique de la figure 2.7). Dans un premier temps, la réflectivité des matériaux n'est pas prise en compte car nous considérons

que la géométrie est un réacteur plan infini, par conséquent, les interactions avec les parois sont négligeables. Dans le cas d'une géométrie complexe, ces réflectivités ne peuvent plus être négligées. Il faut alors en tenir compte en tant que conditions aux limites et données d'entrée de l'ETR.

La méthode de Monte Carlo étant la méthode de référence pour la résolution de l'ETR, il est important de comprendre comment cet outil est mis en œuvre aussi bien en géométrie simple qu'en géométrie complexe. *EDstar* est un environnement basé sur *PBRT* (Physically Based Rendering Theory) dans lequel il est possible d'implémenter des algorithmes de Monte Carlo. La particularité de cet outil est que le développement de la géométrie, se faisant sur *PBRT*, est indépendant des algorithmes. *EDstar* permet par conséquent de calculer les intersections entre les photons et la géométrie (surfaces) en utilisant les outils de calcul de *PBRT*. Par exemple, dans l'algorithme présenté ci-après, nous allons définir un rayon lancé depuis un point, de la surface d'entrée d'une lame infinie, avec une direction donnée. Cet outil nous donnera alors la première surface rencontrée par le photon. De ce fait, cet algorithme permettra de déterminer la vitesse d'absorption du rayonnement $\mathcal{A}$, quel que soit le type d'émission aux parois, et en tenant compte des phénomènes de diffusion multiple. Si nous reprenons l'exemple d'une lame infinie éclairée sur une face, de par les symétries géométriques du problème, le champ de rayonnement ne dépend que de l'abscisse x (figure 2.8). Le profil de vitesse d'absorption des photons $\mathcal{A}$ peut donc être établi en maillant, ici régulièrement, l'épaisseur de la lame, et en déterminant la valeur de $\mathcal{A}$ pour chaque abscisse. La vitesse de réaction moyenne $\langle r \rangle$ sera alors obtenue en moyennant les vitesses de production locales $r(\mathcal{A})$ calculées pour les différentes abscisses (voir plus loin section 2.5.5).

Afin de déterminer $\mathcal{A}$ pour une abscisse donnée, un échantillonnage de chemins optiques sera réalisé dans le sens "direct", c'est-à-dire depuis les surfaces émettrices en direction du volume. À chaque fois que le chemin optique passe par l'abscisse considérée, on y calcule la puissance absorbée.

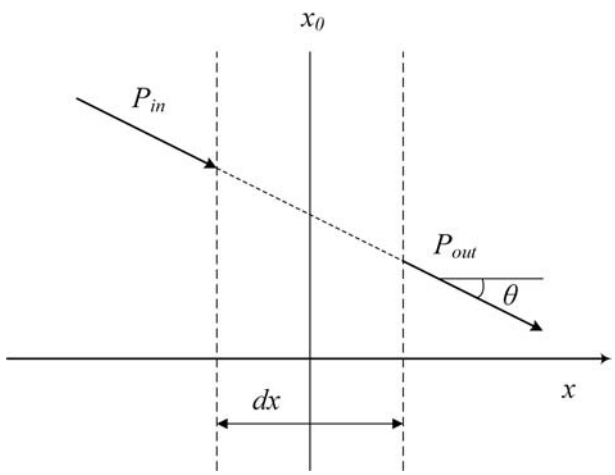


FIGURE 2.8 – Illustration du problème du calcul de la vitesse d'absorption des photons à une abscisse x_0 donnée dans une lame infinie dont les parois sont perpendiculaires à l'axe Ox. On considère un élément de volume d'épaisseur dx, traversé par un chemin optique dont la direction de propagation forme un angle θ avec l'axe des ordonnées Ox. La puissance incidente à l'élément de volume est notée P_{in} et la puissance transmise par l'élément de volume est notée P_{out}

La puissance incidente à l'élément de volume d'épaisseur dx, selon le chemin optique considéré vaut :

$$P_{in} = q_0 \exp(-k_a d) \tag{2.27}$$

avec q_0 le flux émis par la paroi, k_a le coefficient linéique d'absorption du milieu et d la longueur du chemin optique pour parvenir jusqu'à l'abscisse d'entrée dans l'élément de volume considéré (l'abscisse $x_0 - \frac{dx}{2}$ dans le cas de la figure 2.8).

La puissance sortante de l'élément de volume considéré, selon ce chemin optique et sans diffusion au sein de l'élément de volume, vaut :

$$P_{out} = P_{in} \exp\left(\frac{-k_a dx}{\cos\theta}\right) = q_0 \exp(-k_a d) \exp\left(\frac{-k_a dx}{|\cos\theta|}\right) \tag{2.28}$$

La puissance absorbée dans l'élément de volume d'épaisseur dx vaut donc :

$$P_{abs} = P_{in} - P_{out} = q_0 \exp(-k_a d) \left[1 - \exp\left(\frac{-k_a dx}{|\cos\theta|}\right)\right] \tag{2.29}$$

On définit alors a_i comme la limite de $\frac{p_{abs}}{dx}$ lorsque dx tend vers 0 :

$$a_i = \lim_{dx \to 0} \frac{P_{abs}}{dx} = q_0 \exp(-k_a d_i) \frac{-k_a}{|\cos\theta|} \tag{2.30}$$

a_i est la participation d'un chemin optique qui croise l'abscisse x_0 une fois, après avoir parcouru une distance d_i.

$\mathcal{A}(x_0)$ est donc l'intégrale sur l'espace des chemins optiques Γ, de la contribution de chaque chemin. Du fait de la diffusion multiple, chaque chemin optique peut croiser plusieurs fois l'abscisse x_0, sa participation est alors la somme de chaque intersection avec x_0 :

$$\mathcal{A}(x_0) = \int_\Gamma \sum_{intersections} a_i = \int_\Gamma \sum_{intersections} q_0 \exp(-k_a d_i) \frac{-k_a}{|\cos\theta_i|} \tag{2.31}$$

Il est ainsi possible d'estimer la vitesse d'absorption des photons pour une abscisse donnée. L'algorithme consiste donc à suivre des chemins optiques depuis les surfaces éclairantes de la lame infinie, en tenant compte de la diffusion, et à ajouter a_i au poids du chemin à chaque fois que le chemin considéré traverse l'abscisse x_0. L'échantillonnage du chemin optique s'arrête lorsque le photon est absorbé par une paroi. Le poids de la réalisation (c'est-à-dire du chemin optique échantillonné) est alors la somme des contributions a_i de toutes les intersections i entre le chemin optique et l'abscisse x_0.

La procédure d'échantillonnage utilisée est donc une procédure « directe », dans laquelle l'absorption n'est pas prise en compte : tous les chemins échantillonnés partent et se terminent sur une des surfaces de la lame.

Procédure d'échantillonnage des chemins optiques : échantillonnage direct avec diffusion et réflexion

1. Depuis une position donnée d'émission ($\overrightarrow{x_1}$) sur les surfaces éclairantes, une direction d'émission ($\overrightarrow{\omega_1}$) est tirée aléatoirement selon le type d'émission souhaitée :
   (a) Si l'émission est lambertienne la direction d'émission est échantillonnée sur le demi-hémisphère sortant de la surface éclairante selon une densité de probabilité lambertienne.
   (b) Si l'émission est collimatée normale, il n'y a pas d'échantillonnage : le photon est émis en suivant la normale à la surface éclairante au point d'émission.
   (c) Si l'émission se fait dans un angle solide d'ouverture angulaire φ, l'échantillonnage est le même que pour une émission lambertienne, jusqu'à ce que la direction échantillonnée et la normale à la surface forment un angle inférieur ou égal à φ.
2. EDStar nous donne le premier point d'intersection avec la géométrie du réacteur, la distance $l_{surface,1}$ et la réflectivité de la surface ρ_S.
3. Une longueur de diffusion l_1 est échantillonnée selon la fonction de densité de probabilité donnée par l'équation :

$$p_{L_d}(l_d) \;=\; k_d \exp\left(-k_d\, l_d\right) \tag{2.32}$$

   (a) Si la longueur de diffusion l_1 est supérieure à la distance $l_{surface,1}$, le photon interagit avec la surface au point ($\overrightarrow{x_1} + l_{surface,1}\overrightarrow{\omega_1}$) : un nombre aléatoire r_1 est tiré uniformément entre 0 et 1 :
      i. Si $r_1 \langle \rho_S$: le photon est **réfléchi**, une direction de réflexion ($\overrightarrow{\omega_2}$) est échantillonnée selon une densité de probabilité lambertienne et l'échantillonnage continue en retournant à l'étape (3.) en incrémentant les indices d'une unité.
      ii. Si $r_1 \rangle \rho_S$: le photon est **absorbé par la paroi ou transmis**, l'échantillonnage du chemin optique s'arrête.
   (b) Si la longueur de diffusion l_1 est inférieure à la distance $l_{surface,1}$, le photon est diffusé au point ($\overrightarrow{x_1} + l_{surface,1}\overrightarrow{\omega_1}$), une direction de diffusion ($\overrightarrow{\omega_2}$) est échantillonnée selon la fonction de phase et l'échantillonnage continue en retournant à l'étape (3.) en incrémentant les indices d'une unité.

Comme cette procédure d'échantillonnage des chemins optiques est directe, nous pouvons considérer n'importe quel type d'émission, notamment les deux cas extrêmes qui nous intéressent particulièrement : émission collimatée et émission lambertienne.

L'algorithme est alors le suivant :

Algorithme : Calcul de la vitesse spécifique locale d'absorption des photons $\mathcal{A}$ à une abscisse x_0 donnée, dans une lame infinie

1. Une longueur d'onde λ_1 est échantillonnée selon la densité de probabilité du spectre de la source de lumière (voir figure 3.7). k_a, k_d et donc k_{ext} sont alors connus.
2. Un chemin optique γ_1 est échantillonné selon la procédure d'échantillonnage des chemins optiques. À chaque intersection i entre le chemin optique et l'abscisse x_0, le poids w_{γ_1} est incrémenté d'une valeur a_i donnée par l'équation (2.30) où d_i est la longueur du chemin γ_i parcourue pour arriver en x_0.
3. L'algorithme boucle à l'étape (1.) en incrémentant les indices d'une unité jusqu'à avoir effectué N réalisations.

Une fois obtenue la valeur de $\mathcal{A}$ locale grâce à l'algorithme précédent, la vitesse d'absorption moyenne, $\langle\mathcal{A}\rangle$, et alors déterminée en faisant un moyenne arithmétique sur l'ensemble des vitesses déterminées en chaque point. Ceci revient à la résolution de l'intégrale suivante :

$$\langle\mathcal{A}\rangle = \frac{1}{V}\int_V \mathcal{A}(\overrightarrow{x})\, d\overrightarrow{x} \tag{2.33}$$

Dans les algorithmes de Monte Carlo on parle en fait de poids : à chaque réalisation (chaque position tirée dans le cas présenté) on attribue un poids, noté w_i. Dans l'exemple considéré le poids est la vitesse locale d'absorption du rayonnement :

$$w_i \;=\; \mathcal{A}(\overrightarrow{x_i}) \tag{2.34}$$

Par conséquent, pour N réalisations, la vitesse moyenne de réaction est :

$$\langle\mathcal{A}\rangle \simeq \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} w_i \tag{2.35}$$

Plus le nombre de réalisations est grand plus $\langle r\rangle$ est estimé précisément. Pour N réalisations, l'erreur numérique est donnée par l'écart type des poids :

$$\sigma_N \;=\; \sqrt{\frac{\left(\frac{1}{N}\sum\limits_{i=1}^{N}(w_i)^2\right) - \left(\frac{1}{N}\sum\limits_{i=1}^{N} w_i\right)^2}{N\,-\,1}} \tag{2.36}$$

A partir de cet algorithme nous pouvons aussi déduire la valeur de $r(\overrightarrow{x})$. Ainsi, en répétant cette démarche pour chaque abscisse du maillage, nous obtenons le champ de $r(\overrightarrow{x})$ dans la lame. La moyenne arithmétique des réalisations N dans la lame nous donne la vitesse moyenne de réaction $\langle r\rangle$:

$$\langle r\rangle \simeq \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} r(\overrightarrow{x_i}) \tag{2.37}$$

La résolution de l'ETR par la méthode de Monte Carlo permet donc de calculer *in fine* les champs d'absorption du rayonnement et de vitesse de réaction sur une épaisseur optique à une concentration en catalyseur déterminée. Comme cela a été dit auparavant, les propriétés radiatives sont calculées à partir des propriétés optiques définies précédemment ainsi que la distribution de taille et la forme. En premier lieu notre choix s'est porté sur la représentation des particules catalytiques par des sphères. Nous avons choisi de nous ramener à des formes simples présentant une symétrie de révolution, ceci équivaut à la détermination d'un diamètre équivalent

(voir section 3.3.4). Pour obtenir les propriétés radiatives à partir des propriétés optiques de particules sphériques nous utiliserons la théorie de Lorenz-Mie qui est une solution exacte des équations de Maxwell.

2.5.5 Vitesse de réaction et efficacité énergétique (échelle macroscopique)

La détermination prédictive des vitesses de réaction ainsi que l'efficacité thermodynamique des photoprocédés sont la dernière étape de la démarche présentée dans ce chapitre. Elle est consacrée à un photoprocédé de production d'hydrogène à partir d'une réaction photocatalytique (section 3.4), dans ce manuscrit, mais reste transposable, sous certaines modifications, à tout autre photoprocédé (photobioréacteur, cellules photoélectrochimiques).

2.5.5.1 Vitesse de réaction

La résolution de l'ETR a pour but la détermination de la vitesse volumétrique locale d'absorption de l'énergie rayonnante $\mathcal{A}$. A partir de cette grandeur nous pouvons avoir accès aux autres grandeurs locales et moyennes (vitesse d'absorption moyenne, vitesses de réaction locale et moyenne). Le passage de la vitesse d'absorption $\mathcal{A}$ à la vitesse de réaction r se fait par le couplage thermocinétique. Dans certaines applications photocatalytiques, ce couplage peut être linéaire (voir section 3.2.3.2), c'est-à-dire que la vitesse de réaction est proportionnelle à la vitesse d'absorption des photons via le rendement quantique, Φ, qui ne dépend alors ni de la position, ni de la vitesse d'absorption à cette position (toujours à l'échelle locale). Les valeurs moyennes seront calculées par intégration spatiale des valeurs locales.

$$\langle r \rangle = \frac{1}{V} \int_V \Phi\, \mathcal{A}(\overrightarrow{x})\, d\overrightarrow{x} = \frac{1}{v}\, \Phi \int_V \mathcal{A}(\overrightarrow{x})\, d\overrightarrow{x} \Leftrightarrow \langle r \rangle = \Phi\, \langle \mathcal{A} \rangle \tag{2.38}$$

Le rendement quantique étant constant, il est alors possible de le sortir de l'intégrale et par conséquent de déterminer, par un suivi de la cinétique de réaction, la vitesse moyenne d'absorption des photons et d'en déduire la densité de flux de photons incidents. C'est sur cette méthode de mesure que repose l'actinométrie abordée dans la section 3.2.3.2.

Dans le cas d'une réaction photocatalytique, le couplage thermocinétique n'est plus linéaire et dépend étroitement de la vitesse locale d'absorption $\mathcal{A}(\overrightarrow{x})$, d'où l'intérêt de l'étude du phénomène à l'échelle d'un élément de volume. Il faut à la fois connaître le rendement quantique et la vitesse d'absorption à chaque position dans le réacteur et à chaque moment pour pouvoir déterminer la vitesse de réaction. Il suffit alors d'intégrer les valeurs locales sur tout le volume réactionnel pour obtenir une vitesse de réaction moyenne.

$$\langle r \rangle = \frac{1}{V} \int_V \Phi(\mathcal{A}(\overrightarrow{x}))\, \mathcal{A}(\overrightarrow{x})\, d\overrightarrow{x} \tag{2.39}$$

Le meilleur moyen de passer outre ce verrou est de formuler une expression du rendement quantique en fonction de $\mathcal{A}(\overrightarrow{x})$.

En résumé, pour un couplage linéaire, comme dans le cas de l'actinométrie, les valeurs moyennes des vitesses d'absorption suffisent pour la résolution du problème. Par contre, pour le couplage non linéaire, telles que les réactions photocatalytiques, il faut passer à l'échelle locale et résoudre le transfert de rayonnement ainsi que le couplage thermocinétique.

2.5.5.2 Efficacité thermodynamique

Il est tout aussi important d'être en mesure de modéliser les performances énergétiques des photoréacteurs, sur une base scientifique solide, afin de pouvoir les comparer, d'un point de vue énergétique, avec les différents photoprocédés. En effet, comme tout procédé solaire pour l'énergie, le positionnement d'une technologie par rapport à une autre est intimement lié à ses performances énergétiques qui conditionnent directement la surface occupée au sol. Ces performances énergétiques sont définies comme étant le rapport entre la puissance produite (en tenant compte bien sûr de l'énergie consommée) sur les puissances disponibles (Eq.(2.40)). Le calcul de l'efficacité thermodynamique d'un photoréacteur peut être évaluée à partir d'une relation rigoureuse [Cornet et al., 1994], [Cornet, 2007]. Cette relation permet de calculer l'efficacité thermodynamique du photoréacteur $\langle \eta_{PR} \rangle$ à partir des puissances chimiques produites et consommées ainsi que la densité volumique de puissance moyenne rayonnante absorbée $\langle \mathcal{A} \rangle$ (Eq.(2.40)).

$$\eta_{PR} = \frac{\text{Puissance chimique produite}}{\text{Puissance rayonnante absorbée - Puissance chimique consommée}} = \frac{P_{out}}{\langle \mathcal{A} \rangle - P_{in}} \tag{2.40}$$

Les puissances seront obligatoirement calculées en $\mathrm{W \cdot m^{-3}}$. L'utilisation de la relation (2.10) permettra facilement le passage de $[\mu\mathrm{mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}}]$ au $[\mathrm{W \cdot m^{-3}}]$.

La puissance chimique produite est rigoureusement égale au produit de l'affinité chimique des espèces produites, A_j par la vitesse de réaction r_j [Cornet et al., 1994] qui est bien approximée par le produit de la vitesse de réaction et de l'enthalpie libre standard (Eq(2.41)). Dans le cas de la production d'hydrogène à partir de la photolyse de l'eau, $\Delta g^0 = 237\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$.

$$P_{out} = \sum_j A_j \langle r_j \rangle = \sum_p \sum_j \nu_{j,p} \langle r_j \rangle \mu_p \approx \sum_j \langle r_j \rangle \Delta g^0 \tag{2.41}$$

La puissance chimique consommée dans ce cas est l'énergie apportée sous forme d'enthalpie libre via les réactifs et sera considérée comme négligeable devant $\langle \mathcal{A} \rangle$.

La puissance radiative absorbée représente la puissance sous forme de rayonnement. Il est bien évident que ces efficacités sont définies par rapport au rayonnement réellement absorbé dans la réacteur $\langle \mathcal{A} \rangle$, ce qui permet d'analyser les performances en fonction de la qualité de cette absorption.

Nous allons introduire ici une nouvelle notion qui est la vitesse moyenne de réaction surfacique $\langle s \rangle$ (2.42). De la même manière que la vitesse de réaction $\langle r \rangle$ est rapportée au volume réactionnel, la vitesse de réaction surfacique est ramenée à la surface de captation du rayonnement S_{light} permettant ainsi de déterminer la surface de captation nécessaire pour une productivité donnée.

$$\langle s \rangle = \frac{V \langle r \rangle}{S_{light}} = \frac{\langle r \rangle}{a_{light}} \tag{2.42}$$

Où a_{light} est la surface spécifique éclairée égale au rapport de la surface éclairée S_{light} sur le volume réactionnel V.

Dans le cas des procédés solaires, c'est la productivité surfacique qui est le paramètre clé du dimensionnement de l'installation. En raison du couplage local non linéaire, il impossible de

calculer s directement. Il faudra toujours déterminer la vitesse moyenne de réaction $\langle r \rangle$ et en déduire la vitesse moyenne de réaction surfacique $\langle s \rangle$.

Si au contraire on veut analyser la performance du dispositif complet, il faut bien entendu ramener l'efficacité par rapport à la densité de flux incidente $q_\cap$ en multipliant l'efficacité du photoréacteur $\langle \eta_{PR} \rangle$ par l'efficacité d'utilisation du rayonnement (Eq.(2.43))

$$\eta_{TOT} \;=\; \eta_{PR}\,\frac{\langle \mathcal{A} \rangle}{q_\cap\, a_{light}} \;\simeq\; \frac{\langle s \rangle \Delta g^0}{q_\cap} \tag{2.43}$$

Dans le cas où l'on souhaite comparer les performances des photoréacteurs avec d'autres procédés solaires (PV, solaire thermodynamique,. . .), il faudra préférer l'utilisation de la grandeur η_{TOT} qui correspond à ce qui est utilisé dans ces domaines. Il ne faut cependant pas fixer systématiquement la valeur de $q_\cap$ à 1000 $\mathrm{W \cdot m^{-2}}$ comme cela est souvent fait dans la littérature car il faut se laisser la liberté de diminuer cette densité de flux pour vérifier que l'efficacité thermodynamique d'un photoréacteur augmente lorsque le flux incident diminue, ce qui conduit à s'intéresser au principe de dilution du rayonnement [Cornet, 2010]. Si de plus on se limite pour des raisons de cohérence à définir une efficacité en fonction de la densité de flux de photon $q_\cap$ dans le domaine spectral réellement absorbé par la phase matérielle, il faudra en plus multiplier le rendement (Eq.(2.43)) par une intégrale sur tout le spectre solaire (Eq.(2.44)) :

$$\eta_{sun} = \frac{\int_{\lambda=0{,}3\ \mu\mathrm{m}}^{\lambda_{max}} W_\lambda\, d\lambda}{\int_{\lambda=0{,}3\ \mu\mathrm{m}}^{\lambda=4\ \mu\mathrm{m}} W_\lambda\, d\lambda} \tag{2.44}$$

Dans ce cas, le rendement du procédé sera donné par la relation :

$$\eta_{th} \;=\; \eta_{TOT}\,\eta_{sun} \tag{2.45}$$

Ce rendement (Eq.(2.44)) vaudra donc environ $0,5$ si le photoréacteur fonctionne dans l'UV-visible complet, ce qui montre que les performances, par rapport aux autres procédés, seront fortement diminuées par le fait de ne pouvoir utiliser que la moitié (au mieux) du spectre solaire. Cette constatation amène à réfléchir à des systèmes hybrides [Cornet, 2014] dans lesquels, associé à la dilution du rayonnement, on utilise l'infrarouge capté pour fournir le travail mécanique nécessaire au fonctionnement complet du procédé.

2.6 Développement d'un premier modèle de couplage avec le champ de rayonnement pour les réactions photocatalytiques

L'un des principaux objectifs de cette thèse est de développer un modèle, à partir d'une description rigoureuse du transfert de rayonnement, de détermination prédictive de la vitesse d'une réaction photocatalytique. Il est alors crucial de définir les principaux mécanismes permettant de décrire le comportement de la cinétique de réaction observée pour en tenir compte dans l'élaboration du modèle (voir figure 2.9 et tableau 2.1).

Le premier mécanisme dans une réaction photocatalytique est la séparation de charge, c'est à dire qu'après l'absorption d'un photon d'énergie supérieure au gap, un électron est transféré de la bande de valence vers la bande de conduction, conduisant à la génération d'une paire électron/trou. La conversion des photons absorbés en électrons peut s'écrire en fonction d'un

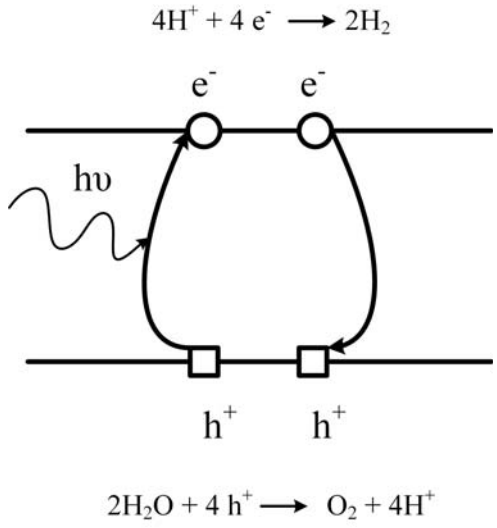


FIGURE 2.9 – Représentation des mécanismes réactionnels de la photodissociation de l'eau.

rendement maximum ρ_{max} et de la vitesse spécifique d'absorption du rayonnement par particule $\widehat{\mathcal{A}}$ $\left[\mathrm{mol} \cdot Part^{-1} \cdot \mathrm{s}^{-1}\right]$ sous forme :

$$\widehat{r}_{e^-} = \rho_{max}\, \widehat{\mathcal{A}} \tag{2.46}$$

Phénomène	Mise en équation	Forme de la loi de vitesse
1) Absorption		$\widehat{\mathcal{A}}\ \left[\frac{\mathrm{mol}}{Part.s}\right]$
2) Génération	$\mathrm{SC} + \mathrm{h}\nu \longrightarrow \mathrm{e}^- + h^+$	$\widehat{r}_{e^-} = \rho_{max}\widehat{\mathcal{A}}(\overrightarrow{x})\ \left[\frac{\mathrm{mol}}{Part.s}\right]$
3) Réactions	$2\mathrm{H}_2\mathrm{O} + 4h^+ \longrightarrow \mathrm{O}_2 + 4\mathrm{H}^+$	$\widehat{r}_{ox} = k_{ox}p_{h^+}\ \left[\frac{\mathrm{mol}}{Part.s}\right]$
	$2\mathrm{H}^+ + 2e^- \longrightarrow \mathrm{H}_2$	$\widehat{r}_{red} = k_{red}n_{e^-}\ \left[\frac{\mathrm{mol}}{Part.s}\right]$
4) Recombinaison	$e^- + \mathrm{h}^+ \longrightarrow$ réémission, phonon	$\widehat{r}_{rec} = k_{rec}n_{e^-}p_{h^+}\ \left[\frac{\mathrm{mol}}{Part.s}\right]$

TABLEAU 2.1 – Présentation des différents mécanismes intervenant dans la photolyse de l'eau par un semiconducteur. Nous considérons que les réactions se produisent à la surface du catalyseur et que la concentration des espèces réactives à la surface est égale à leurs concentrations dans la solution.

Si nous prenons comme exemple la photolyse de l'eau à l'échelle d'une particule de catalyseur, la vitesse de réduction des protons par des électrons de la bande de conduction est supposée être une réaction d'ordre un par rapport aux électrons et prend la forme suivante :

$$\widehat{r}_{red} = k_{red}\, n_{e^-} \tag{2.47}$$

Avec k_{red} la constante de vitesse de la réduction des protons $[\mathrm{s}^{-1}]$ et n_{e^-} le nombre de moles d'électrons par particule.

Dans le même esprit (toujours en référence à une particule), le deuxième mécanisme réactionnel est l'oxydation de l'eau à la bande de valence aussi considéré comme une réaction d'ordre un :

$$\widehat{r}_{ox} = k_{ox}\, p_{h^+} \tag{2.48}$$

Avec k_{ox} la constante de vitesse d'oxydation [s^{-1}] et p_{h^+} le nombre de moles de trous par particule.

Nous noterons que k_{red} et k_{ox} sont des constantes de vitesses apparentes, par conséquent, elles sont fonctions de la concentration des espèces oxydantes et réductrices. Cette information sera d'autant plus importante pour des réactions impliquant plusieurs espèces réductrices car elle permettra de tenir en compte de la concentration de chaque espèce.

Le phénomène spontané de recombinaison des paires électron/trou sera représenté par l'équation (2.49).

$$\widehat{r}_{rec} = k_{rec}\, n_{e^-}\, p_{h^+} \tag{2.49}$$

Avec k_{rec} la constante de vitesse de recombinaison $\left[Part \cdot \mathrm{s} \cdot \mathrm{mol}^{-1}\right]$.

Le rendement stœchiométrique permet de relier la vitesse de réaction des électrons à la vitesse locale de production d'hydrogène par la relation (2.50). On remarquera ici qu'il faut deux électrons pour produire une molécule de H_2, par conséquent, le rendement quantique stœchiométrique ϕ est égal à $\frac{1}{2}$ comme déjà expliqué.

$$\widehat{r}_{H_2} = \phi\, \widehat{r}_{red} \tag{2.50}$$

Le bilan sur chaque type de porteur de charge, en régime permanent, nous donne le couple d'équations (2.51) et (2.52) :

$$\frac{dn_{e^-}}{dt} = \rho_{max}\widehat{\mathcal{A}} \;-\; k_{red} n_{e^-} \;-\; k_{rec}\, n_{e^-} p_{h^+} \;=\; 0 \tag{2.51}$$

$$\frac{dp_{h^+}}{dt} = \rho_{max}\widehat{\mathcal{A}} \;-\; k_{ox} p_{h^+} \;-\; k_{rec}\, n_{e^-} p_{h^+} \;=\; 0 \tag{2.52}$$

La résolution de ce système d'équations permet d'écrire la vitesse de production de H_2, $\widehat{r}_{\mathrm{H}_2}$ par particule et par seconde selon la relation suivante :

$$\widehat{r}_{H_2} \;=\; \phi\, k_{red}\, n_{e^-} \;=\; \phi\beta \left[\sqrt{1 + \frac{2\rho_{max}\widehat{\mathcal{A}}}{\beta}} - 1\right] \tag{2.53}$$

Avec,

$$\beta \;=\; \frac{k_{red}\, k_{ox}}{2k_{rec}} \tag{2.54}$$

Il suffit alors de multiplier cette vitesse par le nombre de particules dans un élément de volume pour obtenir la vitesse molaire de production locale d'hydrogène (Eq.(2.55)).

$$r_{H_2} = N_p \, \widehat{r}_{H_2} = N_p \, \phi\beta \left[\sqrt{1 + \frac{2\rho_{max}\widehat{\mathcal{A}}}{\beta}} - 1 \right] \tag{2.55}$$

Avec $N_p = \frac{C_{cat}}{\rho_p V_p} = \frac{C_{cat}}{m_p}$.

La relation (2.55) est alors intégrée sur le volume total pour obtenir la vitesse de production moyenne de H_2 dans l'ensemble du volume réactionnel.

$$\langle r_{H_2} \rangle = \frac{N_p}{V} \, \phi\beta \int_0^L \left[\sqrt{1 + \frac{2\rho_{max}\widehat{\mathcal{A}}(\overrightarrow{x})}{\beta}} - 1 \right] d\overrightarrow{x} \tag{2.56}$$

Nous avons montré précédemment qu'une vitesse de réaction photochimique peut être écrite sous la forme d'un produit de plusieurs rendements, ϕ, $\Phi(\widehat{\mathcal{A}})$ et ρ_{max}, et de la vitesse d'absorption du rayonnement $\widehat{\mathcal{A}}$ (Eq.(2.15)). Cette écriture sera équivalente à celle de l'équation (2.55).

$$r_{H_2} = N_p \, \phi\beta \left[\sqrt{1 + \frac{2\rho_{max}\widehat{\mathcal{A}}}{\beta}} - 1 \right] = N_p \, \Phi(\widehat{\mathcal{A}}) \, \widehat{\mathcal{A}} = \Phi(\widehat{\mathcal{A}})\mathcal{A} \tag{2.57}$$

Par identification, nous pouvons en déduire alors l'expression de $\Phi(\widehat{\mathcal{A}})$ comme étant :

$$\Phi(\widehat{\mathcal{A}}) = \phi\beta \left[\frac{\sqrt{1 + \frac{2\rho_{max}\widehat{\mathcal{A}}}{\beta}} - 1}{\widehat{\mathcal{A}}} \right] \tag{2.58}$$

A partir de cette relation (Eq.(2.57)), nous pouvons mieux comprendre l'évolution du rendement quantique Φ en fonction de la vitesse d'absorption des photons $\widehat{\mathcal{A}}$, du rendement ρ_{max} ainsi que de la constante β.

Lorsque la vitesse d'absorption, $\widehat{\mathcal{A}}$ est très faible ($\widehat{\mathcal{A}} \to 0$), c'est à dire pour le cas d'une très faible densité de flux incident, les phénomènes de recombinaison sont quasi inexistants, car nous supposons que toutes les paires électron/trou réagissent. Le rendement quantique Φ tend alors vers un rendement maximum ρ_{max} (Eq.(2.59)).

$$\Phi(\widehat{\mathcal{A}}) = \phi \, \rho_{max} \tag{2.59}$$

et

$$r_{H_2} = N_p \, \phi \, \rho_{max} \, \widehat{\mathcal{A}} \tag{2.60}$$

Dans ce cas, le rendement de conversion de l'énergie rayonnante en hydrogène est maximum et correspond à l'optimum recherché pour ce type de procédé.

D'autre part, lorsque la vitesse d'absorption, $\widehat{\mathcal{A}}$ est très élevée ($\widehat{\mathcal{A}} \to \infty$) le rendement quantique est très faible ($\Phi \to 0$), cela est toujours induit par le phénomène de recombinaison qui devient très important lorsque $\widehat{\mathcal{A}}$ augmente conduisant à la diminution du rendement quantique.

Si maintenant on observe l'évolution de Φ en fonction de β, lorsque ce dernier est très grand $k_{red}k_{ox} \rangle\rangle k_{rec}$, cela signifie que les vitesses de réactions (red/ox) sont très grandes devant la vitesse de recombinaison, alors $\Phi \to \phi\rho_{max}$ (Eq.(2.59)). Au contraire si β est très faible ($\beta \to$

$0 \Leftrightarrow k_{rec} \rangle\rangle k_{red} k_{ox}$), c'est à dire que la vitesse de recombinaison est très importante devant les vitesses de réaction red/ox, Φ évoluera de manière inversement proportionnelle à la racine de $\widehat{\mathcal{A}}$ (Eq.(2.61)). Nous discuterons plus en détails l'évolution de Φ en fonction de $\widehat{\mathcal{A}}$, avec l'appui des expériences réalisées lors de ces travaux de thèse, dans le chapitre 4.

$$\Phi(\widehat{\mathcal{A}}) = \phi \sqrt{\frac{2\rho_{max}\beta}{\widehat{\mathcal{A}}}} \tag{2.61}$$

et

$$r_{H_2} = N_p \, \phi \sqrt{\frac{2\rho_{max}\,\beta}{\widehat{\mathcal{A}}}} \, \widehat{\mathcal{A}} \tag{2.62}$$

Dans l'équation (2.15), nous avons écrit la vitesse de réaction sous forme d'un produit de rendements. L'expression (2.62) nous montre qu'effectivement, le couplage entre la vitesse de réaction et le rayonnement est non linéaire et évolue en fonction de l'inverse de la racine de la vitesse d'absorption du rayonnement $\widehat{\mathcal{A}}$. Cette écriture est similaire à celle donnée par [Minero et al., 2013] ou encore [Marugán et al., 2008] pour la dégradation photocatalytique du cyanure en présence de particules de TiO_2.

L'oxydation de l'eau couplée à la réduction du proton étant délicate à réaliser, il est courant d'utiliser des donneurs d'électrons sacrificiels à la place de l'eau. Ce premier modèle simple permet la détermination prédictive de la vitesse de réaction photocatalytique même en présence d'un donneur sacrificiel. Il est aussi commun d'utiliser plusieurs donneurs tel que c'est le cas dans les chapitres 3 et 4. La seule expression qui sera alors affectée par cette configuration est la constante β. Au lieu de considérer une seule espèce oxydée à la bande de valence avec une constante de réaction k_{ox}, nous tiendrons compte de toutes les espèce réactives en définissant une constante d'oxydation globale K_{ox} égale à la somme du produit des constantes k_{ox_i} et des concentrations $C_{i,j}$, des $j^{\text{ème}}$ espèces impliquées dans la $i^{\text{ème}}$ réaction d'oxydation. β devient alors :

$$\beta = \frac{k_{red}\,K_{ox}}{2k_{rec}} \tag{2.63}$$

avec,

$$K_{ox} = \sum_i k_{ox_i}\, C_{i,j}^n \tag{2.64}$$

L'équation (Eq.(2.56)) permet de relier $\langle r_{\mathrm{H}_2} \rangle$ la vitesse moyenne de réaction pour une réaction photocatalytique à la vitesse moyenne d'absorption du rayonnement $\widehat{\mathcal{A}}$, ici la production d'hydrogène avec donneurs sacrificiels. L'étude de cette équation nous permettra notamment de comprendre l'évolution de cette réaction en fonction de la vitesse volumétrique locale d'absorption de l'énergie radiante $\mathcal{A}$ et de comprendre l'intérêt de cette grandeur pour la conception de procédés photoréactifs plus performants.

Dans un premier temps nous noterons que la relation (2.56) est de forme quadratique et a la même forme que celle décrite par [Gerischer, 1995] (reprise par [Mills et al., 2015]). Ce modèle "simple" décrit les étapes les plus importantes lors d'une réaction photocatalytique (voir figure 2.9 et tableau 2.1). Cette démarche se veut être un point de départ pour le développement d'autres modèles éventuellement plus complexes faisant intervenir d'autres phénomènes tels que l'adsorption ou encore le piégeage des porteurs (voir [Mills et al., 2015]) s'il s'avère nécessaire de les prendre en compte comme étapes limitantes du procédé.

2.7 Conclusion

Les procédés photocatalytiques ont besoin d'une base de connaissances afin d'augmenter leurs performances aussi bien en termes énergétique qu'en coût de production (à plus long terme). Nous proposons ici une démarche qui permet non seulement la compréhension des phénomènes régissant une réaction photocatalytique, et plus particulièrement les phénomènes radiatifs considérés comme centraux pour ce genre de procédés, mais aussi le développement de modèles de connaissances plus robustes en faisant toujours du transfert radiatif la base de construction de ces modèles.

Après avoir défini les différentes grandeurs, notamment en transfert de rayonnement, nous avons présenté une démarche méthodologique rigoureuse pour le développement d'un premier modèle permettant de calculer de façon prédictive les vitesses de réactions photocatalytiques ainsi que l'efficacité énergétique. Lors de cette démarche, il est apparu que la résolution de l'équation de transfert radiatif et la détermination des paramètres la constituant (propriétés radiatives) est une étape cruciale pour le développement de ce modèle. Enfin nous avons présenté un exemple de modèle simple pour la photolyse de l'eau (ou plus exactement une réaction modèle de production d'hydrogène avec donneurs sacrificiels, sachant que selon les hypothèses énoncées d'autres modèles plus complexes peuvent être développés.

Dans le chapitre 3 nous allons présenter toutes les études qui ont conduit aux résultats qui permettront de valider ce premier modèle. Résultats que nous aborderons en détails dans le chapitre 4 de ce manuscrit.

Chapitre 3

Conception et caractérisation du banc expérimental : études et résultats

Le chapitre 2 a été l'occasion de détailler un modèle de connaissance incluant tous les phénomènes limitants se produisant dans un photoprocédé. Tout modèle n'est valable qu'en relation avec des expériences dédiées, effectuées dans un dispositif spécialement conçu où les conditions opératoires sont maîtrisés, aboutissant à des mesures fiables et précises des paramètres clés. Dans ce chapitre, sera présenté un banc de caractérisation, pensé et développé comme un outil d'étude et de validation des réactions photocatalytiques. Le principal avantage de ce dispositif expérimental est sa conception simple qui permet l'analyse des mécanismes photoréactionnels à l'échelle du réacteur : avec sa configuration quasi monodimensionelle, il facilite l'analyse du transport de photons. Le photoréacteur présent dans ce banc de caractérisation ne correspond à aucune stratégie d'optimisation mais bel et bien à une stratégie d'étude et de compréhension des phénomènes photocatalytiques. C'est un outil parfaitement contrôlé (température, volumes de gaz et de liquide, concentration en catalyseur, etc.) qui permet de mesurer et de calculer des grandeurs importantes qui sont les données d'entrée des modèles présentés dans le chapitre 2.

Nous allons dans ce chapitre tout d'abord présenter le banc de caractérisation qui est constitué de trois parties principales : 1) le réacteur torique au cœur de cette thèse, car toutes les réactions présentées sont mises en œuvre dans ce réacteur 2) le panneau de LEDs la source de lumière pour ces réactions (figure 3.1) 3) les outils de contrôle et de commande qui sont liés au réacteur et à la source de lumière.

Nous expliquerons ensuite comment la phase matérielle, le catalyseur, a été caractérisée, afin d'obtenir sa distribution de taille puis mis en œuvre pour la photoproduction d'hydrogène.

3.1 Description du banc expérimental

Dans cette section nous allons décrire en détail les éléments constitutifs du banc de caractérisation.

3.1.1 Réacteur et système de contrôle/commande

Le photoréacteur utilisé pour l'étude des réactions photocatalytiques est inspiré des travaux de [Pruvost et al., 2006], à savoir un réacteur torique (réacteur plan). Ce réacteur a été usiné dans un bloc d'acier inoxydable 316L (Z2CND17-12 selon la norme Afnor). Le centre du bloc (100 mm de diamètre) a été retiré lors de l'usinage (figure 3.2a). La géométrie torique est obtenue en intégrant un cylindre de 50 mm de diamètre au centre du réacteur (figure 3.2b). Ce cylindre est collé au centre de la vitre arrière du réacteur grâce à une colle rapide epoxy multi-surfaces. Cette

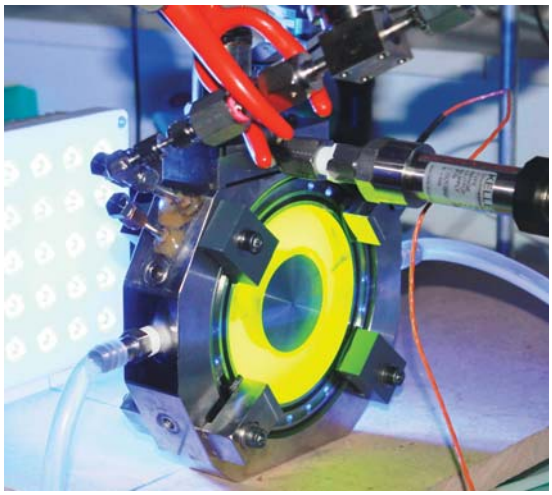
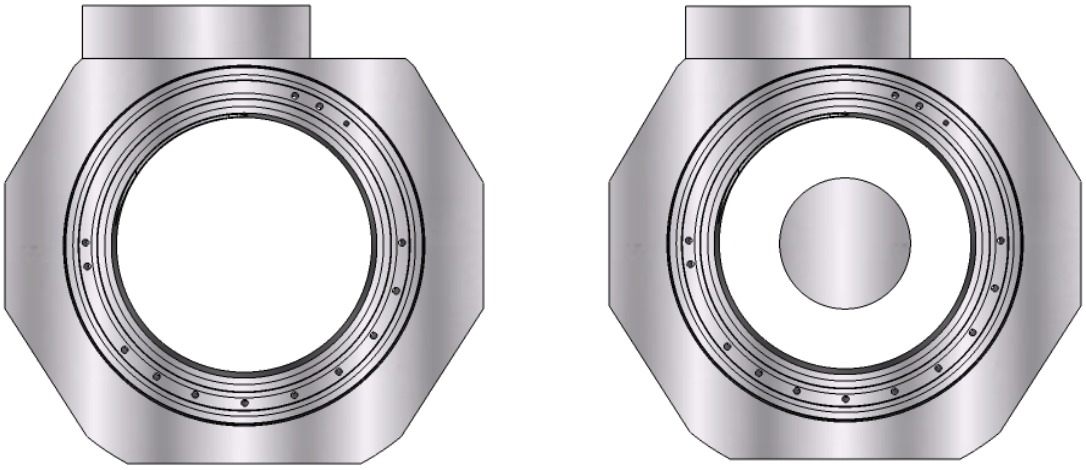


FIGURE 3.1 – Photographie du réacteur torique et du panneau de LEDs dans les conditions expérimentales

insertion crée un espace annulaire, pour la circulation du milieu réactionnel, de section carrée de 2,5 cm de côté, et de surface éclairée de 59 cm^2. Deux faces translucides en verre (ou quartz, dans le cas d'une éventuelle utilisation d'une source UV), de 5 mm d'épaisseur, permettent la fermeture latérale du tore ainsi que la pénétration de la lumière sur la face avant et la mesure de la densité de flux de photons sortant de la face arrière du réacteur.



(a) Bloc inox constituant le corps du réacteur après usinage

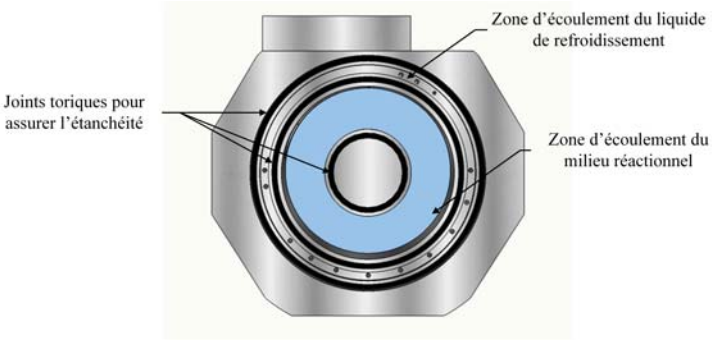
(b) La géométrie torique est obtenue en insérant une pièce cylindrique au milieu du bloc inox

FIGURE 3.2 – Procédé d'obtention de la géométrie torique utilisée dans ce travail

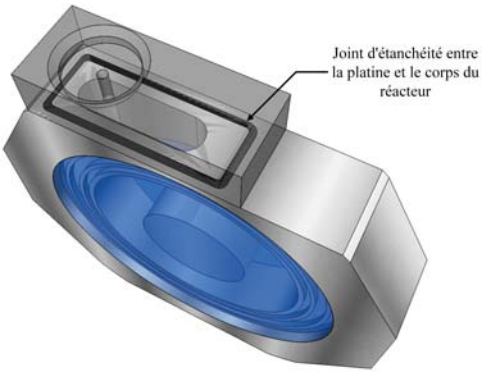
En terme d'ingénierie, le réacteur a été pensé de telle manière à faciliter toutes les opérations avant, pendant et après chacune des expériences. Trois entrées latérales sont prévues pour le remplissage, l'inertage ainsi qu'un éventuel fonctionnement en régime continu du réacteur. Quatre piquages sont prévus pour permettre la purge du réacteur ainsi que l'insertion d'une sonde pH et d'une sonde de température pour la régulation. Une platine, servant de support à un moteur d'agitation, à un capteur de pression et à la sortie gaz du réacteur, est placée sur la partie supérieure du réacteur. Un système de circulation de liquide est usiné dans la masse, parallèlement au canal d'écoulement du milieu réactionnel. Il permet ainsi l'écoulement du fluide

caloporteur afin de contrôler la température de la solution contenue dans le réacteur via un bain thermostatique (Lauda eco RE 415) relié au réacteur via deux entrée et sortie latérales. Une sonde de température RTD PT100 (TCDirect) permet de mesurer la température du milieu réactionnel.

Quatre types de joints toriques assurent l'étanchéité aux liquides et aux gaz. Deux joints (OR150 × 3/70NBR, OR128 × 3/70NBR) sur chaque côté du corps du réacteur entre le liquide de refroidissement et le milieu réactionnel, un joint (OR42 × 2/70NBR) pour le cylindre central (figure 3.3a) et un dernier joint (OR104.5 × 3/70NBR) entre la platine, supportant le moteur d'agitation, et le corps du réacteur (figure 3.3b).



(a) Positionnement des joints d'étanchéité des vitres



(b) Positionnement du joint d'étanchéité entre la platine et le corps du réacteur

FIGURE 3.3 – Le réacteur dispose de trois joints (en noir sur cette figure), deux à l'extérieur du canal d'écoulement, pour séparer le compartiment du liquide de refroidissement et celui du milieu réactionnel, et un joint sur le noyau central, pour éviter toute accumulation de matière entre la vitre et ce cylindre. ***Remarque*** *: sur la face arrière il n'y a pas de joint central car le cylindre est directement collé à la vitre arrière pour le maintenir en place*

Le mélange dans le réacteur est assuré par un système d'agitation constitué d'une hélice, inspirée des hélices de bateaux (figure 3.4), et d'un moteur placé sur la partie haute du réacteur. Ce moteur, Minisprint Magnetic Stirrer, fabriqué par Premex Reactor ag, à accouplement magnétique est équipé d'un afficheur digital (DZA-612) permettant la lecture et le contrôle en temps réel de la vitesse d'agitation. Placé en haut du réacteur, un capteur de pression (Keller PA 33 X) relié à un convertisseur K107 est utilisé pour mesurer les variations de pression au sein du réacteur. Ce capteur de pression a la particularité d'être sensible à de petites variations de pression (±0,05% sur la pleine échelle, ce qui représente environ 50 Pa). Il servira notamment à estimer la vitesse de réaction via une méthode qui sera développée dans la section 3.4.2 de ce

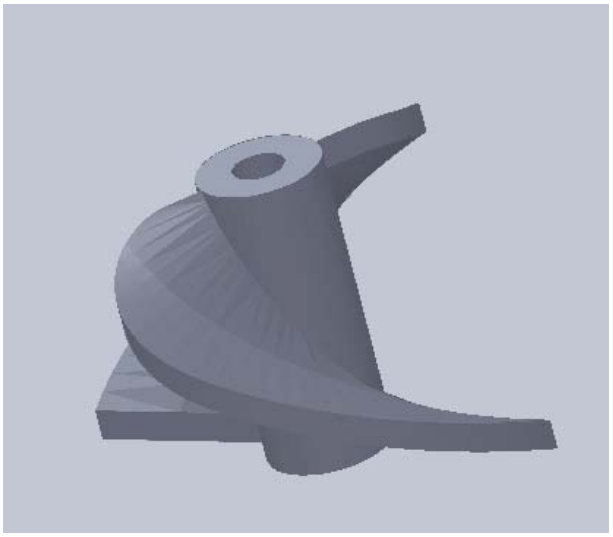


FIGURE 3.4 – Modèle CAO d'une hélice, inspirée des hélices à bateaux, utilisée pour l'agitation du réacteur torique. Ce modèle 3D a servi pour la fabrication de l'hélice en utilisant une imprimante 3D

manuscrit.

Dans les conditions standards d'utilisation, le réacteur peut contenir environ 155 mL de phase liquide. Le volume exact de liquide est déterminé par l'estimation de la masse volumique et la mesure de la masse de la phase liquide introduite avant chaque expérience. Le volume de la phase gazeuse est lui estimé à 35,2 mL lorsque le volume de la phase liquide est égal à 155 mL, il a été déterminé par mesure de pression (section 3.2.1). Une surface d'échange au sommet de l'espace annulaire d'environ 7,2 cm^2 permet le transfert de matière entre phases liquide et gaz. Le réacteur présente aussi une fraction non éclairée, f_d, évaluée à 5%.

(a) Vanne entrée/sortie du réacteur

(b) Électrovanne commandant l'ouverture des vannes entrée/sortie

FIGURE 3.5 – Vanne et électrovanne permettant l'inertage et la purge du réacteur

Deux vannes pneumatiques à membrane normalement fermées, Carten CMDA250 (LAA France), avec un raccordement entrée sortie 1/4" VCR femelle (figure 3.5a), sont disposées à l'entrée et à la sortie du réacteur. Elles sont commandées par deux électrovannes (figure 3.5b) à action directe Versa serie E (LAA France). L'application d'une tension de 24 V actionne l'ouverture des vannes permettant ainsi l'inertage ou encore la purge de la phase gaz. Les deux

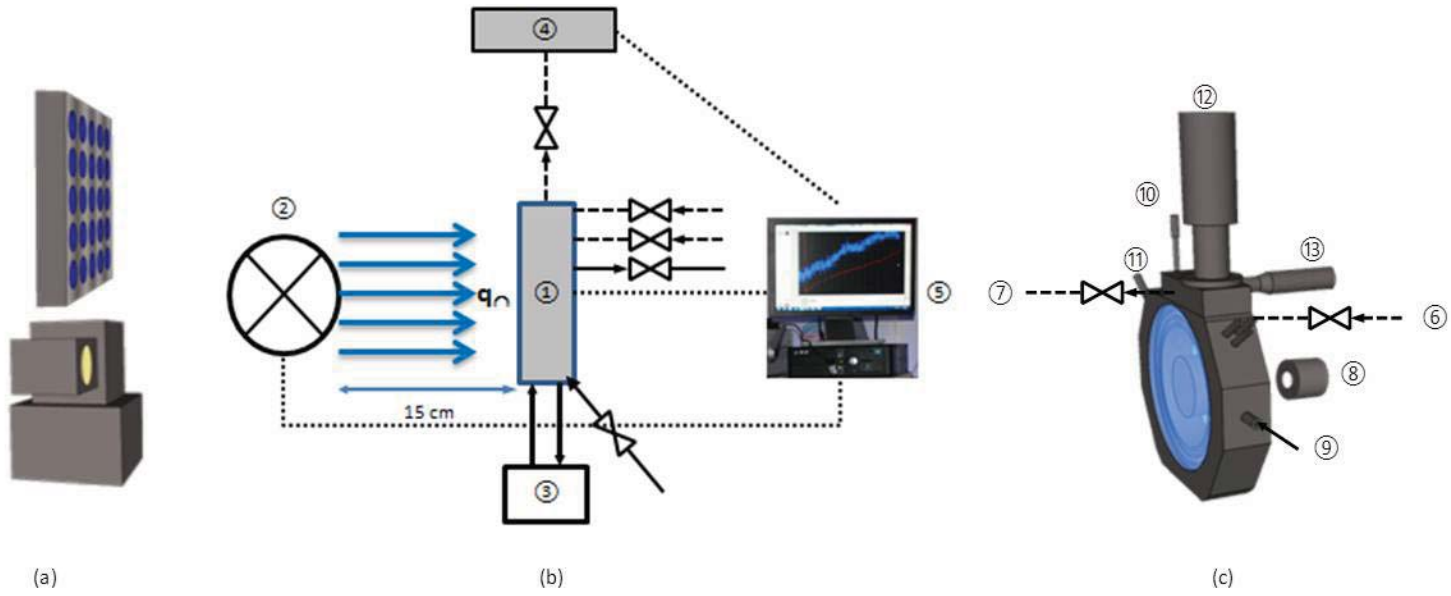


FIGURE 3.6 – (a) Représentation schématique de la source de lumière (panneau de LEDs et simulateur solaire) (b) Schéma de principe du banc de caractérisation avec : (1) Réacteur torique (2) Source de lumière (3) Bain thermostaté (4) Microchromatographe en phase gazeuse (5) Unité de contrôle (c) Focus sur le réacteur et ces différents composants : (6) et (7) Vannes pneumatiques pour les entrée et sortie des gaz (8) Capteur hémisphérique pour la mesure des densités de flux photons à la sortie du réacteur (9) Entrée du fluide caloporteur (10) Sonde pH (11) Sonde de température (12) Moteur d'agitation (13) Capteur de pression

vannes sont reliées au réacteur grâce à deux adaptateurs 1/4" NPT mâle - 1/4" VCR mâle et deux joints 1/4" VCR en inox 316L afin d'assurer l'étanchéité aux gaz. Après chaque expérience, nous nous assurons de l'étanchéité du réacteur en réalisant un test de fuite à l'hydrogène : ce test est réalisé par suivi de l'évolution de la pression dans le réacteur fermé en absence de réaction (après plusieurs heures de production de H_2), à température constante. Pour toutes les expériences de production d'hydrogène qui seront présentées dans ce manuscrit, les tests montrent que les pertes sous forme de fuites sont négligeables (de l'ordre de 50 $\mathrm{Pa \cdot h^{-1}}$ au maximum).

Un micro-chromatographe en phase gazeuse (Agilent 3000A Micro GC) relié à la sortie du réacteur permet d'analyser en ligne le gaz produit. Il est équipé d'un tamis moléculaire (MS-5A 14m) confiné dans un coffret hermétique fonctionnant à une température allant de 30 à 180°C, et d'un détecteur à conductivité thermique (TCD). Cet appareillage permet de déterminer la nature du gaz analysé grâce au temps d'élution, ainsi que la concentration de celui-ci via la mesure du déséquilibre thermique engendré par la présence d'un composé autre que le gaz vecteur (argon dans notre cas). Ce déséquilibre fournit un signal électrique proportionnel à la quantité du composé élué. Le logiciel *SOPRANE* permet d'assurer la gestion complète de l'analyseur et de ses périphériques.

La figure 3.6 représente le schéma principe du réacteur, que nous venons de présenter, ainsi que tous les éléments le constituant. La caractérisation de la source de lumière (figure 3.6a) sera détaillée ci-après.

3.1.2 Sources de lumière

La source de lumière est un panneau de LEDs fabriqué par l'entreprise Sibylux. Il est composé de 25 LEDs (Royal blue D42180, Seoul Semiconductor) équipées de lentilles et disposées sur une surface de $12,5 \times 12,5$ cm. Elles produisent une lumière bleue émise sur une étroite bande spectrale d'allure gaussienne, centrée sur une longueur d'onde de 457 nm (figure 3.7). Par conséquent il n'est pas aberrant de considérer que la source est quasi-monochromatique, cela facilitera le traitement des résultats en s'affranchissant de son aspect spectral (ce point sera discuté plus loin dans le manuscrit). La densité de flux de photons incidents peut être facilement et précisément réglée grâce au système de contrôle *USB DMX* et au logiciel *Easy Stand Alone* (Nicolaudie). Ce logiciel propose 256 crans, correspondant chacun à une valeur donnée d'énergie fournie aux LEDs et donc à une densité de flux de photons émise par la totalité du panneau.

Pour des travaux ultérieurs, l'utilisation d'un simulateur solaire de 450 W (*modèle n° 91195, Oriel*) garantissant une homogénéité de la densité de flux de photons incidents sur une surface de 100 × 100 mm est envisagée. Afin de faire varier la densité de flux de photons, il peut être équipé de filtres neutres 125 × 125 mm (*Oriel séries*). Ce simulateur étant une source polychromatique, son utilisation permettra de tenir compte de l'aspect spectral dans la démarche de modélisation. A terme, nous visons un travail dans des conditions proches de la réalité en tenant compte de la totalité du spectre solaire. Comme solution intermédiaire, nous avons également développé récemment un panneau de LEDs blanche (160 × 160 mm, *Sibylux*), qui ne sera pas présenté ici.

Afin d'obtenir des données fiables sur le procédé photoréactif, il est important, voir indispensable, de connaître avec rigueur et précision la densité hémisphérique de flux de photons incidents, $q_{\cap}$, exprimée en [µmol de photons $\cdot \mathrm{m^{-2} \cdot s^{-1}}$]. Dans cette optique, une démarche de caractérisation des sources de lumière, ainsi que les résultats obtenus (sur le panneau de LEDs),

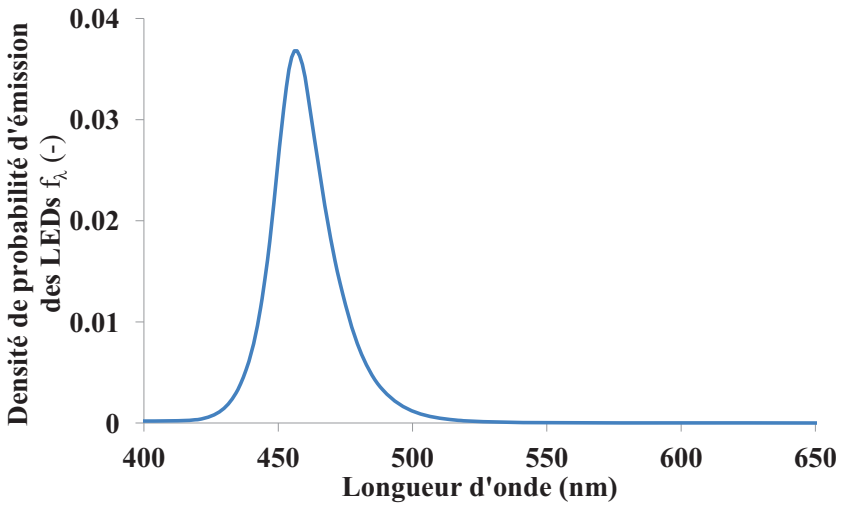


FIGURE 3.7 – Spectre d'émission du panneau de LEDs bleues, une gaussienne centrée sur 457 nm

sera présentée dans la section 3.2.3.

3.2 Caractérisation du banc

Nous allons exposer dans cette partie toutes les méthodes de caractérisation mises en œuvre afin de déterminer les caractéristiques de notre système ainsi que les grandeurs importantes pour la modélisation du procédé photoréactif. Après détermination du volume de gaz, V_G, dans la partie supérieure du réacteur, nous étudierons l'hydrodynamique du réacteur ; ceci nous donnera des informations sur la nature de l'écoulement de la phase liquide dans l'espace annulaire. Ensuite nous aborderons la caractérisation de la source de lumière par la détermination de la densité de flux de photons incidents.

3.2.1 Détermination du volume du ciel gazeux

L'évaluation du volume du ciel gazeux est nécessaire car la méthode de détermination des vitesses moyennes de production d'hydrogène est basée sur la mesure de l'élévation de la pression dans le réacteur (voir section 3.4.2). L'injection d'un volume connu d'air dans un réacteur fermé conduit à une augmentation de la pression interne. Cette variation de pression peut être reliée au volume de gaz et à la quantité de matière injectés par la loi des gaz parfaits (Eq.3.1). On assumera que tout effet de transfert entre phases est négligeable et que la variation de pression est due uniquement à l'injection du volume d'air étant donnée l'intervalle de temps entre l'injection et une mesure stable de la pression dans le réacteur (moins de 1 s).

$$PV = nRT \tag{3.1}$$

L'injection de différents volumes d'air (à pression atmosphérique et à température ambiante), variant de 0,5 à 2 mL, conduit à une élévation de la pression interne proportionnelle au volume injecté (Eq.(3.2), Eq.(3.3)).

$$\Delta P = \frac{n_{inj}}{V_G} \cdot RT \tag{3.2}$$

Avec

$$n_{inj} = \frac{V_{inj}}{RT} \cdot P_{atm} \tag{3.3}$$

La figure 3.8 représente l'augmentation de cette pression, ΔP, en fonction du volume d'air injecté, V_{inj}.

En combinant les équations (3.2) et (3.3), on obtient l'expression du volume du ciel gazeux :

$$V_G = \frac{V_{inj}}{\Delta P} \times P_{atm} \tag{3.4}$$

Ainsi, à partir de l'équation (3.4), la valeur du ciel gazeux est estimée à $35,2$ mL pour un volume d'eau de 155 mL. Ces valeurs correspondent aux valeurs présentées dans la section 3.1.1. Les erreurs relatives de cette estimation sont inférieures à 2% et les erreurs relatives à l'estimation du volume d'eau sont inférieures à 0,4%.

$$\Delta P = \frac{V_{inj}}{V_G} \cdot P_{atm} \tag{3.5}$$

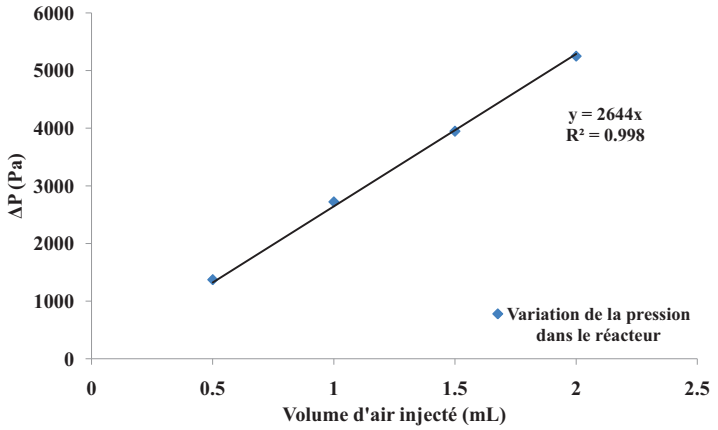


FIGURE 3.8 – Évolution de la pression dans le réacteur en fonction du volume d'air injecté. ***Remarque :*** *Le volume d'eau dans le réacteur lors de cette expérience était égal à* $153,6$ mL. *Le volume de gaz est alors égal à* $36,6$ mL *(soit* $35,2$ mL *pour un volume d'eau de* 155 mL*)*

Le volume total, $V_{TOT} = V_L + V_G$, du réacteur est donc 190 ± 3 mL, on pourra aisément déduire V_G pour chaque valeur mesurée de V_L.

3.2.2 Caractérisation hydrodynamique

Une étude de la distribution du temps de séjour en phase liquide a été réalisée dans le but de déterminer le comportement hydrodynamique du réacteur torique. Cette étude est plus que nécessaire pour déterminer l'état du mélange dans le réacteur ainsi que les différents temps caractéristiques (temps de passage, temps de mélange).

3.2.2.1 Choix du traceur

Une analyse de distribution de temps de séjour consiste en l'étude de la réponse d'un élément à un stimulus (injection d'un traceur) et au suivi de cette réponse afin de déterminer le

comportement hydrodynamique de cet élément. Le traceur choisi doit respecter les conditions suivantes :

— il ne doit pas modifier les propriétés physicochimiques du fluide qui conditionnent la nature de l'écoulement,

— il doit être miscible avec le fluide,

— il doit être chimiquement et physiquement inerte,

— il doit être facilement analysable et détectable.

3.2.2.2 Mise en œuvre et résultats de l'étude de la distribution du temps de séjour dans le réacteur

L'étude hydrodynamique a donc été réalisée par la méthode d'injection d'un traceur salin, et le mode de détection utilisé est la conductimétrie grâce à une cellule de conductivité à deux pôles (CDC749, Radiometer Analytical), positionnée dans le réacteur (figure 3.9) et reliée à un conductimètre CDM210 (Radiometer Analytical). Cet instrument est connecté à un système d'acquisition (34970A, Hewlett Packard) et un ordinateur. La fréquence maximale d'acquisition du dispositif est de 2 Hz. Des expériences ont aussi bien été réalisées en réacteur fermé que ouvert (sur la phase liquide), cependant, nous allons dans ce manuscrit uniquement présenter les résultats obtenus en réacteur fermé car l'intégralité de nos expériences de production d'hydrogène s'est déroulée dans cette configuration. L'étude en réacteur ouvert a été menée dans la perspective de futures expériences de production de H_2 en continu.

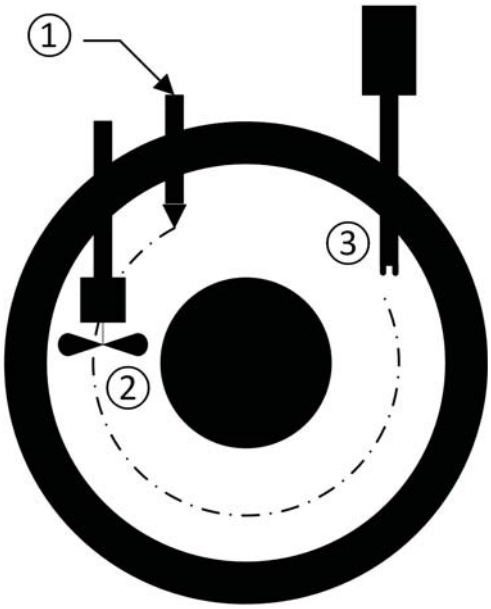


FIGURE 3.9 – Schéma de la configuration du réacteur pour l'étude de la distribution des temps de séjour : (1) Point d'injection du traceur (2) Système d'agitation (3) Sonde de conductimétrie. -·- Z, chemin moyen entre le point d'injection et le point de détection

Un volume de 0,5 mL d'une solution de NaCl à une concentration de 2 $g \cdot L^{-1}$ est injecté de manière très rapide, dans la phase liquide sur la partie haute du réacteur. Une fois ce traceur introduit, il est mis en circulation avec le fluide sous l'effet du pompage dû à la rotation de l'agitateur. La sonde conductimétrique mesure alors la concentration locale de NaCl et son

évolution au cours du temps comme le montre la figure 3.10.

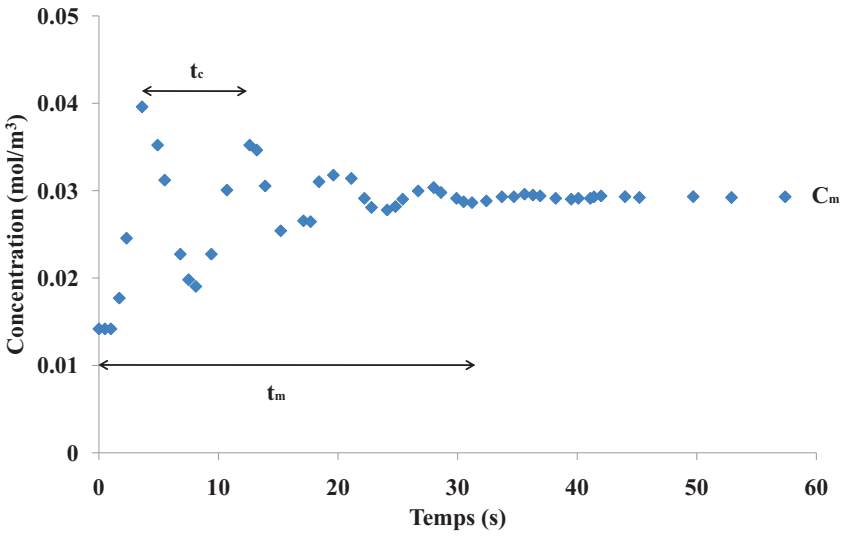


FIGURE 3.10 – Exemple d'évolution de la concentration du traceur mesurée par la sonde dans le réacteur pour une expérience de distribution de temps séjour à une vitesse d'agitation de 400 tr/min

En réacteur fermé, le signal de conductivité mesuré par la sonde se traduit par la superposition d'une fonction périodique, dont la période correspond au temps de circulation t_c (temps équivalent à l'intervalle entre deux pics successifs), sur une fonction exponentielle décroissante due au mélange [Benkhelifa et al., 2000]. Chaque pic correspond à une concentration locale élevée en traceur (mesurée au niveau de la sonde de conductimétrie) avant son homogénéisation dans le réacteur. Le nombre de ces pics dépend de la dispersion axiale, caractérisée par un coefficient de dispersion, D_{ax}, dans le réacteur. Pour un temps de circulation donnée, plus le mélange est efficace, et donc D_{ax} élevé, plus le nombre de pics sera faible. Pour une vitesse de rotation de 400 tr/min le temps de mélange, t_m, est égal à 30 s (temps nécessaire pour que le traceur soit distribué d'une manière homogène dans tout le réacteur avec une concentration correspondant à C_∞ (figure 3.10).

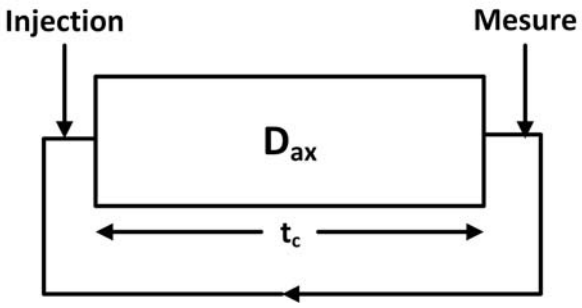


FIGURE 3.11 – Schéma du modèle d'écoulement piston à dispersion axiale avec recirculation totale dans le réacteur en mode fermé [Voncken et al., 1964]

D'après [Benkhelifa et al., 2000], un modèle de réacteur piston à dispersion axiale avec

recirculation totale peut être utilisé pour décrire l'écoulement dans le réacteur torique. Dans ce modèle, le canal de circulation est assimilé à un tube où une partie de l'écoulement est dispersée avec une complète recirculation du fluide (figure 3.11). [Voncken et al., 1964] ont proposé une solution mathématique analytique pour l'évolution adimensionnelle de la concentration (Eq.(3.6)) qui sera reprise par [Takao et al., 1982] :

$$\frac{C_\vartheta}{C_\infty} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{Pe}{\pi\vartheta}}\sum_{j=1}^{\infty} exp\left(-\frac{Pe(j+z'-\vartheta)^2}{4\vartheta}\right) \tag{3.6}$$

Avec, $\vartheta = \frac{t}{t_c}$ le temps adimensionnel, $z' = \frac{Z}{L_r}$ la distance adimensionnelle entre le point d'injection et le point de détection et L_r le périmètre moyen du canal d'écoulement. $Pe = \frac{U_r L_r}{D_{ax}}$ est le nombre de Péclet où $U_r = \frac{L_r}{t_c}$, est la vitesse moyenne de circulation.

Après adimensionnalisation des paramètres, le nombre de Péclet, Pe, et le temps de circulation, t_c, sont déterminés par identification paramétrique à partir des valeurs expérimentales.

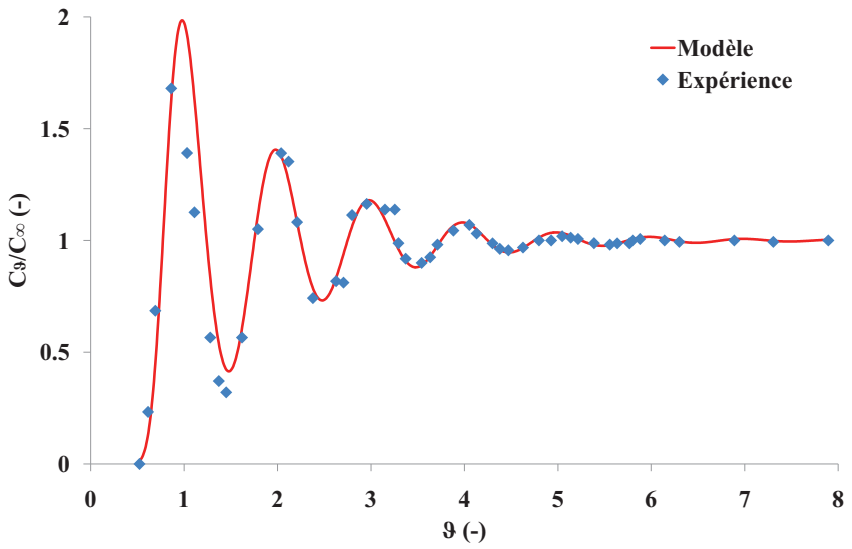


FIGURE 3.12 – Évolution de la concentration réduite C_ϑ/C_∞ en fonction du temps adimensionnel, ϑ, pour une vitesse de rotation de 400 tr/min

D'après la figure 3.12, nous pouvons affirmer que le modèle décrit correctement les résultats expérimentaux et cela malgré les limitations engendrées par le système d'acquisition (fréquence maximale de 2 Hz). Pour des vitesses de rotation de 400 tr/min, un nombre de Péclet équivalent à 8 et un temps de circulation t_c égal à 10 s ont été identifiés. Ces résultats sont comparables à ceux obtenus par [Benkhelifa et al., 2000]. En effet la dispersion axiale, D_{ax}, calculée à partir des données obtenues par [Benkhelifa et al., 2000] pour une vitesse d'agitation de 515 tr/min, est égale à 7,3 $cm^2 \cdot s^{-1}$alors que dans notre réacteur, D_{ax} est égale à 7 $cm^2 \cdot s^{-1}$. De plus, pour des vitesses de rotation supérieures, *i.e.* 1100 tr/min, correspondant aux conditions opératoires en production d'hydrogène, les oscillations ne peuvent pas être détectées car le milieu devient quasi-homogène en moins d'une seconde. La phase liquide dans ce cas présente une grande dispersion et un temps de circulation faible (inférieur à 1 s). Notre réacteur peut donc être considéré comme parfaitement agité.

L'étude hydrodynamique achevée, l'étape suivante consistera à s'intéresser à la source de lumière utilisée à travers la détermination des densités de flux de photons incidents. Cette étape sera l'objet de la section 3.2.3.

3.2.3 Caractérisation de la source de lumière

La description et la modélisation des procédés photoréactifs ne peuvent s'effectuer correctement que grâce à la connaissance du champ de rayonnement local et de la vitesse locale d'absorption du rayonnement. Ces grandeurs sont fonctions des propriétés radiatives du milieu mais aussi des conditions aux limites du système, c'est à dire la densité de flux de photons incidents à l'entrée du volume réactionnel.

Pour estimer cette dernière donnée, il existe des modèles d'émission permettant la caractérisation des sources de lumière [Cassano et al., 1995], [Romero et al., 1997], ces modèles peuvent être validés par mesures ponctuelles à l'aide d'un capteur (voir section 3.2.3.1) ou encore par actinométrie (voir section 3.2.3.2). Néanmoins ces modèles sont réservés pour la modélisation bi-ou tridimensionnelle du transfert de rayonnement [Cornet, 2007]. Dans le cas d'une géométrie monodimensionnelle, il est préférable d'adopter une méthodologie expérimentale pour la détermination précise de la densité de flux de photons incidents (considérée comme pseudo homogène en surface et en direction). D'autre part, dans notre étude (comme pour tout autre procédé photoréactif), il est nécessaire de contrôler la densité de flux de photons incidents afin de contrôler ou d'étudier la réponse du procédé.

Dans cette section, nous allons présenter les différentes méthodes expérimentales que nous avons utilisées pour l'estimation rigoureuse et précise de la densité de flux de photons incidents. Pour cela deux approches différentes ont été mises en œuvres : la première est une caractérisation par mesure directe de la densité de flux de photons incidents. Le capteur présenté dans la section 3.1.1 est utilisé pour mesurer les valeurs ponctuelles de la densité de flux de photons incidents et réaliser une cartographie. La deuxième est une méthode chimique appelée actinométrie. C'est une méthode de mesure indirecte qui permet de déterminer la densité de flux de photons incidents par le suivi de la cinétique d'une photoréaction.

Les résultats obtenus par les deux méthodes seront alors comparés. Cette démarche de comparaison a deux principaux intérêts :

— Comme évoqué précédemment, la densité de flux de photons incidents étant une condition aux limites de notre système, sa détermination par deux méthodes différentes permet d'identifier avec confiance la condition aux limites de notre système. A partir de la résolution de l'ETR, la distribution locale du champ de radiation dans le réacteur sera estimée rigoureusement.

— Cela constitue aussi la première étape d'un travail plus ambitieux de développement d'une méthode de caractérisation des densités de flux de photons incidents en géométrie complexe dans la mesure où les méthodes de la littérature ont été revisitées, ce travail a fait l'objet d'une publication [Rochatte et al., 2017].

3.2.3.1 Détermination de la densité de flux de photons incidents par une méthode physique (cartographie de surface)

Nous avons utilisé un capteur de densité de flux de photons incidents (LiCOR, LI-190) connecté à un afficheur (LI-189) afin de réaliser une cartographie de la surface éclairée. Ce

travail a été effectué en réalisant une cartographie de mesures ponctuelles en 56 points sur un plan parallèle au panneau de LEDs (plan XY) et à différentes distances (figure 3.13). Cette première estimation nous a permis de déterminer la distance optimale entre la source de lumière et le réacteur, afin d'avoir un champ de radiation homogène sur toute la surface éclairée.

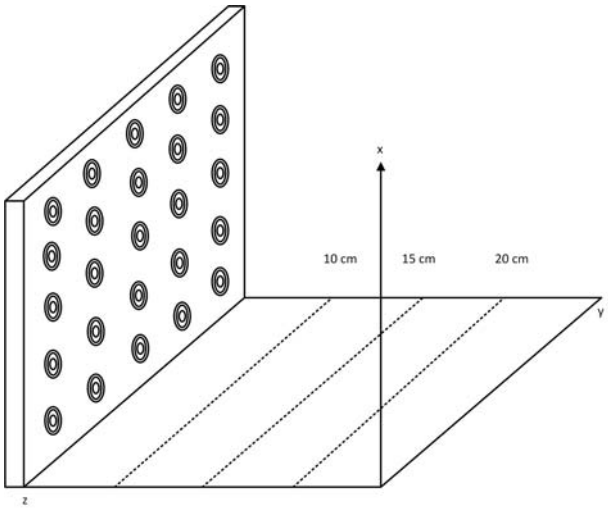
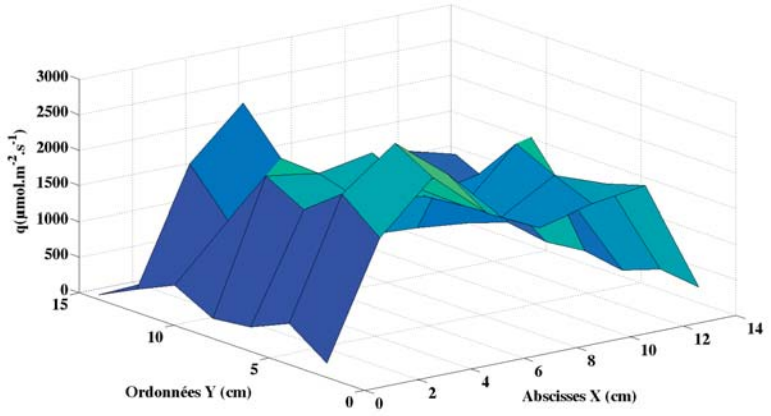


FIGURE 3.13 – Illustration de la cartographie du panneau de LEDs à différentes distances

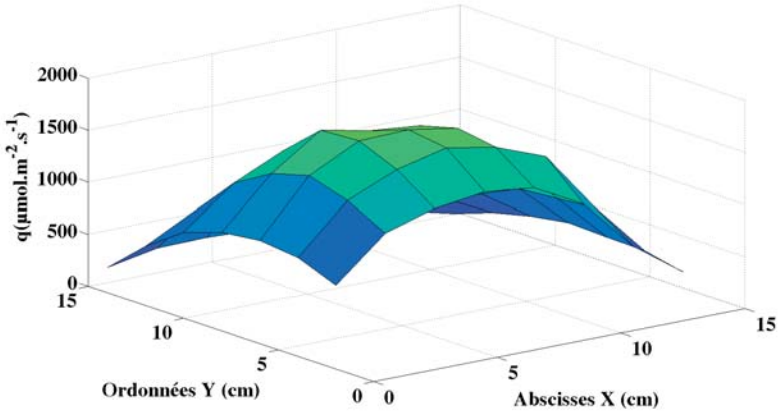
Durant cette étude, nous avons pu remarquer qu'une trop courte distance, conduisait à l'obtention d'une densité de flux de photons non homogène sur la surface éclairée. Cela est dû au fait que la source de lumière est constituée de 5 rangées LEDs réparties sur une surface carrée de 12,5 × 12,5 cm, ce qui fait apparaitre des ponctualités à courte distance (figure 3.14a). En revanche, des distances plus grandes (20 à 40 cm), élargiraient sans intérêt la taille du procédé. L'analyse des résultats obtenus lors de cette expérience nous a conduit à établir la distance 15 cm comme la distance minimale pour avoir une densité de flux homogène. La figure 3.14b illustre la distribution de la densité de flux de photons incidents sur la surface éclairée à cette distance.

Malgré le fait de travailler à une distance optimale entre le panneau de LEDs et le réacteur, nous rencontrons un autre problème : l'apparition d'effets de bord se traduisant par des valeurs d'écart type élevées. Ce phénomène engendre des problèmes de précision sur le calcul de la densité moyenne de flux de photons incidents par cartographie car les écarts types atteignent parfois la valeur de 50% (figure 3.15). Ces effets de bord peuvent être expliqués par la conception du panneau de LEDs sur une surface de 196 cm^2 seulement. Ceci conduit à la création d'une zone où la densité de flux de photons incidents est plus importante : au centre du panneau de LEDs, ainsi que de zones où la densité de flux de photons incidents est plus faible : sur les bord du panneau de LEDs. Afin de palier ce problème, nous allons concentrer notre étude sur une zone dite *d'intérêt* correspondant à la surface d'entrée des photons dans le milieu réactionnel.

Pour mener cette étude, nous avons utilisé un masque en bois, présentant 16 trous, répartis de manière symétrique, sur une zone équivalente à la surface éclairée du canal d'écoulement (figure 3.16a). Après un préchauffage des LEDs, pendant environ 30 minutes, le cache en bois est placé à une distance de 15 cm du panneau (figure 3.16b). Le capteur est placé en regard de chaque trou pour mesurer la densité de flux de photons incidents (ponctuelle). A partir de ces 16 points, il est possible alors de calculer une moyenne et un écart type associé. Cette méthode



(a) Cartographie de la densité de flux de photons incidents à $z = 5$ cm



(b) Cartographie de la densité de flux de photons incidents à $z = 15$ cm

FIGURE 3.14 – Cartographies de la densité de flux de photons incidents à différentes distances

permet d'estimer, avec une meilleure précision que la cartographie, la densité moyenne de flux de photons incidents dans le milieu réactionnel en réduisant les écarts types à une valeur de 10% ce qui est déjà un résultat satisfaisant. Cette opération est réitérée pour différents réglages du logiciel Easy standalone, ce qui permet d'avoir une courbe de l'évolution de la densité moyenne de flux de photons incidents.

Les densités de flux de photons moyennes, estimées précédemment, par capteur doivent être corrigées pour être utilisées dans les conditions expérimentales de production d'hydrogène ou d'actinométrie. En effet, le capteur mesure à l'air libre la quantité de photons qu'il collecte. Or, avant d'entrer dans le milieu réactionnel, les photons traversent deux interfaces : une interface air/verre et une interface verre/eau (figure 3.17).

Pour tenir compte de l'effet des interfaces et de l'absorption du verre, nous avons utilisé les relations de l'optique géométrique. Pour un faisceau collimaté normal, la transmission totale (tenant compte de la réflexion et de l'absorption) à travers le verre, dans un système air/verre/air, peut s'écrire sous la forme suivante [Siegel and Howell, 1992] :

$$\mathcal{T}_{tot} = \frac{(1-\varrho)^2}{1-\varrho^2\tau^2} \tag{3.7}$$

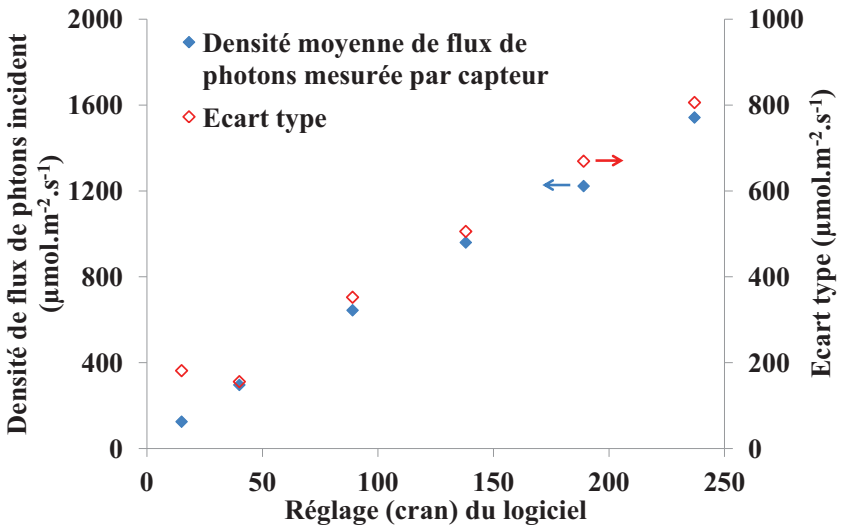
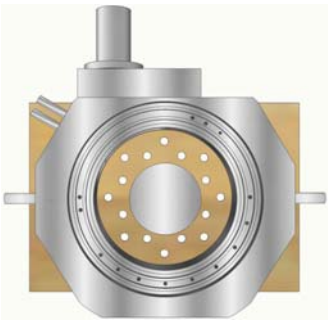
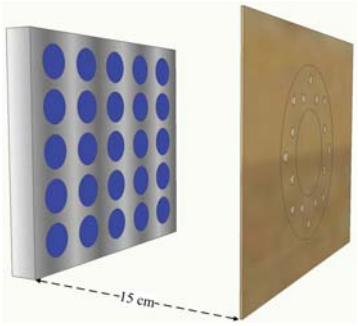


FIGURE 3.15 – Densité moyenne de flux de photons incidents et écarts types mesurés par cartographie au capteur



(a) La superposition du cache en bois et du réacteur montre que les trous sont répartis symétriquement sur toute la surface parallèle à l'écoulement



(b) Mise en place du panneau de LEDs et du cache à 15 cm l'un de l'autre, pour la mesure ponctuelle de la densité de flux de photons via le capteur

FIGURE 3.16 – Utilisation d'un cache en bois troué pour la mesure et le calcul de la densité moyenne de flux de photons incidents ainsi que les écarts types

Avec la transmission $\mathcal{T} = exp(-k_{a,verre} \times e_{verre})$ et la réflexion à l'interface $\varrho = [\frac{n-1}{n+1}]^2$. Tous les calculs sont obtenus pour la longueur d'onde d'émission moyenne du panneau de LEDs, soit 457 nm. Nous prendrons les valeurs des indices de réfraction, n, pour l'air, le verre et l'eau respectivement égaux à 1, 1,5 et 1,33, permettant ainsi de déterminer la réflexion aux interfaces air/verre (0,953) et verre/eau (0.994). Le coefficient d'absorption, $k_{a,verre}$ [m^{-1}], est identifié expérimentalement par mesure à la sphère d'intégration avec un système expérimental présentant deux interfaces air/verre. A partir de la valeur de la transmission totale de la vitre (0,987), la valeur de $k_{a,verre}$ a été estimée à 2,66 m^{-1}.

La transmission totale du système multicouche air/verre/eau est égale au produit des transmissions aux interfaces, air/verre, verre/eau ainsi que celle à travers le verre (Eq.(3.8)).

$$\mathcal{T}_{tot} = \mathcal{T}_{air/verre} \cdot \mathcal{T}_{verre/eau} \cdot exp(-k_{a,verre} \cdot e_{verre}) \tag{3.8}$$

La valeur estimée de $\mathcal{T}_{tot}$ est égale à 0,935 et corrigera les mesures obtenues par capteur de

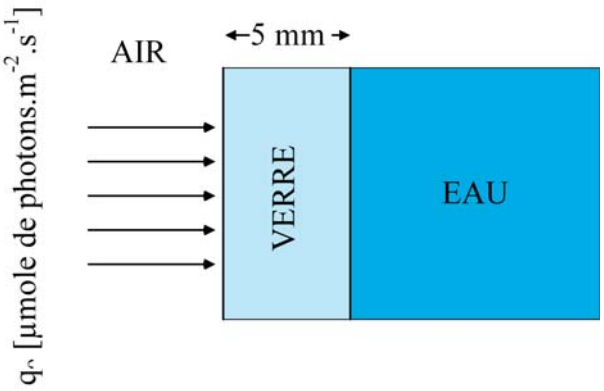


FIGURE 3.17 – Interfaces airverre et verre/eau traversées par les photons avant l'entrée dans le volume réactionnel (incidence collimatée normale)

densité de flux de photons. La figure 3.18 représente la densité de flux de photons incidents entrant dans le milieu réactionnel en fonction du réglage du logiciel après correction de la transmission. La densité de flux de photons incidents évolue linéairement en fonction du réglage du logiciel. Il est donc possible d'interpoler la densité de flux de photons incidents entrant dans le milieu réactionnel pour n'importe quel réglage du logiciel avec une incertitude relative de 20%.

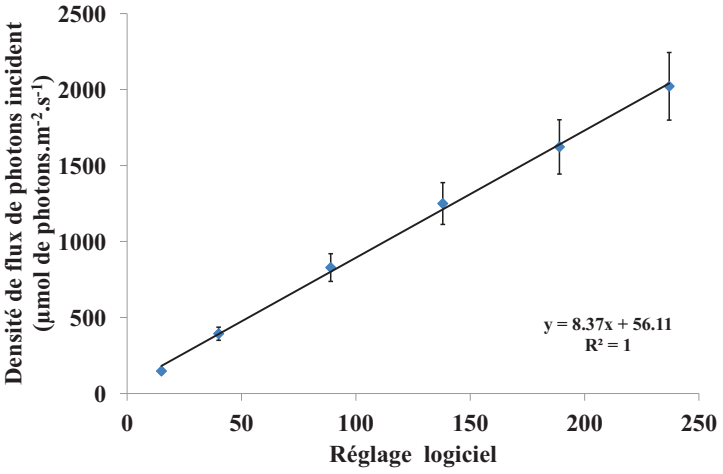


FIGURE 3.18 – Valeurs moyennes des densités de flux de photons incidents à la surface éclairée obtenues par capteur (corrigées des transmissions de la vitre) à une distance de 15 cm

Cette méthode de mesure par capteur nous a permis de :

1. Déterminer la distance optimale de travail entre le panneau de LEDs et le réacteur,
2. Estimer la répartition du champ de radiation sur la surface éclairée,
3. Avoir une première estimation des densités de flux de photons incidents.

Dans un souci de rigueur, nous avons adopté une autre démarche, issue du savoir-faire du laboratoire GePEB, consistant à utiliser une méthode faisant intervenir une réaction photochimique.

3.2.3.2 Détermination de la densité de flux de photons incidents par méthode chimique : l'actinométrie

La caractérisation physique développée dans la section précédente nous a donc permis d'obtenir de précieuses informations sur la source de lumière. Dans cette partie nous allons adopter une démarche *complémentaire* qui permettra de renforcer notre confiance dans les résultats obtenus. Pour cela, nous allons utiliser une méthode d'identification de la densité de flux de photons incidents par voie chimique. L'intérêt de l'utilisation de cette méthode, l'actinométrie, réside dans le fait que c'est incontestablement la mieux adaptée pour la caractérisation de la densité de flux de photons incidents aussi bien sur les photo-réacteurs que les photobioréacteurs [Cornet, 2007]. Elle se base sur la mise en œuvre d'une réaction photochimique dont le rendement quantique est connu avec une simplification du traitement du transfert radiatif car le système est ici purement absorbant.

Il existe une centaine d'actinomètres identifiés par [Kuhn et al., 2004]. Ils sont classés selon leur état physique : solide, liquide ou gaz. Ces actinomètres réagissent sous l'effet de l'irradiation à des longueurs d'onde données comme indiqué dans le tableau 3.1. Un suivi de la cinétique de ces réactions permet de déterminer la densité hémisphérique de flux de photons incidents, $q_{\cap}$ [µmol de photon $\cdot\, \mathrm{m}^{-2} \cdot \mathrm{s}^{-1}$], émise par la source de lumière.

Actinomètre	Phase	Longueur d'onde d'absorption (nm)	Rendement quantique	Références
Uracil	Solide	> 250	-	[Fisher and Johns, 1976], [Grof et al., 1996]
Thymine	Solide	290-320	10^{-1}-10^{-3}	[Che et al., 1995]
Oxalate d'uranyl	Liquide	200-500	0,5-0,6	[Leighton and Forbes, 1930], [Discher et al., 1963]
Ferrioxalate de potassium	Liquide	250–500	1,25–0,9	[Wegner and Adamson, 1966], [De Mayo and Shizuka, 1976], [Taylor, 1971]
Azomethane	Gaz	270-410	1	[Okabe, 1978]
Trimethylamine	Gaz	147	0,38	[Salomon and Scala, 1975]

Tableau 3.1 – Quelques exemples d'actinomètres répertoriés par [Kuhn et al., 2004]

Dans le cas général, pour un bon traitement des résultats, il faut assurer les conditions suivantes : une grande épaisseur optique et un faible taux de conversion, *i.e.* un temps de réaction court [Murov et al., 1993]. Ces conditions opératoires permettent d'assurer que tous les photons émis par la source de lumière sont absorbés. En effet, dans ce cas l'évolution de la concentration de l'actinomètre est linéaire avec un pente proportionnelle à $q_{\cap}$, ce qui peut être facilement modélisé sans tenir compte du transfert de rayonnement au sein du milieu réactionnel. Néanmoins dans certains cas, il n'est pas possible d'assurer que tous les photons émis soient absorbés par l'actinomètre quand, par exemple, des phénomènes tels que l'absorption par le co-produit ou une épaisseur optique faible sont présents. Il est alors nécessaire de développer des modèles tenant compte du transfert de rayonnement [Cornet et al., 1997], pour décrire des systèmes présentant de la diffusion de la lumière [Zalazar et al., 2005], ainsi que de l'absorption par des co-produits ou encore l'utilisation de sources polychromatiques.

3.2.3.2.1 Traitement classique de l'actinométrie

Dans cette partie, nous allons décrire un cas de figure simple : le cas où tous les photons émis sont absorbés et contribuent à la réaction. Nous considérerons alors que la réaction de photo-dissociation d'un actinomètre peut être écrite sous la forme de l'équation (3.9). Elle conduit à la formation d'un produit B et d'un co-produit C.

$$\mathrm{A} \xrightarrow{h\nu} \mathrm{B} + \mathrm{C} \tag{3.9}$$

Au tout début, il s'agira de formuler les équations bilan sur le réactif A ou le produit B pour un réacteur fermé parfaitement agité :

$$\frac{dC_B}{dt} = \langle r_B \rangle \tag{3.10}$$

Où $\langle r_B \rangle$ est la vitesse volumétrique moyenne de réaction $[\mathrm{mol} \cdot \mathrm{m}^{-3} \cdot \mathrm{s}^{-1}]$.

En considérant que le rendement quantique, Φ, est constant, à une longueur d'onde λ donnée quelle que soit la densité de flux de photons incidents, nous pouvons définir la vitesse locale de réaction directement à partir de la vitesse volumétrique locale d'absorption de l'énergie radiante (Eq.(3.11)).

$$r_B = \Phi \mathcal{A} \tag{3.11}$$

La vitesse volumétrique moyenne de réaction, qui découle de l'intégration sur la totalité du volume réactionnel de la vitesse volumétrique locale, est obtenue alors par :

$$\langle r_B \rangle = \Phi \langle \mathcal{A} \rangle \tag{3.12}$$

Le terme $\langle \mathcal{A} \rangle$ $[\mathrm{mol\ de\ photons} \cdot \mathrm{m}^{-3} \cdot \mathrm{s}^{-1}]$, qui nous le rappelons, est la vitesse volumétrique moyenne d'absorption de l'énergie radiante (VVMAER) obtenue par intégration (en volume puis en fréquence) de la vitesse volumétrique locale d'absorption de l'énergie radiante, $\mathcal{A}_\lambda$. La VVLAER dépend de la concentration de l'espèce absorbante, de son coefficient molaire d'absorption Ea, et de l'énergie rayonnante incidente (Eq.3.13).

$$\mathcal{A}_\lambda = k_{a,\lambda} G_\lambda = Ea_\lambda C G_\lambda \tag{3.13}$$

En considérant la notion de surface éclairée, S_{light}, et une densité flux hémisphérique de photons incidents, $q_\cap$, nous pouvons écrire dans ce cas $\langle \mathcal{A} \rangle$ comme une fonction de S_{light}, du volume du milieu réactionnel V et $q_\cap$ (Eq.(3.14)).

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \frac{S_{light} q_\cap p}{V} \tag{3.14}$$

Dans l'équation (3.14), p représente la probabilité qu'un photon entrant dans le système soit absorbé par l'actinomètre. En d'autres termes, la proportion de photons absorbés sur la totalité des photons entrant dans le réacteur. En remplaçant l'expression de $\langle \mathcal{A} \rangle$ dans l'équation (3.12) puis dans l'équation (3.10), nous obtenons une expression nous permettant d'accéder aisément à la densité de flux de photons incidents.

$$\frac{dC_B}{dt} = \Phi \cdot a_s \cdot q_\cap \cdot p \tag{3.15}$$

Dans l'équation (3.15) le terme a_s [m^{-1}] représente la surface spécifique éclairée égale au rapport $\frac{S_{light}}{V}$ et constitue un paramètre d'ingénierie important en intensification des systèmes photoréactifs. L'équation (3.15) montre que la vitesse d'apparition du produit B est une fonction linéaire de la densité de flux de photons incidents [Kuhn et al., 2004]. Dans le cadre de cette formulation, la question de la modélisation du transfert radiatif se pose pour l'évaluation de p. Si nous considérons que tous les photons émis sont absorbés par l'actinomètre A, cela revient à dire que la probabilité p est égale à 1. L'intégration de l'équation (3.15) sur l'intervalle de temps de réaction conduit alors à l'expression :

$$C_B = \Phi \cdot a_s \cdot q_{\cap} \cdot t \tag{3.16}$$

Cette expression, (Eq.(3.16)), indique qu'il suffit de suivre l'évolution de cette concentration, C_B au cours du temps, la pente est proportionnelle à $q_{\cap}$. Nous rappelons que cette équation est valable uniquement si tous les photons sont absorbés et peuvent contribuer à la réaction. Dans le cas contraire, ce n'est plus $q_{\cap}$ que nous déterminons mais $q_{\cap,app}$, une densité hémisphérique de flux de photons incidents apparente. Celle-ci ne tient compte que des photons absorbés qui ont conduit à la photo-dissociation de l'actinomètre. Tous les photons *perdus*, par transmission ou par l'absorption par une autre espèce non réactive, ne sont pas quantifiés. Par conséquent, la densité de flux de photons incidents sera sous-estimée.

Il existe deux cas de figure où tous les photons entrant dans le réacteur ne contribuent pas à la réaction : 1) soit l'épaisseur optique, correspondant au produit $C \times E_a \times e$, n'est pas suffisamment grande, cela se traduit par des photons qui traversent l'épaisseur du réacteur et ressortent sans être absorbés, 2) soit les photons sont absorbés par une autre espèce chimique non réactive, *e.g.* le co-produit C . Dans ces deux cas $p \neq 1$ et on dira que les photons sont "*perdus*". L'évolution de la concentration du produit B dépendra alors de la probabilité p. La densité de flux de photons incidents n'est plus une fonction linéaire de la vitesse de réaction, notamment pour des taux de conversions élevés où la concentration en l'espèce A est faible et celle de B est élevée. Le traitement se fait alors en tenant compte du transfert de rayonnement, c'est de ce cas précis dont nous allons discuter en déterminant, entre autres, l'expression de la probabilité p.

3.2.3.2.2 Description du transfert radiatif en actinométrie

Le traitement classique ne permet que de calculer une densité hémisphérique de flux incident apparente. Afin de déterminer $q_{\cap}$, il faut connaître la proportion de photons qui est réellement absorbée par l'actinomètre, celle absorbée par le co-produit ou celle perdue. La VVMAER, $\langle \mathcal{A} \rangle$, est la grandeur qui permet de faire cette distinction entre les photons qui participent à la réaction et les photons perdus. La détermination de $\langle \mathcal{A} \rangle$ comme une fonction de l'avancement de la réaction, requiert la résolution de l'ETR en régime permanent pour un milieu purement absorbant (Eq.(3.17)).

$$\overrightarrow{\Omega} \cdot \overrightarrow{\nabla} L_\lambda(\overrightarrow{x}, \overrightarrow{\Omega}) = -k_{tot} \cdot L_\lambda(\overrightarrow{x}, \overrightarrow{\Omega}) \tag{3.17}$$

$L_\lambda(\overrightarrow{x}, \overrightarrow{\omega})$ $\left[\mu\text{mol}_{h\nu} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{sr}^{-1} \cdot \text{nm}^{-1}\right]$ représente la luminance et k_{tot} $\left[\text{m}^{-1}\right]$ le coefficient d'absorption linéique total. La résolution de l'équation (3.17) pour le réacteur torique conduit à la détermination de la vitesse volumétrique moyenne d'absorption du rayonnement selon :

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \frac{1}{V} \int_v \mathrm{d}\overrightarrow{x} \int_{\Delta\lambda} \mathrm{d}\lambda \, C E a_\lambda G_\lambda \tag{3.18}$$

Nous rappelons que l'irradiance G_λ est l'intégrale des luminances sur toutes les directions. Dans ce cas, pour un milieu constitué de plusieurs espèces absorbantes le coefficient d'absorption linéique total s'écrit comme suit :

$$k_{tot,\lambda} = \sum_i k_{a,i,\lambda} = \sum_i Ea_{i,\lambda} C_i \tag{3.19}$$

Avec $k_{a,i,\lambda}$ $\left[\mathrm{m}^{-1}\right]$ la coefficient d'absorption linéique de l'espèce i, C_i $\left[\mathrm{mol} \cdot \mathrm{m}^{-3}\right]$sa concentration et $Ea_{i,\lambda}$ son coefficient molaire d'absorption $\left[\mathrm{m}^2 \cdot \mathrm{mol}^{-1}\right]$ ($k_{a,i}$ et Ea_i dépendent de la longueur d'onde). Tout rayonnement collimaté traversant ce milieu sera atténué exponentiellement, en fonction de la distance parcourue e, selon la loi de Bouguer :

$$\mathcal{T}_\lambda(e) = exp\left(-k_{tot,\lambda} e\right) \tag{3.20}$$

$$\mathcal{T}_\lambda(e) = exp\left[-\left(\sum_i Ea_{i,\lambda} C_i\right) e\right] \tag{3.21}$$

L'équation (3.21) représente la proportion de photons qui ont traversé l'épaisseur e sans être absorbé. Si l'on considère que $T(e)$ est la probabilité qu'un photon ne soit pas absorbé, alors la probabilité qu'un photon soit absorbé dans le milieu (quelle que soit l'espèce considérée) est égale à $1 - T(e)$. Tous les photons absorbés ont une probabilité $\frac{k_i}{\sum_i k_i}$ d'être absorbé par l'espèce i. La probabilité qu'un photon émis par la source de lumière soit absorbé par le composé i est égale au produit de la probabilité qu'un photon soit absorbé par le milieu et la probabilité qu'il soit absorbé par l'espèce considérée (p évolue en fonction du temps à mesure que la composition de la solution change) (Eq.(3.22)).

$$p_i = \frac{Ea_{i,\lambda} C_i}{\sum_i Ea_{i,\lambda} C_i}\left[1 - exp\left(-\left(\sum_i Ea_{i,\lambda} C_i\right) e\right)\right] \tag{3.22}$$

En réinjectant l'expression de l'équation (3.22) dans l'équation (3.15), nous obtenons alors :

$$\frac{dC_B}{dt} = \Phi a_s q_\cap \frac{Ea_{i,\lambda} C_i}{\sum_i Ea_{i,\lambda} C_i}\left[1 - exp\left(-\left(\sum_i Ea_{i,\lambda} C_i\right) e\right)\right] \tag{3.23}$$

Ces relations mettent en jeu des données spectrales, $Ea_{i,\lambda}$, les coefficients d'absorption des espèces contenues dans le milieu réactionnel. Il est possible de prendre en compte l'aspect polychromatique de la source de lumière en déterminant pour chaque de longueur λ la valeur des $Ea_{i,\lambda}$ correspondant. La méthode la plus simple, pour s'en affranchir, reste de calculer une moyenne, sur toutes les longueurs d'onde, du coefficient d'absorption. $\overline{E}a_i$ sera obtenu en faisant intervenir la densité de probabilité d'émission de la source (figure 3.7) pour le domaine spectral λ, f_λ $[\mathrm{nm}^{-1}]$ caractérisant le spectre d'émission de la source de lumière par :

$$\overline{E}a_i = \frac{\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} Ea_{i,\lambda} f_\lambda d\lambda}{\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} f_\lambda d\lambda} \text{ où l'on prendra } \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} f_\lambda d\lambda = 1 \tag{3.24}$$

En reprenant l'expression de la réaction de dissociation d'un actinomètre (Eq.(3.9)) et en supposant que les espèces absorbantes sont A et C, il est possible d'écrire l'évolution de la concentration de l'espèce B au cours du temps (Eq.(3.25)) en remplaçant l'expression de p dans l'équation (3.15).

$$\frac{dC_B}{dt} = \Phi a_s q_\cap \frac{\overline{E}a_A C_A}{\overline{E}a_A C_A + \overline{E}a_C C_C}\left[1 - exp\left(-\left(\overline{E}a_A C_A + \overline{E}a_C C_C\right) e\right)\right] \tag{3.25}$$

avec,

$$\langle \mathcal{A} \rangle = a_s q_\cap \frac{\overline{E} a_A C_A}{\overline{E} a_A C_A + \overline{E} a_C C_C} \left[1 - exp\left(- \left(\overline{E} a_A C_A + \overline{E} a_C C_C \right) e \right) \right] \tag{3.26}$$

Le suivi expérimental de la concentration de B au cours du temps permet l'identification de la densité hémisphérique de flux de photons incidents, $q_\cap$, par minimisation de l'écart entre l'équation (3.25) résolue par un algorithme d'Euler et les résultats expérimentaux de l'actinométrie.

Dans le cas de réacteurs spécifiques (géométries complexes) et de sources polychromatiques avec une distribution angulaire de la lumière, la résolution devient moins triviale. Le recours à des solution numériques avancées est nécessaire pour un calcul rigoureux de $\langle \mathcal{A} \rangle$. La méthode de Monte Carlo (section 2.5.4) permet, en tenant compte de la physique de l'émission, de la réflexion et de l'absorption des photons, d'obtenir des solutions de référence de l'ETR. Dans ce cadre, le concept du réacteur torique nous permettra de valider les algorithmes de Monte Carlo sur ce réacteur afin de les utiliser sur des géométries complexes. Dans un premier temps nous allons implémenter cet algorithme dans la géométrie torique et comparer les résultats obtenus avec le profil de concentration analytique (Eq.(3.25)). Après cette partie validation, ces mêmes algorithmes sont implémentés dans une géométrie complexe pour l'analyse des expériences d'actinométrie en vue de la détermination de la densité hémisphérique de flux de photons incidents. Ce point a fait l'objet de travaux dans le cadre d'une autre thèse de doctorat réalisée au laboratoire [Rochatte, 2016] et d'une publication [Rochatte et al., 2017].

Afin de mettre en œuvre la partie expérimentale, il est important de choisir l'actinomètre permettant l'estimation de la densité de flux de photons incidents émis par le panneau de LEDs et par extension autorisant l'étude de sources à large spectre dans le domaine du visible, de 400 à 750 nm. L'actinomètre choisi pour cela est le sel de Reinecke que nous allons présenter plus en détails dans la section suivante.

3.2.3.2.3 Actinométrie par le sel de Reinecke

Le sel de Reinecke est un actinomètre régulièrement utilisé dans notre laboratoire et largement abordé dans la littérature par [Wegner and Adamson, 1966], [De Mayo and Shizuka, 1976], [Aiba, 1982], [Cornet et al., 1997], [Mielcarek et al., 2010], [Cnossen et al., 2012], pour l'estimation de la densité de flux de photons. Le rendement quantique du sel de Reinecke est quasi-constant ($= 0,29 \pm 0,02$) sur un large intervalle de longueur d'onde (316 à 750 nm) [Kuhn et al., 2004]. La mise en œuvre de cette méthode est largement décrite pour différentes géométries [Cornet, 2007]. Elle sera d'autant plus simplement utilisée en terme de traitement dans le cas d'une géométrie simple monodimensionnelle, telle le réacteur torique (section 3.1.1).

La réaction de décomposition du sel de Reinecke est :

$$\mathrm{Cr(NH_3)_2(SCN)_4^-} \xrightarrow{h\nu,\ \mathrm{H_2O}} \mathrm{SCN^-} + \mathrm{Cr(NH_3)_2(SCN)_3H_2O} \tag{3.27}$$

Dès le moment où l'on met en marche le panneau de LEDs, la photodécomposition du sel de Reinecke est initiée. Pour des taux de conversion faibles, un ligand thiocyanate est substitué par une molécule d'eau (Eq.(3.27)). La concentration de $\mathrm{SCN^-}$ augmente alors dans un réacteur fermé au cours du temps. Cette vitesse de production des ions $\mathrm{SCN^-}$ est la même que la vitesse de réaction du sel de Reinecke. Il est donc possible de suivre, expérimentalement, la vitesse de réaction du sel de Reinecke en dosant les ions thiocyanate tout au long des expériences.

Afin de calculer la proportion de photons qui sont absorbés par chaque espèce, nous avons déterminé leur coefficient d'absorption en se basant sur les travaux de [Wegner and Adamson, 1966] et les résultats expérimentaux, obtenus en mesurant l'absorbance d'une solution de sel de Reinecke (à faible taux de conversion) à l'aide d'un spectrofluorimètre FLX-Xenius (Safas) relié à une sphère d'intégration de haute précision de 152 mm de diamètre interne (Labsphere). La figure 3.19 représente une photographie du banc optique utilisé. Il est muni d'une lampe xénon de haute énergie, intégrée au spectrofluorimètre, amenant par l'intermédiaire de fibres optiques, un faisceau collimaté sur l'échantillon se trouvant dans une cuve en quartz. Le faisceau transmis à travers cette cuve est réfléchi et capturé en totalité par la sphère d'intégration qui est revêtue de *Spectralon*® (revêtement réfléchissant plus de 99% du rayonnement). Ce dispositif nous permet d'estimer la proportion des photons qui sont absorbés ou transmis et de déterminer, notamment, le coefficient d'absorption de l'espèce analysée (le sel de Reinecke et le co-produit dans notre cas).

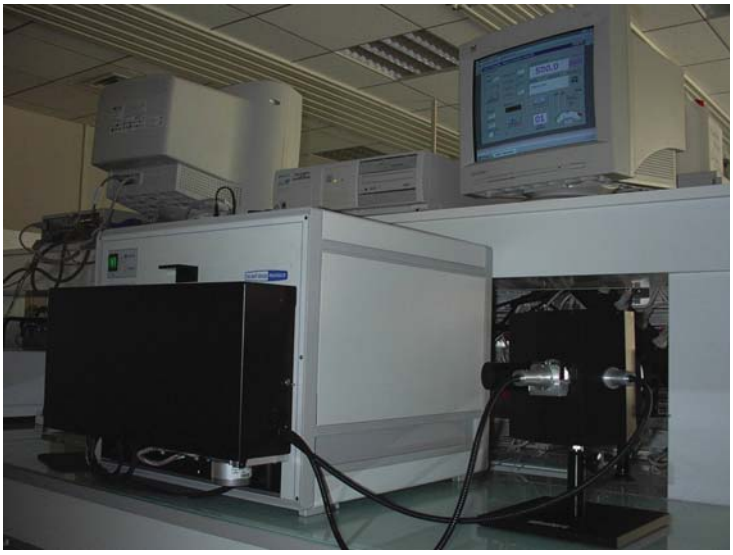


FIGURE 3.19 – Photographie du banc optique couplé à une sphère d'intégration de haute précision

L'utilisation du sel de Reinecke en tant qu'actinomètre nous permet, comme nous pouvons le voir sur la figure 3.20, de couvrir un large intervalle de longueurs d'onde dans le domaine du visible. Les coefficients d'absorption des deux espèces (sel de Reinecke et co-produit) sont du même ordre de grandeur. Il n'est donc pas possible d'ignorer l'absorption des photons par le co-produit ($Cr(NH_3)_2(SCN)_3H_2O$) dont le spectre d'absorption est en accord avec la littérature [Adamson, 1958], [Pamfilov et al., 1964], [Shriver et al., 1990], [Mainusch et al., 1997]. Dans cette même figure, nous observons que les pics d'absorption du co-produit apparaissent aux mêmes longueurs d'onde que ceux du sel de Reinecke (avec un décalage de quelques nm), montrant ainsi qu'un seul ligand SCN^- a été substitué par une molécule de H_2O [Pamfilov et al., 1964], [Edwards, 2009].

Afin de s'assurer que des photons réémis par luminescence ne contribuent pas à la réaction, surestimant ainsi la densité de flux de photons incidents, un test de luminescence a été réalisé, à l'aide du banc optique présenté précédemment, entre 400 et 750 nm et à température ambiante. En accord avec [Adamson et al., 1968] et [Kirk and Porter, 1980], aucune émission significative de photons n'a été observée sur cet intervalle de longueur d'onde. Un rendement quantique de luminescence a été estimé à 10^{-6} par [Kirk and Porter, 1980] à une longueur d'onde de 748 nm, ce qui est négligeable. De plus, un photon émis à cette longueur d'onde ne sera que très faiblement

absorbé par la solution en regard de la valeur du coefficient d'absorption de la molécule de sel de Reinecke.

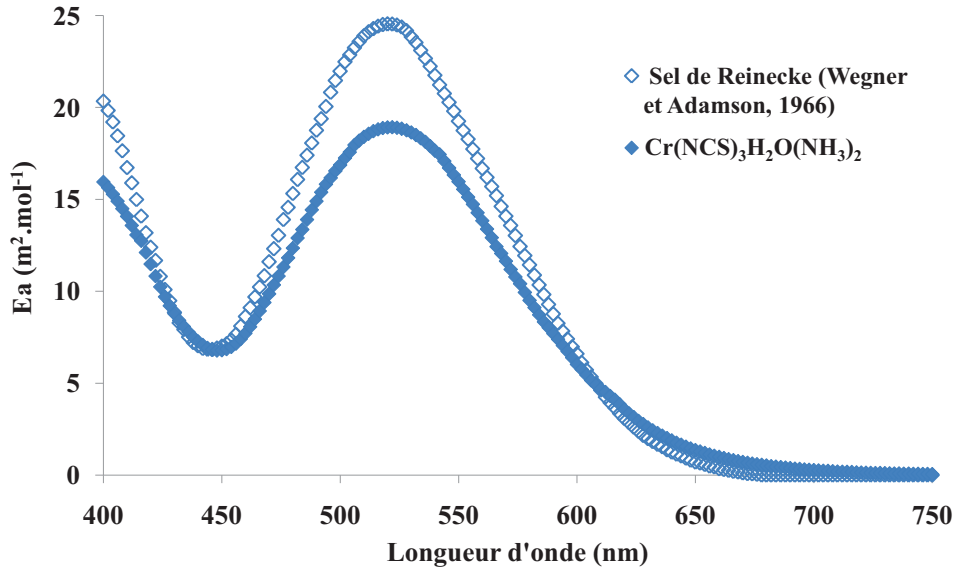


FIGURE 3.20 – Spectres d'absorption du sel de Reinecke et du co-produit $Cr(NH_3)_2(SCN)_3H_2O$

3.2.3.2.4 Protocole expérimental et résultats obtenus par actinométrie

Le sel de Reinecke étant photosensible, la préparation de la solution se fera entièrement dans un environnement obscur (par utilisation de récipients opaques) et cela avant même l'introduction de la solution dans le réacteur (protocole de [Cornet et al., 1997]). La dissolution de 2,127 g de sel de Reinecke (Sigma-Aldrich) se fait à une température de 40°C dans 400 mL d'une solution de potasse à 0,1 $mol \cdot L^{-1}$ pour atteindre un concentration de 15 $mol \cdot m^{-3}$ et un pH $\approx$ 13. Si la dissolution du sel de Reinecke n'est effectuée qu'à pH $\approx$ 11 cela conduit à l'acidification notable de la solution jusqu'à atteindre, en fin de solubilisation, une valeur de pH $\approx$ 6. Après dissolution totale du sel, le pH est régulé à 13 avec de la potasse dans le but de faire passer les ions NH_4^+ sous forme NH_3 (pKa du couple NH_3/NH_4^+ égal à 9,2), pour ensuite les éliminer par désorption. Tout en abaissant la température jusqu'à 23 °C (avec de la glace), la solution est donc agitée manuellement et son contenu régulièrement mis à l'atmosphère par ouverture du bouchon. Cette opération est réalisée dans une bouteille opaque afin d'éviter la réaction de photodécomposition du complexe photosensible. Après s'être assuré du dégazage total de NH_3, le pH est abaissé à une valeur de 4-5 par ajout d'acide sulfurique concentré (98%). Cette solution va alors constituer le milieu réactionnel à introduire dans le réacteur. Une partie de cette solution sera conservée et servira de référence lors du dosage des ions SCN^-, la substitution des ligands sur le sel Reinecke se produisant même à l'obscurité, mais à très faible vitesse de réaction. La vitesse de réaction de notre solution de sel de Reinecke, induite uniquement par les photons, sera déterminée par différence d'absorbance.

Ainsi le suivi de la concentration en thiocyanate est déterminée par spectrométrie différentielle à double faisceau (SHIMADZU UV-160A UV-Visible recording spectrophotometer). Cette méthode permet donc de différencier les ions thiocyanates produits par la photo-décomposition de ceux issus de l'hydrolyse spontanée du sel de Reinecke. Afin de quantifier les thiocyanates libérés, nous utilisons, aussi bien pour la solution de référence que pour le mélange réactionnel,

un réactif composé de 0,1 mol $\cdot$ L^{-1} de nitrate de fer ($Fe(NO_3)_3$) et d'une solution d'acide perchlorique ($HClO_4$), nous prélèverons 0,25 mL de solution de sel de Reinecke que nous diluerons avec 3 volumes de réactif ferrique et 20 volumes d'eau déionisée (dans cet ordre), ce qui correspond à un taux de dilution de 24 (voir tableau 3.2).

	Milieu réactionnel et référence	Réactif ferrique	Eau déionisée
Volume des solutions (mL)	0,25	0,75	5

Tableau 3.2 – Volumes des différentes solutions pour l'analyse par spectrométrie, le milieu réactionnel est dilué 24 fois

En mesurant la différence d'absorbance entre la solution de référence et celle du milieu réactionnel à 450 nm (après ajout du réactif ferrique), nous pouvons remonter à la concentration d'ions SCN^- produits par la réaction. Pour cela, nous avons déterminé le coefficient d'extinction molaire, ϵ [mol $\cdot$ L^{-1} $\cdot$ cm^{-1}], des complexes $Fe(SCN)^{2+}$. Le coefficient d'extinction molaire permet de relier l'absorbance à la concentration en ions SCN^- initialement présents(Eq.(3.28)).

$$\left[SCN^-\right] = 24 \times \frac{Absorbance}{\epsilon} \tag{3.28}$$

La détermination de la valeur de ϵ a été décrite en détails par [Cornet et al., 1997]. Il s'agit de préparer une solution étalon de thiocyanate de potassium à des concentrations variant entre 0 et 15 mol $\cdot$ m^{-3}. On mesure l'absorbance de chaque solution (1 volume de solution thiocyanate de potassium, 3 volumes de réactif ferrique, 20 volumes d'eau déionsée) après complexation, par rapport à la référence à base d'eau déionisée (3 volumes de réactif ferrique, et 21 volumes d'eau déionisée). Nous obtenons alors une droite dont la pente représente le coefficient molaire d'extinction (figure 3.21). Dans cette étude, nous avons obtenu une valeur $\epsilon = 3,2 \pm 0,2$ m$^3 \cdot$ mol$^{-1} \cdot$ cm^{-1}. Cette valeur est différente de celle obtenue par [Wegner and Adamson, 1966] ($4,3$ m$^3 \cdot$ mol$^{-1} \cdot$ cm^{-1}), écart qui peut être expliqué par une préparation de l'échantillon qui n'est pas semblable, de plus, les volumes d'eau et de réactif ferrique ne sont pas spécifiés dans les travaux de [Wegner and Adamson, 1966]. Néanmoins la valeur de ϵ déterminée lors de nos expériences est identique (à l'incertitude expérimentale près) à celle estimée par [Cornet et al., 1997] ($3,4 \pm 0,2$ m$^3 \cdot$ mol$^{-1} \cdot$ cm^{-1} dont nous avons suivi le protocole.

Des expériences ont été aussi réalisées en remplaçant le volume d'eau déionisée par un volume de solution de sel de Reinecke n'ayant pas réagi à une concentration de 15 mol $\cdot$ m^{-3}. Nous obtenons des résultats similaires avec un écart inférieur à 4%, ce qui montre que la présence du sel de Reinecke n'a pas d'effet sur l'estimation de la concentration des ions thiocyanate.

3.2.3.2.5 Mise en œuvre de l'actinométrie dans le réacteur torique

Le réacteur torique est rempli avec un volume de 160 mL de la solution de sel de Reinecke et positionnée à une distance de 15 cm en face du panneau de LEDs (comme déterminée dans la section 3.2.3.1). A cet instant, le réacteur est maintenu à l'obscurité grâce à des caches. A $t = 0$ s, un premier prélèvement est alors effectué puis nous retirons les caches, exposant ainsi le réacteur à la source de lumière. Le dosage des ions thiocyanate contenus dans cet échantillon est réalisé constituant le premier point de notre courbe. La concentration de SCN^- produit photochimiquement à cette instant est égale à 0. Durant les premiers instants de réaction, des prélèvements et des dosages sont mis en œuvre régulièrement. Ces dosages permettent de tracer

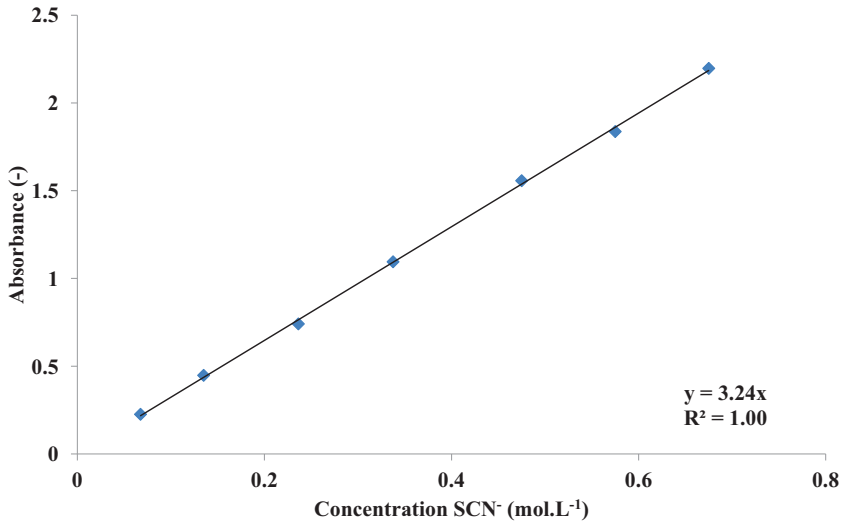
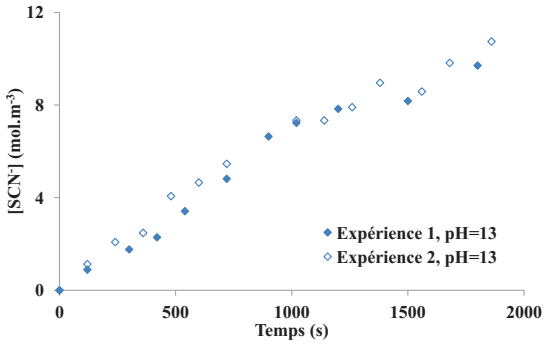


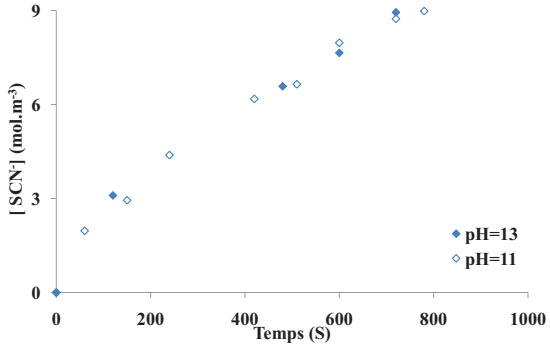
FIGURE 3.21 – Évolution de l'absorbance en fonction de la concentration de SCN^- dans la cuve du spectromètre pour la détermination de la valeur de ϵ

la courbe expérimentale de l'évolution de la concentration de SCN^- au cours du temps.

L'expérience d'actinométrie a été réalisée plusieurs fois et à différentes densités de flux de photons incidents (intensités du panneau de LEDs). Les expériences de répétabilité sont cohérentes et donnent de bons résultats tel que le montre la figure 3.22a représentant deux expériences d'actinométrie réalisées dans les mêmes conditions. Afin de s'assurer que le pH de solubilisation du sel de Reinecke n'a pas d'influence sur la cinétique de réaction, deux expériences ont été réalisées, cette fois-ci à différents pH de solubilisation (pH 11 et 13). Les résultats obtenus (figure 3.22b) sont en accord entre eux. Il est donc possible de travailler à des pH de solubilisation moins extrêmes permettant ainsi d'envisager la mise en œuvre de cette méthode de caractérisation dans d'autres réacteurs requérant des milieux moins agressifs dans le but de préserver l'intégrité de leurs structures de la corrosion, ou d'une quelconque attaque basique.



(a) Expérience de validation de la répétabilité de l'actinométrie à un pH de solubilisation égal à 13 pour une densité de flux de photons incidents (mesuré par capteur) équivalent à 829 µmol de photons $\cdot\, m^{-2} \cdot s^{-1}$



(b) Expérience de validation de la répétabilité de l'actinométrie avec différents pH de solubilisation (11 et 13) pour une densité de flux de photons incidents (mesuré par capteur) équivalent à 1622 µmol de photons $\cdot\, m^{-2} \cdot s^{-1}$

FIGURE 3.22 – Expériences de validation de l'actinométrie avec influence du pH et de la densité de flux de photons incidents

Les résultats sont satisfaisants et nous pouvons conclure sur la possibilité de réaliser la caractérisation par actinométrie en solubilisant le sel de Reinecke à un pH égal à 11 (au lieu de 13) sans qu'il n'y ait de conséquence sur la détermination de la densité de flux de photons incidents.

L'estimation de la densité de flux de photons incidents a été réalisée à partir des expériences présentées précédemment dans cette section. Dans un premier temps, nous résolvons numériquement le profil analytique de l'équation (3.25) pour une valeur initiale de la densité de flux de photons incidents, $q_{initial}$. Le langage Matlab dispose de fonctions de résolution d'équations différentielles ordinaires (ODE, Ordinary Differential Equations) permettant de réaliser cette opération. L'écart quadratique, entre l'évolution prédite de la concentration pour cette valeur initiale et les points expérimentaux, est alors minimisé pour obtenir une densité de flux de photons incidents, $q_{\cap}$, identifiée. L'évolution de la probabilité p au cours du temps est calculée en parallèle de celle de C_B grâce aux équations (3.22) et (3.23) respectivement. Par ailleurs, nous avons utilisé la méthode de Monte Carlo (section 2.5.4), en tenant compte de la géométrie du réacteur et de la physique de transport des photons, pour simuler le lancement d'un nombre important de photons et en déterminer la proportion absorbée par le sel de Reinecke (qui contribue à la réaction). Ceci permet, *in fine*, de déterminer la densité de flux de photons incidents (toujours par identification avec les valeurs expérimentales) et de calculer l'évolution de la probabilité p au cours du temps à l'aide d'un algorithme d'Euler. La mise en œuvre de la méthode de Monte Carlo, en présence d'un milieu purement absorbant, sert principalement pour sa prise en main dans la configuration la plus simple (absence de diffusion). Elle trouvera son réel intérêt pour la résolution de l'équation de transfert radiatif dans le réacteur torique en présence d'un milieu diffusant tel que c'est le cas en production d'hydrogène, présentée en chapitre 4.

La figure 3.23 présente des résultats expérimentaux de l'évolution de la concentration des ions SCN^- au cours du temps et celle prédite par les deux méthodes pour une valeur de $q_{\cap} = 115,9\ \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. L'évolution théorique prédite par le modèle avec co-produit de l'équation (3.25) se superpose parfaitement avec les valeurs expérimentales montrant ainsi la robustesse de cette méthode de caractérisation. L'utilisation de la méthode Monte Carlo associée à un algorithme d'Euler permet d'identifier la même valeur de $q_{\cap}$ que la méthode avec co-produit ($115,9\ \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$). Les deux méthodes sont en accord permettant ainsi de valider l'utilisation des algorithmes de Monte Carlo pour le traitement du transfert de rayonnement en actinométrie et la détermination des densités de flux de photons incidents [Rochatte et al., 2017]. Cette méthode pourra être utilisée ultérieurement pour l'identification de $q_{\cap}$ dans des géométries complexes (*i.e.* géométrie cylindrique avec un éclairage interne) et des sources de lumières polychromatiques. Dans cette même figure, nous avons tracé l'évolution de la probabilité p qu'un photon soit absorbé par le sel de Reinecke. Les deux méthodes donnent, une fois de plus, les mêmes résultats. A $t = 0$, $p < 1$, contrairement aux hypothèses classiquement retenues dans la littérature, une partie des photons entrant dans le réacteur sort par l'arrière sans être absorbée. L'épaisseur optique étant trop faible, il suffirait alors d'augmenter la concentration du sel de Reinecke ou d'augmenter la longueur du trajet optique (épaisseur du réacteur) pour que tous les photons émis soient absorbés. Par ailleurs, il est possible de constater que p, la probabilité qu'un photon soit absorbé par le sel de Reinecke, diminue aussi au cours du temps, ceci est un résultat attendu sachant que la concentration de sel de Reinecke dans le réacteur diminue. A contrario celle du co-produit augmente, par conséquent, la probabilité pour un photon d'être absorbé par le co-produit augmente.

Tous les phénomènes physiques décrits précédemment (absorption du co-produit, épaisseur optique trop faible, aspect spectral de la source de lumière) sont pris en compte dans la démarche

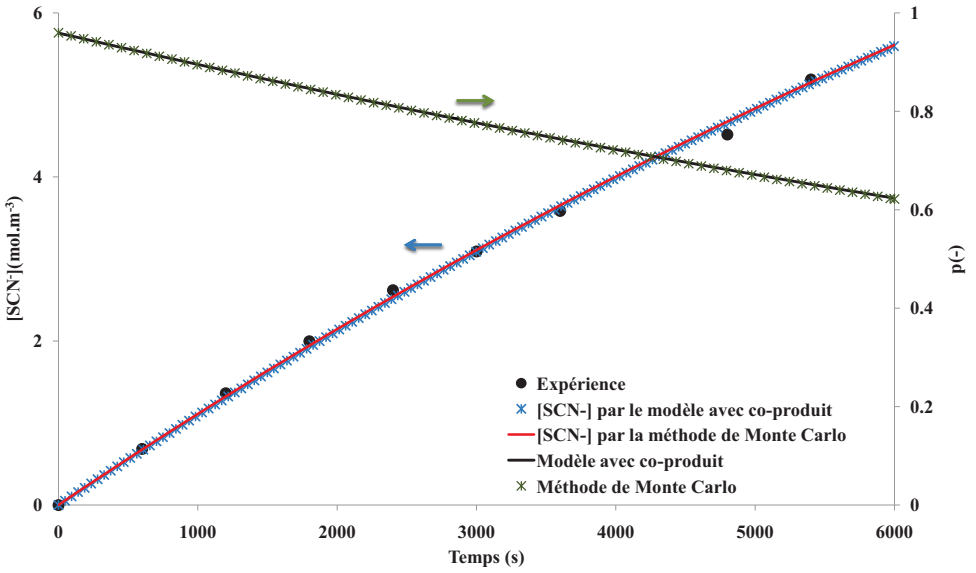


FIGURE 3.23 – Résultats de l'identification du flux de photons incidents et évolution de la probabilité p ($q_{\cap} = 115{,}9\ \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)

de modélisation de l'actinométrie telle que présentée ici (voir aussi [Rochatte et al., 2017]). Cela permet de s'affranchir de certaines contraintes imposées par cette étude *i.e.* s'assurer que tous les photons émis sont absorbés par l'actinomètre. En comparaison avec le modèle développé par [Cornet et al., 1997], l'apport de cette méthode se trouve principalement dans la prise en compte de toutes les espèces absorbantes dans le milieu pour une détermination plus précise de la densité de flux de photons incidents.

Nous venons donc de démontrer que la caractérisation de la densité de flux de photons incidents par l'actinométrie est une démarche rigoureuse qui permet l'identification de la valeur de $q_{\cap}$ avec une grande précision ($\pm 5\%$). Cette démarche a été appliquée pour différentes densités de flux de photons incidents (différents réglages du logiciel de commande du panneau de LEDs) permettant ainsi une caractérisation complète de la source de lumière. Dans la section suivante nous allons présenter une synthèse des résultats de la caractérisation du panneau de LEDs et comparer les deux méthodes (physique et chimique) d'identification de $q_{\cap}$.

3.2.3.3 Comparaison des densités de flux de photons incidents mesurées par capteur avec celles déterminées par actinométrie

Afin de comparer la cohérence des résultats de densité de flux de photons incidents obtenus par l'actinométrie et le capteur physique, nous les avons regroupés dans la figure 3.24. Dans un premier temps, nous avons identifié les densités de flux de photons incidents par actinométrie en utilisant différents modèles. Le modèle spectral (■) est traité en tenant compte de la distribution du spectre d'émission du panneau de LEDs (figure 3.7) et de l'absorption des photons par le co-produit (Eq.(3.23)). Le modèle gris (□) correspond à l'utilisation de coefficients d'absorption moyens (du sel de Reinecke et du co-produit) déterminés à partir l'équation (3.24). La densité de flux de photons incidents est identifiée avec ces Ea moyens par résolution de (Eq.(3.25)). Quant à la détermination des densités de flux de photons incidents par le modèle de [Cornet et al., 1997], elle est réalisée sans tenir compte du co-produit (○). Les densités de flux de photons incidents déterminées par le capteur physique (abscisses de la figure 3.24) sont obtenues par la méthode décrite dans la section 3.2.3.1.

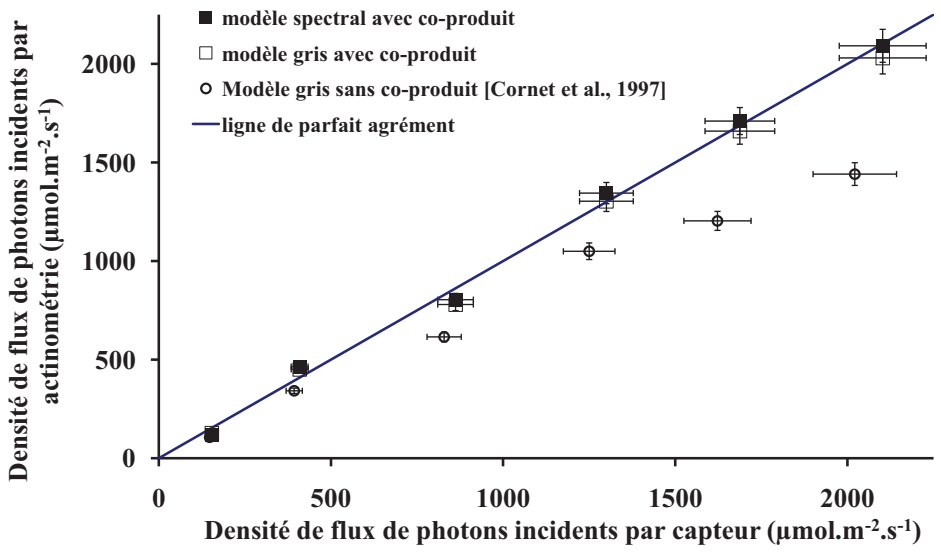


FIGURE 3.24 – Comparaison des densités des flux de photons incidents obtenues par les méthodes physique et chimique

Chaque point de la figure 3.24 représente $q_\cap$ obtenu par capteur et par actinométrie pour la même intensité du panneau de LEDs. La droite (première bissectrice) symbolise la ligne de parfait accord entre ces résultats. Les densités de flux de photons incidents obtenues avec le modèle [Cornet et al., 1997] sont en dessous de cette droite. On en déduit alors que le traitement de l'actinométrie avec ce modèle sous-estime la densité de flux de photons incidents. Comme nous l'avions mentionné précédemment, une partie des photons émis par le panneau de LEDs sont absorbés par le co-produit et ne participent pas à la réaction, ce modèle ne tient pas compte de ces photons. Son utilisation reste, cependant, pertinente dans le cas d'actinomètres dont la seule espèce absorbante est l'espèce photoréactive pour une source monochromatique. Les modèles spectral avec co-produit, (■), et gris avec co-produit, (□), sont en très bon accord entre eux et avec les mesures par capteur physique. Cela est dû au fait que la source de lumière est quasi monochromatique (gaussienne de faible étendue centrée à 457 nm). En effet le traitement par le calcul d'un Ea moyen sur tout le spectre d'émission du panneau de LEDs n'influence que très peu l'identification de la densité de flux de photons incidents. Dans le cas d'une source de lumière qui s'étend sur tout le spectre visible (350-750 nm), les résultats dépendront largement de l'aspect spectral de la source [Rochatte et al., 2017].

Dans cette partie, nous avons caractérisé le panneau de LEDs en identifiant les densités de flux de photons incidents, pour différentes intensités, par deux méthodes. La méthode physique a permis de faire une première estimation de $q_\cap$ et de déterminer une distance de travail entre la source de lumière (le panneau de LEDs) et le réacteur torique. Elle a aussi permis de valider les résultats obtenus par la méthode chimique grâce à un modèle analytique du profil de $\mathcal{A}$ ainsi que la méthode de Monte Carlo. Nous avons aussi apporté des améliorations au traitement des résultats de la caractérisation par actinométrie, notamment en tenant compte du transfert de rayonnement dans le réacteur. Cette dernière partie a permis une caractérisation plus rigoureuse des densités de flux de photons incidents, quelle que soit l'épaisseur optique, grâce à la méthode Monte Carlo. La validation de cette méthode permet d'étendre la caractérisation par actinométrie à des géométries complexes, des sources de lumière polychromatiques, tout en tenant compte des phénomènes

externes au milieu réactionnel (absorption et réflexion aux parois) [Rochatte et al., 2017].

3.2.4 Conclusions sur la caractérisation du banc expérimental

Tout au long de cette section, nous avons décrit le réacteur et tous les éléments le constituant. Une étude hydrodynamique a permis de caractériser l'écoulement dans le réacteur, les densités de flux de photons incidents ont été identifiées par capteur et une distance optimale, entre la source de lumière et le réacteur, de 15 cm a été définie. Une caractérisation par actinométrie a permis de conforter les résultats obtenus par capteur et de valider une méthode de caractérisation pour des géométries de réacteur complexes et des sources de lumière polychromatiques. Dans la section suivante nous allons nous concentrer sur la caractérisation du catalyseur utilisé pour la production de H_2, CdS, aussi bien en taille qu'en dispersion (agrégats/monomères).

3.3 Caractérisation du catalyseur (particules de sulfure de cadmium) utilisé dans le cadre de la photoproduction de H_2

Nous allons, dans ce qui va suivre, nous pencher sur la caractérisation géométrique des particules catalytiques et de leurs dispersions, étape ô combien importante et indispensable pour la détermination de la distribution du champ d'irradiance dans le volume réactionnel. En effet, comme présenté dans le chapitre II, la connaissance des propriétés optiques et de la distribution de taille et de forme des particules permet d'estimer les propriétés radiatives, à savoir : le coefficient d'absorption $k_{a,\lambda}$, le coefficient de diffusion, $k_{d,\lambda}$ et la fonction de phase, $p_\lambda(\Omega, \Omega^{'})$, via les théories de l'électromagnétisme (voir section 2.5.3). Ces propriétés radiatives sont ensuite utilisées pour résoudre l'équation de transfert radiatif et obtenir ainsi la répartition du champ de rayonnement dans le milieu. La précision de la détermination de la distribution de taille et de la forme des particules est donc une étape critique de la chaîne méthodologique, car elle se répercute directement sur le champ de rayonnement dans le réacteur.

Des expériences portant sur la dispersion des particules du catalyseur CdS (répartition entre monomères (particules singulières et agrégats) et la distribution de leurs tailles en solution ont été réalisées. Ces expériences ont été mises en œuvre de telle manière à aboutir à un protocole de préparation d'une solution dont les particules sont distribuées, homogènement, en monomères dans le réacteur, le cas idéal étant la suspension de particules singulières de forme simple identifiable à un modèle géométrique.

3.3.1 Généralité sur le sulfure de cadmium

Le sulfure de cadmium (CdS) est un précipité amorphe jaune vif qui se forme lorsque H_2S est passé dans une solution alcaline ou d'acide faible d'un sel de cadmium [Wiberg et al., 2001]. On le trouve sous différentes structures cristallines, la forme cristallographique la plus répandue est hexagonale, communément appelée würtzite, l'autre forme, la blende, est cubique [Madelung, 2012]. Afin de trancher entre une forme cristallographique cubique ou hexagonale (et donc sur la base de données à utiliser pour les propriétés optiques) pour le CdS *Acros Organics*, nous avons eu recours à la technique de la diffraction des rayons X par utilisation d'un diffractomètre Brucker D2 phaser, dont la figure 3.25 présente les résultats. Ce diffractogramme a été comparé avec des fichiers de diffraction de poudre de la base de données de l'International Centre for Diffraction Data (ICDD), la seule structure cristalline de référence correspondant avec notre échantillon est l'hexagonale.

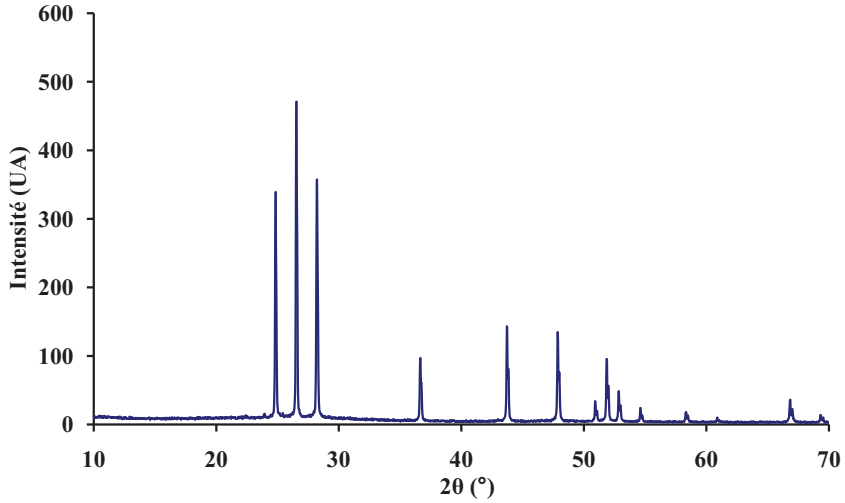


FIGURE 3.25 – Diffractogramme du CdS *Acros Organics* correspondant à une structure cristalline hexagonale

Le CdS est un semiconducteur à gap direct d'une valeur de 2,4 eV. Il est thermiquement et chimiquement stable avec une forte absorption dans le domaine ultraviolet et bleue (d'où l'intérêt de l'utilisation d'un panneau de LEDs avec un spectre d'émission de 400 à 550 nm). Il est utilisé dans les cellules solaires, les photodiodes, les LEDs et les lasers [Leheny et al., 1970], [Ozaki et al., 1980], [Chuu and Dai, 1992], [Jie et al., 2006].

Dans le cadre de ce travail, le CdS est mis en œuvre dans le réacteur torique, en présence de donneurs sacrificiels d'électrons, sous forme de particules en suspension pour la production photocatalytique d'hydrogène. Dans cette optique, il est indispensable, pour la suite de l'étude de caractériser ces particules de CdS en taille, en forme ainsi qu'en dispersion (présence de monomères ou répartition en agrégats)

3.3.2 Caractérisation de la dispersion des particules de CdS en solution

Afin d'étudier la dispersion des particules de CdS dans une solution aqueuse, nous avons choisi de travailler dans des conditions identiques à celles utilisées en production d'hydrogène. L'influence de plusieurs paramètres (concentration en surfactant pour la dispersion, temps d'agitation et de sonication, pH des solutions...) a été étudiée. La caractérisation de ces particules s'est répartie en deux taches principales. La première a consisté en la détermination du protocole le plus adéquat pour la préparation d'une solution dans laquelle le catalyseur est dispersé en particules singulières que nous appellerons monomère. Une fois le protocole défini, la distribution de taille en solution de ces particules sera réalisée afin qu'elle soit intégrée dans la chaîne méthodologique de la section 2.5. Si cette première étude n'est pas menée à son terme, des agrégats peuvent se former (figure 3.26). Cette présence compliquerait sérieusement la détermination des propriétés radiatives en requérant une approche fractale [Liu et al., 2008].

Afin de quantifier la proportion d'agrégats et de monomères au sein les solutions, nous avons réalisé une étude statistique permettant de valider le protocole de préparation de la solution optimale. Dans ce qui va suivre, nous allons présenter le mode opératoire adopté pour la caractérisation de la dispersion des particules de sulfure de cadmium en poudre et en solution.

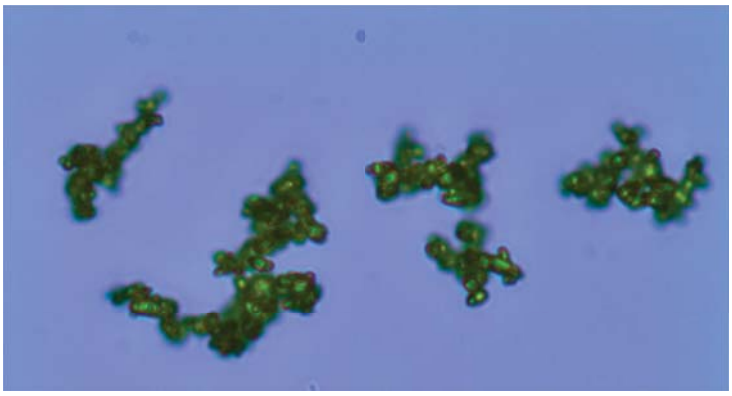


FIGURE 3.26 – État d'agrégation des particules de CdS en solution obtenu par microscopie optique avec un objectif ×100. L'apparition de formes fractales rend la détermination des propriétés radiatives complexe (0,1 $g \cdot L^{-1}$ de CdS, eau déionisée)

3.3.2.1 Préparation des solutions pour la caractérisation du CdS

Les solutions utilisées lors de l'étude de la dispersion du catalyseur, ainsi que lors des expériences de production d'hydrogène, sont réalisées en mélangeant (dans l'ordre) de l'eau déionisée, 0,25 $mol \cdot L^{-1}$ de Na_2S, le tensio-actif (concentration variant de 0,1 $g \cdot L^{-1}$ à 1 $g \cdot L^{-1}$), 0,5 $mol \cdot L^{-1}$ de Na_2SO_3 puis enfin le CdS (à des concentrations de 0,02, 0,1 ou 0,4 $g \cdot L^{-1}$). Après préparation, ces solutions sont mises sous agitation et sonication à l'aide respectivement d'un barreau magnétique et d'une aiguille de sonication Ika U50 control (réglage de l'appareil à une amplitude de 100% et un temps de cycle égal à 1). Différentes durées de sonication variant de 15 à 90 minutes ont été testées avec une vitesse d'agitation identique pour tous les cas étudiés, soit 600 tr/min. En premier lieu, l'objectif a été de déterminer le tensio-actif le plus adéquat pour la dispersion du CdS en quantifiant les proportions en monomères et en agrégats. L'influence de la concentration de ce tensio-actif a été étudiée jusqu'à la détermination des conditions de dispersion optimales. Une distribution de taille des particules en suspension dans cette solution a ensuite été établie.

3.3.2.2 Méthodes de caractérisation des particules de CdS

L'observation de l'état de dispersion des particules de CdS (en solution) a été réalisée par microscopie optique (Olympus CX-41). Pour l'analyse d'images, une goutte de la préparation du milieu réactionnel est versée sur une lamelle de microscope, puis observée via le grossissement de 3 objectifs, ×20, ×40, ×100. Des clichés sont pris sur différentes lamelles à des endroits choisis aléatoirement pour un échantillonnage représentatif de la composition de la solution. Le nombre de particules (monomères) par agrégat est déterminé par observation directe des images obtenues par l'objectif ×40. Néanmoins, il reste difficile, dans certains cas, de pouvoir identifier avec précision le nombre de particules singulières pour quelques agrégats, mais cela permet d'avoir une donnée qualitative de répartition de la suspension en monomères et agrégats.

L'étude de la distribution de taille des agrégats, a été réalisée par analyse d'image des clichés obtenus par microscopie optique. La distribution de taille des monomères quant à elle, a été faite par microscopie optique et microscopie électronique à balayage. Le traitement d'image dans les deux cas a été réalisé avec le logiciel ImageJ.

3.3.2.3 Traitement des images des suspensions de catalyseur par ImageJ

La figure 3.27 montre un exemple de photographie et permet dans un premier temps d'observer l'état d'agglomération des particules en solution (figure 3.27a), de quantifier la proportion en monomères et agrégats (figure 3.27b) et de déterminer la distribution de taille (figure 3.27c).

(a) x20 (b) x40 (c) x100

FIGURE 3.27 – Exemples de clichés d'une solution, après sonication, obtenus par microscopie optique à différents grossissements

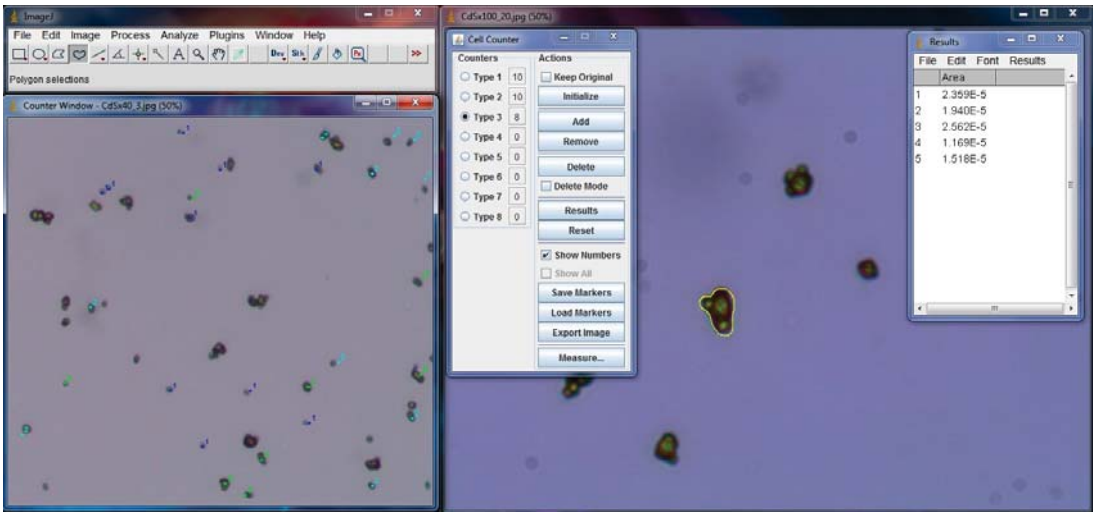


FIGURE 3.28 – Logiciel ImageJ avec les fenêtres flottantes contenant le menu, les photos analysées, ainsi que les outils de comptage et de détermination de la taille des particules

La quantification des monomères et agrégats a été réalisée grâce à ImageJ, un logiciel de traitement et d'analyse d'images développé par *National Institute of Health*. Il se présente sous la forme d'une fenêtre principale contenant le menu et les commandes pour l'analyse d'images. Le traitement se fait sur une (ou plusieurs) fenêtres secondaires flottantes telles que nous pouvons le voir sur la figure 3.28. Parmi les outils que propose ce logiciel, un "*Cell Counter*" permet de marquer (évitant ainsi de compter deux fois de suite la même particule) et de quantifier tout objet en lui attribuant une catégorie. Par exemple la catégorie "*Type1*" pour les particules singulières, "*Type2*" pour les particules qui sont collées deux à deux, "*Type3*" pour les agrégats constitués de trois particules, etc. Nous obtenons alors un tableau contenant l'effectif de chaque population qui sera la base de l'étude statistique de la répartition du catalyseur en monomère et agrégats.

3.3.3 État de dispersion des particules de CdS (monomères et agrégats)

L'analyse au microscope optique a révélé que la dispersion des particules de CdS dans une solution d'eau déionisée génère un nombre conséquent d'agrégats conduisant à l'apparition de formes fractales complexes (figure 3.26). Nous avons choisi d'utiliser des tensio-actifs en association à de la sonication afin de mieux disperser les particule de CdS dans la solution réactionnelle. Trois tensio-actifs commerciaux ont été utilisés : le Span40 (Fluka), Tween80 (Sigma-Aldrich) et le sodium dodecyl sulfate, SDS, 99% de pureté (Sigma). Dans un premier temps nous avons remarqué que le Span40, malgré de bons résultats obtenus en dispersion, conduit à la formation d'une phase non miscible et à une coloration orange de la solution. Ceci peut causer des problèmes de mise en œuvre expérimentale et de traitement/exploitation des résultats notamment sur l'aspect radiatif *i.e.* la perte de photons par absorption ou encore la diffusion par la phase non miscible. Une étude comparative entre Tween80 et le SDS a montré que, à concentration massique identique, le Tween80 conduit à une dispersion de 50% du catalyseur en monomères alors que le SDS disperse plus de 60% de la population en particules singulières (figure 3.29). Ces expériences ont été réalisées dans les mêmes conditions (concentrations, temps de sonication, vitesse d'agitation, volume des solutions préparées), ce qui à conduit à choisir le SDS comme le dispersant utilisé pour la suite de cette étude et lors des expériences de production d'hydrogène.

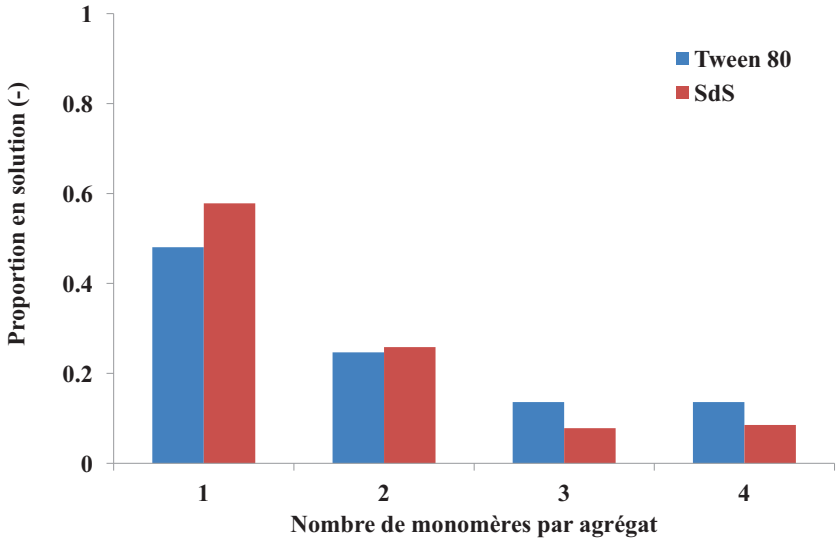


FIGURE 3.29 – Comparaison de l'état de dispersion du catalyseur en solution entre le Tween80 et le SDS (1 $g \cdot L^{-1}$) avec un temps de sonication de 1 h

Des expériences de variation de la concentration en SDS ont permis de définir une concentration optimale de 0,5 $g \cdot L^{-1}$ pour la dispersion des particules de CdS qui sera utilisée dans toutes les expériences en production d'hydrogène. La dispersion du catalyseur a été aussi étudiée pour des temps de sonication variant entre 15 et 90 min. Un temps de sonication de 75 min a été retenu pour une dispersion optimale de CdS dans la solution. Nous avons aussi observé que le pH et la force ionique sont deux paramètres influençant la dispersion. Ces paramètres sont imposés par la concentration des constituants du milieu réactionnel (S^{2-}, ${SO_3}^{2-}$), il n'est pas possible de s'en affranchir.

Cette étude préliminaire a permis de déterminer le protocole de préparation d'une solution réactionnelle dans laquelle le catalyseur est dispersé de manière optimale. La figure 3.30 montre

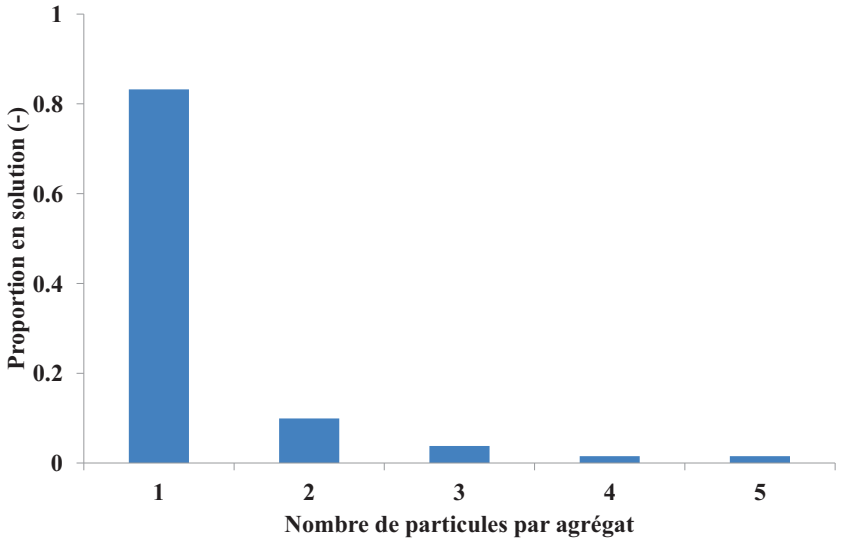


FIGURE 3.30 – Dispersion du CdS en monomères dans la solution optimale (0,5 $g \cdot L^{-1}$ de SDS, 75 min de sonication)

les résultats obtenus après préparation d'une solution dans les conditions citées précédemment (0,5 $g \cdot L^{-1}$ de SDS, 75 min de sonication). La proportion de monomères dans la solution atteint les 80% auxquels il faut ajouter plus 10% de particules formées de 2 monomères. Les 10% restant se répartissent en agrégats constitués de 3 à 5 particules collées les unes aux autres. Ces conditions ne sont certes pas parfaites, mais en tenant compte des contraintes imposées par la préparation de la solution, ce résultat reste satisfaisant. Il nous permet notamment de simplifier l'étude du transfert radiatif avec l'hypothèse de particules dispersées en monomères de manière homogène dans le milieu réactionnel. Sous l'effet de l'agitation, les forces de cohésion des agrégats sous lamelle semble très faible.

Pour la suite de la caractérisation du catalyseur, nous allons passer à l'étude de la distribution de taille des particules. Cette étude a été effectuée avec différentes méthodes expérimentales (microscope optique, microscope électronique à balayage, granulométrie laser) avec un traitement toujours réalisé par le logiciel ImageJ pour les méthodes d'imagerie.

3.3.4 Distribution de taille des particules de CdS

La taille des particules et leurs formes sont des paramètres étudiés [Stanley-Wood and Allen, 1982] tant pour la prédiction du comportement en écoulement que pour les différentes opérations qui les mettent en œuvre : transferts, réaction chimiques, stockage, etc. [Saleh and Guigon, 2012]. Ces paramètres, deviennent encore plus importants lorsqu'il s'agit de la détermination des propriétés radiatives. Comme le montre la figure 3.31, pour une forme donnée (une sphère dans ce cas), la transmission calculée à 457 nm, sur une épaisseur optique de 1 cm et pour une concentration de catalyseur (CdS) de 0,1 $g \cdot L^{-1}$, dépend effectivement de la taille des particules.

La forme géométrique la plus simple pour la détermination des propriétés radiatives est la sphère. Sa caractérisation se résume à la détermination d'une seule grandeur, le diamètre, avec lequel nous pouvons exprimer toutes les autres caractéristiques géométriques : surface, volume, surface spécifique. Dans le cas contraire, lorsque les particules ne sont pas sphériques mais de géométrie complexe, cas le plus répandu, il est possible de les représenter par des diamètres

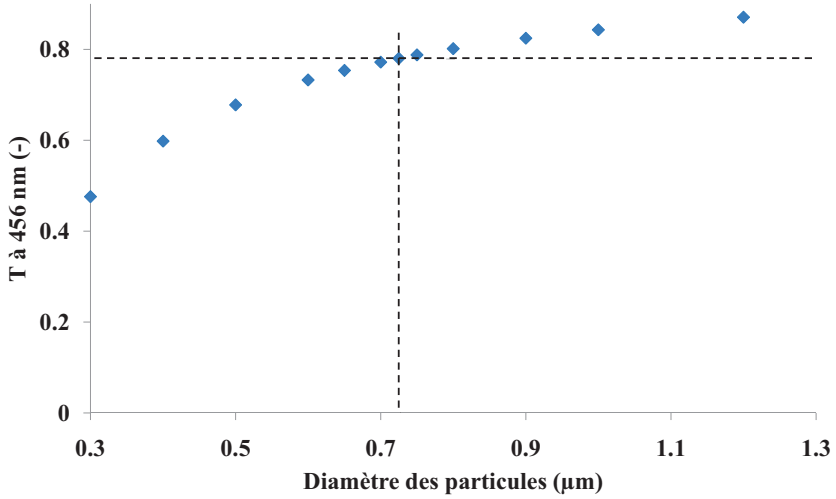


FIGURE 3.31 – Exemple de variation de la transmission sur une épaisseur de 1 cm en fonction du diamètre des particules sphériques de CdS : pour une transmission de $0,78$, $\overline{d}_p = 0,725$ µm

équivalents, c'est-à-dire le diamètre d'une sphère hypothétique ayant des caractéristiques équivalentes *i.e.* le même volume que la particule, la même surface que la particule ou encore le même périmètre. Il est par conséquent possible de calculer différents diamètres équivalents selon la caractéristique choisie. Afin de déterminer la taille des particules ou leurs caractéristiques géométriques, nous pouvons avoir recours à de multiples méthodes expérimentales. Cependant leurs utilisations dépend étroitement de la gamme de taille de particules ou encore de leurs propriétés physiques. D'autre part, certaines de ces méthodes utilisent les propriétés optiques des particules, ou plutôt des matériaux les constituant, telles que les indices de réfraction, pour évaluer leur taille. Cela n'est pertinent que pour des géométries simples et plus particulièrement la sphère (utilisation de la théorie de Mie). Lorsque les particules sont de géométries complexes, les résultats sont forcément non représentatifs de la réalité car les modèles utilisés par ces méthodes sont spécifiques aux géométries simples (voire uniquement à la sphère). La granulométrie laser, méthode basée sur les interactions entre les photons et les particules pour la détermination de la distribution de taille, n'est pas pertinente pour des particules de géométries complexes, nous avons donc décidé de ne pas présenter les résultats dans cette partie. Par ailleurs, les intervalles de tailles des particules permettent de discriminer la méthode la plus appropriée pour la détermination de la distribution de taille. Pour des particules dont la taille est de l'ordre du micromètre, une méthode d'analyse d'image, telle que la microscopie optique, est adaptée (Tableau 3.3).

3.3.4.1 Traitement de la distribution par ImageJ

Pour exploiter les clichés de microscopie optique et déterminer la distribution des taille des particules, l'analyse d'image s'avère être une méthode pertinente. Les particules de CdS utilisées lors de la production d'hydrogène faisant partie de cette catégorie, il est donc possible de déterminer leurs tailles par analyse d'images en utilisant le même logiciel que dans la section 3.3.2.3. Ce logiciel propose aussi un outil pour l'étude de la distribution de taille "*Measure*" se trouvant dans l'onglet "*Analyse*". Avant chaque utilisation, il faut tout d'abord calibrer la mesure en convertissant le nombre de pixels en une distance ou surface (selon l'unité que l'on choisit) en utilisant une cellule de Malassez. La mesure de surface se fait en traçant le contour de chaque particule délimitant ainsi un nombre de pixels correspondant à une surface. Une fonction dans le menu permet d'enregistrer la valeur de cette surface dans un tableur (figure 3.32).

Technique /principe de mesure	Domaine de taille	Remarques
Microscopie/analyse d'image	> 0,5 µm	Très riche en information Problème de représentativité statistique de l'échantillon notamment pour les poudres très fines Information en 2D ou 1D
Tamisage	> 40 µm	Technique peu onéreuse Ne nécessite pas de personnel qualifié Nécessite une quantité importante en échantillon > 20 g
Sédimentation	100 nm à 300 µm	Mesure relativement longue
Centrifugation	10 nm à 30 µm	-
Diffraction de la lumière	0 à 200 µm	Mesures répétables et rapides
Diffusion dynamique /statique de la lumière	0,5 à 6 µm	Dépend de la densité du solide
Diffusion multiple de la lumière	0,1 à 1000 µm	Permet la mesure en milieu concentré
Rétrodiffusion de la lumière	0,5 à 2500 µm	Technique basée sur l'interaction des faisceaux de lumière
Temps de transition	0,5 à 3600 µm	-
Variation de résistance ou d'impédance	40 à 1200 µm	-
Spectrométrie acoustique	10 nm à 1 mm	-
Spectrométrie aérodynamique	0,5 à 20 µm	-
Classification électrostatique	0,5 à 500 µm	Nécessite l'électrisation de la poudre
Classification hydrodynamique	10 nm à 3 µm	-
Corrélation de photon	1 nm à 100 µm	-

Tableau 3.3 – Les différentes techniques de mesure de la granulométrie et principales caractéristiques [Saleh and Guigon, 2012]

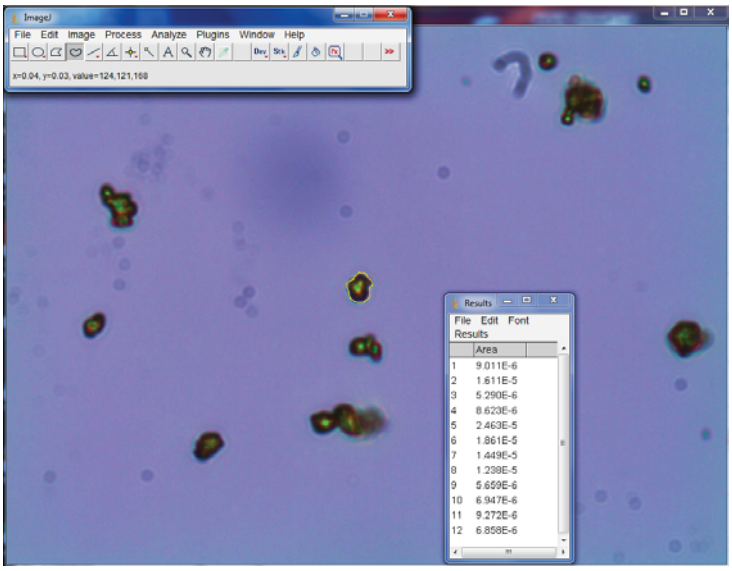


FIGURE 3.32 – Utilisation du logiciel ImageJ pour la détermination des surfaces projetées des particules de CdS

Cette méthode permet de déterminer les surfaces apparentes de toutes les particules présentes sur une photographie. A partir de ces surfaces il est possible de calculer le diamètre d'une sphère hypothétique dont l'aire projetée est égale à la surface de la particule (Eq.(3.29)). La totalité des diamètres projetés constituera la population de notre distribution de taille. En pratique, des agrégats constitués de plusieurs monomères ont été observés et leur surface sera traitée de la même manière qu'un seul monomère. En d'autres termes et dans un premier temps, nous ne ferons pas de distinction entre les agrégats et les monomères pour la détermination de la distribution de taille. Néanmoins, leur nombre reste faible en raison du protocole de préparation (section 3.3.3).

$$S_{pj} = \pi \frac{d_{eq}^2}{4} \tag{3.29}$$

$$r_{eq} = \frac{d_{eq}}{2} \tag{3.30}$$

Avec S_{pj} la surface projetée déterminée avec ImageJ [m^2], d_{eq} et r_{eq} respectivement, le diamètre et le rayon équivalents calculés à partir de la surface projetée [m].

Les premiers résultats expérimentaux montrent que la distribution de taille suit une loi lognormale (Eq.(3.31)) de paramètre $\overline{r}_{eq}$ représentant la médiane et σ la largeur de la distribution.

$$f(r_{eq}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\ r_{eq}\ ln(\sigma)} \exp\left[-\frac{(ln\ r_{eq} - ln\ \overline{r}_{eq})^2}{2\ ln^2(\sigma)}\right] \tag{3.31}$$

r_{eq} représente le rayon d'une sphère ayant la même surface que la particule. Il est pratique aussi de définir un rayon équivalent effectif qui évite le calcul des distributions de taille. Dans le cadre de ce travail, nous définissons alors le rayon effectif, r_{eff}, à partir de :

$$r_{eff} = \frac{\int_0^\infty r_{eq}\pi r_{eq}^2 f(r_{eq})dr_{eq}}{\int_0^\infty \pi r_{eq}^2 f(r_{eq}dr_{eq})} = \overline{r}_{eq} \exp\left(\frac{5}{2} ln^2\sigma\right) \tag{3.32}$$

Le rayon effectif, r_{eff} (Eq.(3.32)), s'avère être un paramètre utile pour une évaluation rapide de la pertinence des distributions de tailles en comparant les transmissions obtenues expérimentalement à la sphère d'intégration avec celles du modèle.

Il est important de noter que ce modèle de distribution de taille lognormale comme n'importe quel autre modèle ou même des distributions expérimentales peuvent servir à calculer les propriétés radiatives des particules de CdS et donc la distribution du champ de rayonnement dans le réacteur.

La forme des particules est un deuxième paramètre du modèle, une première approximation a été faite en les assimilant à des sphères de rayon r_{eq}. Nous verrons notamment l'impact de cette approximation sur les résultats après comparaison avec les données expérimentales obtenues à partir de mesure de transmission à la sphère d'intégration. Dans le cas où les résultats obtenus avec une sphère équivalente ne sont pas satisfaisants, il est toujours possible de tenir compte des élongations des particules en considérant, cette fois-ci, un sphéroïde comme forme modèle. Il suffira alors de déterminer le diamètre de Féret de la particule, composé d'un diamètre maximum et minimum, et d'en déduire le facteur de forme de la particule égale au rapport $\frac{D_{f,max}}{D_{f,mi,}}$. Cette valeur a été identifiée pour les particules de CdS égale à $1,5 \pm 0,6$. Cette approche peut servir de base pour démontrer l'impact que pourrait avoir la forme des particules de semiconducteur sur le champ de rayonnement dans un photoréacteur.

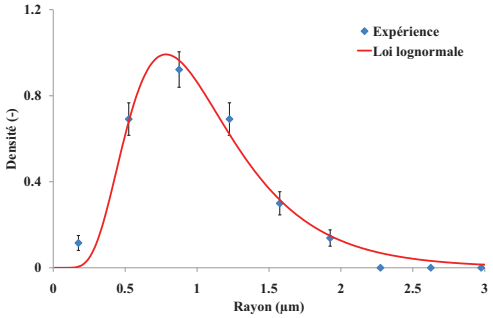
3.3.4.2 Résultats des distributions de tailles des particules de CdS

En pratique, il n'y a aucun moyen de savoir dans quel état de dispersion sont les particules en suspension (monomères ou agrégats) dans le réacteur. Nous avons donc déterminé la distribution de tailles des particules de CdS en tenant compte de leur état d'agrégation. Cette distribution sera ensuite comparée aux distributions de tailles des monomères déterminées par microscopie optique et microscopie électronique à balayage.

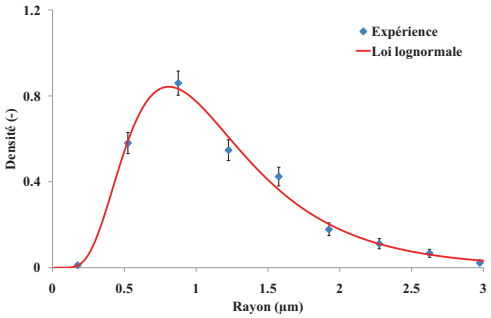
Pour rappel, la distribution de tailles a été réalisée, sur des solutions préparées selon le protocole présenté dans la section 3.3.3. Les figures 3.33 présentent les résultats obtenus par analyse d'images en microscopie optique pour deux concentrations en catalyseur. Dans les deux cas, nous considérerons les agrégats comme des particules uniques en déterminant un rayon équivalent pour chaque agrégat. Pour une concentration de 0,1 $\mathrm{g \cdot L^{-1}}$ (figure 3.33a) les résultats expérimentaux sont en bon accord avec le modèle de la loi lognormale avec pour paramètres $\overline{r}_{eq} = 0,89 \pm 0,04$ µm et $\sigma = 1,57 \pm 0,05$ µm correspondants à un r_{eff} égal à $1,48 \pm 0,17$ µm.

Dès que nous augmentons la concentration du catalyseur à 0,4 $\mathrm{g \cdot L^{-1}}$ (figure 3.33b), les valeurs des paramètres de loi lognormale $\overline{r}_{eq}$ et σ augmentent de manière significative avec $\overline{r}_{eq} = 1,06 \pm 0,04$ µm et $\sigma = 1,68 \pm 0,04$ µm. En effet, pour cette concentration r_{eff} ($2,09 \pm 0.2$ µm) est quasiment deux fois supérieur à la valeur obtenue pour une concentration de 0,1 $\mathrm{g \cdot L^{-1}}$. Ce résultat montre l'importance de l'effet de la concentration en catalyseur sur l'augmentation du nombre et/ou de la taille des agrégats en solution. De la même manière que pour la concentration à 0,1 $\mathrm{g \cdot L^{-1}}$ en CdS, seule une comparaison entre les transmissions expérimentales obtenues dans le réacteur et le modèle peut nous éclairer sur l'état d'agrégation du catalyseur.

Les observations sous microscope optique montrent que les forces de cohésion liant les particules des agrégats sont faibles. Nous considérons par conséquent que ces agrégats se dispersent en monomères sous l'effet des forces de cisaillement induit par la forte agitation dans



(a) Distribution de tailles des particules (monomères et agrégats) de CdS dans une solution à 0,1 $g \cdot L^{-1}$ déterminée par microscopie optique avec les paramètres de la loi lognormale $\overline{r}_{eq} = 0,89 \pm 0,04$ µm et $\sigma = 1,57 \pm 0,05$ µm



(b) Distribution de tailles des particules (monomères et agrégats) de CdS dans une solution à 0,4 $g \cdot L^{-1}$ déterminée par microscopie optique avec les paramètres de la loi lognormale $\overline{r}_{eq} = 1,06 \pm 0,04$ µm et $\sigma = 1,68 \pm 0,04$ µm

FIGURE 3.33 – Distribution de tailles des particules de CdS à différentes concentrations expérience et loi lognormale correspondante

le réacteur. La figure 3.34 montre les résultats obtenus par analyse d'images MEB. Dans ce cas précis, les particules sont individualisées et les résultats permettent d'estimer les rayons moyens des monomères sans tenir compte de leurs états d'agrégation. Les paramètres de la loi lognormale de la distribution de tailles des monomères isolées ont été déterminés. L'identification permet d'obtenir une valeur pour $\overline{r}_{eq} = 0,49 \pm 0,02$ µm et un $\sigma = 1,57 \pm 0,04$ µm. Le rayon effectif moyen est alors égal à $r_{eff} = 0,82 \pm 0,09$ µm.

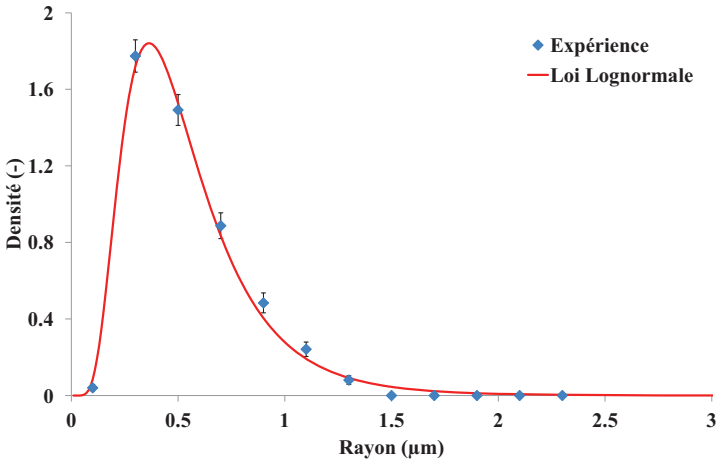


FIGURE 3.34 – Distribution de tailles des monomères de CdS déterminée par microscopie électronique à balayage avec les paramètres de la loi lognormale $\overline{r}_{eq} = 0,49 \pm 0,02$ µm et $\sigma = 1,57 \pm 0,04$ µm

De manière identique, nous avons déterminé la distribution de tailles des monomères par analyse d'images en microscopie optique. La figure 3.35 montre que cette distribution suit une loi lognormale dont les paramètres sont $\overline{r}_{eq} = 0,57 \pm 0,02$ µm et $\sigma = 1,55 \pm 0,07$ µm. Le rayon effectif moyen, r_{eff}, est dans ce cas égal à $0,91 \pm 0,07$ µm. Ces valeurs sont proches et se recoupent presque avec celles obtenues par microscopie électronique à balayage sur un échantillon plus réduit (90 particules analysées pour le MEB, contre 230 pour le microscope optique). Nous pouvons donc en conclure que la distribution de tailles des monomères est

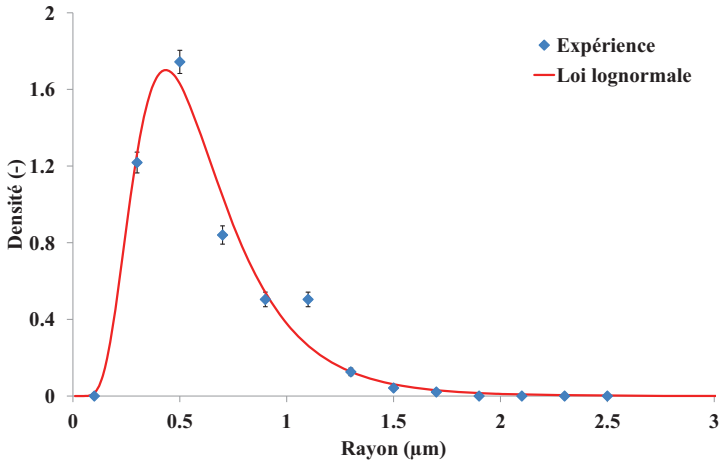


FIGURE 3.35 – Distribution de tailles des monomères de CdS déterminée par microscopie optique avec les paramètres de la loi lognormale $\overline{r}_{eq} = 0,57 \pm 0,02$ µm et $\sigma = 1,55 \pm 0,07$ µm

estimée avec une bonne précision.

Ces valeurs sont inférieures aux valeurs identifiées lors de la détermination de la distribution de tailles des agrégats (figure 3.33). Cela s'explique par le choix que nous avons fait de considérer pour l'étude des agrégats (figure 3.33) observés par microscopie optique comme des particules uniques, alors que dans cette partie, la détermination de la distribution de tailles a été réalisée à partir des monomères uniquement. Le faible écart des rayons moyens, déterminés avec les deux approches, tend à confirmer qu'à une concentration de 0,1 $g \cdot L^{-1}$ le nombre d'agrégats est faible et que celui des monomères est important. Ce résultat est significatif car n'ayant aucun moyen de connaître l'état d'agrégation des particules dans le réacteur (celle-ci étant sous forte agitation), nous considérerons, dans un premier temps, que le catalyseur est dispersé en monomères. Les résultats obtenus en transmission avec cette hypothèse seront ensuite comparés aux résultats expérimentaux dans le réacteur afin de déterminer la distribution de tailles qui nous servira pour la résolution de l'ETR.

3.3.4.3 Conclusion sur la caractérisation du catalyseur

Le travail réalisé dans cette section a permis d'observer l'état d'agrégation des particules, et d'optimiser la dispersion des monomères en solution. Elle a aussi débouché sur la détermination des distributions de taille des particules pour les différentes concentrations utilisées lors des expériences de production d'hydrogène. Nous avons montré que ces distributions suivent une loi lognormale dont les paramètres, $\overline{r}_{eq}$ et σ, ont été déterminés.

Ces particules sont mises en œuvre dans le réacteur lors de nos expériences de production d'hydrogène par l'intermédiaire d'une réaction modèle. Cette réaction servira de base pour l'étude de l'impact du transfert radiatif sur les vitesses de réaction. Nous allons dans ce qui va suivre présenter cette réaction modèle et nous démontrerons, notamment, la démarche servant à la détermination expérimentale des vitesses de réaction.

3.4 Mise en œuvre de la photoproduction de H_2

Pour l'étude et le développement de modèles de connaissances de réactions photocatalytiques, il est important d'implémenter expérimentalement une réaction simple utilisant des réactifs com-

merciaux, facile à mettre en œuvre et bien documenté. Le choix s'est porté sur une réaction de photoproduction d'hydrogène. Cette réaction relève à la fois d'un intérêt économique et environnemental (épuisement des ressources fossiles, pas d'émission de gaz à effet de serre pour la combustion de H_2). Dans cette partie, nous allons décrire la manière dont cette réaction est mise en œuvre dans le cadre de la modélisation et la validation des phénomènes photoréactifs.

3.4.1 Utilisation d'une réaction modèle pour la photoproduction de H_2

Parmi toutes les méthodes de production d'hydrogène et plus particulièrement la voie photocatalytique, nous avons choisi dans la littérature une réaction modèle utilisant des particules de semiconducteur en suspension dans une solution comportant des agents réducteurs jouant le rôle de donneurs sacrificiels d'électrons. Dans notre cas, le photocatalyseur sera le CdS dont la dispersion a été étudiée dans la section 3.3. Les donneurs sacrificiels seront les espèces ${SO_3}^{2-}$ et S^{2-}. Ce système réactionnel à l'avantage d'avoir été très étudié dans la littérature [Buehler et al., 1984], [Borgarello et al., 1986], [Sabaté et al., 1990], [Reber and Rusek, 1986]. Il est d'autant plus important sachant qu'il constitue une étape du cycle photochimique développé au *Florida Solar Energy Center* (FSEC) [T-Raissi et al., 2007] pour la réaction globale de la photolyse de l'eau (section 1.2.3.5).

Les deux réactions mises en jeu dans le milieu réactionnel sont les suivantes :

$$ {SO_3}^{2-} + H_2O \xrightarrow{h\nu,\ CdS} {SO_4}^{2-} + H_2 \tag{3.33} $$

$$ 2\,S^{2-} + H_2O \xrightarrow{h\nu,\ CdS} {S_2}^{2-} + 2\,OH^- + H_2 \tag{3.34} $$

Le H_2, produit en phase liquide sous forme dissoute, aura tendance à désorber dans le ciel gazeux une fois sa concentration en phase liquide à saturation atteinte. La solution réactionnelle est préparée selon le protocole présenté dans la section 3.3.3. Le développement d'un modèle simple, aisément validable, et présenté en section 3.4.2, en association avec une mise en œuvre expérimentale dans le banc, permettra de déterminer une vitesse de production moyenne, $\langle r_{H_2} \rangle$.

3.4.2 Développement du modèle de détermination de la vitesse de production d'hydrogène par variation de la pression dans le réacteur

L'estimation de $\langle r_{H_2} \rangle$ est réalisée par le suivi de l'évolution de la pression dans le réacteur [Schwarze et al., 2013]. Cette méthode est beaucoup plus fiable [Cogne et al., 2001] et précise (l'incertitude relative associée à l'expérience est inférieure à 1%) [Dahi et al., 2015] que les méthodes conventionnelles telles que des bilans gazeux établis à partir d'analyses chromatographiques et de mesures de débits [Xing et al., 2013] ou encore que la méthode volumétrique *i.e.* [Koca and Şahin, 2001].

3.4.2.1 Modèle dynamique global pour l'estimation de la vitesse de production d'hydrogène

Dans la suite de ce travail, nous souhaitons présenter et développer un modèle basé sur un bilan matière sur l'espèce H_2 pour l'estimation des vitesses de production d'hydrogène par suivi de l'évolution de la pression dans le réacteur. Ce modèle inclut le phénomène de transfert entre phase (transfert gaz/liquide) par l'utilisation d'un coefficient volumétrique de transfert de masse, k_La.

Le bilan global sur l'hydrogène dans un réacteur fermé, parfaitement étanche, nous donne (Eq.(3.35)) :

$$\frac{d}{dt}\left(C_{\mathrm{H}_2,G}\,V_G + C_{\mathrm{H}_2,L}\,V_L\right) = \left\langle r_{\mathrm{H}_2}\right\rangle V_L \tag{3.35}$$

Où V_G et V_L, sont, respectivement, les volumes du ciel gazeux et de liquide dans le réacteur [m^3] (section 3.1.1).

Considérant le fait que la variation de pression enregistrée par le capteur est due à l'évolution de la concentration de H_2 dans la phase gazeuse, et en tenant compte du transfert de masse entre la phase gazeuse et la phase liquide à l'interface, nous pouvons aussi écrire :

$$\frac{d}{dt}\left(C_{\mathrm{H}_2,G}V_G\right) = k_L a V_L\left(C_{\mathrm{H}_2,L} - C^*_{\mathrm{H}_2,L}\right) \tag{3.36}$$

Dans les équations (3.36) et (3.35), la concentration en hydrogène, dans les phases gaz et liquide, peut s'exprimer en fonction des pressions partielles, P_{H_2}.

$$C^*_{\mathrm{H}_2,L} = \frac{P_{\mathrm{H}_2}}{H_{\mathrm{H}_2}} \tag{3.37}$$

$$C_{\mathrm{H}_2,G} = \frac{P_{\mathrm{H}_2}}{RT} \tag{3.38}$$

Avec R=8,314 $\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$ la constante des gaz parfaits et T la température dans le réacteur [K]. La constante de Henry, H_{H_2}, permet de relier la pression partielle de l'hydrogène à la concentration à l'équilibre dans la phase liquide. Afin de déterminer la valeur de cette constante de la manière la plus pertinente, nous nous sommes basés sur les travaux de [Schumpe, 1993] et [Weisenberger and Schumpe, 1996] décrivant l'influence des ions sur la solubilité d'un gaz en comparaison avec une solubilité dans de l'eau pure [Sander, 2014]. Le modèle décrit l'évolution de cette solubilité C_G en fonction de la concentration molaire des sels C_s en solution selon l'équation (3.39) :

$$log\left(\frac{C_{G,0}}{C_G}\right) = K\,C_s = \sum(h_i + h_G)\,C_s \tag{3.39}$$

K est la constante de Sechenov $\left[\mathrm{L\cdot mol^{-1}}\right]$, h_i et h_G respectivement paramètres spécifiques à l'espèce ionique et au gaz $\left[\mathrm{L\cdot mol^{-1}}\right]$ [Schumpe, 1993]. $C_{G,0}$ et C_G sont, respectivement, la solubilité du gaz dans l'eau pure et dans la solution saline $\left[\mathrm{mol\cdot L^{-1}}\right]$. Grâce à cette méthode, la constante de Henry a été estimée à 171033 $\mathrm{m^3\cdot Pa\cdot mol^{-1}}$ (au lieu de 121300 $\mathrm{m^3\cdot Pa\cdot mol^{-1}}$ dans l'eau pure [Sander, 2014]).

Le tableau 3.4 répertorie les différentes valeurs des paramètres spécifiques aux ions et à l'hydrogène utilisés pour calculer la constante de Henry (Eq.(3.37)).

A partir des équations (3.37) et (3.38), les équations bilans (3.35) et (3.36) peuvent être écrites sous la forme suivante :

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{P_{\mathrm{H}_2}}{RT}\,V_G + C_{\mathrm{H}_2,L}\,V_L\right) = \left\langle r_{\mathrm{H}_2}\right\rangle V_L \tag{3.40}$$

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{P_{\mathrm{H}_2}}{RT}\,V_G\right) = k_L a V_L\left(C_{\mathrm{H}_2,L} - \frac{P_{\mathrm{H}_2}}{H_{\mathrm{H}_2}}\right) \tag{3.41}$$

Ions	C_s (mol · L^{-1})	h_i (L · mol^{-1})	h_{H_2} (L · mol^{-1})
Na^+	0,75	0,114	-0,0218
OH^-	0,01	0,0839	-0,0218
${SO_3}^{2-}$	0,5	0,127	-0,0218
S^{2-}	0,25	0,127	-0,0218

TABLEAU 3.4 – Tableau des valeurs des paramètres h_i et h_{H_2} utilisées pour calculer la constante de Henry (Eq.(3.39)). *Remarque : la valeur de h_i pour S^{2-} ne se trouvant pas dans la littérature, elle a été fixée à une valeur identique à celle de ${SO_3}^{2-}$*

Dans l'équation (3.40), le terme d'accumulation représente la totalité de l'hydrogène, [mol], présent dans les phases gaz et liquide. Il est donc possible d'intégrer cette équation pour obtenir une expression analytique permettant la détermination de la concentration en hydrogène dans la phase liquide en fonction du temps ainsi que de la pression partielle et de la vitesse moyenne de production de H_2, $C_{H_2,L} = f\left(t, \langle r_{H_2} \rangle, P_{H_2}\right)$. Cette expression analytique est ensuite injectée dans l'expression (3.41) pour obtenir l'équation (3.42) :

$$\frac{dP_{H_2}}{dt} + k_L a\, RT \frac{V_L}{V_G}\left(\frac{V_G}{RT\, V_L} + \frac{1}{H_{H_2}}\right) P_{H_2} = k_L a\, RT \frac{V_L}{V_G} \langle r_{H_2} \rangle\, t + k_L a\, RT \frac{V_L}{V_G}\left(C_0 + \frac{P_0\, V_G}{RT\, V_L}\right) \quad (3.42)$$

C_0 est la concentration initiale de H_2 dans la phase liquide. Pour une pression initiale $P_{H_2}(t = 0) = P_0$, la solution de l'équation différentielle (3.42) est :

$$P_{H_2} = \frac{k_L a\, RT\, V_L}{\chi\, V_G} \langle r_{H_2} \rangle\, t + \frac{k_L a}{\chi}\left(RT \frac{V_L}{V_G}\left(C_0 - \frac{\langle r_{H_2} \rangle}{\chi}\right) + P_0\right)\left(1 - e^{-\chi\, t}\right) + P_0\, e^{-\chi\, t} \quad (3.43)$$

Le terme χ dans l'équation (3.43) est constant et défini par :

$$\chi = k_L a\, RT \frac{V_L}{V_G}\left(\frac{V_G}{RT\, V_L} + \frac{1}{H_{H_2}}\right) \quad (3.44)$$

La vitesse de réaction est une fonction de la dérivée de la pression par rapport au temps, $\frac{dP_{H_2}}{dt}$. Il suffit alors de dériver l'équation (3.43) et nous obtenons la relation entre la variation de la pression au cours du temps et la vitesse de production d'hydrogène (Eq.(3.45)) :

$$\frac{dP_{H_2}}{dt} = \frac{k_L a\, RT\, V_L}{\chi\, V_G} \langle r_{H_2} \rangle + k_L a\left(RT \frac{V_L}{V_G}\left(C_0 - \frac{\langle r_{H_2} \rangle}{\chi}\right) + P_0\right) e^{-\chi\, t} - \chi P_0 e^{-\chi\, t} \quad (3.45)$$

Pour des temps suffisamment longs, dont nous déterminerons l'ordre de grandeur ci-après, $e^{-\chi t} \to 0$ et l'expression (3.45) devient alors :

$$\xrightarrow{t \to \infty} \frac{dP_{H_2}}{dt} = \frac{k_L a\, RT\, V_L}{\chi\, V_G} \langle r_{H_2} \rangle \quad (3.46)$$

$$\Leftrightarrow \langle r_{\mathrm{H}_2} \rangle = \frac{\chi\, V_G}{k_L a\, RT\, V_L} \frac{dP_{\mathrm{H}_2}}{dt} \tag{3.47}$$

En injectant l'expression de χ (Eq.(3.44)) dans l'équation (3.47), nous obtenons alors une relation entre la vitesse de production d'hydrogène et la variation de la pression au cours du temps qui n'a pas besoin de prendre en considération le transfert gaz/liquide. Cette relation est équivalente à l'expression proposée par [Cogne et al., 2001] :

$$\langle r_{\mathrm{H}_2} \rangle \underset{t\to\infty}{=} \left(\frac{V_G}{V_L RT} + \frac{1}{H_{\mathrm{H}_2}} \right) \frac{dP_{\mathrm{H}_2}}{dt} \tag{3.48}$$

3.4.2.2 Détermination de la constante de temps permettant de négliger le transfert de masse de l'hydrogène lors de l'estimation de la vitesse de production d'hydrogène

Afin de pouvoir estimer avec rigueur la vitesse de réaction (ou de production d'hydrogène), il est impératif de déterminer, quantitativement, à partir de quel moment nous pouvons négliger le transfert de masse de l'hydrogène entre les deux phases. Pour cela, il faut tout d'abord estimer les valeurs du coefficient volumétrique de transfert de masse, $k_L a$, ainsi que la concentration initiale d'hydrogène dans la phase liquide, C_0. L'estimation de ces valeurs est réalisée à partir d'une expérience qui consiste à mesurer l'évolution de la pression dans le réacteur en absence de réaction. Pour ce faire, après plusieurs heures (5 à 6 heures) de production d'hydrogène dans le réacteur, le panneau de LEDs est éteint et le réacteur couvert. La vitesse de production est nulle (sans lumière, aucune production d'hydrogène n'est détectée). Suite à la réaction de production d'hydrogène, menée au préalable, la solution est saturée en hydrogène, l'acquisition montre une augmentation de la pression (figure 3.36) dans le réacteur au cours du temps sous l'effet du transfert de l'hydrogène de la phase liquide à la phase gazeuse jusqu'à atteindre l'équilibre.

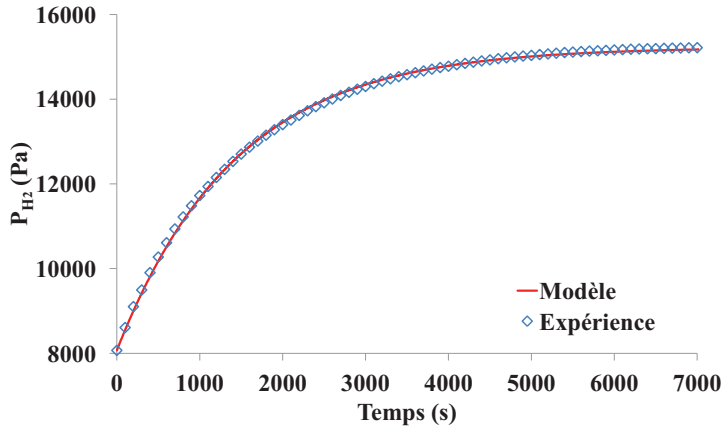


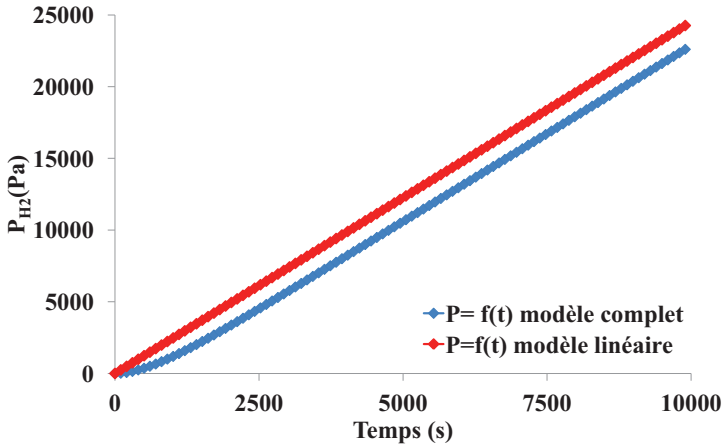
FIGURE 3.36 – Expérience montrant l'évolution de la pression dans le réacteur due uniquement au transfert depuis la solution saturée. Le modèle a permis de déterminer une valeur de $k_L a$ égale à $2,4\ \mathrm{h}^{-1}$

La concentration initiale en hydrogène dans la phase liquide, C_0, est déterminée à partir du bilan de matière sur l'hydrogène durant l'expérience. A partir de ce bilan nous obtenons l'équation (3.49) :

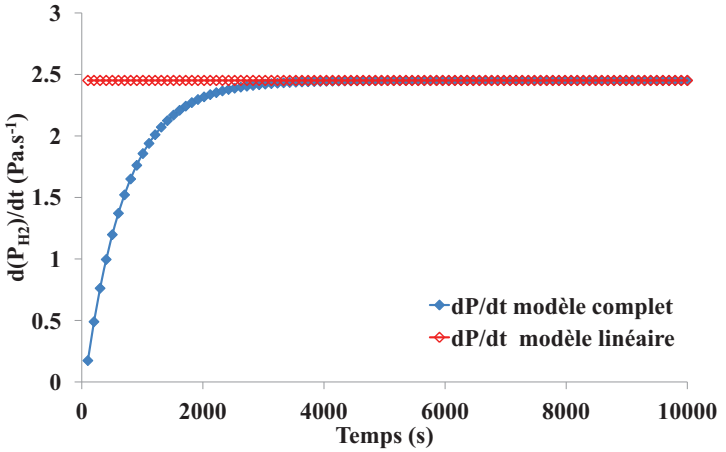
$$C_0 = \frac{P_{\mathrm{H}_2,\infty}}{H_{\mathrm{H}_2}} + \frac{V_G}{RTV_L} \left(P_{\mathrm{H}_2,\infty} - P_{\mathrm{H}_2,0} \right) \tag{3.49}$$

L'évolution de la pression, due au transfert de l'hydrogène de la phase liquide vers le ciel gazeux, dans le réacteur tend vers l'équilibre thermodynamique (figure 3.36). Le modèle montre un très bon accord avec l'expérience (consistant au suivi de la pression dans le réacteur à l'obscurité). Le k_La est identifié à partir des données expérimentales de la figure 3.36 et du modèle Eq.(3.41). Une valeur de $k_La = 2,4\ \mathrm{h}^{-1}$ a été déterminée. Cette valeur correspond à l'ordre de grandeur du coefficient volumétrique de transfert au niveau d'une surface d'échange plane agitée.

Afin de valider l'utilisation de l'équation linéaire (3.48) pour l'estimation de la vitesse de production d'hydrogène $\langle r_{\mathrm{H}_2} \rangle$, nous allons dans ce qui va suivre comparer les résultats obtenus par ce modèle avec les résultats du modèle complet de l'équation (3.45). Pour la valeur de k_La préalablement déterminée (2,4 h^{-1}) et pour une vitesse de réaction donnée, les résultats de cette comparaison sont présentés dans les figures 3.37.



(a) Comparaison de l'évolution de la pression dans le réacteur au cours du temps prédite par les deux modèles



(b) Comparaison de la variation de la pression dans le réacteur en fonction du temps prédite par les deux modèles

FIGURE 3.37 – Validation de l'utilisation du modèle simple pour l'estimation de la vitesse moyenne de production d'hydrogène

La surface d'échange gaz/liquide et le phénomène de transfert existant entre ces deux phases ne permet pas d'obtenir instantanément des vitesses de réaction constantes en utilisant

l'équation (3.48). En effet, le modèle complet (Eq.(3.45)) prédit une variation de la pression par rapport au temps selon un régime transitoire durant les premières 3500 secondes (figure 3.37b) avant d'atteindre le régime pseudo-permanent. Ce n'est qu'une fois cette durée écoulée qu'il est possible d'obtenir une vitesse constante de réaction calculée à partir de la pente de l'évolution de la pression au cours du temps (figure 3.37a). La figure 3.37b montre qu'une fois le régime pseudo-permanent atteint, la variation de la pression par rapport au temps du modèle complet (Eq.(3.45)) est constante et se superpose sur celle du modèle linéaire (Eq.(3.48)). Dans ce cas précis, la constante de temps du phénomène $\xi = \frac{1}{\chi}$, déterminée à partir d'un k_La qui vaut 2,4 h^{-1}, est égale 23 min (figures 3.37).

Nous venons donc de démontrer qu'il est possible d'estimer les vitesses moyennes de réaction avec une grande précision en se basant sur l'utilisation d'un modèle simple et des réactions faciles à mettre en œuvre. Néanmoins, une contrainte, imposée par l'existence d'une surface d'échange et le régime transitoire qui lui est associé, nous oblige à attendre l'établissement du régime permanent à partir duquel l'évolution de la pression dans le réacteur est linéaire, avant de pouvoir mesurer leurs pentes et d'en déduire les vitesses de réaction à partir de l'équation (3.48).

3.5 Synthèse des caractérisations

Dans ce chapitre nous avons présenté notre banc de caractérisation pour la production photocatalytique de H_2 composé de trois principaux composants : un réacteur torique dans lequel la réaction est mise en œuvre, une source de lumière contrôlée (panneau de LEDs) ainsi que des systèmes de contrôle et d'analyse. L'étude complète de ces composants a permis notamment de déterminer le distribution de temps de séjour de la phase liquide et de confirmer que le réacteur se comporte comme un réacteur piston à dispersion et recirculation, ce qui tend à dire (sous certaines conditions) que le réacteur est parfaitement agité. L'estimation de la densité de flux de photons incidents a été obtenue par deux méthodes : par utilisation d'un capteur de densité de flux de photons, ainsi que par méthode chimique, l'actinométrie. Les valeurs des densités de flux de photons incidents obtenues avec les deux méthodes sont précises et cohérentes. La détermination des densités de flux de photons incidents servira au calcul de la vitesse volumétrique moyenne d'absorption de l'énergie radiante $\langle \mathcal{A} \rangle$. Nous avons aussi caractérisé le catalyseur utilisé lors des réactions de production d'hydrogène, en forme et en taille, par analyse d'images. Ceci a permis de constater l'état de dispersion du catalyseur. Une loi lognormale a été utilisée pour décrire la distribution de taille en solution de ces particules. Ces résultats serviront dans le chapitre 4 pour la détermination des propriétés radiatives. Il a été aussi démontré dans ce chapitre qu'il est possible d'estimer d'une manière rigoureuse les vitesses moyennes de production d'hydrogène dans le réacteur grâce à la mesure de l'évolution de la pression dans le réacteur. Cette mesure, en association avec l'estimation de la VVMAER autorisera la détermination des rendements quantiques apparents, Φ_{app}, en production d'hydrogène. Cette démarche sera au cœur du chapitre 4.

Chapitre 4

Analyse thermocinétique et radiative de la photoproduction d'hydrogène

Le quatrième chapitre de ce manuscrit de thèse est consacré à la mise en œuvre de la chaîne méthodologique présentée lors du second chapitre et plus particulièrement appliquée à la photoproduction d'hydrogène à partir d'une suspension de particules de sulfure de cadmium. Ainsi les résultats expérimentaux, obtenus au moyen du banc de caractérisation, dont le lecteur a pu prendre connaissance au cours du chapitre 3, seront analysés à la lumière des différents aspects de la chaîne méthodologique : transfert de rayonnement, couplage thermocinétique...

4.1 Description du rayonnement au sein du photoprocédé de production d'hydrogène

Comme indiqué dans la section 2.5, la première étape de la chaîne prédictive est centrée sur la détermination des propriétés optiques de la phase matérielle, c'est-à-dire le semi-conducteur en suspension dans le réacteur.

4.1.1 Propriétés optiques du sulfure de cadmium utilisé dans ce travail

Les propriétés optiques de semi-conducteurs tels que le sulfure de cadmium peuvent aisément être obtenues par simple lecture dans des ouvrages de référence tel que [Wakaki et al., 2007]. Les données qui y sont présentées sont souvent tirées de publications originelles avec une importation partielle qui fait malheureusement perdre certaines informations, comme la méthode expérimentale de détermination et le modèle utilisé pour l'identification. Nous avons souhaité revenir aux documents originaux dont la liste, non exhaustive, est présentée dans le tableau 4.1.

Seuls les travaux de synthèse effectués par [Palik, 1998] et [Adachi, 2004] rassemblent suffisamment de données et d'informations complémentaires. En particulier, [Adachi, 2004] présente clairement la distinction entre les propriétés des structures cristallographiques cubique et hexagonale avec un nombre important de données tabulées sur la bande spectrale d'intérêt, à savoir le visible, issus des publications en particulier de [Rossow et al., 1993] (pour la forme cubique) et [Ninomiya and Adachi, 1995] (pour la forme hexagonale) obtenues au moyen de l'ellipsométrie. Les données sur les deux parties, réelle et imaginaire, de l'indice de réfraction issues des travaux de [Cardona and Harbeke, 1965] ne seront pas reprises car elles ont été obtenues au moyen d'une technique expérimentale (mesures de réflectivité) couplée à la relation de causalité de Kramers-Krönig sur une bande spectrale finie.

Référence	**Méthodes expérimentales**	**Bande spectrale** (nm)	**Commentaires**
[Rossow et al., 1993]	Ellipsométrie	300-520	-
[Ninomiya and Adachi, 1995]	Ellipsométrie	220-1000	Structure cristallographique hexagonale
[Cardona and Harbeke, 1965]	Mesures de réflectivité	100-1200	Utilisation de Kramers-Krönig pour l'identification des valeurs des indices. D'après [Hofmann et al., 1993] il y a des problèmes de structure cristallographique sur l'échantillon cubique.
[Hofmann et al., 1993]	Ellipsométrie	130-275	Structures cristallographiques cubique et hexagonale.
[Bieniewski and Czyzak, 1963]	Mesures d'angle de réfraction	500-1400	Obtention de la partie réelle de l'indice de réfraction uniquement.
[Czyzak et al., 1959]	Mesures d'angle de réfraction	510-550	Obtention de la partie réelle de l'indice de réfraction uniquement.
[Czyzak et al., 1959]	Mesures d'angle de réfraction	550–1400	Obtention de la partie réelle de l'indice de réfraction uniquement.
[Khawaja and Tomlin, 1975]	Mesures de transmission et de réflexion à incidence normale	20-400	Structure cristallographique principale hexagonale.
[Tepehan and Özer, 1993]	Mesure de transmission et utilisation des relations de Fresnel en interférence	400-600	Étude de l'influence de la vitesse de dépôt sur les propriétés optiques, à faible valeur de la partie imaginaire.
[Gottesman and Ferguson, 1954]	Mesure de réflexion	400-750	Détermination des deux indices optiques.
[Wang, 1995]	Mesure de transmission et de réflexion puis utilisation d'un modèle de matrice de transfert	200-900	Détermination des deux indices optiques.

Référence	**Méthodes expérimentales**	**Bande spectrale** (nm)	**Commentaires**
[Torres et al., 1996]	Mesures de transmission sur substrat	500-830 500-2500	Détermination de la partie imaginaire et de la partie réelle de l'indice à partir d'une expression générale de la transmission. Détermination de la partie réelle de l'indice lors du comportement diélectrique.
[Hattori et al., 1973]	Mesures de transmission	10^5-10^6	Informations ponctuelles sur CdS mesures à 5 K.
[Sasaki et al., 1982]	Mesure de dispersion au moyen d'un guide d'onde	488, 514,5 623,8	Détermination de la partie réelle de l'indice de réfraction et du coefficient linéique d'absorption. Rayonnement laser argon et néon-hélium.
[Singh et al., 2002]	Mesure de transmission	550-800	Détermination des parties réelles et imaginaires. Partie imaginaire élevée au-delà des longueurs d'onde correspondant à la largeur de bande interdite.
[Das et al., 2010]	Ellipsométrie	400-900	Utilisation du modèle de Forouhi-Bloomer pour l'identification des propriétés optiques. Indices variables en fonction de l'épaisseur du substrat.
[Khan et al., 2010]	Mesures de transmission	200-900	Obtention des parties réelle et imaginaire. Résultats soumis à interrogation suite à un dépouillement inadapté.
[Mbow et al., 1980]	Mesures de transmission et réflexion	350-750	Comparaison avec [Khawaja and Tomlin, 1975], bonne correspondance.
[Yakuphanoglu et al., 2009]	Mesures de transmission et réflexion	280-780	Indices variables en fonction de l'épaisseur du substrat.
[Elizalde and Rueda, 1984]	Mesures de transmission et réflexion	500-2500	Incidence oblique en lumière polarisée. Étude plus complète.

Référence	**Méthodes expérimentales**	**Bande spectrale** (nm)	**Commentaires**
[Mathew and Vijayakumar, 1994]	Ellipsométrie	400-750	Analyse de sensibilités sur la méthode. Prise en compte des interfaces.
[Senthil et al., 2000]	Ellipsométrie et mesures de transmission	225-500	Détermination des propriétés optiques correspondant au rayon ordinaire. Comparaison des résultats obtenus par les deux méthodes.
[Hall and Ferguson, 1955]	Mesures de transmission et réflexion	600-1400	Utilisation des relations de l'optique géométrique. Mesures à incidence normale.

TABLEAU 4.1 – Synthèse des études pour la détermination des propriétés optiques de CdS.

Un autre problème apparaît lors du dépouillement de la bibliographie, les données des propriétés optiques sont souvent présentées sous la forme de graphiques, ce qui nécessite une procédure de traitement d'images à l'origine de possibles erreurs dans les valeurs obtenues. Ainsi nous avons privilégié des données tabulées présentées par des spécialistes, voire les auteurs des publications originelles [Adachi, 2004].

A titre d'information, la figure 4.1 présente les résultats issus des données tabulées de [Adachi, 2004] pour les formes cubique et hexagonale. Les écarts sont faibles en termes de valeurs des indices, seule une différence est notable au niveau des longueurs d'onde correspondant à la largeur de bande interdite aux alentours 500-520 nm. Au-delà de ces longueurs d'onde, les photons ne pourront pas être absorbés par le sulfure de cadmium, la partie imaginaire de son indice optique est égale à 0. Nous aurons l'occasion de revenir sur la conséquence de différences entre des valeurs d'indices optiques dans la suite de ce document.

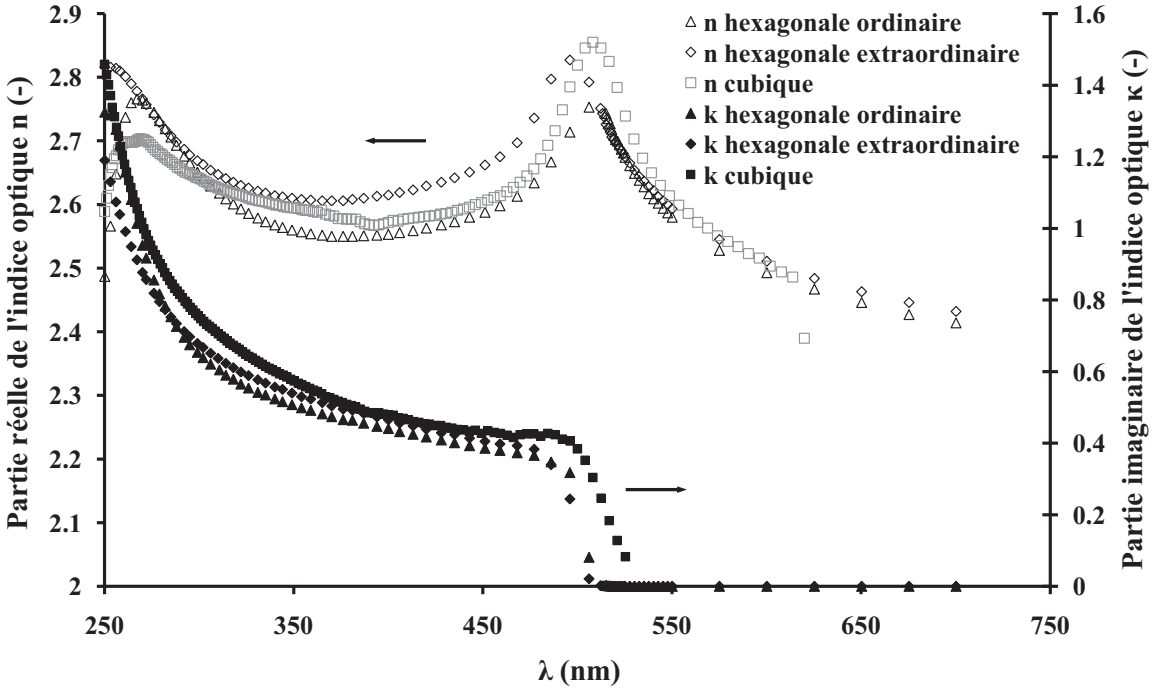


FIGURE 4.1 – Evolution des indices optiques du CdS sous forme cubique d'après [Rossow et al., 1993] et sous forme hexagonale d'après [Ninomiya and Adachi, 1995] en fonction de la longueur d'onde

Les résultats d'expériences de diffraction des rayons X ont démontré que la structure cristallographique du sulfure de cadmium utilisé dans cette étude est hexagonale (cf section 3.3). Nous utiliserons donc uniquement les propriétés optiques associées à cette structure uniaxiale (de paramètres de maille a,a,c) anisotrope, caractérisée par deux types d'indices optiques différents dont l'appellation dépend de la polarisation par rapport à l'axe optique. Si la composante champ électrique de l'onde électromagnétique incidente est perpendiculaire à l'axe optique c du cristal ($E \perp c$), le rayon diffracté sera qualifié d'ordinaire. Au contraire, si la composante champ électrique de l'onde électromagnétique est parallèle à l'axe optique c du cristal ($E \| c$), le rayon diffracté est extraordinaire. Cette variation de la réfraction par rapport à la symétrie du cristal est appelée biréfringence dans la littérature. La figure 4.1 reprend aussi les indices optiques pour

des rayons ordinaire et extraordinaire. Les différences sont réduites. Pour la suite de ce travail, en tenant compte de l'orientation aléatoire des particules en suspension, nous privilégierons les données associées aux rayons diffractés ordinaires, nous aurons l'occasion de vérifier l'importance de ce choix dans le calcul des propriétés radiatives. Afin de simplifier cette étape, nous procéderons aussi à un traitement numérique préalable des propriétés optiques par une interpolation linéaire tous les 5 nm dans la gamme spectrale [300-750 nm] au moyen du langage Matlab et d'une interpolation de type spline cubique.

4.1.2 Calcul des propriétés radiatives des particules de sulfure de cadmium

Comme évoqué lors du chapitre 2 de ce document, une fois les principales caractéristiques de la phase solide connues, une forme modèle sphérique, de distribution de taille lognormale (de paramètres $\overline{r}_{eq}$ et σ identifiés par microscopie), pour des indices optiques tirés de base de données, il est possible de calculer les propriétés radiatives moyennes, coefficients massiques d'absorption, Ea, et de diffusion, Ed, et fonction de phase, p, des particules au moyen de codes de calcul développés à partir de la théorie de Mie [Bohren and Huffman, 1998], [Cornet, 2007], [Dauchet, 2013].

Dans le cas d'une distribution de taille de type lognormale, nous avons apporté une amélioration aux anciens codes utilisés et distribués dans [Dauchet et al., 2016] en démontrant qu'il fallait tenir compte du volume moyen réel de la population selon la relation :

$$\begin{aligned}\overline{V}_{eq} &= \int_0^\infty \frac{4}{3}\pi r_{eq}^3 n(r_{eq}) dr_{eq} \\ &= \int_0^\infty \frac{4}{3}\pi \frac{1}{\sqrt{2\pi}\ r_{eq}\ ln(\sigma)} \exp\left[-\frac{(ln\ r_{eq} - ln\ \overline{r}_{eq})^2}{2\ ln^2(\sigma)}\right] r_{eq}^3\, dr_{eq} \\ &= \frac{4}{3}\pi\, \overline{r}_{eq}^3 \left[\exp\left(\frac{9}{2} ln^2\sigma\right)\right] \end{aligned} \tag{4.1}$$

au lieu de celui calculé à partir du rayon de Sauter tel que défini dans l'équation (3.32) qui donne alors :

$$\overline{V}_{eq} = \frac{4}{3}\pi\, \overline{r}_{eff}^3 = \frac{4}{3}\pi\, \overline{r}_{eq}^3 \left[\exp\left(\frac{5}{2} ln^2\sigma\right)\right] \tag{4.2}$$

Afin de tester la validité de notre démarche, il est nécessaire de quantifier l'influence des paramètres de la loi lognormale dans la détermination des propriétés radiatives.

4.1.2.1 Effet du diamètre et du modèle de distribution sur les propriétés radiatives

La figure 4.2 présente les évolutions en fonction de la longueur d'onde des coefficients massiques d'absorption, Ea, et de diffusion, Ed, des particules de CdS, dont la distribution de taille suit une loi lognormale pour différents jeux de paramètres, à savoir les valeurs de $\overline{r}_{eq}$ et de σ obtenues par microscopie optique ou par microscopie électronique (section 3.3.4.2). Les valeurs de ces paramètres sont précisées dans la légende des symboles de la figure 4.2. La prise en compte de la polydispersité et des propriétés optiques font que les propriétés radiatives des particules sont quasiment constantes dans les zones d'absorption ($\lambda \langle$ 500 nm) et diélectrique ($\lambda \rangle$ 550 nm). Plus les particules seront petites, plus leurs coefficients massiques aussi bien en absorption qu'en diffusion seront élevés. Cette constatation renforce la nécessité de caractériser précisément la distribution de taille des particules afin de calculer des propriétés radiatives conformes à la réalité.

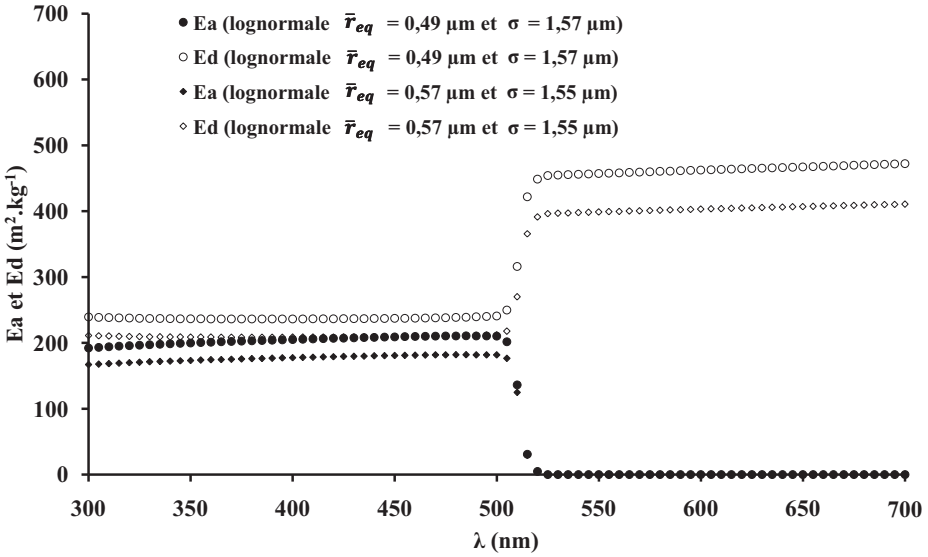


FIGURE 4.2 – Évolution des coefficients massiques d'absorption et de diffusion des particules de CdS, selon différents paramètres de la loi lognormale, en fonction de la longueur d'onde

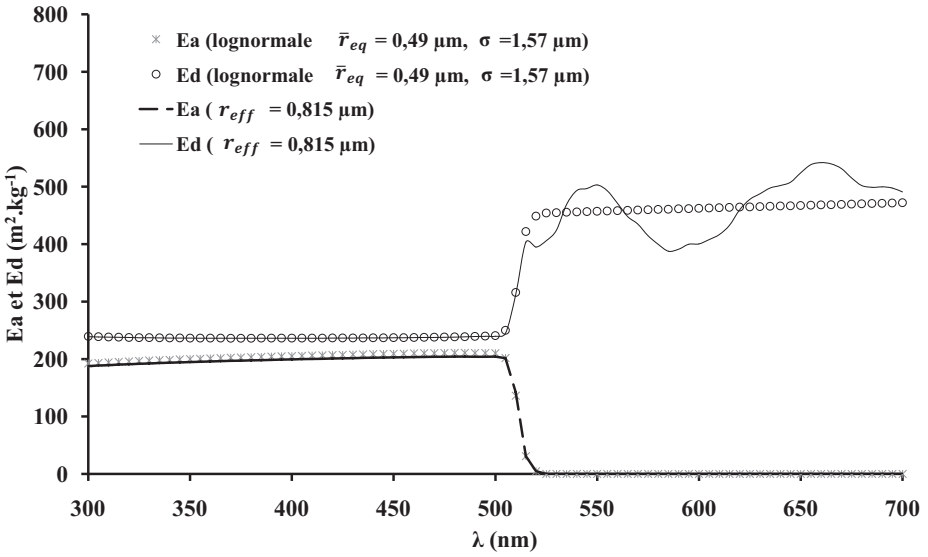


FIGURE 4.3 – Comparaison des coefficients massiques d'absorption et de diffusion de particules de CdS pour une population suivant une distribution de taille lognormale ($\overline{r}_{eq}$ = 0,49 µm ; σ = 1,57 µm) ou pour une population monodisperse (r_{eff} = 0,815 µm)

La figure 4.3 présente une comparaison des propriétés radiatives pour une population suivant une distribution de taille lognormale et une population monodisperse de rayon effectif équivalent déterminé à partir de la relation (3.32).
Dans la gamme de longueur d'onde en dessous de 500 nm, un bon accord est visible entre les propriétés radiatives des deux populations permettant ainsi de valider nos codes en tenant compte de la nouvelle expression du volume moyen (Eq.4.1). Au-delà de 500 nm, alors que les particules de CdS présentent un comportement diélectrique, la prise en compte de la polydispersité atténue fortement les oscillations que présentent les propriétés radiatives des particules monodisperses. L'erreur relative peut cependant atteindre les 15% n'autorisant pas de s'affranchir d'une description polydisperse des particules.

La troisième propriété radiative nécessaire à la résolution de l'ETR est la fonction de phase, celle-ci est représentée pour une longueur d'onde de 455 nm en figure 4.4 pour les deux types de distribution (polydisperse et monodisperse) dont les paramètres ont été déterminés à partir des microscopies optique et radiative, en tout, quatre fonctions de phase sont représentées, une par jeu de données.

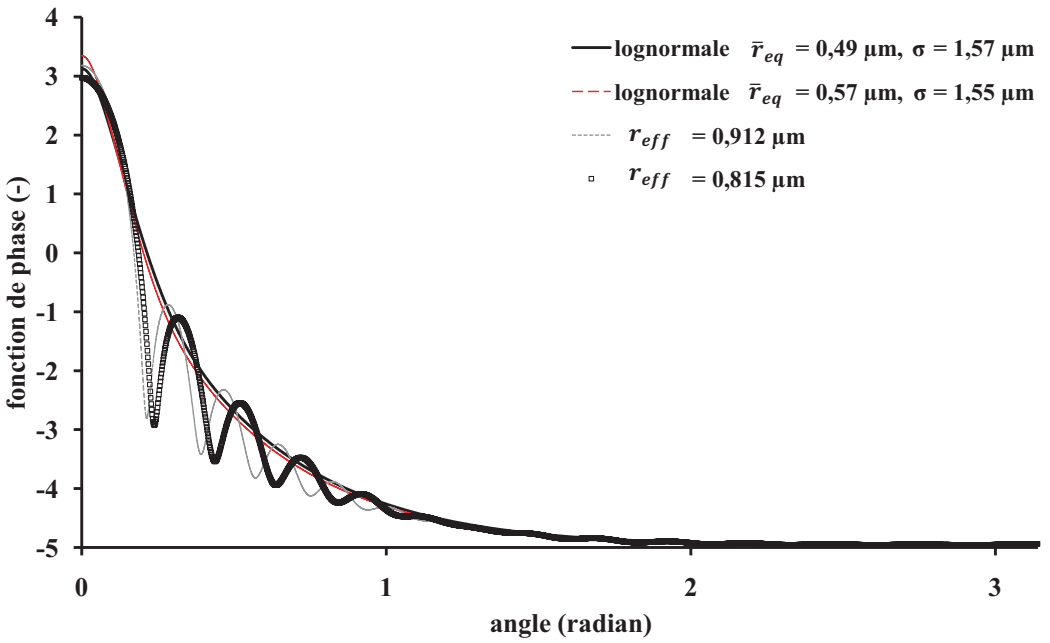


FIGURE 4.4 – Comparaison des fonctions de phase des particules de CdS pour des populations suivant des distributions de taille lognormale ou des populations monodisperses (r_{eff} = 0,815 ou 0,912 µm) à une longueur d'onde de 455 nm

Comme dans le cas des coefficients massiques, la prise en compte de la polydispersité implique un lissage de la fonction de phase. Comme déjà démontré par [Cornet, 2007] dans le cas des microorganismes, les approches (polydisperse et monodisperse) sont quasi équivalentes pour décrire la fonction de phase de particules de CdS, les facteurs d'asymétrie étant respectivement égaux à 0,8804 pour une distribution lognormale ($\overline{r}_{eq}$ =0,49 µm ; σ = 1,57 µm) et 0,8854 pour une population monodisperse (r_{eff} = 0,815 µm).

A titre de comparaison les facteurs d'asymétrie généralement rencontrés dans le cadre des travaux sur les microorganismes sont supérieurs à 0,95, la fonction de phase est en avant. Cette

différence peut s'expliquer, à paramètre de taille équivalent, par une marche d'indice, par rapport au milieu, plus élevée lorsque le diffuseur est une particule de CdS plutôt qu'un microorganisme. La faiblesse relative de ce facteur d'asymétrie pour les particules de CdS implique un rôle encore plus important de la diffusion dans la description du transfert de rayonnement.

4.1.2.2 Influence d'une incertitude des propriétés optiques sur les propriétés radiatives

L'une des difficultés envisagées quant au développement de notre chaîne méthodologique peut résider dans l'incertitude des données d'entrée que sont les propriétés optiques du matériau. Afin de vérifier leur influence, nous avons calculé des propriétés radiatives (Ea et Ed) pour des indices optiques spectraux égaux à $\pm 10\%$ de ceux obtenus par lecture des données de [Adachi, 2004], ce qui correspond à une évaluation de l'incertitude sur l'ensemble des données de la littérature dont nous disposons. Ces coefficients massiques sont présentés en figure 4.5.

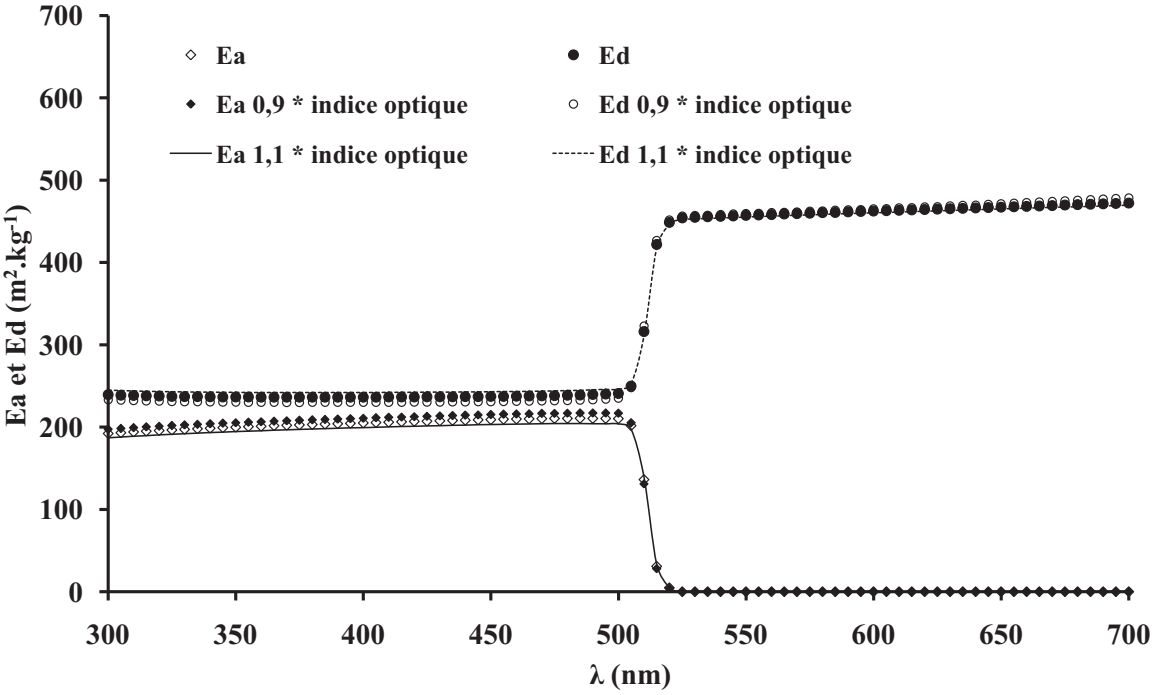


FIGURE 4.5 – Évolution des coefficients massiques d'absorption et de diffusion des particules polydispersées selon une loi lognormale ($\overline{r}_{eq} = 0{,}49$ µm et $\sigma = 1{,}57$ µm) pour différentes valeurs des indices optiques ($\times 1$, $\times 0{,}9$ et $\times 1{,}1$ les données de [Adachi, 2004])

Les différences en termes de valeurs de coefficients massiques sont très faibles. Pour des longueurs d'onde inférieures à 500 nm, l'écart relatif entre les courbes maximum et minimum atteint à peine les 6%, sous l'effet d'une variation d'une vingtaine de pourcents des indices (de 0,9 à 1,1 fois les données tabulées). Une telle amplitude sur les valeurs des indices est rarement concevable compte tenu des méthodes expérimentales mises en jeu pour leur détermination. La question de devoir distinguer entre rayons ordinaire et extraordinaire et les propriétés optiques associées est en partie résolue, en effet les différences des indices atteignent, en dehors de la gamme de longueurs d'onde correspondant à la largeur de la bande interdite, au maximum 5%. Cet écart n'engendre qu'une différence de moins de 1% sur les coefficients massiques à 455 nm,

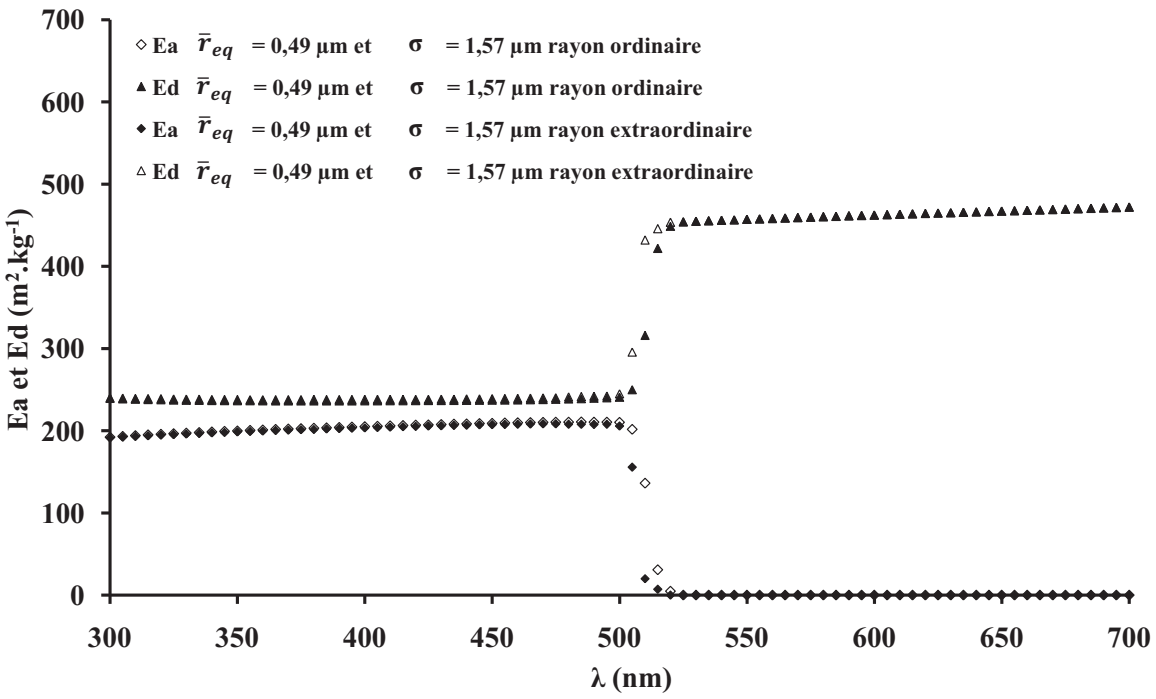


FIGURE 4.6 – Évolution des coefficients massiques d'absorption et de diffusion pour des particules polydispersées selon une loi lognormale ($\overline{r}_{eq}$ = 0, 49 µm et σ = 1,57 µm) pour des propriétés optiques correspondant aux rayons ordinaire et extraordinaire d'après les données de [Adachi, 2004])

comme il est possible de le constater sur la figure 4.6.

Ainsi nous avons démontré qu'une incertitude dans la détermination des propriétés optiques n'engendrera pas de variations notables des propriétés radiatives. La deuxième source identifiée de variabilité des propriétés radiatives est leur distribution de taille, l'expérience acquise dans l'étude des photobioréacteurs nous laisse à penser que c'est dans ce domaine que réside la principale difficulté pour l'estimation de Ea et Ed.

4.1.2.3 Influence d'une incertitude sur la caractérisation de la distribution de taille sur les propriétés radiatives

A l'issue du travail de caractérisation de la distribution de taille en microscopie électronique à balayage, le rayon moyen $\overline{r}_{eq}$ était égal à 0,49 ± 0,02 µm, la dispersion, σ était évalué à 1,57 ± 0,04 µm, pour des taux de confiance égaux à 95%. En émettant l'hypothèse d'une variation monotone des propriétés radiatives en fonction de ces paramètres, nous avons calculé les propriétés radiatives pour des distributions de taille lognormale respectivement de paramètres ($\overline{r}_{eq}$ = 0,47 µm ; σ = 1,53 µm) et ($\overline{r}_{eq}$ = 0,51 µm ; σ = 1,61 µm), qui correspondent aux bornes inférieure et supérieure possibles de notre distribution de taille, leurs valeurs sont tracées en figure 4.7.

Une simple variation de 4% du rayon moyen et de la dispersion dans un sens positif ou négatif engendre une variation des coefficients massiques de plus de 11%. Au regard de ces chiffres, il devient évident qu'une simple incertitude dans la détermination de la taille des particules, de leurs formes réelles (seule l'approximation de sphère équivalente en surface est ici mise en

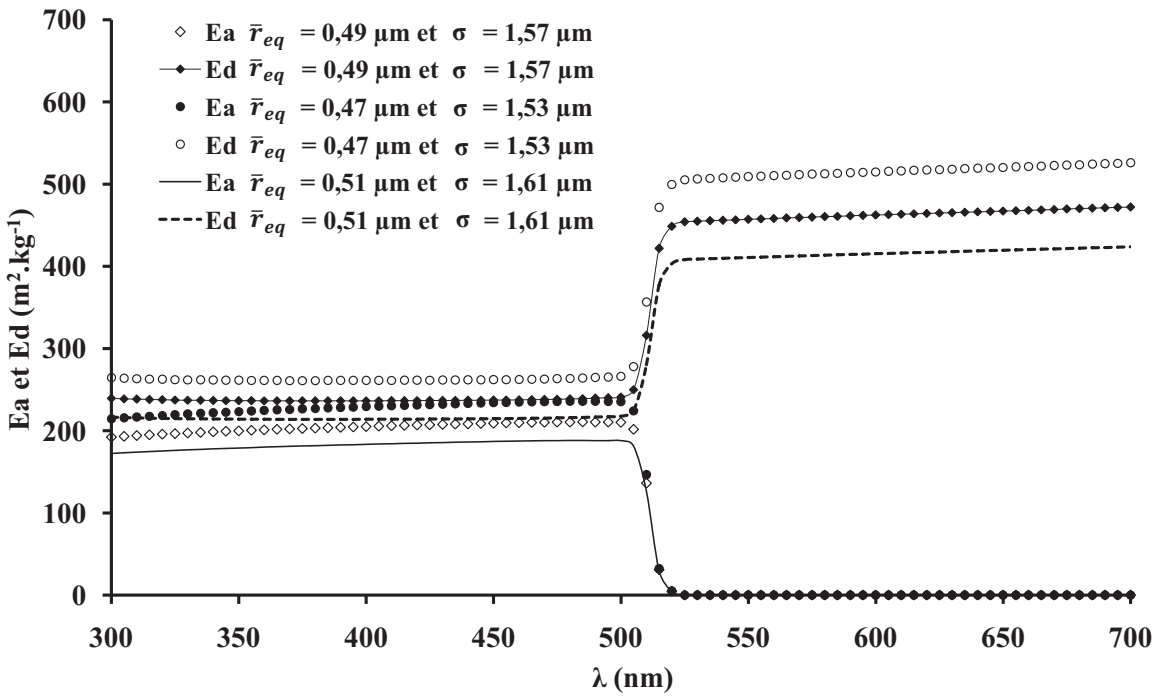


FIGURE 4.7 – Évolution des coefficients massiques d'absorption et de diffusion pour des particules polydispersées selon une loi lognormale pour des valeurs centrale, basse et haute des paramètres de la loi selon les observations MEB

œuvre) dans leur distribution... aura des conséquences sur le champ de rayonnement au sein du photoréacteur comme déjà entrevu en figure 4.2, cet effet sera bien plus critique qu'une simple variation de l'indice optique du matériau.

4.1.3 Résolution de l'Équation de Transfert Radiatif et calcul de transmissions

Après avoir estimé les propriétés radiatives des particules, l'étape suivante de notre chaîne méthodologique consiste en la résolution rigoureuse de l'ETR effectuée au moyen de la méthode de Monte Carlo présentée au cours du chapitre 2.

Nous avons donc calculé des transmissions théoriques pour des suspensions de particules de CdS de concentrations données pour une configuration géométrique particulière : un parallélépipède d'épaisseur égale à 1 cm et dont les autres dimensions sont infinies, c'est le concept de la lame infinie classiquement utilisée en spectroscopie. Ce cas simple de modélisation nous servira de première base de comparaison avec des mesures expérimentales de transmission en sphère d'intégration (présentée au chapitre 3) sur une cuve de 1 cm d'épaisseur. En cas de bon accord entre les transmissions expérimentales et celles prédites, nous comparerons nos modèles avec les transmissions mesurées, lors des phases de photoproduction, dans le réacteur torique où la suspension est d'une épaisseur de 2,5 cm.

4.1.3.1 Comparaison des transmissions prédites avec des mesures en sphère d'intégration

Des suspensions de différentes concentrations en CdS, allant de 0,05 à 0,4 $g \cdot L^{-1}$, ont été élaborées selon le protocole présenté en section 3.3.2.1 et leurs transmissions sur la bande

spectrale 400-700 nm ont été mesurées. Les résultats sont présentés dans la série de figures 4.8. Ces figures comportent aussi les transmissions prédites au moyen de notre algorithme de Monte Carlo à partir des propriétés radiatives estimées en section 4.1.2 selon une distribution de taille lognormale obtenues aux microscopes électronique à balayage et optique. Les transmissions prédites par ces deux distributions se recoupent et incluent la transmission expérimentale (figure 4.8a), il est donc possible de considérer un bon accord entre ces modèles et l'expérience dans la zone d'intérêt (pour des valeurs de longueurs d'onde inférieures à 500 nm). Le lecteur avisé notera aussi l'absence de barres d'erreur sur les transmissions modélisées, elles n'ont pas été représentées car inférieures à 0,2 % de la valeur des transmissions prédites.

Afin de ne pas surcharger les graphiques, nous nous concentrerons, dans la suite uniquement sur la comparaison entre transmissions expérimentale et modélisée à partir des données granulométriques issues des observations MEB qui nous semblent plus pertinentes en raison de la précision sur les contours en analyse d'images.

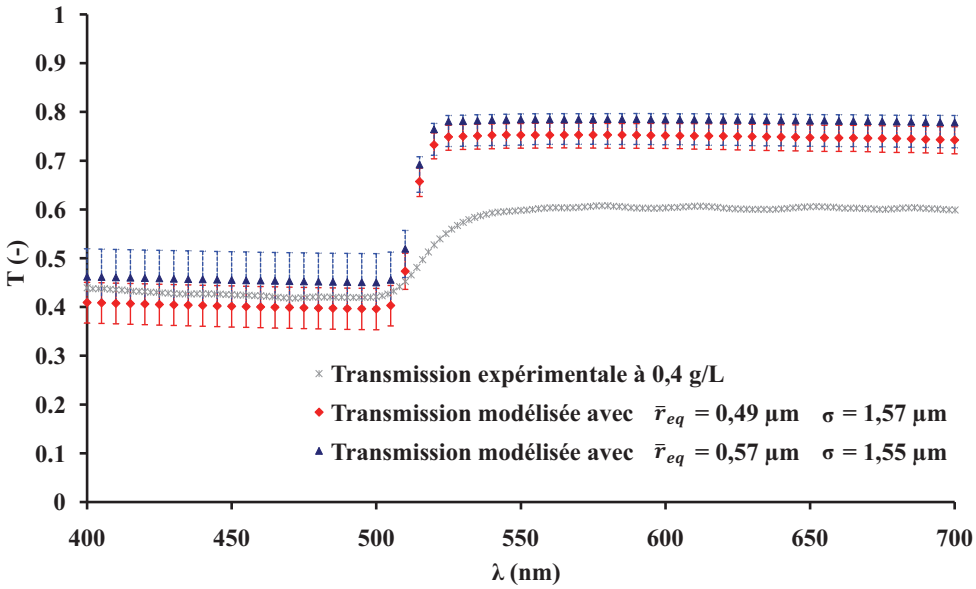
Nous constatons, au regard des figures 4.8a, 4.8b, 4.8c et 4.8d, que plus les solutions sont concentrées en CdS, plus la transmission expérimentale est faible aussi bien dans la zone d'absorption que dans la zone diélectrique. Cette constatation est cohérente car le nombre de diffusions augmente en fonction de la concentration en diffuseurs, diminuant ainsi la quantité de photons sortant de la cuve par la face arrière. Sur l'ensemble de la gamme de concentrations explorées, l'accord entre transmissions expérimentale et modélisée est bon, sauf dans la partie diélectrique. Au moins trois facteurs peuvent être avancés comme explications :

— La cuve du spectrophotomètre a été considérée comme une lame infinie dans nos simulations. Or, on sait depuis [Rochatte, 2016] que si la géométrie réelle (3D) avait été prise en compte, dans la partie diélectrique, une baisse de la transmission théorique calculée est obtenue. En effet à de telles longueurs d'onde, les photons n'étant pas absorbés, ils s'écartent après de multiples diffusions de la direction incidente et peuvent ainsi sortir par les parois latérales de la cuve. Cet effet est d'autant plus notable que la concentration en particules est élevée et que le paramètre d'asymétrie des particules est faible, comme dans le cas de nos particules de CdS.

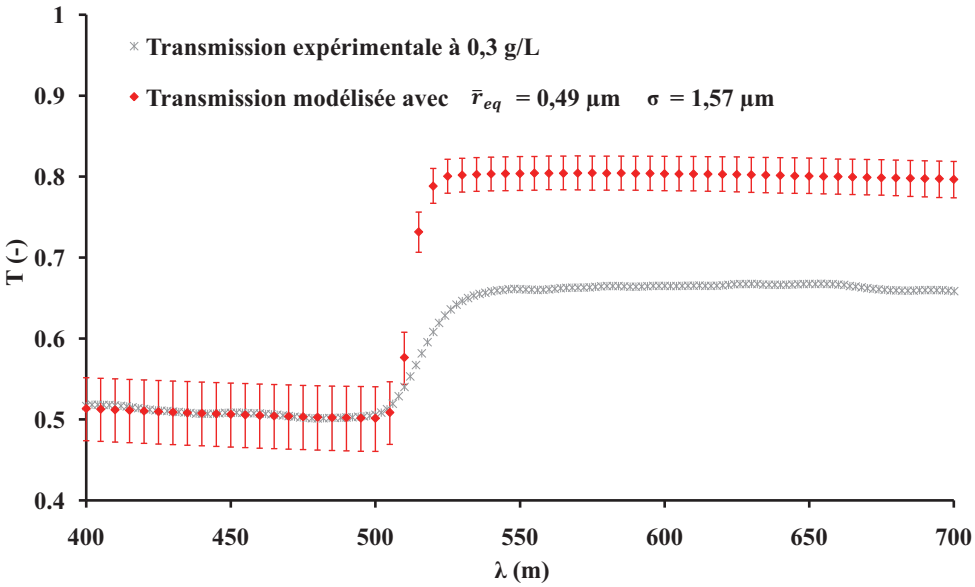
— La présence d'impuretés, même en faible quantité, dans la structure cristalline d'un semi conducteur modifie sensiblement, selon [Bardet et al., 2016], ses propriétés optiques par rapport à un composé de référence (comme ceux utilisés pour générer des bases de données) dans la partie diélectrique et non dans la zone d'absorption. Dans le cadre de cette étude, du CdS commercial a été mis en œuvre sans purification ou traitement préalable ; il est possible que des impuretés au sein de la structure cristalline soient présentes, sans toutefois avoir été détectées par diffraction des rayons X.

— L'approximation sur la forme modèle, la sphère équivalente en surface, peut ne pas être satisfaisante pour décrire la réalité du transfert de rayonnement dans la partie diélectrique, alors qu'elle s'avère satisfaisante dans la partie absorbante. La prise en compte de la non sphéricité par utilisation d'une forme modèle de type sphéroïde décrirait mieux les formes des particules et apporterait peut-être une amélioration dans la description du transfert de rayonnement. Les travaux sur la distribution de taille des particules (chapitre 3) et leur approfondissement en considérant des rayons maximum et minimum et leurs distributions pourraient aller dans ce sens. Ce travail est actuellement en cours mais ne peut faire l'objet d'une présentation dans les pages de ce manuscrit.

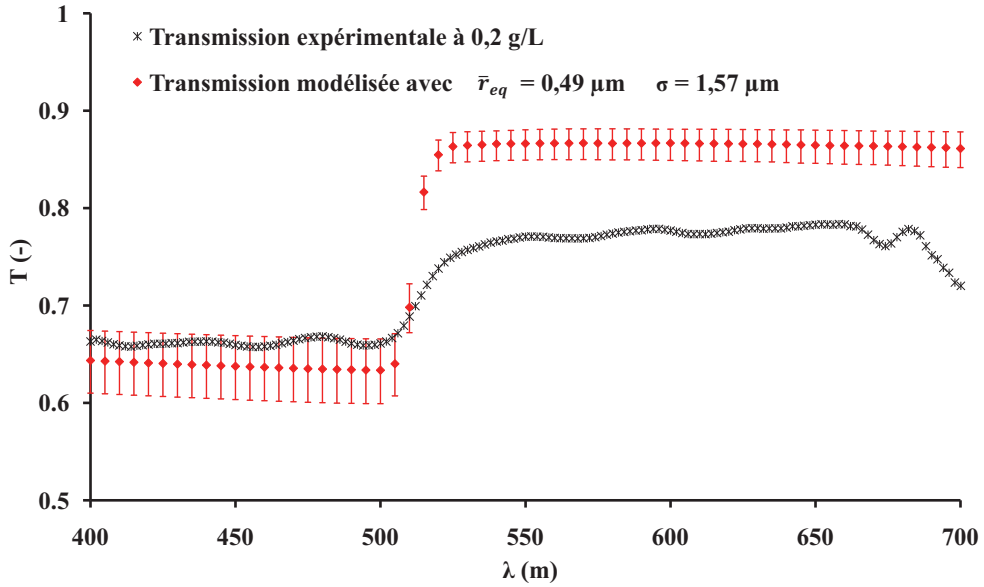
Ces trois effets pourraient provoquer une baisse sensible de la transmission modélisée et ainsi la rapprocher de la valeur expérimentale dans la partie diélectrique.



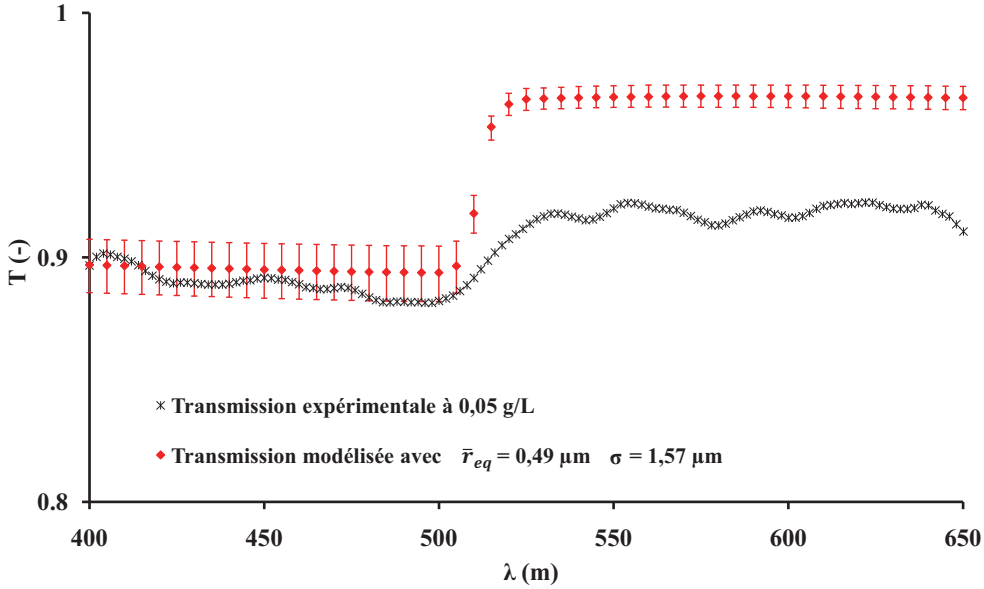
(a) Comparaison des mesures expérimentales de transmission pour une concentration en CdS égale à 0,4 $g \cdot L^{-1}$ avec des transmissions prédites en utilisant des distributions lognormales de taille de particules avec les paramètres $\overline{r}_{eq}$ et σ, identifiés à partir des observations aux microscope électronique à balayage ($\overline{r}_{eq} = 0{,}49$ µm ; $\sigma = 1{,}57$ µm) et optique ($\overline{r}_{eq} = 0{,}57$ µm ; $\sigma = 1{,}55$ µm) avec leurs barres d'erreur associées en tenant compte de l'incertitude sur les paramètres de la distribution de taille.



(b) Comparaison des mesures expérimentales de transmission pour une concentration en CdS égale à 0,3 $g \cdot L^{-1}$ avec des transmissions prédites en utilisant des distributions lognormales de taille de particules avec les paramètres $\overline{r}_{eq}$ et σ, identifiés à partir des observations aux microscope électronique à balayage ($\overline{r}_{eq} = 0{,}49$ µm ; $\sigma = 1{,}57$µm) avec leurs barres d'erreur associées en tenant compte de l'incertitude sur les paramètres de la distribution de taille.



(c) Comparaison des mesures expérimentales de transmission pour une concentration en CdS égale à 0,2 $g \cdot L^{-1}$ avec des transmissions prédites en utilisant des distributions lognormales de taille de particules avec les paramètres $\overline{r}_{eq}$ et σ, identifiés à partir des observations aux microscope électronique à balayage ($\overline{r}_{eq}$ = 0,49 µm ; σ = 1,57 µm) avec leurs barres d'erreur associées en tenant compte de l'incertitude sur les paramètres de la distribution de taille.



(d) Comparaison des mesures expérimentales de transmission pour une concentration en CdS égale à 0,05 $g \cdot L^{-1}$ avec des transmissions prédites en utilisant des distributions lognormales de taille de particules avec les paramètres $\overline{r}_{eq}$ et σ, identifiés à partir des observations aux microscope électronique à balayage ($\overline{r}_{eq}$ = 0,49 µm ; σ = 1,57 µm) avec leurs barres d'erreur associées en tenant compte de l'incertitude sur les paramètres de la distribution de taille.

FIGURE 4.8 – Comparaison des mesures expérimentales de transmissions et de transmissions prédites pour différentes concentrations en tenant compte de l'incertitude sur les paramètres de taille.

A la vue des figures 4.8, en prenant en compte une incertitude liée à la distribution de taille, nous pouvons considérer un bon accord entre transmissions expérimentales et prédites sur les 1 cm d'épaisseur de la cuve utilisée en association de la sphère d'intégration, dans la partie absorbante du spectre. Nous allons donc nous intéresser aux mesures de transmissions effectuées en phase de photoproduction d'hydrogène dans le réacteur torique.

4.1.3.2 Comparaison des transmissions en réacteur torique d'étude

Pour rappel lors de la mise en œuvre du banc de caractérisation, la suspension présente une épaisseur de 2,5 cm et la source lumineuse est le panneau de LEDs bleues dont le spectre d'émission est centré sur une bande spectrale 450-460 nm. Pour des raisons évoquées précédemment (au chapitre 3), cette source présente une certaine inhomogénéité sur l'ensemble du noyau d'écoulement, ce qui implique la présence d'une incertitude dans la détermination de la transmission moyenne à travers le réacteur.

L'une des particularités de notre réacteur torique est la présence d'une vitre à l'arrière, cette disposition autorise la mesure, toujours au moyen du capteur hémisphérique LiCOR et d'un cache, d'une densité de flux non corrigée en sortie de réacteur $q_{\cap,out\ brute}$ sur l'ensemble de la surface vitrée. Une correction est effectuée pour tenir compte de l'absorption du rayonnement par la vitre, toujours par utilisation des lois de l'optique géométrique (chapitre 3) pour un rayonnement normal collimaté. Une valeur correcte de la densité de flux moyenne sortant de la suspension, $q_{\cap,out}$, peut alors être obtenue avec la relation $q_{\cap,out} = q_{\cap,out\ brute}/\mathcal{T}_{verre}$. Une transmission moyenne de la suspension, $\mathcal{T}$, est alors calculée (Eq.(4.3)), à partir de laquelle des bilans d'énergie sur la phase photonique et une estimation de l'absorbance peuvent être effectués :

$$\mathcal{T} = \frac{q_{\cap,out}}{q_{\cap}} \tag{4.3}$$

L'analyse que nous allons mener s'intéresse donc à la transmission moyenne de la suspension, $\mathcal{T}$ (calculée à partir de l'équation (4.3)), cette grandeur radiative présente l'avantage d'être indépendante de la densité de flux de photons incidente $q_{\cap}$.

Le tableau 4.2 rassemble des mesures de transmission en fonction de la concentration en CdS, relevées dans le réacteur. Des valeurs constantes de $\mathcal{T}$ ont été obtenues pendant toute la durée des expériences (quelques heures) pour une vitesse de rotation du mobile d'agitation de 1100 $\mathrm{tr \cdot min^{-1}}$, aucune observation ne suggère la survenue notable des phénomènes de sédimentation et d'attrition. Ces valeurs ont été obtenues en utilisant cinq densités de flux de photons incidents différentes, avec des écarts types faibles de moins de 7% en relatif, prouvant ainsi l'indépendance de la transmission en fonction des conditions aux limites et donc des $\langle r_{\mathrm{H_2}} \rangle$.

$\mathcal{T}$ est la grandeur radiative qui contient l'information de l'écrantage des particules. Quand la concentration en catalyseur augmente, cet effet d'écran croit (la lumière est plus atténuée) et une quantité moindre de photons atteint l'arrière du réacteur : la transmission diminue (tableau 4.2).

Il est possible d'identifier deux modes de fonctionnement du réacteur, pour des concentrations de 0,02 et 0,1 $\mathrm{g \cdot L^{-1}}$ en CdS, les transmissions mesurées à l'arrière du réacteur sont environ égales à 70% et 30%. Cela signifie que l'absorption des photons est incomplète, une grande quantité sort et est ainsi perdue pour le photoprocédé. A une concentration en catalyseur de 0,4 $\mathrm{g \cdot L^{-1}}$, l'atténuation du rayonnement est plus importante, la transmission moyenne est aux alentours de seulement 6%. A l'erreur expérimentale près, environ 95% du rayonnement est

Concentration en CdS ($g \cdot L^{-1}$)	Transmission moyenne de la suspension $\mathcal{T}$ (%)	Réflectivité moyenne de la suspension ϱ_p (%)	Absorbance moyenne α(%)
0,02	70 ± 6	⟨ 0,5	30 ±6
0,1	32 ±3	2	66 ±3
0,4	6 ±1	3	91 ±1

TABLEAU 4.2 – Transmissions moyennes pendant les expériences de photoproduction d'hydrogène Valeurs calculées de la réflectivité et estimées de l'absorbance par bilan d'énergie radiante.

atténué, le fonctionnement idéal, correspondant à 100% des photons absorbés, point sur lequel nous aurons l'occasion de revenir dans la partie dédiée à l'analyse énergétique, est approché.

Nous avons donc comparé les transmissions mesurées à travers le réacteur de 2,5 cm d'épaisseur et celles modélisées en tenant compte des distributions de taille des particules. L'incertitude relative sur les transmissions expérimentales atteint 8% et est représentée par l'intermédiaire des barres d'erreur de couleurs noires. Une incertitude sur les transmissions modélisées a été aussi représentée, elle correspond aux valeurs haute et basse de transmission calculée à partir des valeurs maximale ($\overline{r}_{eq}$ = 0,51 µm et σ = 1,61 µm) et minimale ($\overline{r}_{eq}$ = 0,47 µm et σ = 1,63 µm) de la distribution de taille des particules.

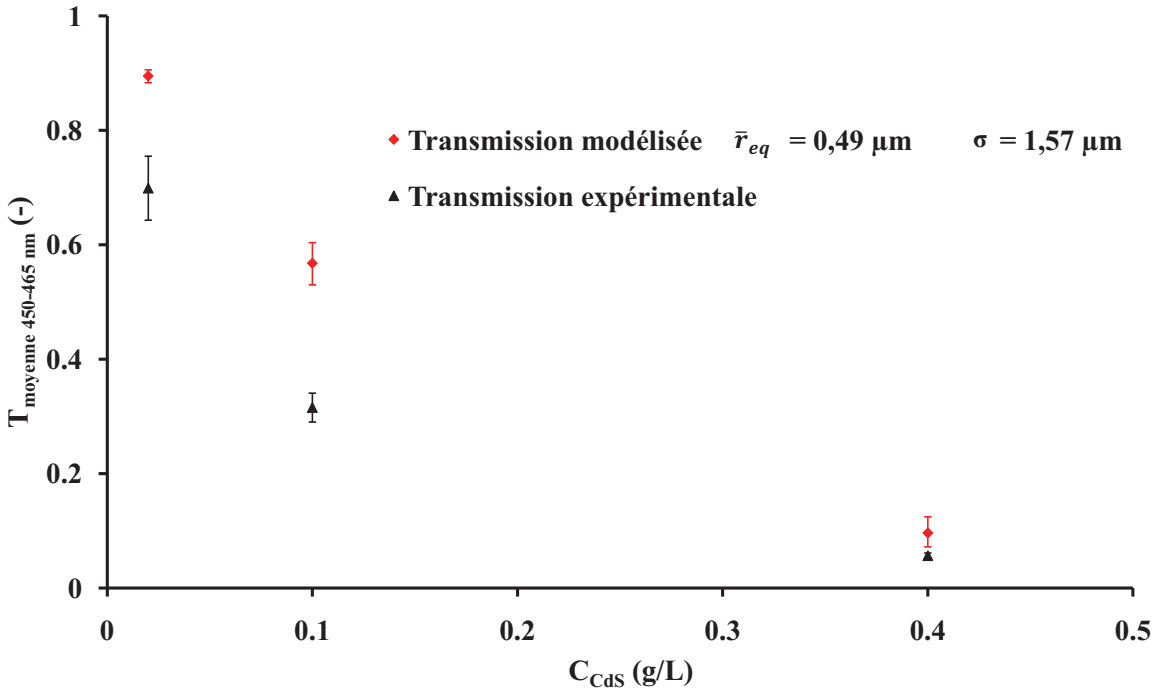


FIGURE 4.9 – Comparaison des transmissions moyennes expérimentales entre 450 et 465 nm et des transmissions prédites pour une épaisseur de 2,5 cm (à partir de la distribution de taille obtenues au MEB).

Alors qu'en sphère d'intégration, les mesures de transmissions à travers une cuve de 1 cm étaient correctement prédites dans la partie absorbée du spectre, ce n'est plus du tout le cas dans le réacteur. Une différence 0,3 point de transmission (dans le cas de l'expérience à 0,1 $g \cdot L^{-1}$) ne s'explique pas par un passage à une épaisseur de 2,5 cm, ni par une inhomogénéité

de la densité de flux incidente. Un autre phénomène doit être pris en compte. En effet, ces mesures de transmissions ont été effectuées lors d'expériences de photoproduction d'hydrogène, pendant lesquelles des bulles de gaz étaient clairement visibles à l'œil nu. De la même manière que les particules de sulfure de cadmium peuvent interagir avec les photons, des bulles de gaz, de propriétés optiques différentes du milieu environnant (l'indice de réfraction de l'hydrogène est très proche de l'unité [Leonard, 1974]), diffusent les photons. La présence de ce deuxième diffuseur dans la suspension semble ici avoir un impact sur le transfert de rayonnement et donc sur la densité de flux de photons en sortie du réacteur, $q_{\cap,out}$, grandeur utilisée dans l'estimation de la transmission, selon la formule (4.3).

Nous allons étudier dans la suite de ce document l'influence de la présence de bulles de gaz dans le transfert de rayonnement au sein du réacteur. De nouveaux codes de calcul de transfert de rayonnement, par la méthode de Monte Carlo, ont donc été élaborés afin de tenir compte de la présence de deux diffuseurs dans le milieu pour la résolution de l'équation des transferts radiatifs.

Si l'on considère que les bulles d'hydrogène, visibles à l'œil nu, ont des diamètres supérieurs à 100 µm, l'approximation de l'optique géométrique peut être appliquée pour la détermination de l'efficacité en diffusion, Q_d, dont la valeur tend vers 2. Il est alors possible d'estimer, en accord avec les travaux de [Pilon et al., 2011] et [Berberoglu and Pilon, 2007], qui ont étudié l'influence de la présence de bulles dans des photobioréacteurs, le coefficient linéique de diffusion des bulles, $k_{d,bulles}$, à partir de la relation suivante :

$$k_{d,bulles} = \frac{3}{2}\frac{f_v}{d_{bulles}}Q_d \tag{4.4}$$

C'est donc le rapport fraction volumique de gaz sur le diamètre moyen des bulles qui est le paramètre prépondérant dans le calcul des propriétés radiatives moyennes des bulles. Quant au paramètre d'asymétrie de la bulle, g, il a été fixé à une valeur de 0,85, par calcul au moyen de la théorie de Mie pour des bulles de 100 à 200 µm de diamètre. Pour des raisons de simplicité, la fonction de phase des particules a été approchée au moyen d'une fonction analytique de type Henyey-Greenstein.

Étant donné la faible largeur du spectre d'émission des LED bleues, des propriétés radiatives indépendantes de la longueur d'onde (ou plus communément appelées grises) seront utilisées dans nos modèles pour décrire la fonction de phase et le coefficient massique de diffusion.

La figure 4.10 présente l'influence du rapport $\frac{f_v}{d_{bulles}}$ sur la transmission à travers le réacteur pour différentes concentrations en CdS. A titre de vérification, les transmissions prédites par nos deux codes (le premier ne prenant pas en compte les bulles, le second les considérant mais en fixant un rapport $\frac{f_v}{d_{bulles}}$ égal à 0) donnent les mêmes valeurs de transmission à la barre d'erreur près.

La procédure d'échantillonnage présentée dans le chapitre 2 a été modifiée pour tenir compte de la présence d'un deuxième diffuseur, à savoir les bulles d'hydrogène. Cette procédure est détaillée ci-après.

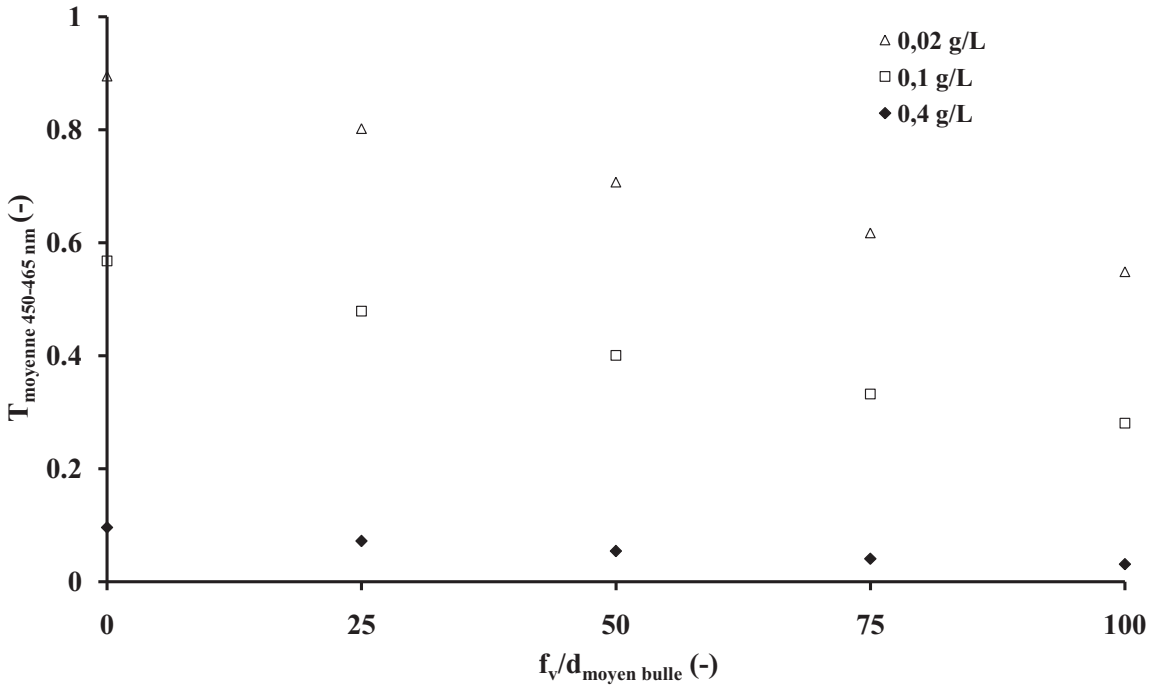


FIGURE 4.10 – Variations de la transmission modélisée en fonction du rapport $\frac{f_v}{d_{bulles}}$, pour différentes concentrations en CdS (0,02 $g \cdot L^{-1}$, 0,1 $g \cdot L^{-1}$, 0,4 $g \cdot L^{-1}$) pour une distribution de taille lognormale des particules de paramètres $\overline{r}_{eq} = 0{,}49$ µm et $\sigma = 1{,}57$ µm.

Procédure d'échantillonnage des chemins optiques : échantillonnage direct avec deux diffuseurs (bulles et particules de CdS)

1. Depuis une position donnée d'émission ($\overrightarrow{x_1}$) sur les surfaces éclairantes, une direction d'émission ($\overrightarrow{\omega_1}$) est tirée aléatoirement selon le type d'émission souhaitée :
   (a) Si l'émission est lambertienne la direction d'émission est échantillonnée sur le demi-hémisphère sortant de la surface éclairante selon une densité de probabilité lambertienne.
   (b) Si l'émission est collimatée normale, il n'y a pas d'échantillonnage : le photon est émis en suivant la normale à la surface éclairante au point d'émission.
   (c) Si l'émission se fait dans un angle solide d'ouverture angulaire φ, l'échantillonnage est le même que pour une émission lambertienne, jusqu'à ce que la direction échantillonnée et la normale à la surface forment un angle inférieur ou égal à φ.
2. EDStar nous donne le premier point d'intersection avec la géométrie du réacteur, la distance $l_{surface,1}$.
3. Une longueur de diffusion l_1 est échantillonnée selon la fonction de densité de probabilité donnée par l'équation :

$$p_{L_d}(l_d) \;=\; k_{d,tot} \exp\left(-k_{d,tot}\, l_d\right) \tag{4.5}$$

   où $k_{d,tot} = k_{d,Part} + k_{d,bulles}$ avec $k_{d,Part}$ le coefficient de diffusion des particules de CdS (comme défini dans le chapitre 2) et $k_{d,bulles}$ le coefficient de diffusion linéique des bulles d'hydrogène (défini à partir de l'équation (4.4)).
   (a) Si la longueur de diffusion l_1 est supérieure à la distance $l_{surface,1}$, le photon sort du photoréacteur par la surface intersectée au point ($\overrightarrow{x_1} + l_{surface,1}\overrightarrow{\omega_1}$). La procédure d'échantillonnage est terminée.
   (b) Si la longueur de diffusion l_1 est inférieure à la distance $l_{surface,1}$, le photon est diffusé au point ($\overrightarrow{x_1} + l_{surface,1}\overrightarrow{\omega_1}$). Un nombre aléatoire ζ_1 est tiré uniformément entre 0 et 1 :
      i. si $\zeta_1 \langle \frac{k_{d,bulles}}{k_{d,tot}}$ une direction de diffusion ($\overrightarrow{\omega_2}$) est échantillonnée selon la fonction de phase des bulles,
      ii. si $\zeta_1 \rangle \frac{k_{d,bulles}}{k_{d,tot}}$ une direction de diffusion ($\overrightarrow{\omega_2}$) est échantillonnée selon la fonction de phase des particules de CdS.

   Puis l'échantillonnage continue en retournant à l'étape (2.) en incrémentant les indices d'une unité.

L'algorithme qui calcule la vitesse spécifique locale d'absorption des photons $\mathcal{A}$ à une abscisse x_0 est alors le suivant :

Algorithme : Calcul de la vitesse spécifique locale d'absorption des photons $\mathcal{A}$ à une abscisse x_0 donnée, dans le photoréacteur torique

1. Une longueur d'onde λ_1 est échantillonnée selon la densité de probabilité du spectre de la source de lumière (voir figure 3.7). Les propriétés radiatives du milieu sont alors connues.
2. Un chemin optique γ_1 est échantillonné selon la procédure d'échantillonnage des chemins optiques. À chaque intersection i entre le chemin optique et l'abscisse x_0, le poids w_{γ_1} est incrémenté d'une valeur a_i donnée par l'équation (2.30) où d_i est la longueur du chemin γ_i parcourue pour arriver en x_0 et k_d le coefficient linéique de diffusion des particules de CdS (les bulles sont non absorbantes).
3. L'algorithme boucle à l'étape (1.) en incrémentant les indices d'une unité jusqu'à avoir effectué N réalisations.

Alors que l'influence des bulles est réduite lorsque la concentration en CdS est élevée (la transmission calculée passe de 9,6 à 3,1% pour des rapports $\frac{f_v}{d_{bulles}}$ compris entre 0 et 100 et pour une concentration de 0,4 $g \cdot L^{-1}$ en CdS), leur impact se révèle prédominant à de faibles teneurs en CdS. Ainsi la transmission prédite peut passer de 90 à 50% dans les mêmes conditions pour une concentration de 0,02 $g \cdot L^{-1}$. Dans ces conditions-là, les bulles agissent comme les principaux diffuseurs au sein du milieu, modifiant sensiblement les densités de flux en sortie ainsi que le champ de rayonnement.

Par ailleurs, nous avons quantifié l'influence d'une variation du paramètre d'asymétrie sur la transmission à 0,1 $g \cdot L^{-1}$, cette influence augmente en fonction de la fraction volumique (ce qui est cohérent) : pour un paramètre d'asymétrie évoluant de 0,85 à 0,88 l'augmentation minime est de seulement 0,04 point de transmission (passage de la transmission d'une valeur de 0,28 à 0,32).

Les transmissions modélisées, en tenant compte de la présence des bulles, ont été comparées aux transmissions expérimentales pour un rapport $\frac{f_v}{d_{bulles}}$ égal 75 (correspondant à une minimisation des écarts entre le modèle et les expériences en réacteur). La figure 4.11 permet de constater un bien meilleur accord entre les transmissions lorsque les bulles d'hydrogènes sont prises en compte. Les barres d'erreurs se chevauchent, mais il reste des écarts pour de faibles concentrations en CdS (0,02 $g \cdot L^{-1}$) ; il est possible que la fraction volumique de gaz soit dépendante de la vitesse de production de H_2, elle-même fonction de la concentration en catalyseur. Pour une concentration en CdS de 0,02 $g \cdot L^{-1}$, une simple diminution du rapport $\frac{f_v}{d_{bulles}}$ à 50 permettrait un bon accord entre les transmissions expérimentale et prédite.

Dans le cadre de cette étude, le fait de considérer de nouveaux diffuseurs, avec l'hypothèse simple d'un rapport $\frac{f_v}{d_{bulles}}$ constant, a nettement amélioré le pouvoir prédictif sur la transmission de notre chaîne méthodologique, dont la sensibilité au diamètre des particules doit être une fois encore rappelée. Il nous restera à étudier l'impact de ces diffuseurs sur le champ de rayonnement au sein du réacteur. Cet aspect sera traité dans la section 4.2.3.2 de ce chapitre.

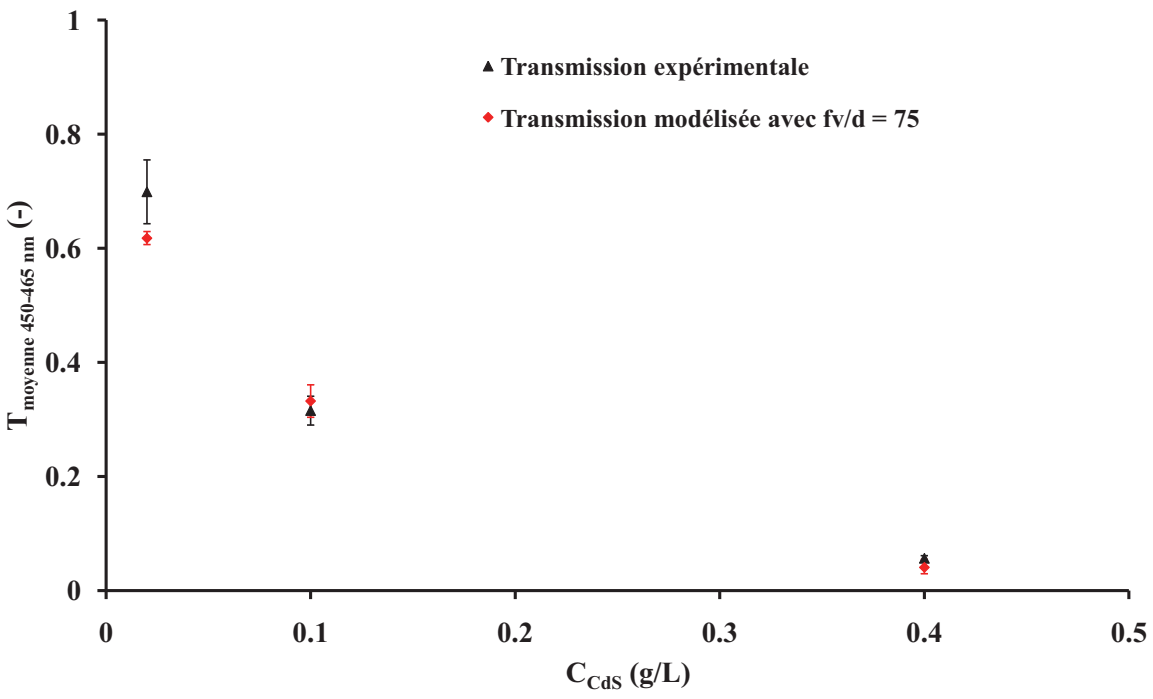


FIGURE 4.11 – Prise en compte d'une fraction volumique de gaz au sein du réacteur, effet sur la transmission.

4.2 Étude expérimentale de la photoproduction d'hydrogène au sein de notre banc de caractérisation

4.2.1 Aspects cinétiques de la photoproduction d'hydrogène

Après avoir suivi le protocole de préparation de la solution exposé en section 3.3.2.1, la solution est introduite dans le réacteur par l'intermédiaire d'une des entrées latérales disponibles. Les vitres du réacteur sont recouvertes de caches afin de le maintenir dans l'obscurité. Afin d'éliminer l'air contenu dans le ciel gazeux, un balayage à l'argon (Messer, 99,999% de pureté) est effectué pour une durée d'une heure. En tenant compte des caractéristiques du système ($k_l a$, V_G, V_L, débit d'argon), cette durée est suffisante pour éliminer les traces de dioxygène ou de diazote restantes. De plus l'argon est le gaz vecteur de la colonne de chromatographie utilisée, les seuls gaz détectés seront ceux produits dans le réacteur. Après l'étape d'inertage, le réacteur est fermé, les caches ôtés pour permettre aux photons d'entrer dans le réacteur et d'éclairer la suspension.

Dès que le réacteur est illuminé, la pression intérieure augmente sous l'effet de la production d'hydrogène comme indiqué dans la figure 4.12, cette augmentation de pression est caractérisée par un régime transitoire causé par la désorption de l'hydrogène, phénomène expliqué et modélisé dans la section 3.4.2.

Une fois le régime transitoire terminé, la pression augmente linéairement en fonction du temps, un régime quasi-permanent est atteint. Selon l'équation 3.48, la vitesse volumétrique de production d'hydrogène peut être considérée comme constante.

Lorsque la pression atteint de hautes valeurs (environ 10000 Pa en figure 4.12) la vanne

de sortie est ouverte pour purger le ciel gazeux du réacteur ; le gaz est alors orienté vers le chromatographe pour analyse. Cette ouverture provoque une chute brutale de la pression au sein du réacteur (cf figure 4.12, à 102 et 165 minutes par exemple). La vanne de sortie est aussitôt fermée et la valeur de la densité de flux incidente modifiée. La pression augmente alors rapidement sous l'effet de la désorption de l'hydrogène dissous. Ensuite, il est possible d'observer de nouveau un régime quasi-permanent. Les ouvertures et fermetures de la vanne de sortie sont répétées autant de fois que nécessaire.

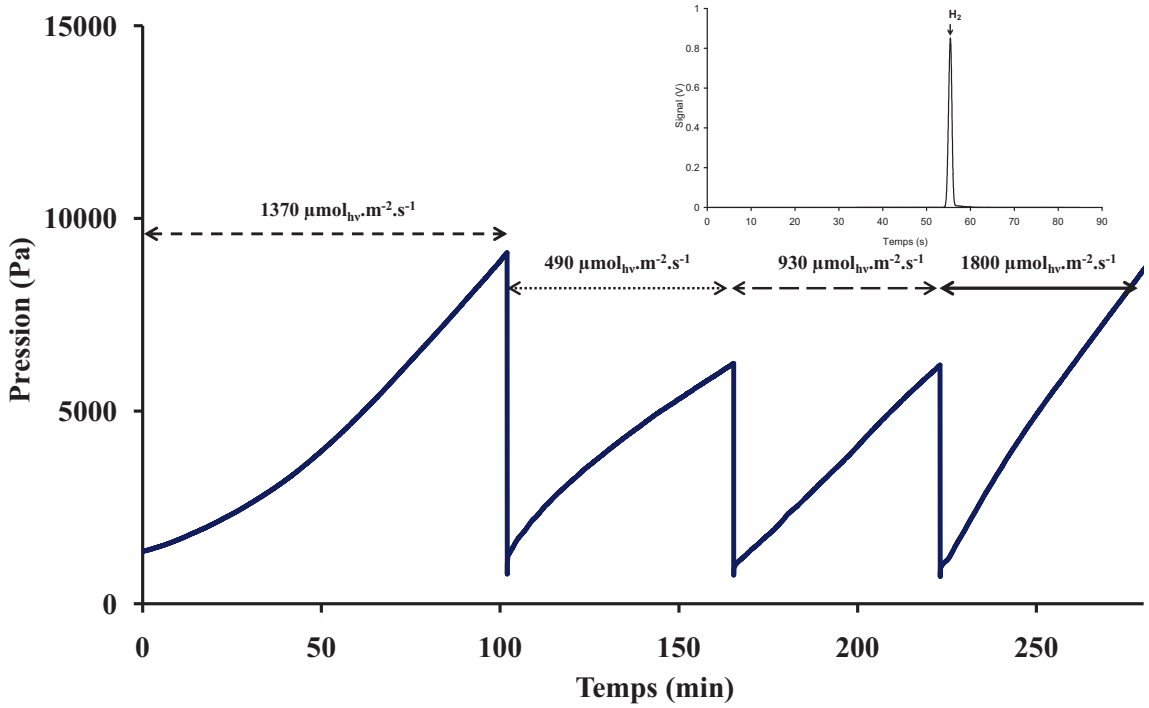


FIGURE 4.12 – Évolutions typiques de la pression au sein du réacteur pour différentes densités de flux de photons (concentration en CdS égale à 0,1 $g \cdot L^{-1}$) avec évacuations de l'hydrogène produit ; Image insérée de la détection de l'hydrogène par le chromatographe en phase gaz.

Dans la figure 4.12, il est aussi possible de remarquer l'influence de la densité de flux de photons incidents sur l'augmentation de pression et donc sur la vitesse volumétrique moyenne de production d'hydrogène. En effet, plus la densité de flux est élevée plus la pression augmente rapidement. Cela confirme la nature photoinduite de l'activation du processus photocatalytique de génération d'hydrogène par les particules de CdS, avec la participation au mécanisme réactionnel de porteurs de charge (électrons et trous) photogénérés [Herrmann, 1999].

Comme preuve de la génération d'hydrogène, des analyses par chromatographie en phase gaz ont été réalisées. L'image insérée dans la figure 4.12 indique que le seul gaz détecté est de l'hydrogène ; les traces d'argon qui pourraient être encore présentes ne sont pas détectées car ce composé constitue le gaz vecteur de l'analyseur. Par ailleurs, au cours d'une expérience, l'aire sous le pic augmente au cours du temps démontrant ainsi que la concentration en hydrogène dans le ciel gazeux augmente.

Afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats expérimentaux entre le début et la fin d'une expérience, le réacteur est soumis à la même densité de flux qu'initialement. L'augmentation de pression est identique bien que la composition de la solution ait été légèrement modifiée

(au maximum de 2% de conversion, chiffre obtenu à partir de l'augmentation de pression totale).

4.2.2 Présentation classique des résultats en photocatalyse

La littérature traitant de la photocatalyse présente ses résultats expérimentaux d'une certaine manière ; nous reprendrons tout d'abord dans cette section ce mode de représentation avant de passer à une analyse radiative des résultats.

L'influence de la concentration en catalyseur sur les vitesses moyennes de production a été étudiée dans la gamme de concentration de 0,02 à 0,4 $g \cdot L^{-1}$, cette dernière valeur étant choisie afin d'assurer une absorption quasi-totale des photons. Une représentation classique, selon ce qui peut être habituellement observé dans la littérature, des résultats serait de tracer cette vitesse moyenne de production en fonction de la densité de flux de photons incidents, $q_\cap$, pour des séries de concentration, comme cela est visible en figure 4.13. Une autre possibilité consiste à tracer $\langle r_{H_2} \rangle$ en fonction de la concentration pour des séries de densités de flux incidentes (figure 4.14).

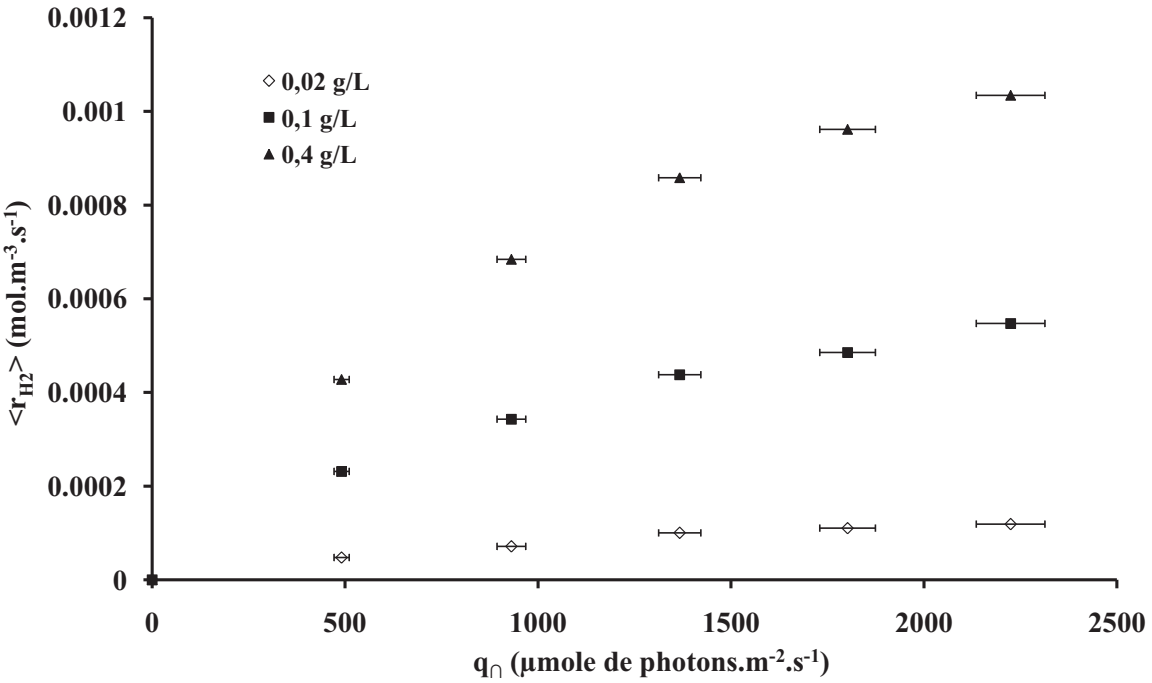


FIGURE 4.13 – Vitesse moyenne de production d'hydrogène en fonction de $q_\cap$ pour différentes concentrations de CdS.

Dans la figure 4.13, il est possible de constater qu'à une faible concentration (0,02 $g \cdot L^{-1}$) en catalyseur, la vitesse volumétrique de réaction augmente linéairement en fonction de la densité de flux de photons incidents, $q_\cap$, jusqu'à environ 1500 $\mu mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$; pour des densités de flux de photons supérieures l'augmentation de la vitesse de production, $\langle r_{H_2} \rangle$ est plus faible, approchant le comportement classiquement observée dans la littérature où la vitesse moyenne de réaction est proportionnelle à $q_\cap^{0,5}$ [Herrmann, 1999], [Vulliet et al., 2003].

Pour des concentrations plus élevées (0,1 et 0,4 $g \cdot L^{-1}$), une linéarité apparente ne peut être observée dans la gamme de densité incidente, les vitesses volumétriques suivent respectivement des variations en $q_\cap^{0,56}$ et $q_\cap^{0,59}$ ce qui en considérant les incertitudes se rapproche d'une évolution en $q_\cap^{0,5}$.

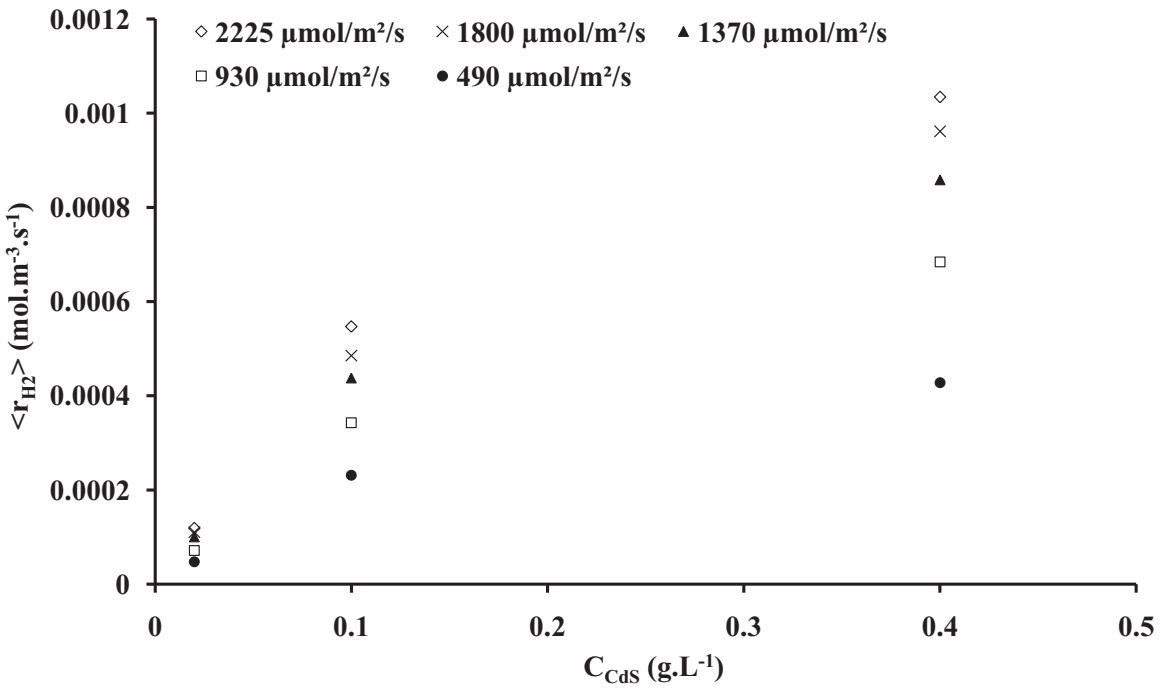


FIGURE 4.14 – Vitesse moyenne de production d'hydrogène en fonction de la concentration en CdS, pour différentes valeurs de la densité de flux incidente $q_{\cap}$.

Comme indiqué dans la figure 4.14, la vitesse volumétrique de réaction augmente avec la concentration en catalyseur. Selon la littérature, les vitesses de réaction sont directement proportionnelles à la concentration en catalyseur. Ceci est interprété comme la preuve que la réaction est réellement catalysée, de plus, de manière hétérogène [Herrmann, 1999].

A plus hautes concentrations, les vitesses de réactions peuvent atteindre un palier voire diminuer [Sabaté et al., 1990] en fonction de la concentration. Ces observations sont expliquées par un effet d'écrantage des particules qui rend le réacteur inactif en termes de production d'hydrogène.

Cette présentation classique ne fait pas intervenir d'analyse radiative des phénomènes, nous proposons donc dans la suite de ce document d'en tenir compte en se basant sur tout le travail développé en chapitre 2. Ainsi deux possibilités s'offrent à nous soit réaliser un bilan intégral sur la phase photonique, soit s'intéresser au champ de rayonnement et formuler une loi locale de couplage.

4.2.3 Analyse radiative de la photoproduction d'hydrogène

4.2.3.1 Bilan intégral sur le réacteur

La mesure de $q_{\cap,out}$ est aussi utile pour l'estimation de la vitesse moyenne d'absorption du rayonnement, $\langle \mathcal{A} \rangle$, qui peut être estimée à partir d'un bilan sur la phase photonique [Cornet and Dussap, 2009] :

$$\langle \mathcal{A} \rangle = -\frac{1}{V} \iiint_V (\nabla \cdot q)\, dV = -\frac{1}{V} \oiint_S q \cdot dS = \frac{1}{V} \left[S_{in} q_{in} - \sum_j S_{out,j} q_{out,j} \right] \tag{4.6}$$

Cette relation est particulièrement adaptée dans un réacteur plan illuminé d'un côté, qui peut être considéré en première approximation pour la description du transport de photon comme une lame monodimensionnelle infinie. De plus, dans notre configuration expérimentale, il n'y a qu'une surface d'entrée S_{in} et qu'une surface de sortie S_{out}, égales ; cela simplifie l'équation (4.6) selon :

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \frac{S_{light}}{V_L} [q_{in} - q_{out}] = a_{light} [q_{in} - q_{out}] \tag{4.7}$$

Avec q_{in} la densité nette de flux de photons à la vitre d'entrée définie comme :

$$q_{in} = (1 - \varrho_p) q_{\cap} \tag{4.8}$$

avec ϱ_p la réflectivité moyenne de la suspension et a_{light} la surface spécifique éclairée, définie comme (Eq.(4.9)) :

$$a_{light} = \frac{S_{light}}{V_L} = \frac{S_{light}}{V_{light}}(1 - f_d) = \frac{1}{L_{reacteur}}(1 - f_d) \tag{4.9}$$

La vitesse volumétrique maximale d'absorption de l'énergie radiante, $\langle \mathcal{A}_0 \rangle$, correspond au cas où aucun photon n'est perdu ni par transmission ni par réflexion dans le procédé.

$$\langle \mathcal{A}_0 \rangle = a_{light} q_{\cap} \tag{4.10}$$

A partir des grandeurs introduites en équations (4.7) et (4.10), il est possible d'estimer l'absorbance globale, $\alpha = \frac{\mathcal{A}}{\mathcal{A}_0}$, cette grandeur peut être calculée expérimentalement à partir de la transmission τ et de la réflectivité ϱ_p, selon l'équation :

$$\frac{\mathcal{A}}{\mathcal{A}_0} = \alpha = 1 - \tau - \varrho_p \tag{4.11}$$

En d'autres mots, ϱ_p est la fraction des photons incidents réfléchie par le milieu seulement. Puisque cette quantité ne peut être expérimentalement mesurée dans notre dispositif, elle a été estimée par l'intermédiaire d'un modèle à deux flux en utilisant les propriétés radiatives des particules de CdS précédemment calculées. Les valeurs de ϱ_p en fonction de la concentration en CdS sont présentées dans le tableau 4.2. Ainsi à une concentration de 0,4 $\mathrm{g \cdot L^{-1}}$, plus de 3% des photons sont perdus sous l'effet de la rétrodiffusion par la suspension.

Il est possible de déduire d'après la figure 4.14, que lorsque α est élevée, la vitesse de production de H_2 est plus importante. En effet plus il y a de photons absorbés et convertis, plus il y a de H_2 produit. La valeur maximum de α est inférieure à 1 du fait de la réflectivité de la suspension : il n'est pas possible d'absorber et de convertir tous les photons entrant dans le réacteur.

Dans ce travail, la valeur maximale de α est obtenue pour une concentration en CdS égale à 0,4 $\mathrm{g \cdot L^{-1}}$(tableau 4.2) et est égale à 95% de l'absorbance maximale possible $1 - \varrho_p$. Cette approche basée sur la maximisation de l'absorbance est différente de l'analyse développée dans [Herrmann, 1999], qui considère que l'utilisation optimale de la lumière correspond à une zone où la vitesse de réaction est proportionnelle à la densité de flux de photons, sans tenir compte de la présence de zones sombres dans le réacteur ou de la perte de photons en sortie.

Après avoir étudié l'absorption du rayonnement dans le réacteur, il est maintenant possible de s'intéresser à la conversion des photons absorbés de façon classique par rapport à la littérature sans formuler de couplage local, en faisant intervenir uniquement un rendement quantique apparent, Φ, pour relier vitesse moyenne de production $\langle r_{H_2} \rangle$ et vitesse moyenne d'absorption du rayonnement $\langle \mathcal{A} \rangle$. Cette présentation est plus pertinente que d'étudier les variations de $\langle r_{H_2} \rangle$

en fonction de $q_\cap$, car elle permet de considérer une absorption incomplète du rayonnement [Cassano et al., 1995], [Pottier et al., 2005].

L'hypothèse la plus simple à formuler est celle d'un couplage linéaire entre réaction et absorption du rayonnement, nous aurons l'occasion de revenir sur ce point, alors il est possible d'écrire :

$$\langle r_{\mathrm{H}_2} \rangle = \Phi \langle \mathcal{A} \rangle \tag{4.12}$$

avec Φ, le rendement quantique apparent qui dans l'hypothèse d'un couplage linéaire, doit être indépendant de $\langle \mathcal{A} \rangle$.

A partir des équations (4.7), (4.8) et (4.12) (en négligeant l'interface eau/verre à l'arrière), il est possible d'obtenir une expression simple du rendement quantique global [Cornet and Dussap, 2009] :

$$\Phi = \frac{\langle r_{\mathrm{H}_2} \rangle}{a_{light} \left[(1 - \varrho_p) q_\cap - q_{\cap,out} \right]} \tag{4.13}$$

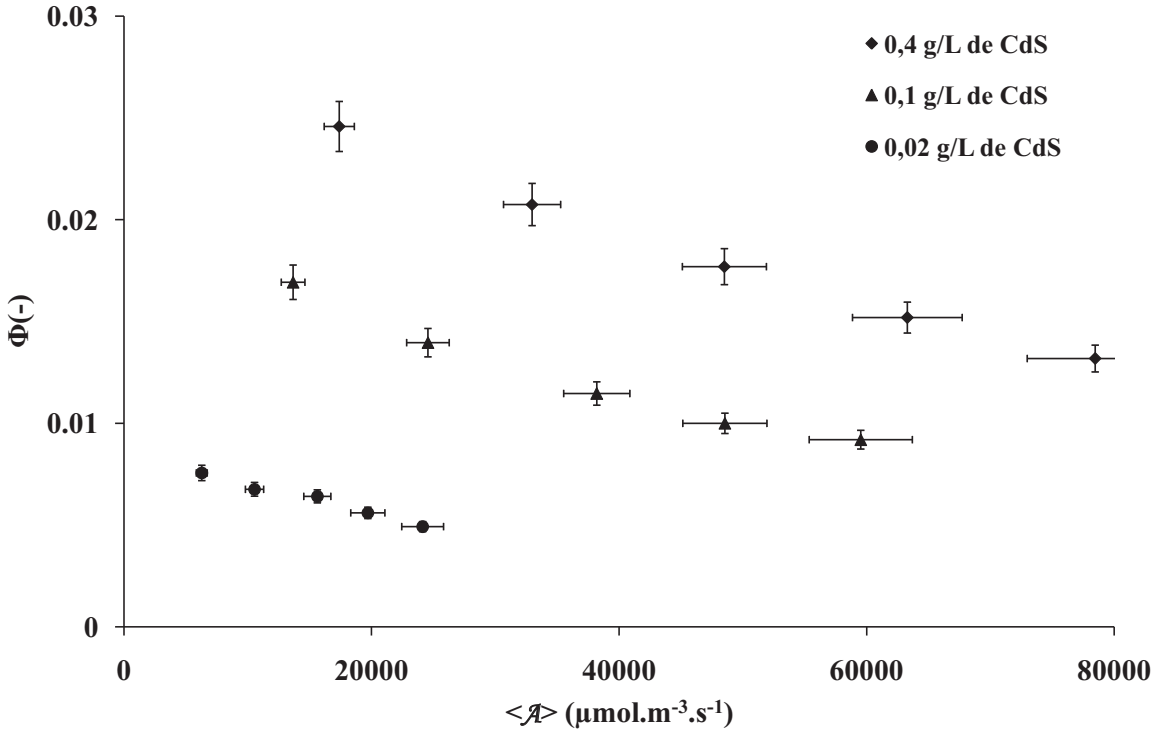


FIGURE 4.15 – Variation du rendement quantique apparent, Φ, en fonction de $\langle \mathcal{A} \rangle$, pour différentes concentrations en catalyseur.

Ses valeurs sont présentées en figure 4.15 à partir des valeurs de $\langle r_{\mathrm{H}_2} \rangle$, $q_\cap$ et $q_{\cap,out}$ expérimentalement déterminées. Contrairement à ce qui avait été formulé le rendement apparent décroit en fonction de $\langle \mathcal{A} \rangle$, invalidant ainsi l'hypothèse d'un couplage linéaire. Démonstration est faite que Φ dépend de la vitesse volumétrique locale d'absorption du rayonnement $\mathcal{A}(x)$, dont la valeur est très variable à l'intérieur du réacteur en particulier lorsque l'absorbance est élevée. La démarche développée au chapitre 2 prend ici tout son sens en tenant compte d'une

vitesse de réaction des porteurs de charge fonction de $\mathcal{A}(x)$.

A première vue, les valeurs de Φ sont relativement faibles, signe d'une faible conversion des photons en hydrogène en absence de catalyseurs efficaces d'oxydoréduction. Il faut garder à l'esprit que le but immédiat de ce travail n'est pas une maximisation du rendement quantique par une quelconque activation chimique (par dépôt de Pt [Sahu et al., 2009] ou Pd [Yao et al., 2011], dopage à l'azote [Kisch, 2013]...) mais plutôt de développer des modèles de connaissance en relation avec une analyse rigoureuse du transfert de rayonnement et la formulation de lois de couplage thermocinétique.

4.2.3.2 Formulation locale du couplage

Cette formulation locale du couplage passe par une estimation de la vitesse locale d'absorption du rayonnement. Au moyen de la méthode de Monte Carlo, permettant de résoudre rigoureusement l'ETR, nous avons la possibilité de déterminer le champ de rayonnement dans notre réacteur et donc la vitesse locale d'absorption du rayonnement.

4.2.3.2.1 Calcul de la vitesse locale d'absorption du rayonnement

La figure 4.16 présente la variation de $\widetilde{\mathcal{A}}$ dans le réacteur pour une densité de flux de photons incidents normale collimatée et unitaire, *i.e.* $q_{\cap} = 1\ \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, sous l'éclairage des LEDs bleues du banc. Lorsque la densité de flux incidente est différente, il suffira de multiplier le champ de $\widetilde{\mathcal{A}}$ unitaire par la valeur de la densité de flux incidente. Cette simplification est possible grâce à la linéarité de l'équation de transport des photons.

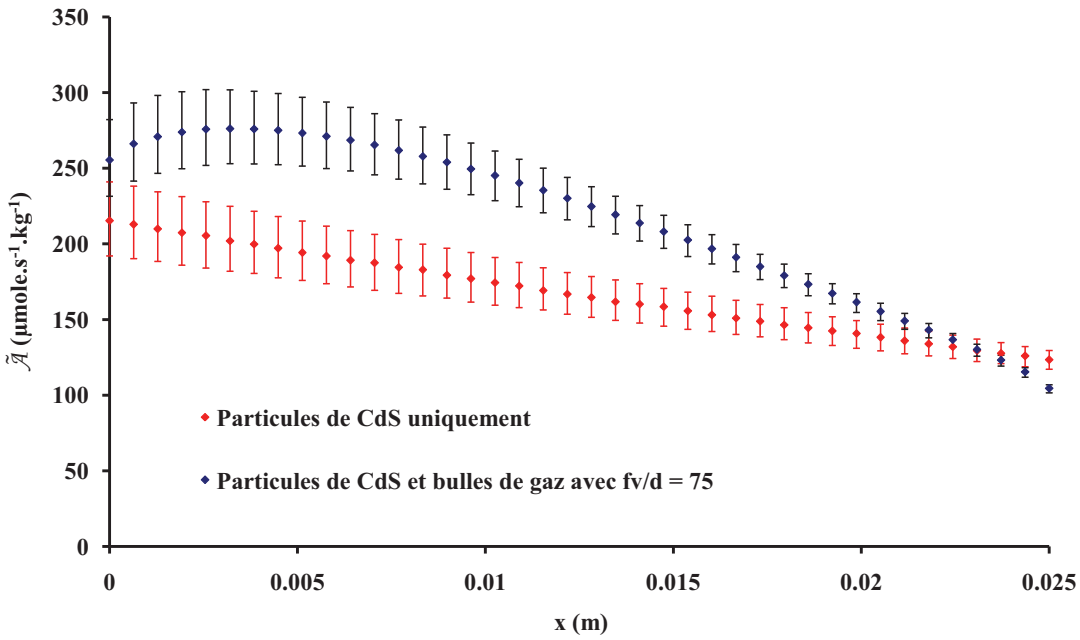


FIGURE 4.16 – Évolution de la vitesse locale d'absorption du rayonnement sur l'épaisseur du réacteur, comparaison pour une concentration à 0,1 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ des champs de $\widetilde{\mathcal{A}}$ en absence ou présence de bulles de gaz. Les barres d'erreur correspondent aux champs de $\widetilde{\mathcal{A}}$ calculés avec les distributions de taille minimum et maximum obtenues par clichés MEB

En l'absence de bulles de gaz, la vitesse massique d'absorption du rayonnement décroît de manière monotone en fonction de la distance. En présence des diffuseurs que constituent les bulles de gaz, le champ de $\widetilde{\mathcal{A}}$ est significativement différent et laisse apparaître la présence d'un maximum (figure 4.16). Il nous a aussi été possible de modéliser l'influence de la concentration en CdS sur les champs de $\widetilde{\mathcal{A}}$ pour un rapport $\frac{f_v}{d_{bulles}}$ constant. Les résultats sont présentés en figure 4.17 et indiquent clairement que l'influence des bulles sur le champ de $\widetilde{\mathcal{A}}$, qui se traduit par la présence d'un maximum et par un comportement non monotone, est d'autant plus grande que la concentration en CdS est réduite. Pour une concentration en CdS égale à 0,4 $\mathrm{g \cdot L^{-1}}$, le champ ne sera que peu modifié par les bulles.

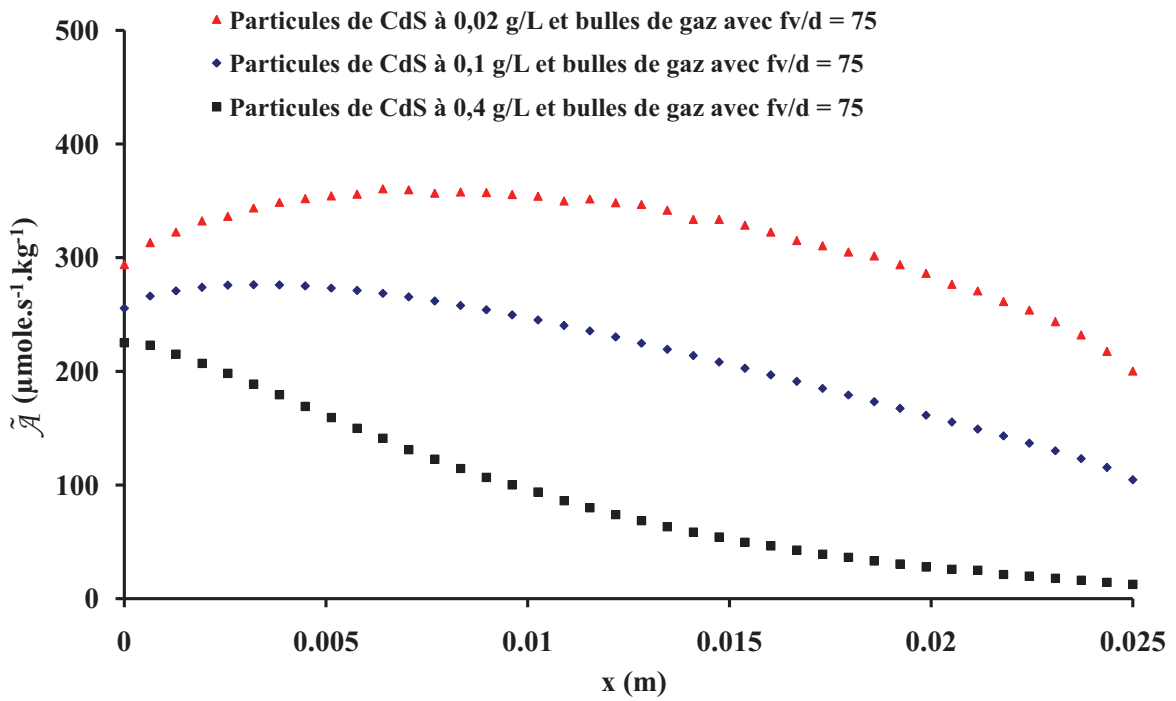


FIGURE 4.17 – Champs de $\widetilde{\mathcal{A}}$ en présence de bulles de gaz pour différentes concentrations en CdS 0,02 ; 0,1 et 0,4 $\mathrm{g \cdot L^{-1}}$ pour une densité de flux de photons unitaire ($q_{\cap} = 1$ $\mu\mathrm{mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}}$) selon un spectre d'émission des LED bleues utilisées dans le banc expérimental

4.2.3.2.2 Calcul des vitesses locale et moyenne de réaction

A partir des champs de $\widetilde{\mathcal{A}}$, il est possible, avec l'aide de la loi de couplage (Eq.(2.57)), d'estimer la vitesse volumétrique locale de production d'hydrogène, $r_{\mathrm{H_2}}$, en fixant les valeurs de ρ_{max} et ϕ à 0,8 [Cornet, 2007] et 0,5 respectivement. Notre modèle de couplage présente un seul paramètre agrégé β, dont la valeur est fixée ici à 1.10^{-4} (nous verrons que pour cela, une procédure d'identification paramétrique a été menée sur les valeurs des vitesses volumétriques expérimentales et prédites).

A titre de comparaison, la figure 4.18 présente pour différentes densités de flux incidentes les valeurs de vitesses locales de réaction estimées au moyen du modèle complet (Eq.(2.57)) ou du modèle simplifié dans le cas des faibles valeurs de β (Eq.(2.62)). Les vitesses locales de réaction évoluant en racine carrée de $\widetilde{\mathcal{A}}$, elles augmentent lorsque la densité de flux croît et diminuent dans l'épaisseur. Pour toutes les densités de flux, les modèles complet et simplifié sont très

proches, ceci est cohérent compte tenu de la valeur du paramètre β et démontre que le modèle simplifié pourra être utilisé systématiquement pour traiter les applications photoréactives. En effet, même pour des valeurs de β qui correspondraient à un optimum thermodynamique du couplage, l'écart entre les deux relations reste inférieur à quelques pourcents.

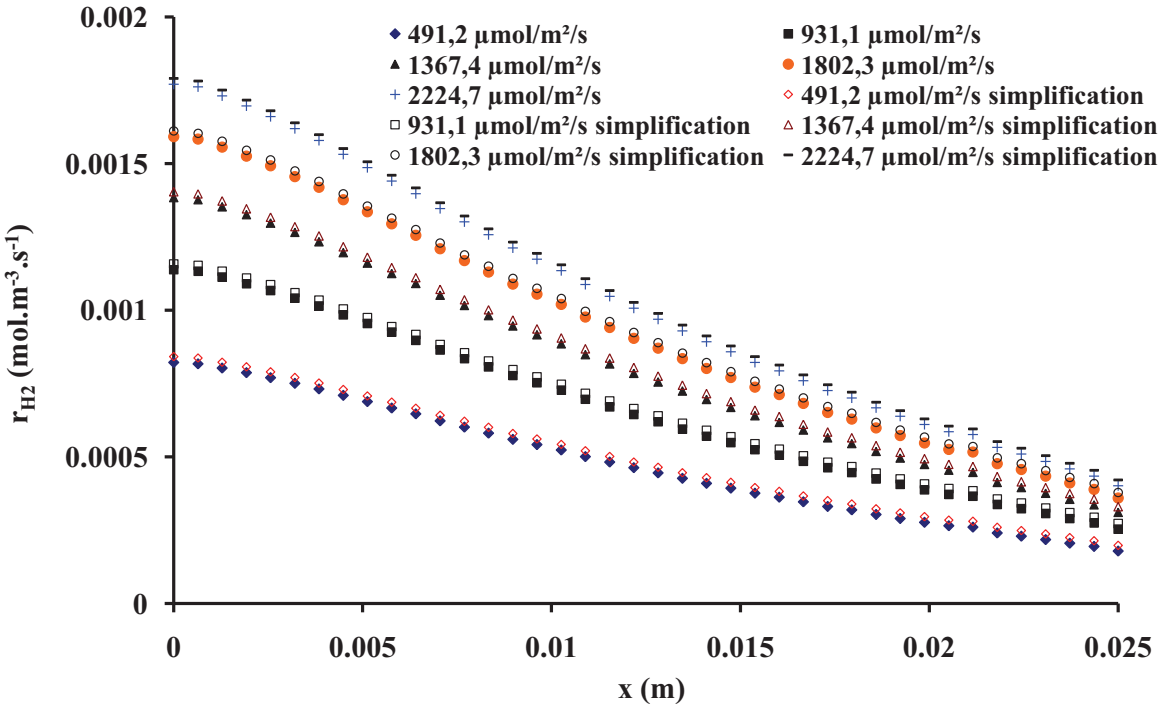
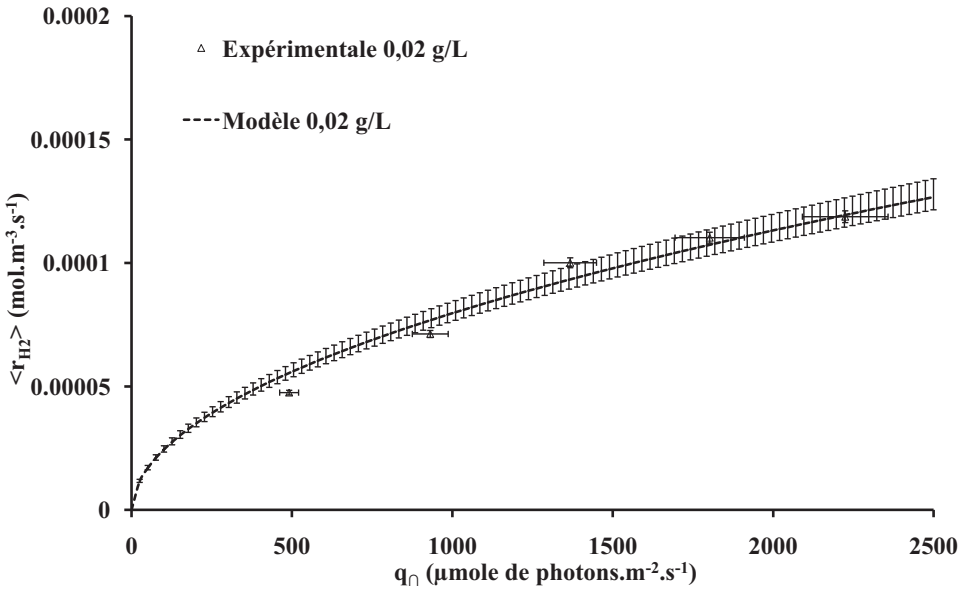


FIGURE 4.18 – Estimation des vitesses volumétriques locales théoriques pour une valeur du paramètre β égale à 1.10^{-4}, pour une concentration de 0,4 $g \cdot L^{-1}$ en CdS. Comparaison entre modèles complet et simplifié.

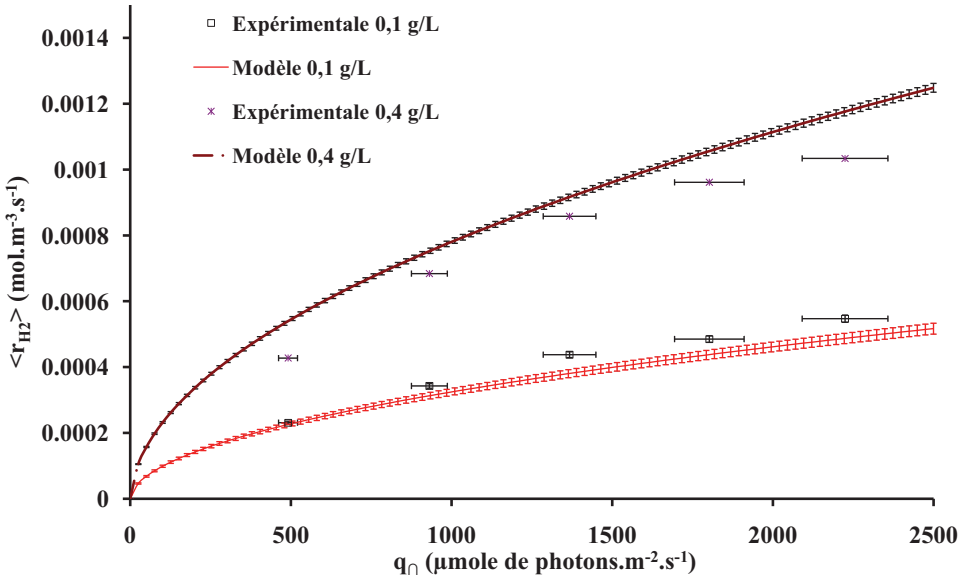
Les incertitudes relatives sur les vitesses de réactions sont de l'ordre de la moitié de celles sur $\widetilde{\mathcal{A}}$, elles atteignent 3%.

Après avoir présenté les profils modélisés des vitesses locales de production, r_{H_2}, nous allons nous en servir pour calculer une vitesse moyenne de production, que nous allons comparer avec l'expérimentale. Une procédure d'identification paramétrique a été réalisée sur le paramètre β (à défaut d'être encore capables d'en obtenir une valeur prédictive par réification), afin de minimiser les écarts entre expérience et modèle. Nous mènerons cela tout d'abord sur l'expérience à 0,02 $g \cdot L^{-1}$ pour ensuite utiliser de façon prédictive la valeur du paramètre β dans les modèles associés à des expériences à 0,1 et 0,4 $g \cdot L^{-1}$. Nous avons choisi de réaliser l'identification sur l'expérience la plus diluée en catalyseur, car nous sommes ainsi le moins sensible à de possible erreurs sur le champ de rayonnement. Les résultats sont présentés en figures 4.19a et 4.19b, dans lesquelles la vitesse de réaction moyenne est tracée en fonction de la densité de flux de photons incidents.

La comparaison modèle expérience est satisfaisante compte tenu des barres d'erreur sur les densités de flux. Le modèle prédictif satisfait bien à décrire les variations expérimentales.



(a) Identification de la valeur du paramètre β égal à $1,3.10^{-4}$ à partir de l'expérience 0,02 $g \cdot L^{-1}$ en CdS.



(b) Modélisation des vitesses moyennes de production à 0,1 et 0,4 $g \cdot L^{-1}$ en CdS en fonction de la densité de flux de photons incidents pour la valeur de β préalablement identifiée sur l'expérience à 0,02 $g \cdot L^{-1}$.

FIGURE 4.19 – Comparaison des vitesses volumétriques de réaction moyennes expérimentales et théoriques pour une valeur du paramètre β.

4.2.3.2.3 Effet de la concentration en donneurs sacrificiels sur la photoproduction d'hydrogène

Le paramètre β est en fait un paramètre agrégé faisant intervenir les espèces accepteuses ou donneuses d'électrons impliquées dans la photoproduction d'hydrogène selon leurs réactions respectives. Parmi les réactions possibles des espèces sulfure et sulfite, nous nous concentrerons sur les deux principales (Eq.(4.14) et (4.15)) :

$$\frac{1}{2}{SO_3}^{2-} + OH^- + h^+ \longrightarrow \frac{1}{2}{SO_4}^{2-} + H_2 \tag{4.14}$$

$$S^{2-} + h^+ \longrightarrow \frac{1}{2}{S_2}^{2-} \tag{4.15}$$

En considérant un mécanisme réactionnel élémentaire, les lois de vitesse peuvent s'écrire selon :

Réaction 1 : $r_1 = k_{ox1} C^{\frac{1}{2}}_{{SO_3}^{2-}} C_{OH^-} p_{h^+}$
Réaction 2 : $r_2 = k_{ox2} C_{{S_2}^-} p_{h^+}$

Afin de se ramener à une écriture semblable à celle développée en équation (2.48), nous écrirons :

$$K_{ox} = k_{ox1} C^{\frac{1}{2}}_{{SO_3}^{2-}} C_{OH^-} + k_{ox2} C_{{S_2}^-} \tag{4.16}$$

Pour la production d'hydrogène en milieu alcalin, la réaction privilégiée est la suivante :

$$H_2O + e^- \longrightarrow \frac{1}{2}H_2 + OH^- \tag{4.17}$$

Réaction de réduction : $r_3 = k_{red} C_{H_2O} n_{e^-}$

Étant donné que la concentration en molécule d'eau est largement supérieure à celles de tous les constituants du système, elle sera intégrée dans la constante de la loi de vitesse.

$$k_{red} = k'_{red} C_{H_2O} \tag{4.18}$$

L'identité avec la constante de vitesse de réduction de l'équation (2.47) est aisément visible à un terme correctif près. Cette constante de vitesse ne sera *a priori* pas modifiée par un changement de concentrations des donneurs sacrificiels.

Notre effort portera plutôt sur la partie oxydation. Nous avons donc pris le parti de faire varier les concentrations des espèces sulfite, ${SO_3}^{2-}$ et sulfure, ${S_2}^-$ en gardant un ratio sulfite/sulfure toujours égal à 2. Ainsi les couples de concentrations supplémentaires, en plus des concentrations nominales à 0,25 M Na_2S et 0,5 M de Na_2SO_3 suivants ont été testés :

- division par deux, soit 0,125 M de Na_2S et 0,25 M de Na_2SO_3
- multiplication par deux, soit 0,5 M de Na_2S et 1 M de Na_2SO_3
- multiplication par trois, soit 0,75 M de Na_2S et 1,5 M de Na_2SO_3. Au-delà, la limite de solubilité des espèces est atteinte. Il n'est plus possible d'augmenter les concentrations en solution.

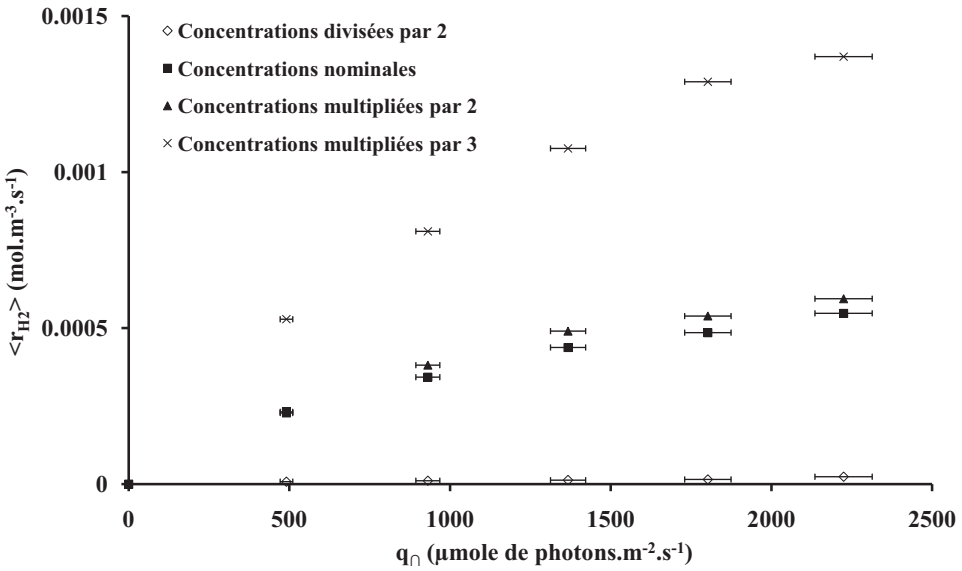


FIGURE 4.20 – Vitesses moyennes de production d'hydrogène en fonction de $q_\cap$ pour différentes concentrations en donneurs sacrificiels pour une concentration en CdS égale à 0,1 $\mathrm{g \cdot L^{-1}}$; les concentrations nominales étant égales à 0,25 M en Na_2S et 0,5 M en Na_2SO_3.

Avant de se lancer dans la détermination des valeurs de β, nous présenterons les résultats expérimentaux sous la forme classique, c'est-à-dire $\langle r_{\mathrm{H}_2} \rangle = f(q_\cap)$, en figure 4.20.

A la vue de la figure 4.20, il est évident que les concentrations en donneurs sacrificiels influencent la vitesse volumétrique de production en hydrogène, plus les concentrations sont élevées plus les vitesses de réaction sont importantes. Cette influence est non linéaire étant donné le faible écart visible entre les expériences aux concentrations nominale et doublée. Une autre possibilité de quantifier l'influence de la concentration en donneurs sur la production est de tracer la variation du rendement quantique en fonction de la vitesse moyenne d'absorption du rayonnement (figure 4.21) qui traduit bien à nouveau un couplage non linéaire avec le champ de rayonnement.

Une remarque importante est que la vitesse moyenne d'absorption du rayonnement varie pour une même densité de flux incident, l'abscisse des points varient, cela signifie que la densité de flux de photons en sortie évolue d'une expérience à l'autre, notre champ de $\widetilde{\mathcal{A}}$ établi précédemment peut ne plus être valable. Ces variations de densité de flux en sortie peuvent s'expliquer par des vitesses de production sensiblement différentes, impliquant des fractions de gaz, f_v, variables d'une série à l'autre. L'expérience à des concentrations élevées ($\times 3$) présente les vitesses de réactions les plus fortes, les transmissions les plus faibles égales à 0,23 en moyenne. Au contraire les expérimentations effectuées à de faibles concentrations sont caractérisées par des transmissions de l'ordre de 0,68, bien plus en accord avec les transmissions modélisées présentées en section 4.1.3.2.

A la fin de ce travail, nous ne sommes pas en mesure de modéliser le champ de rayonnement, à une concentration en donneurs correspondant à trois fois la concentration nominale, pour rendre compte de transmissions si faibles. Aux concentrations les plus basses en donneurs ($\times 0{,}5$) les vitesses moyennes de production sont tellement faibles que l'on doit mettre en cause une possible limitation supplémentaire liée au transfert de masse. Ce point sera analysé ultérieurement.

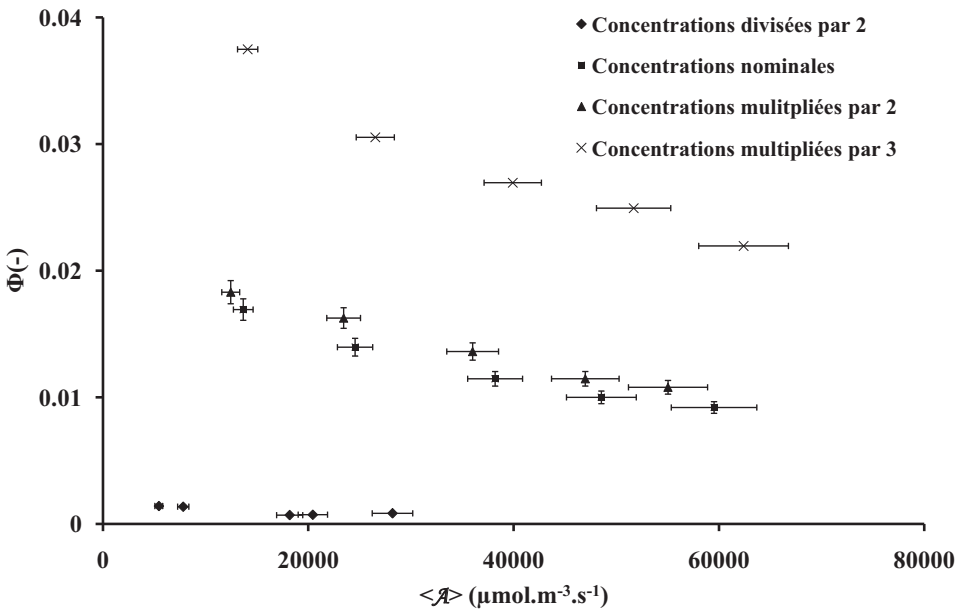


FIGURE 4.21 – Variation du rendement quantique apparent, Φ_{app}, en fonction de $\langle\widetilde{\mathcal{A}}\rangle$, pour différentes concentrations en donneurs sacrificiels pour une concentration en CdS égale à 0,1 $\mathrm{g \cdot L^{-1}}$.

Il n'est donc possible que de traiter les expériences réalisées aux concentrations nominales et multipliées par deux, les transmissions prédites étant en accord avec les transmissions expérimentales. Cela permet d'identifier uniquement k_{ox1} et k_{ox2} au moyen d'un système de deux équations à deux inconnues en vue d'une future réification [Gerischer, 1995].

4.3 Analyse énergétique du procédé de photoproduction d'hydrogène

Un travail portant sur un photoprocédé ne serait pas complet sans une analyse de son efficacité énergétique, en effet il est nécessaire de mener une telle étude dans le but de comparer notre photoprocédé avec les technologies existantes et de trouver des pistes pour la conception de procédés de production à grande échelle. Pour cela, nous reprendrons les expressions des efficacités thermodynamiques du photoréacteur, η_{PR}, et totale, η_{TOT}, définies respectivement par les équations (2.40) et (2.43). La figure 4.22 présente les évolutions de ces deux efficacités pour la densité de flux incidente maximale de cette étude, soit environ 2220 $\mathrm{\mu mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}}$, ce qui est équivalent à un plein soleil dans des gammes de longueurs d'onde bleues.

Comme attendu les efficacités sont faibles et inférieures à 1,5%, le catalyseur n'étant pas optimisé par une quelconque activation chimique. Il est possible de constater que l'efficacité totale, η_{TOT}, est toujours inférieure à l'efficacité thermodynamique du photoréacteur, η_{PR}, comme attendu compte tenu de leurs définitions respectives.

Les résultats montrent clairement que lorsque la concentration en photocatalyseur est augmentée, l'efficacité totale croit et tend vers la valeur de l'efficacité du photoréacteur. Cela montre bien que le fonctionnement énergétique optimal se situe à des valeurs de concentration en catalyseur telles que la quasi-totalité de la densité de flux incidente $q_{\cap}$ est absorbée (la

limite étant fixée par la fraction rétrodiffusée du milieu). Ce raisonnement est d'ailleurs valable indépendamment de la valeur de $q_\cap$. Il existe probablement une valeur optimale de la concentration en catalyseur que nos modèles permettront de déterminer ultérieurement car à partir d'une certaine concentration en catalyseur, des zones à tellement faibles valeurs de $\widetilde{\mathcal{A}}$ sont crées dans le réacteur, qu'elles ne contribuent plus à la production d'hydrogène. De plus, la fraction rétro-diffusée par les particules est augmentée. Ce point sera à mettre en regard de l'énergie mécanique dépensée pour agiter le milieu liquide du photoréacteur.

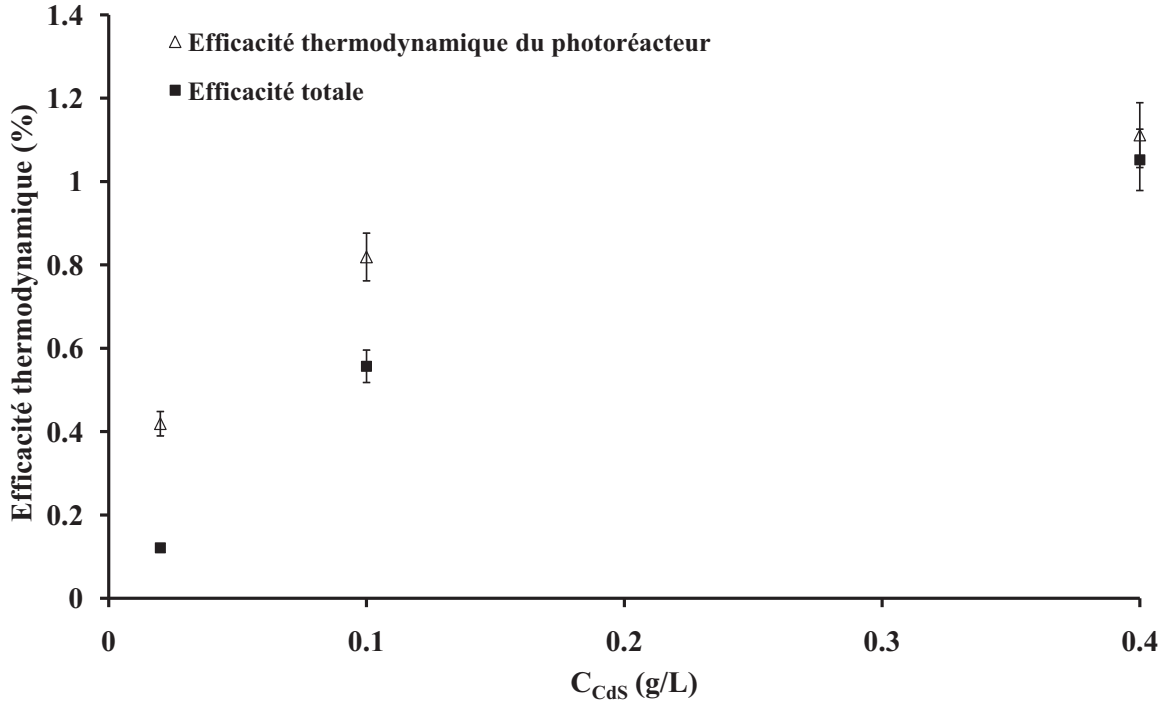


FIGURE 4.22 – Évolutions des efficacités thermodynamiques et totale à une densité de flux incidente $q_\cap$ égale à 2220 $\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ pour différentes concentrations en CdS.

Sur la figure 4.23, deux jeux de données de η_{PR} obtenus sur des expériences indépendantes sont présentés en fonction de $q_\cap$ pour une concentration nominale en catalyseur égale à 0,1 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, concentration non optimale en regard de l'analyse précédente. En plus de la bonne reproductibilité des résultats, on observe la même tendance qu'en photosynthèse naturelle, parfaitement attendue étant donnée la relation simplifiée de couplage thermocinétique, c'est-à-dire une diminution de η_{PR} lorsque $q_\cap$ augmente. Ce résultat très important semble indiquer qu'il sera très intéressant de mettre en œuvre la technologie de dilution du flux solaire, déjà théorisée pour la photosynthèse naturelle en photobioréacteur [Cornet, 2010]. Les gains attendus, sur la base du premier modèle de connaissance développé dans ce travail (qui reste à améliorer), à la fois en terme de calcul de la concentration en catalyseur et de facteur de dilution optimaux, sont considérables. Cela confirme qu'à terme, des modèles de connaissance validés peuvent permettre (pour une performance donnée d'un catalyseur) de concevoir des photoréacteurs 10 à 50 fois plus efficaces que les technologies actuelles, uniquement conçues sur de l'intuitif et des bases empiriques.

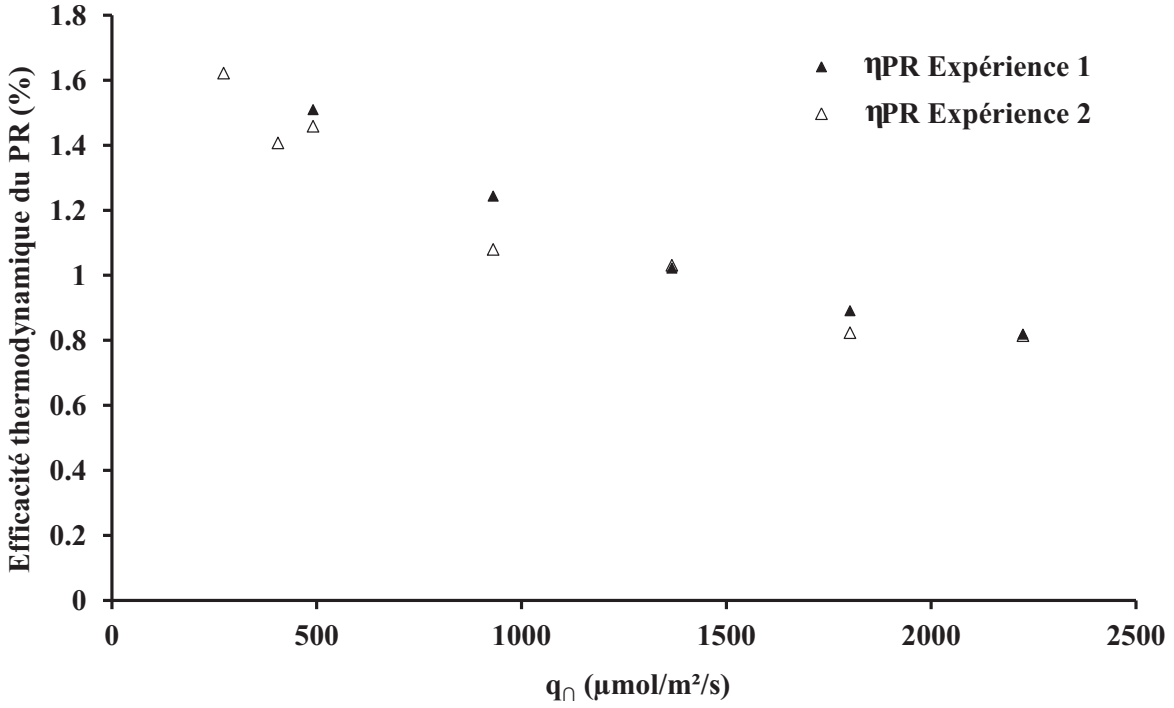


FIGURE 4.23 – Évaluation des efficacités thermodynamiques en fonction de la densité de flux de photons incidents pour une concentration en CdS égale à 0,1 $g \cdot L^{-1}$

4.4 Conclusion

L'essentiel de ce quatrième et dernier chapitre de ce manuscrit de thèse a consisté en la mise en œuvre de la chaîne méthodologique présentée au chapitre 2 et en la capitalisation des expériences de caractérisation du chapitre 3. Cet aller-retour entre modèle et expérience nous a tout d'abord permis, à partir des distributions de taille et des indices de réfraction, de calculer les propriétés radiatives (sections massiques de diffusion, d'absorption et fonction de phase) des particules de CdS. Ces mêmes propriétés sont assez peu sensibles aux propriétés optiques utilisées, mais très dépendantes de la forme modèle et de la taille des particules de catalyseur. Ces propriétés radiatives ont alors servi, grâce à la méthode de Monte Carlo, à résoudre l'Equation des Transferts Radiatifs et à calculer des transmissions dont le bon accord avec des mesures expérimentales réalisées au moyen d'un banc de spectrophotométrie de haute précision est avéré dans la partie absorbée du spectre. A contrario, dans la partie diélectrique, les spectres de transmission ne sont pas correctement décrits par nos modèles ; plusieurs facteurs ont été invoqués comme la géométrie du banc optique, la présence d'impuretés dans le semi-conducteur ou encore l'utilisation d'une forme modèle sphérique qui peut ne pas être adaptée. Malgré ces difficultés, la bonne concordance expérience/modèle dans la partie absorbée a validé notre approche prédictive et autorisé un passage à l'échelle supérieure, *i.e.* à l'échelle du réacteur torique dans laquelle seuls sont importants les photons absorbables par le photocatalyseur.

Transposé à l'échelle du photoréacteur, le modèle de transfert radiatif tenant compte simplement des particules de CdS s'est révélé inadapté à décrire les transmissions mesurées expérimentalement en conditions de photo-production. La présence de bulles d'hydrogène produites dans le milieu, jouant le rôle de deuxièmes diffuseurs, peut ainsi modifier sensiblement le champ de rayonnement. Une résolution de l'Equation des Transferts Radiatifs à deux diffuseurs (particules et bulles) a donc été effectuée toujours au moyen de la méthode de Monte Carlo et

a permis d'obtenir un bon accord avec les données expérimentales de transmission sur toute la gamme de concentrations de catalyseur.

Après cette réconciliation, il est possible de considérer la justesse des champs de A modélisés au sein du réacteur. Au moyen de la loi de couplage non linéaire développée au chapitre 2 et de l'identification d'un seul paramètre, β, des vitesses volumétriques locales de réaction ont été calculées débouchant sur l'estimation de vitesses volumétriques moyennes, en accord avec les données expérimentales. Le caractère prédictif de notre approche est ainsi validé.

De plus, à l'issue d'une analyse énergétique sur le photoprocédé, une baisse de l'efficacité a été mise en évidence avec une augmentation de la densité de flux incidente, un fonctionnement du réacteur avec absorption de plus de 95% du rayonnement incident est aussi souhaitable.

Chapitre 5

Conclusions et perspectives

Dans le premier chapitre de ce manuscrit, la place de la photosynthèse artificielle comme futur procédé renouvelable permettant la synthèse photo-catalytique de carburants solaires a été analysée et positionnée dans un ensemble plus vaste de procédés propres de production d'hydrogène. Les deux verrous qui persistent aujourd'hui pour atteindre des performances qui permettraient de concurrencer les procédés industriels de conversion de l'énergie solaire (aujourd'hui le photovoltaïque et le solaire concentré) sont à la fois d'ordre fondamental (obtenir des catalyseurs efficaces et bon marché pour l'oxydation de l'eau et la réduction des protons) et appliqué (être capable de concevoir des installations à haute efficacité énergétique et extrapolables à grande échelle). Cette photosynthèse artificielle peut être mise en œuvre principalement dans deux types de technologies que sont les photoréacteurs (catalyseur en suspension dans une phase aqueuse) au centre de ce travail, ou les cellules photo-électrochimiques (catalyseur déposé sur des électrodes) qui ne sont pas abordées dans ce manuscrit puisqu'elles font l'objet d'une autre thèse au laboratoire. L'obtention de performances cinétiques et énergétiques élevées pour les photoréacteurs solaires passe par des conceptions originales qui ne ressemblent en rien aux installations de laboratoire qui ne sont que des objets d'études. Les photoréacteurs ne pourront être conçus, optimisés et contrôlés sans le développement de modèles de connaissance robustes et prédictifs, tel que cela est défendu au laboratoire depuis des décennies.

Ce point a donc fait l'objet du chapitre deux où des modèles, issus d'une démarche déjà utilisée et validée avec succès sur les photobioréacteurs (photosynthèse naturelle utilisant des micro-algues), sont présentés pour la première fois dans le cas de la photosynthèse artificielle. Plus exactement, il s'agit dans ce travail d'une première approche appliquée à une réaction « modèle » utilisant des donneurs sacrificiels d'électrons se substituant à la véritable photolyse de l'eau que l'on ne sait pas vraiment réaliser aujourd'hui, en tout cas avec des catalyseurs courants et peu coûteux. Le catalyseur retenu est le sulfure de cadmium, CdS, sur la base duquel une première chaine méthodologique complète a été présentée et développée, du calcul des propriétés optiques jusqu'aux performances cinétiques et énergétiques d'un photoréacteur d'étude, à l'aide d'une approche multi-échelles mise en œuvre et résolue sur la base d'une formulation intégrale. L'accent est bien sûr mis sur une description rigoureuse du transfert de rayonnement qui contrôle le procédé à toutes les échelles et sur la formulation du couplage thermocinétique non linéaire avec le champ de rayonnement conduisant par nature à une grande sensibilité du procédé à la géométrie et aux conditions aux limites (notamment dans des conditions de fonctionnement sous flux solaire)

Le développement et la validation de modèles de connaissance prédictifs nécessite d'obtenir des résultats expérimentaux de haute précision. Dans le chapitre trois, nous avons présenté un équipement complet et une chaine d'acquisition de mesures autour d'un petit photoréacteur d'étude, conçu et amélioré au début de ce travail de thèse. Ce dispositif permet ainsi d'obtenir

précisément à la fois les informations radiatives et énergétiques par mesures directes et bilan sur la phase photonique, mais aussi les informations cinétiques avec une grande précision, comme la vitesse volumétrique de production d'hydrogène par mesure de pression. D'autres techniques expérimentales clé, comme la mesure précise de la densité de flux de photons incidents et les caractérisations de formes et tailles du catalyseur ont également été décrites. D'une façon plus générale, cette installation peut également servir à la caractérisation fine des performances de catalyseurs développés pour la photosynthèse artificielle, tout en contrôlant le champ de rayonnement à l'optimum. Elle a d'ailleurs été utilisée pendant la thèse pour évaluer les performances d'un catalyseur de réduction des protons bio-inspiré des hydrogénases à fer et synthétisé par le laboratoire *CEMCA* de Brest dans le cadre du projet ANR Tech'BioPhyp (2011-15). Ces résultats n'ont cependant pas été présentés dans le manuscrit mais feront l'objet d'un article prochain.

Enfin, dans un dernier chapitre, les résultats obtenus dans ce travail de thèse ont été présentés d'abord de façon conforme à la littérature classique concernant les réactions photo-catalytiques, mais surtout, ont été confrontés au modèle de connaissance développé au chapitre deux. Concernant le transfert de rayonnement, nous avons montré que le champ de radiation était assez peu dépendant de la précision dont nous disposions sur les propriétés optiques, mais par contre, très sensible au modèle de forme et de tailles utilisé pour les particules de catalyseur. Les résultats expérimentaux de transmission obtenus dans le domaine de longueur d'onde diélectrique ne sont pas compatibles avec les transmissions modélisées à partir des distributions de taille identifiées. Le modèle sphère équivalente peut être mis en cause (et remplacé par une autre forme modèle à géométrie de révolution), tout comme la présence d'impuretés dans le semi conducteur.

Néanmoins, dans la partie spectrale d'intérêt pour notre étude (la partie absorbante, de longueurs d'onde plus courtes que la largeur de la bande interdite du CdS), l'approche « prédictive » utilisant un modèle de sphère équivalente en surface s'est avérée pertinente et en bon accord avec les mesures de transmissions obtenues sur un banc optique équipé d'une sphère d'intégration de haute précision. Transposé à l'échelle du photoréacteur, ce modèle de transfert radiatif à un seul type de diffuseur (les particules de CdS) s'est révélé inadapté pour décrire les transmissions mesurées expérimentalement en conditions de photo-production d'hydrogène. La prise en compte des bulles d'hydrogène produites dans le milieu lors de la résolution de l'équation des transferts radiatifs à deux diffuseurs a permis d'obtenir cette fois un bon accord avec les données expérimentales sur toute la gamme de concentrations en catalyseur utilisée. Le couplage non linéaire avec un premier modèle thermocinétique original a alors été formulé et validé après identification d'un seul paramètre agrégé. L'utilisation de ce modèle sur des expériences indépendantes avec d'autres concentrations en catalyseur et en donneurs d'électrons a été effectuée mais demande encore d'autres investigations. Celui-ci a également permis de mettre en évidence que, de la même façon qu'en photosynthèse naturelle, la photosynthèse artificielle (en tout cas dans l'exemple de réaction « modèle » étudiée) présente une baisse d'efficacité thermodynamique lorsque l'on augmente la densité de flux incidente en conservant le fonctionnement optimal du réacteur (absorption de plus de 95% du rayonnement incident). Cette constatation permet d'espérer des gains très importants de performance énergétique en utilisant le principe de dilution du rayonnement solaire déjà mis en évidence sur les photobioréacteurs.

Si ce premier travail peut être considéré comme une ouverture thématique à la photosynthèse artificielle, il ouvre de très nombreuses perspectives de recherches au sein du laboratoire. En premier lieu, il a permis de vérifier que la chaine prédictive de modélisation multi-échelles développée depuis plus de vingt ans était transposable à la photosynthèse artificielle et qu'elle pouvait donc servir de base pour dresser ici les perspectives scientifiques de ce travail.

Concernant tout d'abord le calcul prédictif des propriétés optiques des catalyseurs, l'effort devra porter, via des collaborations, sur la mise en œuvre de méthodes ab initio (de type théorie de la fonctionnelle de la densité) en fonction de la nature des catalyseurs mis en jeu. Une meilleure compréhension de l'optique des matériaux biréfringents et de la façon de tenir compte de cette caractéristique dans les approches électromagnétiques sera également nécessaire. Pour le calcul des propriétés radiatives, il est clairement apparu, comme ce que nous savions déjà pour les micro-organismes mais de façon encore plus critique ici en raison des contrastes d'indices, qu'il faudra être capable de mieux prendre en compte la forme des particules, soit par des « particules modèle équivalentes » (la forme la plus simple avec une élongation est alors le sphéroïde), soit par une prise en compte de la forme réelle, ce que personne ne sait faire aujourd'hui en raison de la complexité géométrique que cela génère. Cette problématique résonne cependant parfaitement avec une autre thèse encadrée au laboratoire (en collaboration avec le centre *RAPSODEE*, le *PROMES* et l'Institut *Fresnel*) sur le développement de méthodes intégrales pour du problème de la diffusion par une particule en électromagnétisme (thèse de Julien Charron). De même, l'effet des bulles d'hydrogène générées au cours du procédé sur le champ de rayonnement dans le photoréacteur devra être mieux compris et caractérisé. Sur l'aspect du couplage thermocinétique, le modèle simple mais générique proposé devra être amélioré, notamment en s'attaquant à la réification de ses paramètres (spécifiques du catalyseur choisi) dont les fondements théoriques résident dans la physique du solide. L'approche énergétique devra également être mieux comprise, notamment en tentant de réconcilier d'une part les nombreuses approches théoriques permettant de calculer l'efficacité maximale de conversion d'énergie hors équilibre dans le cas de l'interaction photon-matière. Cette meilleure compréhension passe d'autre part, par une réconciliation des approches phénoménologiques conduisant à des relations globales telles qu'utilisées dans ce manuscrit avec des approches plus mécanistiques permettant de calculer l'efficacité énergétique du photoréacteur comme le produit de rendements de processus à l'œuvre. Ce point devrait permettre également de tirer, nous l'espérons, de riches enseignements sur la formulation du couplage en photosynthèse naturelle qui reste aujourd'hui limité à une relation de représentation. Enfin, les efforts déjà engagés sur la formulation intégrale de nos modèles en vue d'une résolution par méthode de Monte Carlo permettant de gérer notamment la grande complexité géométrique que pose la conception de ces procédés devront être poursuivis.

Ce travail ouvre également des perspectives applicatives nombreuses. En premier lieu, se pose la question du choix des catalyseurs « modèles » sur lesquels nous devons investir dans les prochaines années. Sur la base des résultats obtenus sur une autre thèse du laboratoire concernant la modélisation des cellules photo-électrochimiques pour la production d'hydrogène, on peut se demander s'il ne serait pas intéressant de développer des approches similaires aux deux procédés avec le même catalyseur de type «semi-conducteur ». Dans ce cas, un des systèmes les plus opérationnels pour l'oxydation de l'eau (à pH très basique toutefois) reste basé sur l'utilisation d'hématite dopée au platine ou à l'oxyde d'iridium. Ce système pourrait remplacer à terme avantageusement le CdS utilisé dans ce travail afin de fonctionner réellement avec l'eau comme donneur d'électrons. Dans le cas de la catalyse moléculaire, la recherche en chimie est encore très amont et la problématique est toute différente ; la stratégie ici, pour un laboratoire SPI, consiste à poursuivre les collaborations déjà actives avec des collègues chimistes travaillant sur la catalyse bio-inspirée, dans la lignée de ce qui a été initié avec le projet ANR Tech'BioPhyp (2011-15). Concernant l'utilisation des photoréacteurs, les applications d'avenir reposent sans doute dans la complexification de l'approche en intégrant au procédé le transfert de CO_2 et sa réduction pour produire soit du gaz de synthèse, soit du méthanol. Cette variante de la photosynthèse artificielle, qui pose à nouveau des questions fondamentales de catalyse mais intègre de nécessaires compétences « procédé » disponibles au laboratoire sur le transfert gaz-liquide de CO_2, semble une problématique d'avenir extrêmement séduisante dans la perspective du développement de

nouveaux types de photoréacteurs à haute efficacité. Ceux-ci ne verront vraiment le jour que si l'on arrive à faire fonctionner des réacteurs hybrides, à dilution du rayonnement visible et valorisation énergétique en utilités du rayonnement infrarouge...

Bibliographie

[Abanades et al., 2006] Abanades, S., Charvin, P., Flamant, G., and Neveu, P. (2006). Screening of water-splitting thermochemical cycles potentially attractive for hydrogen production by concentrated solar energy. *Energy*, 31(14) :2805–2822.

[Abraham and Schreiner, 1974] Abraham, B. M. and Schreiner, F. (1974). General principles underlying chemical cycles which thermally decompose water into the elements. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 13(4) :305–310.

[Adachi, 2004] Adachi, S. (2004). *Handbook on physical properties of semiconductors*. Kluwer Academic Publishers, Boston.

[Adamson, 1958] Adamson, A. W. (1958). Substitution Reactions of Reinecke's Salt. *Journal of the American Chemical Society*, 80(13) :3183–3189.

[Adamson et al., 1968] Adamson, A. W., Waltz, W. L., Zinato, E., Watts, D. W., Fleischauer, P. D., and Lindholm, R. D. (1968). Photochemistry of transition-metal coordination compounds. *Chemical Reviews*, 68(5) :541–585.

[Agarwal and Bhaskarwar, 2007] Agarwal, A. and Bhaskarwar, A. N. (2007). Comparative simulation of falling-film and parallel-film reactors for photocatalytic production of hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(14) :2764–2775.

[Aiba, 1982] Aiba, S. (1982). Growth kinetics of photosynthetic microorganisms. In *Microbial Reactions*, pages 85–156. Springer.

[Alfano et al., 2000] Alfano, O., Bahnemann, D., Cassano, A., Dillert, R., and Goslich, R. (2000). Photocatalysis in water environments using artificial and solar light. *Catalysis today*, 58(2) :199–230.

[Asahi et al., 2001] Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K., and Taga, Y. (2001). Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *science*, 293(5528) :269–271.

[Bak et al., 2002] Bak, T., Nowotny, J., Rekas, M., and Sorrell, C. (2002). Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy. materials-related aspects. *International journal of hydrogen energy*, 27(10) :991–1022.

[Balat, 2008] Balat, M. (2008). Potential important of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 :4013–29.

[Barbir, 2005] Barbir, F. (2005). Pem electrolysis for production of hydrogen from renewable energy sources. *Solar Energy*, 78(5) :661 – 669. Solar Hydrogen.

[Bardet et al., 2016] Bardet, B., De Sousa Meneses, D., Defforge, T., Billoué, J., and Gautier, G. (2016). In situ investigation of mesoporous silicon oxidation kinetics using infrared emittance spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18(27) :18201–18208.

[Battke et al., 2013] Battke, B., Schmidt, T. S., Grosspietsch, D., and Hoffmann, V. H. (2013). A review and probabilistic model of lifecycle costs of stationary batteries in multiple applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 25 :240 – 250.

[Benkhelifa et al., 2000] Benkhelifa, H., Legrand, J., Legentilhomme, P., and Montillet, A. (2000). Study of the hydrodynamic behaviour of the batch and continuous torus reactor in laminar and turbulent flow regimes by means of tracer methods. *Chemical engineering science*, 55(10) :1871–1882.

[Berberoglu and Pilon, 2007] Berberoglu, H. and Pilon, L. (2007). Experimental measurements of the radiation characteristics of anabaena variabilis atcc 29413-u and rhodobacter sphaeroides atcc 49419. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(18) :4772–4785.

[Bieniewski and Czyzak, 1963] Bieniewski, T. M. and Czyzak, S. J. (1963). Refractive Indexes of Single Hexagonal ZnS and CdS Crystals. *Journal of the Optical Society of America*, 53(4) :496.

[Blanco et al., 1999] Blanco, J., Malato, S., Fernández, P., Vidal, A., Morales, A., Trincado, P., Oliveira, J., Minero, C., Musci, M., Casalle, C., et al. (1999). Compound parabolic concentrator technology development to commercial solar detoxification applications. *Solar Energy*, 67(4) :317–330.

[Bohren and Huffman, 1998] Bohren, C. F. and Huffman, D. R., editors (1998). *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany.

[Borgarello et al., 1986] Borgarello, E., Serpone, N., Pelizzetti, E., and Barbeni, M. (1986). Efficient photochemical conversion of aqueous sulphides and sulphites to hydrogen using a rhodium-loaded CdS photocatalyst. *Journal of Photochemistry*, 33(1) :35–48.

[Braham and Harris, 2009] Braham, R. J. and Harris, A. T. (2009). Review of major design and scale-up considerations for solar photocatalytic reactors. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(19) :8890–8905.

[Buehler et al., 1984] Buehler, N., Meier, K., and Reber, J. F. (1984). Use of uracil thin layer for measuring biologically effective uv dose. *The Journal of Physical Chemistry*, 88(15) :3261–3268.

[Cabrera et al., 1994] Cabrera, M. I., Alfano, O. M., and Cassano, A. E. (1994). Novel reactor for photocatalytic kinetic studies. *Industrial & engineering chemistry research*, 33(12) :3031–3042.

[Cardona and Harbeke, 1965] Cardona, M. and Harbeke, G. (1965). Optical Properties and Band Structure of Wurtzite-Type Crystals and Rutile. *Physical Review*, 137(5A) :A1467–A1476.

[Cassano et al., 1995] Cassano, A. E., Martin, C. A., Brandi, R. J., and Alfano, O. M. (1995). Photoreactor analysis and design : Fundamentals and applications. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 34(7) :2155–2201.

[Chan et al., 2003] Chan, A. H., Chan, C. K., Barford, J. P., and Porter, J. F. (2003). Solar photocatalytic thin film cascade reactor for treatment of benzoic acid containing wastewater. *Water research*, 37(5) :1125–1135.

[Chandrasekhar, 1960] Chandrasekhar, S. (1960). Radiative heat transfer. *Dover Publications, New York*, 11 :11–12.

[Che et al., 1995] Che, Y., Huang, J., Barnard, W., and Li, Y. (1995). Photoinduced dimerization of thymine in microemulsion for uvb radiation exposure measurements. *Analytica Chimica Acta*, 318(1) :103–112.

[Chen and Ray, 1999] Chen, D. and Ray, A. K. (1999). Photocatalytic kinetics of phenol and its derivatives over uv irradiated tio 2. *Applied Catalysis B : Environmental*, 23(2) :143–157.

[Chen et al., 2008] Chen, P. C.-Y., Rothenberger, G., and Grätzel, M. (2008). The influence of particle sizes on the optical characteristics of nanocrystalline tio2 films for dye-sensitized solar cells. In *MRS Proceedings*, volume 1101, pages 1101–KK09. Cambridge Univ Press.

[Chuu and Dai, 1992] Chuu, D.-S. and Dai, C.-M. (1992). Quantum size effects in cds thin films. *Physical Review B*, 45(20) :11805–11810.

[Cnossen et al., 2012] Cnossen, A., Hou, L., Pollard, M. M., Wesenhagen, P. V., Browne, W. R., and Feringa, B. L. (2012). Driving Unidirectional Molecular Rotary Motors with Visible Light by Intra- And Intermolecular Energy Transfer from Palladium Porphyrin. *Journal of the American Chemical Society*, 134(42) :17613–17619.

[Coelho et al., 2010] Coelho, B., Oliveira, A., and Mendes, A. (2010). Concentrated solar power for renewable electricity and hydrogen production from water—a review. *Energy & Environmental Science*, 3(10) :1398–1405.

[Cogne et al., 2001] Cogne, G., Lasseur, C., Cornet, J. F., Dussap, C. G., and Gros, J. B. (2001). Growth monitoring of a photosynthetic micro-organism (spirulina platensis) by pressure measurement. *Biotechnology letters*, 23(16) :1309—-1314.

[Colmenares and Xu, 2016] Colmenares, J. C. and Xu, Y.-J. (2016). *Heterogeneous Photocatalysis : From Fundamentals to Green Applications*. Springer.

[Cornet et al., 1994] Cornet, J., Dussap, C., and Gros, J. (1994). Conversion of radiant light energy in photobioreactors. *AIChE journal*, 40(6) :1055–1066.

[Cornet, 2007] Cornet, J.-F. (2007). *Procédés limités par le transfert de rayonnement en milieu hétérogène : étude des couplages cinétiques et énergétiques dans les photobioréacteurs par approche thermodynamique*. Habilitation à diriger des recherches, Université Blaise Pascal Clermont-Ferrand II.

[Cornet, 2010] Cornet, J.-F. (2010). Calculation of optimal design and ideal productivities of volumetrically lightened photobioreactors using the constructal approach. *Chemical Engineering Science*, 65(2) :985–998.

[Cornet, 2014] Cornet, J.-F. (2014). Photo-procédés solaires hybrides. *Enveloppe Soleau*, (501179).

[Cornet and Dussap, 2009] Cornet, J.-F. and Dussap, C.-G. (2009). A simple and reliable formula for assessment of maximum volumetric productivities in photobioreactors. *Biotechnology progress*, 25(2) :424–435.

[Cornet et al., 1997] Cornet, J.-F., Marty, A., and Gros, J.-B. (1997). Revised technique for the determination of mean incident light fluxes on photobioreactors. *Biotechnology progress*, 13(4) :408–415.

[Czyzak et al., 1959] Czyzak, S. J., Crane, R. C., and Bieniewski, T. M. (1959). Dichroism in Essentially Pure and Activated Cadmium Sulfide Single Crystals*. *Journal of the Optical Society of America*, 49(5) :485.

[Dahi et al., 2015] Dahi, G., Eskandari, A., Dauchet, J., Gros, F., Roudet, M., and Cornet, J.-F. (2015). A novel experimental bench dedicated to the accurate radiative analysis of photoreactors : The case study of cds catalyzed hydrogen production from sacrificial donors. *Chemical Engineering and Processing : Process Intensification*, 98 :174 – 186.

[Das et al., 2010] Das, N., Ghosh, P., Mitra, M., and Chattopadhyay, K. (2010). Effect of film thickness on the energy band gap of nanocrystalline CdS thin films analyzed by spectroscopic ellipsometry. *Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 42(8) :2097–2102.

[Dauchet, 2013] Dauchet, J. (2013). *Analyse radiative des photobioréacteurs*. PhD thesis, Citeseer.

[Dauchet et al., 2015] Dauchet, J., Blanco, S., Cornet, J.-F., and Fournier, R. (2015). Calculation of the radiative proporties of photosynthetic microorganisms. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 161 :60–84.

[Dauchet et al., 2016] Dauchet, J., Cornet, J.-F., Gros, F., Roudet, M., and Dussap, C.-G. (2016). Chapter one-photobioreactor modeling and radiative transfer analysis for engineering purposes. *Advances in Chemical Engineering*, 48 :1–106.

[Davydov et al., 1999] Davydov, L., Smirniotis, P. G., and Pratsinis, S. E. (1999). Novel differential reactor for the measurement of overall quantum yields. *Industrial & engineering chemistry research*, 38(4) :1376–1383.

[de Jonge et al., 1982] de Jonge, R., Barendrecht, E., Janssen, L., and van Stralen, S. (1982). Gas bubble behaviour and electrolyte resistance during water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 7(11) :883–894.

[De Lasa and Valladares, 1997] De Lasa, H. I. and Valladares, J. (1997). Photocatalytic reactor. US Patent 5,683,589.

[De Mayo and Shizuka, 1976] De Mayo, P. and Shizuka, P. (1976). *Creation and Detection of the Excited State*, volume 4. Ware, W.R., ed.

[Dillert et al., 1999a] Dillert, R., Cassano, A. E., Goslich, R., and Bahnemann, D. (1999a). Large scale studies in solar catalytic wastewater treatment. *Catalysis Today*, 54(2) :267–282.

[Dillert et al., 1999b] Dillert, R., Vollmer, S., Schober, M., Theurich, J., Bahnemann, D., Arntz, H.-J., Pahlmann, K., Wienefeld, J., Schmedding, T., and Sager, G. (1999b). Photocatalytic treatment of an industrial wastewater in the double-skin sheet reactor. *Chemical engineering & technology*, 22(11) :931–934.

[Discher et al., 1963] Discher, C. A., Smith, P. F., Lippman, I., and Turse, R. (1963). A revaluation of the quantum efficiency of the uranyl oxalate system. *The Journal of Physical Chemistry*, 67(11) :2501–2501.

[Duderstadt and Martin, 1979] Duderstadt, J. J. and Martin, W. R. (1979). Transport theory. *Transport theory., by Duderstadt, JJ; Martin, WR. Chichester (UK) : John Wiley & Sons, 10+ 613 p.*, 1.

[Dutta, 1990] Dutta, S. (1990). Technology assessment of advanced electrolytic hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 15(6) :379 – 386.

[Edwards, 2009] Edwards, J. O. (2009). *Progress in Inorganic Chemistry, Inorganic Reaction Mechanism.* John Wiley & Sons.

[Elalamy et al., 2004] Elalamy, Z., Drouard, E., Govern, T. M., Escoubas, L., Simon, J.-J., and Flory, F. (2004). Thermo-optical coefficients of sol–gel zro 2 thin films. *Optics communications*, 235(4) :365–372.

[Elizalde and Rueda, 1984] Elizalde, E. and Rueda, F. (1984). On the determination of the optical constants n (λ) and α (λ) of thin supported films. *Thin Solid Films*, 122(1) :45–57.

[Esswein and Nocera, 2007] Esswein, A. J. and Nocera, D. G. (2007). Hydrogen production by molecular photocatalysis. *Chemical reviews*, 107(10) :4022–4047.

[Ewan and Allen, 2005] Ewan, B. and Allen, R. (2005). A figure of merit assessment of the routes to hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30(8) :809–819.

[Fernández et al., 2005] Fernández, P., Blanco, J., Sichel, C., and Malato, S. (2005). Water disinfection by solar photocatalysis using compound parabolic collectors. *Catalysis Today*, 101(3) :345–352.

[Fernandez-Ibañez et al., 1999] Fernandez-Ibañez, P., Malato, S., and Enea, O. (1999). Photoelectrochemical reactors for the solar decontamination of water. *Catalysis Today*, 54(2) :329–339.

[Fisher and Johns, 1976] Fisher, G. H. and Johns, H. E. (1976). *Photochemistry and Photobiology of Nucleic Acids*, volume 1. ACADEMIC PRESS, New York, wang, s.y. edition.

[Flory and Escoubas, 2004] Flory, F. and Escoubas, L. (2004). Optical properties of nanostructured thin films. *Progress in quantum electronics*, 28(2) :89–112.

[Fujishima, 1972] Fujishima, A. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *nature*, 238 :37–38.

[Fujishima and Honda, 1971] Fujishima, A. and Honda, K. (1971). Electrochemical evidence for the mechanism of the primary stage of photosynthesis. *Bulletin of the chemical society of Japan*, 44(4) :1148–1150.

[Funk, 2001] Funk, J. E. (2001). Thermochemical hydrogen production : past and present. *International Journal of Hydrogen Energy*, 26(3) :185–190.

[Gerischer, 1995] Gerischer, H. (1995). Photocatalysis in aqueous solution with small tio 2 particles and the dependence of the quantum yield on particle size and light intensity. *Electrochimica Acta*, 40(10) :1277–1281.

[Gottesman and Ferguson, 1954] Gottesman, J. and Ferguson, W. F. C. (1954). Optical Properties of Thin Films of Cadmium Sulfide. *Journal of the Optical Society of America*, 44(5) :368.

[Grätzel, 2001] Grätzel, M. (2001). Photoelectrochemical cells. *Nature*, 414(6861) :338–344.

[Grigoriev et al., 2009] Grigoriev, S., Millet, P., Korobtsev, S., Porembskiy, V., Pepic, M., Etievant, C., Puyenchet, C., and Fateev, V. (2009). Hydrogen safety aspects related to high-pressure polymer electrolyte membrane water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(14) :5986 – 5991. 2nd International Conference on Hydrogen Safety2nd International Conference on Hydrogen Safety.

[Grimes et al., 2008] Grimes, C., Varghese, O., and Ranjan, S. (2008). *Light, Water, Hydrogen – The Solar Generation of Hydrogen by Water Photoelectrolysis*. Springer.

[Grof et al., 1996] Grof, P., Gaspar, S., and Ronto, G. (1996). Photochemical hydrogen production with cadmium sulfide suspensions. *Photochem Photobiol*, 64(5) :800–806.

[Hall and Ferguson, 1955] Hall, J. F. and Ferguson, W. F. C. (1955). Optical Properties of Cadmium Sulfide and Zinc Sulfide from 06 Micron to 14 Microns. *Journal of the Optical Society of America*, 45(9) :714.

[Hattori et al., 1973] Hattori, T., Homma, Y., Mitsuishi, A., and Tacke, M. (1973). Indices of refraction of ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, and CdTe in the far infrared. *Optics Communications*, 7(3) :229–232.

[Herrmann, 1999] Herrmann, J.-M. (1999). Heterogeneous photocatalysis : fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis today*, 53(1) :115–129.

[Hofmann et al., 1993] Hofmann, P., Horn, K., Bradshaw, A. M., Johnson, R. L., Fuchs, D., and Cardona, M. (1993). Dielectric function of cubic and hexagonal CdS in the vacuum ultraviolet region. *Physical Review B*, 47(3) :1639.

[Hohenberg and Kohn, 1964] Hohenberg, P. and Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B) :B864.

[Hoppmann et al., 2014] Hoppmann, J., Volland, J., Schmidt, T. S., and Hoffmann, V. H. (2014). The economic viability of battery storage for residential solar photovoltaic systems – a review and a simulation model. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 39 :1101 – 1118.

[Huang et al., 2005] Huang, C., Ali, T., et al. (2005). Analysis of sulfur–iodine thermochemical cycle for solar hydrogen production. part i : decomposition of sulfuric acid. *Solar Energy*, 78(5) :632–646.

[Imoberdorf et al., 2007] Imoberdorf, G. E., Cassano, A. E., Irazoqui, H. A., and Alfano, O. M. (2007). Optimal design and modeling of annular photocatalytic wall reactors. *Catalysis Today*, 129(1) :118–126.

[Irazoqui et al., 1976] Irazoqui, H. A., Cerdá, J., and Cassano, A. E. (1976). The radiation field for the point and line source approximations and the three-dimensional source models : applications to photoreactions. *The Chemical Engineering Journal*, 11(1) :27–37.

[Jie et al., 2006] Jie, J. S., Zhang, W. J., Jiang, Y., Meng, X. M., Li, Y. Q., and Lee, S. T. (2006). Photoconductive characteristics of single-crystal cds nanoribbons. *Nano Letters*, 6(9) :1887–1892.

[Jing et al., 2010] Jing, D., Guo, L., Zhao, L., Zhang, X., Liu, H., Li, M., Shen, S., Liu, G., Hu, X., Zhang, X., et al. (2010). Efficient solar hydrogen production by photocatalytic water splitting : from fundamental study to pilot demonstration. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(13) :7087–7097.

[Jung et al., 2005] Jung, C., Funken, K.-H., and Ortner, J. (2005). Prophis : parabolic trough-facility for organic photochemical syntheses in sunlight. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 4(5) :409–411.

[Keller et al., 2003] Keller, V., Bernhardt, P., and Garin, F. (2003). Photocatalytic oxidation of butyl acetate in vapor phase on tio 2, pt/tio 2 and wo 3/tio 2 catalysts. *Journal of catalysis*, 215(1) :129–138.

[Khan et al., 2002] Khan, S. U., Al-Shahry, M., and Ingler, W. B. (2002). Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n-tio2. *science*, 297(5590) :2243–2245.

[Khan et al., 2010] Khan, Z. R., Zulfequar, M., and Khan, M. S. (2010). Effect of thickness on structural and optical properties of thermally evaporated cadmium sulfide polycrystalline thin films. *Chalcogenide Letters*, 7(6) :431–438.

[Khawaja and Tomlin, 1975] Khawaja, E. and Tomlin, S. G. (1975). The optical constants of thin evaporated films of cadmium and zinc sulphides. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 8(5) :581.

[Kirk and Porter, 1980] Kirk, A. D. and Porter, G. B. (1980). Luminescence of chromium (III) complexes. *The Journal of Physical Chemistry*, 84(8) :887–891.

[Kisch, 2013] Kisch, H. (2013). Semiconductor photocatalysis—mechanistic and synthetic aspects. *Angewandte Chemie International Edition*, 52(3) :812–847.

[Koca and Şahin, 2001] Koca, A. and Şahin, M. (2001). Photocatalytic hydrogen production by direct sun light from sulfide/sulfite solution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 27(4) :363—-367.

[Kodama, 2003] Kodama, T. (2003). High-temperature solar chemistry for converting solar heat to chemical fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, 29(6) :567–597.

[Kodama and Gokon, 2007] Kodama, T. and Gokon, N. (2007). Thermochemical cycles for high-temperature solar hydrogen production. *Chemical Reviews*, 107(10) :4048–4077. PMID : 17927156.

[Kogan, 1998] Kogan, A. (1998). Direct solar thermal splitting of water and on-site separation of the products—ii. experimental feasibility study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 23(2) :89–98.

[Kreuter and Hofmann, 1998] Kreuter, W. and Hofmann, H. (1998). Electrolysis : The important energy transformer in a world of sustainable energy. *International Journal of Hydrogen Energy*, 23(8) :661 – 666.

[Krol and Grätzel, 2012] Krol, R. and Grätzel, M. (2012). *Photoelectrochemical Hydrogen Production*. Springer US.

[Kubo et al., 2004] Kubo, S., Nakajima, H., Kasahara, S., Higashi, S., Masaki, T., Abe, H., and Onuki, K. (2004). A demonstration study on a closed-cycle hydrogen production by the thermochemical water-splitting iodine–sulfur process. *Nuclear Engineering and Design*, 233(1) :347–354.

[Kudo and Miseki, 2009] Kudo, A. and Miseki, Y. (2009). Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chemical Society Reviews*, 38(1) :253–278.

[Kuhn et al., 2004] Kuhn, H. J., Braslavsky, S. E., and Schmidt, R. (2004). Chemical actinometry (IUPAC technical report). *Pure and Applied Chemistry*, 76(12) :2105–2146.

[Kumar et al., 2007] Kumar, K. V., Porkodi, K., and Selvaganapathi, A. (2007). Constrain in solving langmuir–hinshelwood kinetic expression for the photocatalytic degradation of auramine o aqueous solutions by zno catalyst. *Dyes and Pigments*, 75(1) :246–249.

[Laguna-Bercero, 2012] Laguna-Bercero, M. (2012). Recent advances in high temperature electrolysis using solid oxide fuel cells : A review. *Journal of Power Sources*, 203 :4–16.

[Le Duigou et al., 2007] Le Duigou, A., Borgard, J.-M., Larousse, B., Doizi, D., Allen, R., Ewan, B. C., Priestman, G. H., Elder, R., Devonshire, R., Ramos, V., et al. (2007). Hythec : an ec funded search for a long term massive hydrogen production route using solar and nuclear technologies. *International journal of hydrogen energy*, 32(10) :1516–1529.

[Leheny et al., 1970] Leheny, R. F., Shaklee, K. L., Ippen, E. P., Nahory, R. E., and Shay, J. L. (1970). A new model for the temperature-dependent cds laser. *Applied Physics Letters*, 17(11) :494–497.

[Leighton and Forbes, 1930] Leighton, W. and Forbes, G. (1930). Additions and corrections - precision actinometry with uranyl oxalate. *Journal of the American Chemical Society*, 52(12) :5309–5309.

[Leonard, 1974] Leonard, P. (1974). Refractive indices, Verdet constants, and Polarizabilities of the inert gases. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 14(1) :21–37.

[LeRoy, 1983] LeRoy, R. (1983). Industrial water electrolysis : Present and future. *International Journal of Hydrogen Energy*, 8(6) :401 – 417.

[Liepa and Borhan, 1986] Liepa, M. and Borhan, A. (1986). High-temperature steam electrolysis : Technical and economic evaluation of alternative process designs. *International journal of hydrogen energy*, 11(7) :435–442.

[Liu et al., 2008] Liu, L., Mishchenko, M. I., and Arnott, W. P. (2008). A study of radiative properties of fractal soot aggregates using the superposition t-matrix method. *The Journal of Physical Chemistry*, 109(15) :2656–2663.

[Lo et al., 2010] Lo, C.-C., Huang, C.-W., Liao, C.-H., and Wu, J. C. (2010). Novel twin reactor for separate evolution of hydrogen and oxygen in photocatalytic water splitting. *international journal of hydrogen energy*, 35(4) :1523–1529.

[Lucarini et al., 2005] Lucarini, V., Saarinen, J. J., Peiponen, K.-E., and Vartiainen, E. M. (2005). *Kramers-Kronig relations in optical materials research*, volume 110. Springer Science & Business Media.

[Madelung, 2012] Madelung, O. (2012). *Semiconductors : Data Handbook*. Springer Science & Business Media.

[Mainusch et al., 1997] Mainusch, B., Karocki, A., Guldi, D. M., Stasicka, Z., and Wasgestian, F. (1997). Charge transfer photochemistry of Reinecke's salt and of some of its analogues containing organic amines. *Inorganica chimica acta*, 255(1) :87–93.

[Malato et al., 2002] Malato, S., Blanco, J., Vidal, A., Fernández, P., Cáceres, J., Trincado, P., Oliveira, J., and Vincent, M. (2002). New large solar photocatalytic plant : set-up and preliminary results. *Chemosphere*, 47(3) :235–240.

[Marugán et al., 2008] Marugán, J., van Grieken, R., Cassano, A. E., and Alfano, O. M. (2008). Intrinsic kinetic modeling with explicit radiation absorption effects of the photocatalytic oxidation of cyanide with tio 2 and silica-supported tio 2 suspensions. *Applied Catalysis B : Environmental*, 85(1) :48–60.

[Mathew and Vijayakumar, 1994] Mathew, S. and Vijayakumar, K. P. (1994). Optical constants of CdS thin films prepared by spray pyrolysis. *Bulletin of Materials Science*, 17(3) :235–243.

[Mayerhöfer, 2004] Mayerhöfer, T. G. (2004). Modelling ir-spectra of single-phase polycrystalline materials with random orientation—a unified approach. *Vibrational spectroscopy*, 35(1) :67–76.

[Mbow et al., 1980] Mbow, C. M., Laplaze, D., and Cohen-Solal, G. W. (1980). Experimental measurements of optical constants of thin films. *Thin Solid Films*, 74(1) :43–49.

[McCrackin et al., 1963] McCrackin, F. L., Passaglia, E., Stromberg, R. R., and Steinberg, H. L. (1963). Measurement of the thickness and refractive index of very thin films and the optical properties of surfaces by ellipsometry. *J. Res. Nat. Bur. Sec. A*, 67.

[McLoughlin et al., 2004] McLoughlin, O., Kehoe, S., McGuigan, K., Duffy, E., Al Touati, F., Gernjak, W., Alberola, I. O., Rodríguez, S. M., and Gill, L. (2004). Solar disinfection of contaminated water : a comparison of three small-scale reactors. *Solar Energy*, 77(5) :657–664.

[Memming, 1994] Memming, R. (1994). Photoinduced charge transfer processes at semiconductor electrodes and particles. In *Electron Transfer I*, pages 105–181. Springer.

[Mengüç and Viskanta, 1983] Mengüç, M. and Viskanta, R. (1983). Comparison of radiative transfer approximations for a highly forward scattering planar medium. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 29(5) :381–394.

[Mielcarek et al., 2010] Mielcarek, J., Grobelny, P., and Osmałek, T. (2010). Indigotine, azorubine, and cochineal red as photoprotectors of manidipine. *Drug Development and Industrial Pharmacy*, 36(3) :302–306.

[Mills et al., 2015] Mills, A., O'Rourke, C., and Moore, K. (2015). Powder semiconductor photocatalysis in aqueous solution : An overview of kinetics-based reaction mechanisms. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 310 :66–105.

[Mills, 2004] Mills, D. (2004). Advances in solar thermal electricity technology. *solar Energy*, 76(1) :19–31.

[Minero et al., 2013] Minero, C., Maurino, V., and Vione, D. (2013). Photocatalytic mechanisms and reaction pathways drawn from kinetic and probe molecules. *Photocatalysis and Water Purification*.

[Mishchenko and Travis, 1998] Mishchenko, M. I. and Travis, L. D. (1998). Capabilities and limitations of a current fortran implementation of the t-matrix method for randomly oriented, rotationally symmetric scatterers. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 60(3) :309–324.

[Mishchenko et al., 2002] Mishchenko, M. I., Travis, L. D., and Lacis, A. A. (2002). *Scattering, absorption, and emission of light by small particles*. Cambridge university press.

[Moreira et al., 2011] Moreira, J., Serrano, B., Ortiz, A., and de Lasa, H. (2011). Tio 2 absorption and scattering coefficients using monte carlo method and macroscopic balances in a photo-crec unit. *Chemical engineering science*, 66(23) :5813–5821.

[Murov et al., 1993] Murov, S. L., Hug, G. L., and Carmichael, I. (1993). *Handbook of photochemistry*. M. Dekker, New York, Etats-Unis.

[Nagarale et al., 2006] Nagarale, R., Gohil, G., and Shahi, V. K. (2006). Recent developments on ion-exchange membranes and electro-membrane processes. *Advances in Colloid and Interface Science*, 119(2) :97–130.

[Nakamura, 1977] Nakamura, T. (1977). Hydrogen production from water utilizing solar heat at high temperatures. *Solar energy*, 19(5) :467–475.

[Ninomiya and Adachi, 1995] Ninomiya, S. and Adachi, S. (1995). Optical properties of wurtzite CdS. *Journal of Applied Physics*, 78(2) :1183.

[Okabe, 1978] Okabe, H. (1978). *Photochemistry of small molecules*. Wiley-Interscience, new york etc. edition.

[Oyama et al., 2004] Oyama, T., Aoshima, A., Horikoshi, S., Hidaka, H., Zhao, J., and Serpone, N. (2004). Solar photocatalysis, photodegradation of a commercial detergent in aqueous tio 2 dispersions under sunlight irradiation. *Solar Energy*, 77(5) :525–532.

[Ozaki et al., 1980] Ozaki, M., Peebles, D., Weinberger, B. R., Heeger, A. J., and MacDiarmid, A. G. (1980). Semiconductor properties of polyacetylene p-(ch)x : n-cds heterojunctions. *Journal of Applied Physics*, 51(8) :4252–4256.

[Pacheco et al., 1993] Pacheco, K., Watt, A. S., and Turchi, C. S. (1993). Solar detoxification of water : Outdoor testing of prototype photoreactors. In *ASME International Solar Energy Conference, Washington, DC, USA, 04/04-09/93*, pages 43–49.

[Pagliaro and Konstandopoulos, 2012] Pagliaro, M. and Konstandopoulos, A. G. (2012). *Solar Hydrogen : Fuel of the Future*. Royal Society of Chemistry.

[Palenzuela et al., 2015] Palenzuela, P., Alarcón-Padilla, D.-C., and Zaragoza, G. (2015). *Concentrating Solar Power and Desalination Plants*. Springer International Publishing, Cham.

[Palik, 1998] Palik, E. D. (1998). *Handbook of optical constants of solids*, volume 3. Academic press.

[Pamfilov et al., 1964] Pamfilov, A. V., Lopushanskaya, A. I., and Zueva, T. S. (1964). Spectrophotometric study of ammonium tetrathiocyanatodiamminechromate(III). *Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal (Russian Edition)*, 30(12) :1339–44.

[Panwar et al., 1984] Panwar, N. L., Kaushik, S. C., and Kothari, S. (1984). Role of renewable energy sources in environmental protection : A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(3) :1513—1524.

[Parra et al., 2001] Parra, S., Malato, S., Blanco, J., Péringer, P., and Pulgarin, C. (2001). Concentrating versus non-concentrating reactors for solar photocatalytic degradation of p-nitrotoluene-o-sulfonci acid. *Water science and technology*, 44(LBE-ARTICLE-2001-013) :219–227.

[Peill and Hoffmann, 1997] Peill, N. and Hoffmann, M. (1997). Solar-powered photocatalytic fiber-optic cable reactor for waste stream remediation. *Journal of solar energy engineering*, 119(3) :229–236.

[Perkins and Weimer, 2004] Perkins, C. and Weimer, A. W. (2004). Likely near-term solar-thermal water splitting technologies. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29(15) :1587–1599.

[Pilon et al., 2011] Pilon, L., Berberoğlu, H., and Kandilian, R. (2011). Radiation transfer in photobiological carbon dioxide fixation and fuel production by microalgae. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 112(17) :2639–2660.

[Plantard et al., 2011] Plantard, G., Correia, F., and Goetz, V. (2011). Kinetic and efficiency of tio 2-coated on foam or tissue and tio 2-suspension in a photocatalytic reactor applied to the degradation of the 2, 4-dichlorophenol. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 222(1) :111–116.

[Plantard and Goetz, 2014] Plantard, G. and Goetz, V. (2014). Correlations between optical, specific surface and photocatalytic properties of media integrated in a photo-reactor. *Chemical Engineering Journal*, 252 :194–201.

[Pottier et al., 2005] Pottier, L., Pruvost, J., Deremetz, J., Cornet, J.-F., Legrand, J., and Dussap, C. (2005). A fully predictive model for one-dimensional light attenuation by chlamydomonas reinhardtii in a torus photobioreactor. *Biotechnology and bioengineering*, 91(5) :569–582.

[Poux et al., 2015] Poux, M., Cognet, P., and Gourdon, C. (2015). *Green Process Engineering : From Concepts to Industrial Applications*. CRC Press.

[Pozzo et al., 2005] Pozzo, R. L., Brandi, R. J., Giombi, J. L., Baltanás, M. A., and Cassano, A. E. (2005). Design of fluidized bed photoreactors : Optical properties of photocatalytic composites of titania cvd-coated onto quartz sand. *Chemical engineering science*, 60(10) :2785–2794.

[Price et al., 2002] Price, H., Lupfert, E., Kearney, D., Zarza, E., Cohen, G., Gee, R., and Mahoney, R. (2002). Advances in parabolic trough solar power technology. *Journal of solar energy engineering*, 124(2) :109–125.

[Priya and Kanmani, 2009] Priya, R. and Kanmani, S. (2009). Batch slurry photocatalytic reactors for the generation of hydrogen from sulfide and sulfite waste streams under solar irradiation. *Solar Energy*, 83(10) :1802–1805.

[Pruvost et al., 2006] Pruvost, J., Pottier, L., and Legrand, J. (2006). Numerical investigation of hydrodynamic and mixing conditions in a torus photobioreactor. *Chemical Engineering Science*, 61(14) :4476–4489.

[Rahman et al., 2016] Rahman, M. Z., Kwong, P., Davey, K., and Qiao, S. (2016). 2d phosphorene as a water splitting photocatalyst : A review of fundamentals to applications. *Energy & Environmental Science*.

[Rajeshwar et al., 2008] Rajeshwar, K., McConnell, R., and Licht, S. (2008). *Hydrogen Generation – Toward a Renewable Energy Future*. Springer.

[Reber and Rusek, 1986] Reber, J. F. and Rusek, M. (1986). photochemical hydrogen production with platinized with suspensions of cadmium sulfide and cadmium zinc sulfide modified by silver sulfide. *Journal of physical chemistry*, 90 :824–834.

[Reilly et al., 2012] Reilly, K., Taghipour, F., and Wilkinson, D. P. (2012). Photocatalytic hydrogen production in a uv-irradiated fluidized bed reactor. *Energy Procedia*, 29 :513–521.

[Rochatte, 2016] Rochatte, V. (2016). *Développement et modélisation d'un photobioréacteur solaire à dilution interne du rayonnement*. Phd thesis, Université Blaise Pascal Clermont-Ferrand II.

[Rochatte et al., 2017] Rochatte, V., Dahi, G., Eskandari, A., Dauchet, J., Gros, F., Roudet, M., and Cornet, J. (2017). Radiative transfer approach using monte carlo method for actinometry in complex geometry and its application to reinecke salt photodissociation within innovative pilot-scale photo (bio) reactors. *Chemical Engineering Journal*, 308 :940–953.

[Rochatte et al., 2016] Rochatte, V., Dauchet, J., and Cornet, J. (2016). Experimental validation and modelling of a photobioreactor operating with diluted and controlled light flux. In *Journal of Physics : Conference Series*, volume 676, page 012021. IOP Publishing.

[Roeb et al., 2006] Roeb, M., Noglik, A., Monnerie, N., Schmitz, M., Sattler, C., Cerri, G., Maria, G. d., Giovannelli, A., Orden, A., Lorenzo, D. d., et al. (2006). Development and verification of process concepts for the splitting of sulphuric acid by concentrated solar radiation. In *Proceedings of 13th SolarPACES International Symposium in Seville, Spain*, pages 20–23.

[Romero et al., 1997] Romero, R. L., Alfano, O. M., and Cassano, A. E. (1997). Cylindrical photocatalytic reactors. radiation absorption and scattering effects produced by suspended fine particles in an annular space. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 36(8) :3094–3109.

[Rosseler et al., 2010] Rosseler, O., Shankar, M. V., Karkmaz-Le Du, M., Schmidlin, L., Keller, N., and Keller, V. (2010). Solar light photocatalytic hydrogen production from water over pt and au/tio 2 (anatase/rutile) photocatalysts : influence of noble metal and porogen promotion. *Journal of Catalysis*, 269(1) :179–190.

[Rossmeisl et al., 2005] Rossmeisl, J., Logadottir, A., and Nørskov, J. (2005). Electrolysis of water on (oxidized) metal surfaces. *Chemical Physics*, 319(1-3) :178–184.

[Rossow et al., 1993] Rossow, U., Werninghaus, T., Zahn, D. R. T., Richter, W., and Horn, K. (1993). Thin epitaxial films of wide gap II–VI compounds studied by spectroscopic ellipsometry. *Thin Solid Films*, 233(1) :176–179.

[Rothenberger et al., 1999] Rothenberger, G., Comte, P., and Grätzel, M. (1999). A contribution to the optical design of dye-sensitized nanocrystalline solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 58(3) :321–336.

[Roy et al., 2006] Roy, A., Watson, S., and Infield, D. (2006). Comparison of electrical energy efficiency of atmospheric and high-pressure electrolysers. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31(14) :1964–1979.

[Sabaté et al., 1990] Sabaté, J., Cervera-March, S., Simarr, R., and Giménez, J. (1990). Photocatalytic production of hydrogen from sulfide and sulfite waste steams : a kinetic model for réactions occuring in illuminating suspentions fo cds. *Chemical Engeenering Science*, 45 :3089–3096.

[Sahu et al., 2009] Sahu, N., Upadhyay, S., and Sinha, A. (2009). Kinetics of reduction of water to hydrogen by visible light on alumina supported pt–cds photocatalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(1) :130–137.

[Sakurai et al., 1996] Sakurai, M., Bilgen, E., Tsutsumi, A., and Yoshida, K. (1996). Solar ut-3 thermochemical cycle for hydrogen production. *Solar Energy*, 57(1) :51–58.

[Saleh and Guigon, 2012] Saleh, K. and Guigon, P. (2012). Caractérisation et analyse des poudres - propriétés physiques des solides divisés. *Techniques de l'ingénieur*, J 2251.

[Salomon and Scala, 1975] Salomon, D. and Scala, A. A. (1975). Photoionization quantum yields. a convenient 147 nm actinometer. *The Journal of Chemical Physics*, 62(4) :1469–1472.

[Sander, 2014] Sander, R. (2014). Compilation of henry's law constants, version 3.99. *Atmospheric anc Chemistry Physics Discussions*, 14 :29615–30521.

[Sasaki et al., 1982] Sasaki, K., Kudo, Y., Watanabe, H., and Hamano, O. (1982). Determination of optical constants of vacuum-evaporated II-VI compound thin films with thin film optical waveguides. *Thin Solid Films*, 89(3) :297–302.

[Schiavello, 1985] Schiavello, M. (1985). *Photoelectrochemistry, Photocatalysis and Photoreactors Fundamentals and Developments*, volume 146. Springer Science & Business Media.

[Schumpe, 1993] Schumpe, A. (1993). The estimation of gas solubilities in salt solutions. *Chemical Engineering Science*, 48(1) :153–158.

[Schuster, 1905] Schuster, A. (1905). Radiation through a foggy atmosphere. *The astrophysical journal*, 21 :1.

[Schwarze et al., 2013] Schwarze, M., Stellmach, D., Schröder, M., Kailasam, K., Reske, R., Thomas, A., and Schomäcker, R. (2013). Quantification of photocatalytic hydrogen evolution. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15(10) :3466–3472.

[Senthil et al., 2000] Senthil, K., Mangalaraj, D., Narayandass, S. K., and Adachi, S. (2000). Optical constants of vacuum-evaporated cadmium sulphide thin films measured by spectroscopic ellipsometry. *Materials Science and Engineering : B*, 78(1) :53–58.

[Sholl and Steckel, 2011] Sholl, D. and Steckel, J. A. (2011). *Density functional theory : a practical introduction*. John Wiley & Sons.

[Shriver et al., 1990] Shriver, D. F., Atkins, P. W., and Langford, C. H. (1990). *Inorganic chemistry*. W.H Freeman and Company, New York, Oxford, Royaume-Uni, Australie.

[Siegel and Howell, 1992] Siegel, R. and Howell, J. R. (1992). *Thermal Radiation Heat Transfer*. Hemisphere Publishing Corporation, third edition edition.

[Sillen et al., 1982] Sillen, C., Barendrecht, E., Janssen, L., and Van Stralen, S. (1982). Gas bubble behaviour during water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 7(7) :577–587.

[Singh et al., 2002] Singh, V., Singh, B. P., Sharma, T. P., and Tyagi, R. C. (2002). Effect of ambient hydrogen sulphide on the optical properties of evaporated cadmium sulphide films. *Optical materials*, 20(3) :171–175.

[Smithsonian, 2004] Smithsonian (2004). Pem fuel cells. `http://http://americanhistory.si.edu/fuelcells/pem/pemmain.htm`. Accessed : 2016-02-03.

[Stanley-Wood and Allen, 1982] Stanley-Wood, N. and Allen, T. (1982). *Particle Size Analysis*. Wiley Heydon.

[Steinfeld et al., 1998] Steinfeld, A., Kuhn, P., Reller, A., Palumbo, R., Murray, J., and Tamaura, Y. (1998). Solar-processed metals as clean energy carriers and water-splitters. *International Journal of Hydrogen Energy*, 23(9) :767–774.

[Steinfeld and Schubnell, 1993] Steinfeld, A. and Schubnell, M. (1993). Optimum aperture size and operating temperature of a solar cavity-receiver. *Solar Energy*, 50(1) :19–25.

[Stuetzle et al., 2004] Stuetzle, T., Blair, N., Mitchell, J. W., and Beckman, W. A. (2004). Automatic control of a 30 mwe segs vi parabolic trough plant. *Solar energy*, 76(1) :187–193.

[T-Raissi et al., 2007] T-Raissi, A., Muradov, N., Huang, C., and Adebiyi, O. (2007). Hydrogen from solar via light-assisted high-temperature water splitting cycles. *Journal of Solar Energy Engineering*, 129(2) :184–189.

[Takahashi, 1979] Takahashi, T. (1979). Water electrolysis. *Solar-Hydrogen Energy Systems*, 1 :35–58.

[Takao et al., 1982] Takao, M., Ono, S., Hirose, T., and Murakami, Y. (1982). A mathematical solution for response of tracer pulse in a loop reactor with open boundary and recycle. *Chemical Engineering Science*, 37(5) :796–798.

[Taylor, 1971] Taylor, H. A. (1971). *Analytical Photochemistry and Photochemical Analysis*, volume 4. Ware, W.R., ed.

[Teo et al., 2005] Teo, E., Brandon, N., Vos, E., and Kramer, G. (2005). A critical pathway energy efficiency analysis of the thermochemical ut-3 cycle. *International journal of hydrogen energy*, 30(5) :559–564.

[Tepehan and Özer, 1993] Tepehan, F. and Özer, N. (1993). A simple method for the determination of the optical constants, n and k of cadmium sulfide films from transmittance measurements. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 30(4) :353–365.

[Tien and Drolen, 1987] Tien, C.-L. and Drolen, B. (1987). Thermal radiation in part1culate media with dependent and independent scattering. *Annual Review of Heat Transfer*, 1(1).

[Tomkins and McGahan, 1999] Tomkins, H. G. and McGahan, W. A. (1999). Spectroscopic ellipsometry and reflectometry. *John Willey & Sons : New York*, 182.

[Torres et al., 1996] Torres, J., Cisneros, J., Gordillo, G., and Alvarez, F. (1996). A simple method to determine the optical constants and thicknesses of ZnxCd1-xS thin films. *Thin Solid Films*, 289(1-2) :238–241.

[Turchi and Ollis, 1990] Turchi, C. S. and Ollis, D. F. (1990). Photocatalytic degradation of organic water contaminants : mechanisms involving hydroxyl radical attack. *Journal of catalysis*, 122(1) :178–192.

[Twidell and Weir, 2015] Twidell, J. and Weir, T. (2015). *Renewable Energy Resources*. Routledge.

[Twidell and Weir, 2010] Twidell, J. W. and Weir, T. (2010). *Renewable energy resources*. Taylor & Francis, London, 2. ed., reprinted edition.

[Ulleberg, 2003] Ulleberg, Ø. (2003). Modeling of advanced alkaline electrolyzers : a system simulation approach. *International journal of hydrogen energy*, 28(1) :21–33.

[Vaillon et al., 2011] Vaillon, R., Geffrin, J.-M., Eyraud, C., Merchiers, O., Sabouroux, P., and Lacroix, B. (2011). A new implementation of a microwave analog to light scattering measurement device. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 112(11) :1753–1760.

[Valery, 2005] Valery, I. P. (2005). Application of conjugate heat transfer and flow analyses for design optimization of the si decomposer. In *The 2005 Annual Meeting*.

[Van de Hulst, 1981] Van de Hulst, H. C. (1981). *Light scattering by small particles*. Dover Publications Inc.

[Vignarooban et al., 2015] Vignarooban, K., Xu, X., Arvay, A., Hsu, K., and Kannan, A. (2015). Heat transfer fluids for concentrating solar power systems–a review. *Applied Energy*, 146 :383–396.

[Villa et al., 2013] Villa, K., Domènech, X., Malato, S., Maldonado, M. I., and Peral, J. (2013). Heterogeneous photocatalytic hydrogen generation in a solar pilot plant. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(29) :12718–12724.

[Voncken et al., 1964] Voncken, R. M., Holmes, D. B., and den Hartog, H. W. (1964). Fluid flow in turbine-stirred, baffled tanks—III : Dispersion during circulation. *Chemical Engineering Science*, 19(3) :209–213.

[Vulliet et al., 2003] Vulliet, E., Chovelon, J.-M., Guillard, C., and Herrmann, J.-M. (2003). Factors influencing the photocatalytic degradation of sulfonylurea herbicides by tio 2 aqueous suspension. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 159(1) :71–79.

[Wakaki et al., 2007] Wakaki, M., Shibuya, T., and Kudo, K. (2007). *Physical properties and data of optical materials*. CRC Press.

[Wang, 1995] Wang, H. (1995). Optical constants of a cadmium sulfide film from 200 to 900 nm. *Journal of the Optical Society of America A*, 12(4) :769.

[Wayne, 1988] Wayne, R. (1988). *Principles and applications of photochemistry*. Oxford science publications. Oxford University Press, Incorporated.

[Wegner and Adamson, 1966] Wegner, E. E. and Adamson, A. W. (1966). Photochemistry of complex ions. III. Absolute quantum yields for the photolysis of some aqueous chromium (III) complexes. Chemical actinometry in the long wavelength visible region. *Journal of the American Chemical Society*, 88(3) :394–404.

[Weisenberger and Schumpe, 1996] Weisenberger, S. and Schumpe, A. (1996). Estimation of gas solubilities in salt solutions at temperatures from 273 K to 363 K. *AIChE J.*, 42(1) :298–300.

[Wenger et al., 2011] Wenger, S., Schmid, M., Rothenberger, G., Gentsch, A., Gratzel, M., and Schumacher, J. O. (2011). Coupled optical and electronic modeling of dye-sensitized solar cells for steady-state parameter extraction. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(20) :10218–10229.

[Wiberg et al., 2001] Wiberg, N., Wiberg, E., and Holleman, A. F. (2001). *Inorganic Chimistry*. ACADEMIC PRESS, New York.

[Xing et al., 2013] Xing, Z., Zong, X., Pan, J., and Wang, L. (2013). On the engineering part of solar hydrogen production from water splitting : Photoreactor design. *Chemical Engineering Science*, 104 :125–146.

[Xu et al., 2008] Xu, J., Ao, Y., Fu, D., Lin, Y., Shen, X., Yuan, C., Yin, Z., et al. (2008). Photocatalytic activity on tio 2-coated side-glowing optical fiber reactor under solar light. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 199(2) :165–169.

[Yakuphanoglu et al., 2009] Yakuphanoglu, F., Viswanathan, C., Perenantham, P., and Soundarrajan, D. (2009). Effects of the film thickness on optical constants of transparent CdS thin films deposited by chemical bath deposition. *Journal of optoelectroncis and advanced materials*, 11(7) :945–949.

[Yao et al., 2011] Yao, W., Huang, C., Muradov, N., Ali, T., et al. (2011). A novel pd–cr 2 o 3/cds photocatalyst for solar hydrogen production using a regenerable sacrificial donor. *international journal of hydrogen energy*, 36(8) :4710–4715.

[Yilmaz et al., 2016] Yilmaz, F., Balta, M. T., and Selbaş, R. (2016). A review of solar based hydrogen production methods. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 56 :171–178.

[Zalazar et al., 2005] Zalazar, C. S., Labas, M. D., Martín, C. A., Brandi, R. J., Alfano, O. M., and Cassano, A. E. (2005). The extended use of actinometry in the interpretation of photochemical reaction engineering data. *Chemical Engineering Journal*, 109(1-3) :67–81.

[Zhang et al., 2013] Zhang, H., Baeyens, J., Degrève, J., and Cacères, G. (2013). Concentrated solar power plants : review and design methodology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 22 :466–481.

[Zhang et al., 2002] Zhang, J., Zhang, J., Chen, Q., and Yang, X. (2002). A critical review on studies of volatile organic compound (voc) sorption by building materials. *ASHRAE Transactions*, 108 :162.

[Zhang et al., 2004] Zhang, Z., Anderson, W. A., and Moo-Young, M. (2004). Experimental analysis of a corrugated plate photocatalytic reactor. *Chemical Engineering Journal*, 99(2) :145–152.

[Zhao and Yang, 2003] Zhao, J. and Yang, X. (2003). Photocatalytic oxidation for indoor air purification : a literature review. *Building and Environment*, 38(5) :645–654.

[Zou et al., 2001] Zou, Z., Ye, J., Sayama, K., and Arakawa, H. (2001). Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst. *nature*, 414(6864) :625–627.

Résumé : Pour relever le défi énergétique du 21ième siècle, une solution consiste à mettre au point des procédés solaires de production de vecteurs énergétiques par photosynthèse artificielle permettant la synthèse photocatalytique de carburants solaires. L'obtention de performances cinétiques et énergétiques élevées pour ces procédés nécessite le développement d'outils de conception optimale tels des modèles de connaissance robustes et prédictifs considérant le transfert de rayonnement comme processus physique contrôlant le procédé à plusieurs échelles. Une chaine prédictive de modélisation, avec ses différents maillons, a donc été développée, mise en œuvre et validée sur une réaction modèle de photo-production d'hydrogène à partir d'une suspension de particules de CdS.

Ainsi, à partir de leurs caractéristiques (taille, forme...) et de leurs propriétés optiques, les propriétés radiatives des particules, à savoir sections efficaces d'absorption, de diffusion et fonction de phase ont été calculées au moyen de la théorie de Lorenz-Mie et validées par des mesures de transmission sur un banc optique de précision. Ces paramètres ont ensuite été utilisés comme données d'entrée pour la résolution de l'équation de transfert radiatif, effectuée au moyen de la méthode de Monte Carlo. L'accord entre transmissions prédite et expérimentale, tenant compte éventuellement de la diffusion du rayonnement par les bulles d'hydrogène, est bon dans la bande spectrale absorbée.

En parallèle, l'utilisation d'un équipement complet et d'une chaine d'acquisition de mesures autour d'un petit photoréacteur d'étude, pour lequel les densités de flux incidentes ont été validées par actinométrie, a permis d'obtenir des résultats expérimentaux de haute précision en photo-production d'hydrogène. Un premier modèle de couplage thermocinétique original a alors été formulé, validé après identification d'un seul paramètre agrégé, dont la réification sera abordée ultérieurement, et utilisé de façon prédictive avec succès.

Ce travail ouvre de très nombreuses perspectives de recherche, il a ainsi permis de vérifier la possible transposition à la photosynthèse artificielle de la chaine prédictive de modélisation multi-échelles et donne des pistes quant à l'optimisation cinétique et énergétique des photo-procédés produisant des carburants solaires.

Mots clés : photoréacteur, photocatalyse, propriétés radiatives, transfert de rayonnement, couplage thermocinétique, hydrogène

Abstract : To address the energy challenge of the 21st century, a solution is the development of solar processes for the production of energy vectors by artificial photosynthesis, in particular photocatalytic synthesis of solar fuels. However high kinetic and thermodynamic performances for these processes must be reached, this requires the development of tools for optimal design, including predictive knowledge models addressing radiative transfer that is the controlling physical process at different scales. A predictive multi-scale model has therefore been developed, implemented and validated on a simple reaction for hydrogen photo-production from CdS particle slurry.

On the basis of their characteristics (size, shape, etc.) and their optical properties, the radiative properties of the particles, namely absorption and scattering cross sections and phase function, were calculated using the Lorenz-Mie theory and validated by measurements of transmittances on a high accuracy optical bench. These parameters were then used as input parameters to solve rigorously the radiative transfer equation with the Monte Carlo method. The agreement between predicted and experimental transmittance, taking into account light scattering by hydrogen bubbles, is good in the absorbed spectral band.

In parallel, the use of complete experimental bench centered on a small photoreactor, where incident flux densities have been validated by actinometry, yielded high accuracy hydrogen photo-production results. A first and original model of thermokinetic coupling was then formulated and validated after identification of a single lumped parameter whose reification will be approached later and used predictively with success.

This work opens up a large number of research prospects because it makes possible to transpose the predictive chain to artificial photosynthesis. This work provides also guidance on the kinetic and thermodynamic optimization of photo-processes producing solar fuels.

Keywords : photoreactor, photocatalysis, radiative properties, radiation transfer, thermokinetic coupling, hydrogen