HAL
open science

Modélisation et étude expérimentale de la production d'hydrogène solaire en photoréacteur

Caroline Supplis

To cite this version:

Caroline Supplis. Modélisation et étude expérimentale de la production d'hydrogène solaire en photoréacteur. Génie des procédés. Université Clermont Auvergne [2017-2020], 2020. Français. NNT : 2020CLFAC047 . tel-03125605

HAL Id: tel-03125605

https://theses.hal.science/tel-03125605v1

Submitted on 29 Jan 2021

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.

Université Clermont Auvergne
École Doctorale Sciences pour l'Ingénieur de Clermont-Ferrand

THÈSE

présentée par

Caroline SUPPLIS

en vue d'obtenir le grade de

Docteur d'Université

Spécialité : Génie des Procédés

Modélisation et étude expérimentale de la production d'hydrogène solaire en photoréacteur

Soutenue le 17 décembre 2020 devant le jury :

M. Gaël PLANTARD	Professeur des universités, IUT de Perpignan	Président
M. Cyril CALIOT	Chargé de Recherches, CNRS - LMAP, Pau	Rapporteur
Mme Karine LOUBIERE	Directrice de Recherches, CNRS - LGC, Toulouse	Rapportrice
Mme Murielle CHAVAROT-KERLIDOU	Chargé de Recherches, CNRS - LCBM, Grenoble	Examinatrice
M. Frédéric GLOAGUEN	Directeur de Recherches, CNRS - LCEMCA, Brest	Examinateur
M. Jean-François CORNET	Professeur des universités, SIGMA Clermont	Directeur de thèse
M. Jérémi DAUCHET	Maître de conférences, SIGMA Clermont	Co-encadrant
M. Fabrice GROS	Professeur des universités, SIGMA Clermont	Co-encadrant

Année 2020

Modélisation et étude expérimentale de la production d'hydrogène solaire en photoréacteur

Caroline Supplis [a]

sous l'encadrement de :

Jérémi Dauchet [a], Fabrice Gros [a] et Jean-François Cornet [a]

Ce travail a bénéficié d'une aide de l'État gérée par l'Agence Nationale de la Recherche au titre du programme "Investissements d'Avenir" dans le cadre du Laboratoire d'Excellence IMobS^3 (ANR-10-LABX-0016) et de l'Initiative d'Excellence IDEX-ISITE CAP 20-25 (ANR-16-IDEX-0001). Une aide financière a également été attribuée par l'Union Européenne via les Fonds Européens de Développement Régional (FEDER – région AURA) et par la région Auvergne-Rhône-Alpes.

[a] Institut Pascal, Axe Génie des Procédés, Energétique et Biosystèmes (GePEB), UMR 6602, BP 10448, F-63000 Clermont-Ferrand.

À mes chers grands-parents,

Résumé : Dans le cadre de la transition énergétique, la conversion de l'énergie solaire en carburants adaptés à la mobilité, semble être une solution prometteuse. L'un des premiers accessibles est sans nul doute l'hydrogène qui peut être obtenu par photodissociation de la molécule d'eau sous l'effet d'un rayonnement absorbé par un système photocatalytique. Ce mécanisme est connu sous le nom de photosynthèse artificielle. Le défi à relever est de taille car il faut trouver des systèmes chimiques efficaces et peu coûteux mais aussi concevoir, développer puis optimiser les procédés photoréactifs mettant en œuvre ces réactions, à terme à grande échelle. Ce dernier objectif ne peut être atteint dans un temps raisonnable que si l'on dispose de modèles prédictifs et génériques qui intègrent les phénomènes physiques décrivant les échelles sous-jacentes ayant un impact sur les observables du procédé. Ce travail s'intéresse à la modélisation d'un photoréacteur limité et contrôlé par le transfert de rayonnement mettant en œuvre des systèmes photocatalytiques pour la production d'hydrogène solaire ainsi qu'à sa validation expérimentale. Le modèle commence par la détermination des propriétés optiques et radiatives du système photocatalytique étudié ce qui relève de l'électromagnétisme. Puis, la résolution de l'Équation du Transfert Radiatif (ETR), avec diffusion élastique ou inélastique selon le cas pratique, permet d'accéder à la vitesse volumétrique locale d'absorption du rayonnement au sein du photoréacteur. Enfin, la formulation d'une loi de couplage thermocinétique et une moyenne à l'échelle du réacteur permettent de déterminer les observables que sont la vitesse volumétrique moyenne de production d'hydrogène et l'efficacité énergétique. Un banc optique de précision muni d'une sphère d'intégration permet de valider expérimentalement les propriétés radiatives. Un banc d'étude composé principalement de sources lumineuses LED et d'un photoréacteur plan étanche rempli d'un milieu photoréactif permet d'accéder aux observables expérimentales via une mesure de la pression dans le ciel gazeux du réacteur pour plusieurs valeurs de densité de flux incidente de photons et de concentrations en photocatalyseur. Le modèle est ensuite utilisé pour identifier sur les expériences un seul paramètre agrégeant les constantes cinétiques de la réaction. Deux systèmes photocatalytiques représentatifs de la diversité des systèmes étudiés dans la littérature ont été mis en œuvre : 1) un système moléculaire avec catalyseur de réduction des protons bio-inspiré en phase homogène et 2) un système à base de particules micrométriques de CdS (semiconducteurs) avec ou sans cocatalyseur MoS2 en phase hétérogène. Le modèle permet in fine d'étudier et d'optimiser différents paramètres d'ingénierie déterminant les performances cinétiques et énergétiques du procédé photoréactif, en fonction de sa géométrie et des conditions solaires de fonctionnement. La possibilité d'atteindre des gains d'efficacité énergétique très importants en développant des photoréacteurs à dilution interne du rayonnement est mise en évidence.

Mots clés : génie des systèmes photoréactifs, photoréacteur, hydrogène, solaire, photosynthèse artificielle, transfert de rayonnement, couplage thermocinétique, luminescence

Summary : As part of the energy transition, converting solar energy into fuels suitable for mobility appears to be a promising solution. One of the first accessible is undoubtedly hydrogen, which can be obtained by photodissociation of the water molecule under the effect of radiation absorbed by a photocatalytic system. This mechanism is known as artificial photosynthesis. The challenge is serious because it is necessary to find effective and inexpensive chemical systems but also to design, develop and optimize the photoreactive processes implementing these reactions, in the long term on a large scale. This last objective can only be achieved in a reasonable time if we have predictive and generic models that integrate the physical phenomena describing the underlying scales having an impact on the observables of the process. This work is concerned with the modeling of a photoreactor limited and controlled by photon transport implementing photocatalytic systems for the production of solar hydrogen as well as its experimental validation. The model begins with the determination of the optical and radiative properties of the studied photocatalytic system which falls under electromagnetism. Then, solving the Radiative Transfer Equation (RTE), with elastic or inelastic scattering depending on the practical case, provides access to the local volumetric rate of photons absorbed within the photoreactor. Finally, the formulation of a thermokinetic coupling law and an average on the scale of the reactor make it possible to determine the observables which are the average volumetric rate of hydrogen production and energy efficiency. An optical bench equipped with an integrating sphere allows experimental validation of the radiative properties. A study bench composed mainly of LED light sources and a gas tight planar photoreactor filled with a photoreactive medium provides access to experimental observables via a measurement of the pressure in the gas headspace of the reactor for several flux incident photon flux density values and photocatalyst concentrations. The model is then used to identify from the experiments a single lumped parameter for the kinetic constants of the reaction. Two photocatalytic systems representative of the diversity of systems studied in the literature have been implemented : 1) a molecular system with a bio-inspired catalyst for protons reduction in homogeneous phase and 2) a system based on micrometric particles of CdS (semiconductors) with or without MoS2 cocatalyst in heterogeneous phase. The model ultimately makes it possible to study and optimize various engineering parameters determining the kinetic and energy performances of the photoreactive process, depending on its geometry and the solar operating conditions. The possibility of achieving very significant energy efficiency gains by developing photoreactors with internal radiation dilution is highlighted.

Keywords : photoreactive systems engineering, photoreactor, hydrogen, solar, artificial photosynthesis, radiative transfer, thermokinetic coupling, luminescence

Table des matières

1 Contexte et organisation du manuscrit **1**

2 Introduction **5**

2.1 Contexte et problématique énergétique 6

2.2 L'hydrogène, vecteur énergétique pour la mobilité de demain ? 7

2.2.1 Une production ni propre ni renouvelable 8

2.2.2 Une production propre et peut être un jour renouvelable 11

2.2.3 Une production propre et renouvelable 12

2.3 La photosynthèse artificielle pour la production d'hydrogène : les deux principaux enjeux 16

2.3.1 Développement de systèmes photocatalytiques efficaces et peu coûteux 17

2.3.2 Développement et optimisation des procédés photoréactifs : un modèle prédictif et générique 27

2.4 Conclusions 29

3 Modèle prédictif et dispositifs expérimentaux **31**

3.1 Introduction 33

3.2 Développement et présentation d'un modèle prédictif et générique pour le dimensionnement et l'optimisation des procédés photoréactifs 36

3.2.1 Couplage thermocinétique : vitesse de production en hydrogène 36

3.2.2 Détermination des propriétés optiques 47

3.2.3 Détermination des propriétés radiatives 48
3.2.4 Détermination des grandeurs radiatives d'intérêt : transfert radiatif 58
3.2.5 Dimensionnement et optimisation des procédés photoréactifs 73
3.2.6 Conclusions 76
3.3 Description d'un dispositif expérimental dédié à la validation du modèle et à la caractérisation des systèmes photocatalytiques 77
3.3.1 Présentation du banc optique pour la validation des propriétés radiatives . . . 77
3.3.2 Description du banc expérimental pour la production d'hydrogène 80
3.3.3 Caractérisation du banc d'étude 89
3.3.4 Mise en œuvre d'un bilan sur la phase photonique 95
3.3.5 Bilan matière sur la molécule hydrogène : estimation des vitesses de production d'hydrogène 98
3.3.6 Conclusions 101
3.4 Conclusions du chapitre 102

4 Exemple n°1 : Étude d'un système photocatalytique homogène bio-inspiré et de l'impact de la fluorescence 105

4.1 Introduction 108
4.2 Mise en œuvre dans le photoréacteur d'étude 109
4.2.1 Présentation du système photocatalytique homogène 109
4.2.2 Préparation de la solution pour la mise en œuvre en photoréacteur 112
4.2.3 Bilan matière sur l'hydrogène : vitesses volumétriques moyennes de production en hydrogène expérimentales 113
4.2.4 Bilan sur la phase photonique : vitesses volumétriques moyennes d'absorption du rayonnement 115
4.3 Modélisation et détermination des grandeurs radiatives d'intérêt 119
4.3.1 Propriétés radiatives du milieu réactionnel 119
4.3.2 Équation du Transfert Radiatif 128
4.3.3 Vitesses volumétriques moyennes d'absorption du rayonnement : solution de référence 129
4.4 Approximations analytiques de la vitesse moyenne d'absorption du rayonnement de référence 143

4.4.1 Développement en ordre de diffusion tronqué à l'ordre $j = 0$ 144

4.4.2 Diffusion simple élastique sur la partie fluorescente : Spectral|Gris 145

4.5 Conclusions sur l'analyse radiative et l'application des approximations 148

4.6 Application à nos cas d'étude : Étude de l'influence du modèle 149

4.6.1 Impact de la fluorescence 150

4.6.2 Mise en œuvre des approximations 150

4.7 Formulation d'une loi couplage thermocinétique 153

4.7.1 Développement et présentation d'un premier modèle de couplage 153

4.7.2 Identification du rendement quantique global de la réaction 159

4.8 Efficacité énergétique 162

4.9 Utilisation préliminaire du modèle pour l'analyse de photosensibilisateurs utilisés en photosynthèse artificielle et pour l'optimisation d'un procédé solaire photoréactif . . 163

4.9.1 Analyse du système photocatalytique homogène étendue au spectre solaire . . 164

4.9.2 Analyse radiative étendue à d'autres photosensibilisateurs luminescents 167

4.9.3 Vers une optimisation d'un procédé solaire photoréactif 178

4.10 Conclusions et perspectives 181

5 Exemple n°2 : Étude d'un système photocatalytique hétérogène à base de semi-conducteurs 185

5.1 Introduction 187

5.2 Mise en œuvre d'un système photocatalytique hétérogène sans co-catalyseurs 188

5.2.1 Présentation et détails des mécanismes réactionnels 188

5.2.2 Bilan matière sur l'hydrogène : vitesse volumétrique moyenne de production en hydrogène 193

5.2.3 Bilan sur la phase photonique : Vitesse volumétrique d'absorption du rayonnement et transmittivités expérimentales 194

5.3 Modélisation de la vitesse spécifique locale d'absorption du rayonnement 197

5.3.1 Propriétés radiatives de CdS 197

5.3.2 Les grandeurs radiatives caractéristiques 212

5.4 Loi de couplage thermocinétique : vitesse de production d'hydrogène 220

5.5 Efficacité énergétique 226

5.6 Utilisation préliminaire du modèle prédictif et générique 229

5.6.1 Impact de la taille des particules 229

5.6.2 Dimensionnement et optimisation d'un procédé solaire photoréactif 233

5.6.3 Conclusions 236

5.7 Mise en œuvre d'un système photocatalytique hétérogène co-catalytique 237

5.7.1 Introduction à la physique du solide 238

5.7.2 Cas d'un dopage semiconducteur-metal : CdS|platine 240

5.7.3 Cas d'un dopage semiconducteur-semiconducteur : CdS|MoS_2 243

5.7.4 Étude de l'impact de la co-catalyse sur la modélisation des grandeurs caractéristiques 245

5.8 Conclusions et perspectives 260

6 Conclusions et perspectives 263

A Estimation de la transmittivité des vitres du photoréacteur 269

B Modèle et solution analytique de diffusion simple 273

B.1 Modèle de la vitesse locale d'absorption du rayonnement $\bar{\mathcal{A}}^{(DS)}(x)$ 274

B.2 Calcul de l'absorptivité $\bar{\mathcal{P}}_A^{(DS)}$ 277

B.3 Expression de la transmittivité $T^{(DS)}$ 280

B.4 Détermination de la réflectivité $R^{(DS)}$ 282

B.5 Comparaison du modèle de la diffusion simple et de la troncature du développement en ordre de diffusion à l'ordre $j = 1$ 283

C Formulation de la suspension étudiée dans l'exemple d'application n°2 : suspensions de semiconducteurs 285

C.1 Température de Krafft 286

C.2 Concentration Micellaire Critique (CMC) 286

C.3 Choix du tensioactif 286

C.4 Optimisation de la concentration en SDS 287

D Co-catalyse **291**

D.1 Protocole de préparation des particules : CdS|Pt 291

D.2 Protocole de préparation des particules : CdS|MoS_2 293

D.3 Analyses des particules composites 294

D.3.1 Analyses MP-AES 294

D.3.2 Analyses XPS 296

E Résultats expérimentaux détaillés **303**

E.1 Résultats associés au chapitre 4 303

E.2 Résultats associés au chapitre 5 305

E.2.1 Pour CdS 305

E.2.2 Pour CdS|MoS_2 306

Nomenclature **309**

Bibliographie **315**

Table des figures

2.1 a) Représentation graphique de l'évolution de la concentration en CO_2 dans l'atmosphère depuis 1750 [5, 8, 9] - b) Représentation graphique de l'évolution des relevés des anomalies de température depuis 1850 [5]. L'anomalie de température est l'écart entre la température mesurée en un lieu en degrés Celsius, positive ou négative, par rapport à la température moyenne normale, calculée sur une période d'au moins 30 ans. 6

2.2 Schéma de principe de la cellule photoélectrochimique pour la production d'hydrogène [54]. 16

2.3 Représentation schématique du mécanismes et du positionnement des bandes de potentiel des espèces composant les systèmes photocatalytiques en phase homogène [58] - S_0 : photosensibilisateur à l'état fondamental, S_1 : état singulet du photosensibilisateur (premier niveau électronique), T_1 : état triplet du photosensibilisateur, S^+ : photosensibilisateur oxydé, Cat_1 : catalyseur de réduction des protons, Cat_1^- : catalyseur de réduction des protons réduit, Cat_2 : catalyseur d'oxydation de l'eau, Cat_2^- : catalyseur d'oxydation de l'eau réduit - *NB : les équations chimiques ne sont pas équilibrées sur ce schéma et l'échelle des potentiels n'est pas respectée.* 19

2.4 Représentation schématique des mécanismes et du positionnement des bandes de potentiels des espèces composant les systèmes photocatalytiques homogènes avec donneurs sacrificiels d'électrons a) dans le cas d'un mécanisme de photoinhibition oxydative et b) dans le cas d'un mécanisme de photoinhibition réductive [58] - S_0 : photosensibilisateur à l'état fondamental, S_1 : état singulet du photosensibilisateur (premier niveau électronique), T_1 : état triplet du photosensibilisateur, S^+ : photosensibilisateur oxydé, S^- : photosensibilisateur réduit, Cat_1 : catalyseur de réduction des protons, Cat_1^- : catalyseur de réduction des protons réduit, DE : donneur d'électrons, DE^+ : donneur d'électrons oxydé - *NB : les équations chimiques ne sont pas équilibrées sur ce schéma et l'échelle des potentiels n'est pas respectée.* 21

2.5 Diagramme de Jablonski pour une molécule soumise à une irradiation - récapitulatif des mécanismes de désexcitation dits non radiatifs : les relaxations vibrationnelles, les conversions internes et la conversion intersystème ainsi que les mécanismes de désexcitation dit radiatif : la fluorescence et la phosphorescence [94]. 23

2.6 Représentation schématique d'un système photocatalytique hétérogène pour la photolyse de la molécule d'eau composé d'un semi conducteur (en gris) sur lequel sont déposés des co-catalyseurs. Le co-catalyseur d'oxydation de la molécule d'eau est représenté en bleu et le co-catalyseur de réduction des protons est en rouge. Les potentiels associés aux bandes de valence (BV) et de conduction (BC) et des couples O_2/H_2O et H^+/H_2 ont également été représentés schématiquement sur une échelle de potentiel. *NB : les équations chimiques ne sont pas équilibrées sur ce schéma.* . . . 24

2.7 Récapitulatif du positionnement des potentiels des bandes de valence et de conduction de quelques semi-conducteurs par rapport au potentiel d'oxydation de l'eau et de réduction des protons à pH = 0. Ce schéma est issu de la référence [63]. 25

2.8 Représentation schématique d'un système photocatalytique hétérogène pour la production d'hydrogène composé d'un semi-conducteur (en gris) et d'un co-catalyseur de réduction des protons (en rouge) dans une solution de donneurs sacrificiels d'électrons (DE). Les potentiels associés aux bandes de valence (BV) et de conduction (BC) et des couples H^+/H_2 et ED/ED^+ ont également été représentés schématiquement sur une échelle de potentiel. *NB : les équations chimiques ne sont pas équilibrées sur ce schéma.* 26

2.9 Représentation graphique de a) l'évolution de la vitesse locale d'absorption du rayonnement $\mathcal{A}(x)$ en fonction de la position x pour différentes valeurs de densité de flux de photons incidente q_{in} et b) de l'évolution de la vitesse moyenne d'absorption du rayonnement $\langle\mathcal{A}\rangle$ en fonction de l'épaisseur E pour différentes valeurs de densité de flux de photon incidente q_{in}. 28

3.1 Schéma représentatif du modèle développé pour le dimensionnement et l'optimisation des systèmes photo-réactifs avec la présentation des différents échelons de validation expérimentaux et des données nécessaires à la résolution du modèle - DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité - $\mathcal{A}(x)$: Vitesse Locale d'Absorption du rayonnement - $\langle\mathcal{A}\rangle$: Vitesse Moyenne d'Absorption du rayonnement - $r_{H_2}(x)$: Vitesse volumétrique locale de production d'hydrogène - $\langle r_{H_2}\rangle$: Vitesse volumétrique moyenne de production d'hydrogène - $\langle\eta\rangle$: Efficacité énergétique. 35

3.2 Proposition d'un schéma réactionnel pour la photodissociation de l'eau à partir d'un système photocatalytique moléculaire - En rouge, le système associé à la réduction des protons et en bleu le système associé à l'oxydation de l'eau - S_0 : Photosensibilisateur à l'état fondamental - S_1 : photosensibilisateur au premier état excité singulé - T_1 : photosensibilisateur au premier état excité triplet - S^+ : photosensibilisateur oxydé - Cat_1 : catalyseur de réduction des protons - Cat_1^- : catalyseur de réduction des protons réduit - Cat_2 : catalyseur d'oxydation de l'eau - Cat_2^+ : catalyseur d'oxydation de l'eau oxydé - NR_1 : Désexcitation non radiative 1 - F : Fluorescence - NR_2 : Désexcitation non radiative 2 [58]. 38

3.3 Schéma d'un semi-conducteur en interaction avec un rayonnement incident capable de réaliser la photodissociation de l'eau. Ce semi-conducteur possède un co-catalyseur de réduction des protons (en rouge) et un co-catalyseur d'oxydation de l'eau (en bleu). 42

3.4 Représentation schématique du formalisme de l'électromagnétisme avec le champ incident $\vec{\mathcal{E}}_i$ se propageant dans la direction $\vec{\omega}'$ en interaction avec une particule quelconque et le champ diffusé $\vec{\mathcal{E}}_d(\vec{r})$ se propageant dans la direction $\vec{\omega}$. 50

3.5 Représentation schématique de la fonction de phase $p_{\Omega,\lambda}(\vec{\omega}|\vec{\omega}')$ avec $\vec{\omega}'$ la direction incidente et $\vec{\omega}$ la direction de diffusion. La distribution angulaire du rayonnement diffusé est schématisée par des flèches de taille différentes. 52

3.6 Représentation graphique pour une longueur d'onde quelconque de la fonction de phase d'Henyey-Greenstein pour différentes valeurs du paramètre d'asymétrie. 53

3.7 a) Schéma du nombre de photons $\mathcal{N}$ présents dans le photoréacteur (ou lame infinie d'épaisseur E) et du nombre de photons $n(\vec{x})$ présents dans l'élément de volume $d\vec{x}$ centré en $\vec{x}$ - b) Représentation des photons (monochromatique) se propageant dans toutes les directions $\vec{\omega}$ à $d\vec{\omega}$ près dans l'élément de volume $d\vec{x}$ centré en $\vec{x}$. La fonction de distribution $f_\lambda(\vec{x},\vec{\omega})$ correspond aux photons se propageant dans une seule direction $\vec{\omega}$ à $d\vec{\omega}$ près - c) Représentation schématique des photons se propageant dans toutes les directions $\vec{\omega}$ dans l'élément de volume $d\vec{x}$. La luminance $L_\lambda(\vec{x},\vec{\omega})$ correspond aux photons se propageant dans une seule direction $\vec{\omega}$ à $d\vec{\omega}$ près traversant une surface S perpendiculaire à $\vec{\omega}$ pendant un temps t. 59

3.8 a) Photons à la longueur d'onde λ à l'instant t - b) Photons à la longueur d'onde λ à l'instant $t + dt$ correspondant au terme de transport pur c) Représentation du terme puits, où un photon a disparu de l'élément de surface $d\vec{x}d\vec{\omega}$ suite à une absorption par l'éosine Y ou le catalyseur ou bien à une diffusion par l'éosine Y d) Représentation du terme source où les photons à la longueur d'onde λ' ou λ se propageant dans la direction $\vec{\omega}'$ subissent une diffusion dans l'élément de surface $d\vec{x}d\vec{\omega}$ pour se propager dans la nouvelle direction $\vec{\omega}$ à la longueur d'onde λ. 64

3.9 Représentation schématique en une dimension dans une lame infinie d'épaisseur E dans le cas inélastique de l'ordre 0, 1 et 2 du développement en ordre de diffusion sur la vitesse locale d'absorption du rayonnement $\mathcal{A}(x)$, la transmittivité T et la réflectivité R. Nous avons représenté en bleu les chemins optiques des photons incidents, en vert les chemins optiques des photons diffus où la longueur d'onde peut changer à chaque événement de diffusion redistribuant les longueurs d'onde λ selon $p^F(\lambda)$. Notons que lorsque la diffusion est élastique, toutes les flèches auraient été de la même couleur que la flèche représentant les photons incidents. 68

3.10 Représentation schématique du modèle où les photons diffus sont "gris" dans le cas de la diffusion inélastique et élastique. La dimension spectrale sur les photons incidents est quant à elle conservée. 70

3.11 Représentation schématique de différents dispositifs de spectroscopie : a) Spectrophotomètre "classique" muni d'un monochromateur (en noir) pour la génération du faisceau incident et d'un photodetecteur (en rouge) : lorsque l'échantillon (en jaune) est purement absorbant (pas de diffusion) les photons transmis se propagent selon la même direction que le faisceau incident (trait bleu). b) Spectrophotomètre "classique" muni d'un monochromateur (en noir) pour le faisceau incident et d'un photodetecteur (en rouge) : lorsque l'échantillon est absorbant et diffusant, il est impossible de distinguer les photons perdus car absorbés et ceux perdus car diffusés. c) Spectrophotomètre (spectrofluorimètre) muni d'une sphère d'intégration (cercle noir) qui permet de collecter les photons diffusés et de les rediriger vers le capteur. Ainsi la fraction des photons effectivement absorbés est mesurée. 78

3.12 a) Photographie du banc optique avec le spectrofluorimètre et la sphère d'intégration connecté par une fibre optique et b) la sphère d'intégration. 80

3.13 Schéma de la géométrie torique utilisée dans ce travail obtenue en insérant une pièce cylindrique au milieu du bloc inox. 81

3.14 Le réacteur dispose de trois joints (en noir sur cette figure), deux à l'extérieur du canal d'écoulement, pour séparer le compartiment du fluide caloporteur et celui du milieu réactionnel, et un joint sur le noyau central, pour éviter toute accumulation de matière entre la vitre et ce cylindre - a) Positionnement des joints d'étanchéité des vitres - b) Positionnement du joint d'étanchéité entre la platine et le corps du photoréacteur. *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.* 83

3.15 a) Représentation schématique du photoréacteur éclairé par le panneau de LEDs où le photoréacteur est positionné à 15 cm exactement du panneau de LED et b) Densité de probabilité d'émission (pdf) $p^i(\lambda)$ expérimentale et modélisée du panneau de LEDs. 86

3.16 Schéma de principe du banc d'étude expérimental 88

3.17 Évolution de la pression dans le réacteur en fonction du volume d'air injecté pour le PR2. *Remarque : le volume d'eau dans le réacteur lors de cette expérience était égal à 161,2 mL. Le volume de gaz est alors égal à 28,7 mL* 90

3.18 Utilisation d'un cache en bois troué pour la mesure. 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. 92

3.19 Spectres d'absorption du sel de Reinecke [159] et du co-produit $Cr(NH_3)_2(SCN)_3H_2O$ [4]. 94

3.20 Représentation des densités de flux de photons obtenues par la méthode chimique (actinométrie) en fonction des densités de flux de photons obtenues par la méthode physique (capteur). 95

3.21 Représentation schématique des densités de flux de photon des différentes populations de photons entrant et sortant du photoréacteur - a) Dans le cas d'une diffusion inélastique et b) dans la cas d'une diffusion élastique. 97

3.22 Exemple d'un résultat expérimental de la variation de pression en fonction du temps où le régime transitoire et permanent ont été détaillés dans le cas de la production d'hydrogène à partir du système photocatalytique semi-conducteur CdS. 99

4.1 Structure chimique du complexe catalytique $Fe^{I}Fe^{I}$ (à gauche) et de l'éosine Y (EY^{2-}, à droite). 110

4.2 Proposition d'un mécanisme réactionnel pour le système photocatalytique moléculaire composé d'un catalyseur de type $Fe^{I}Fe^{I}$, d'un photosensibilisateur : EY^{2-} et d'un donneur sacrificiel d'électron : Et_3N pour la production d'hydrogène [81]. 111

4.3 Photographie du photoréacteur d'étude avec à l'intérieur le système photocatalytique étudié dans ce chapitre où l'on voit une coloration jaunâtre due à la fluorescence de l'éosine Y. 112

4.4 a) représentation graphique de la densité de probabilité d'émission du panneau de LED, $p^i(\lambda)$, et de la densité de probabilité d'émission à l'arrière du photoréacteur, $p_\lambda^{out}(\lambda)$, composée des photons appartenant aux longueurs d'onde du panneau de LEDs et des photons fluorescents - b) schéma des différentes populations de photons entrantes et sortantes du photoréacteur. 116

4.5 a) représentation de la pdf d'émission à l'arrière du photoréacteur dont la partie concernant les photons fluorescents n'est pas prise en compte - b) schéma du photoréacteur en 1D sans prise en compte des photons fluorescents. 117

4.6 a) Spectre d'extinction UV-visible de l'éosine Y σ_λ obtenu à partir d'une solution aqueuse à 0,024 mM en éosine Y contenant 10% volumique en Et_3N à un pH de 10,5 ajusté avec de l'acide chlorhydrique (HCl) concentré (en rose) et spectre d'émission fluorescent normalisé (pdf) de l'éosine Y $p^F(\lambda)$ réalisé à la longueur d'onde d'excitation de 457 nm obtenu à partir d'une solution aqueuse à 0,050 mM en éosine Y en présence du catalyseur à 0,025 mM et de SDS 0,01 M contenant 10% volumique en Et_3N à un pH ajusté à 10,5 avec HCl conc. (en vert). b) Spectre d'absorption UV-Visible $\sigma^C_{a,\lambda}$ du complexe catalytique obtenu à partir d'une solution à 1,66 mM en catalyseur dans du méthanol. Les spectres d'extinction de l'éosine et d'absorption du catalyseur ont été réalisés dans un spectrophotomètre Shimadzu UV-visible UV-160A et le spectre d'émission à partir d'un spectrofluorimètre Shimadzu RF-1501. 120

4.7 a) Représentation de la fluorescence à l'échelle d'une seule molécule b) Représentation de la fluorescence (où la diffusion multiple inélastique est représentée par le changement de couleur des flèches) dans un photoréacteur 1D. 122

4.8 Représentation schématique de la transmittivité mesurée dans un spectrophotomètre UV-visible dans le cas d'un milieu purement absorbant. 123

4.9 a) Évolution de S et χ^2 en fonction du rendement quantique de fluorescence Φ_F - b) Résultats issus de l'algorithme de Monte Carlo de la transmittivité T^F en fonction de la concentration en éosine Y pour trois concentrations en catalyseurs à un rendement de fluorescence de 0.38 et comparaison avec les mesures de transmittivités expérimentales T^F_XP. 125

4.10 a) Évolution temporelle de $p^\mathrm{out}(\lambda)$ à l'arrière du photoréacteur pour une concentration en éosine Y à 0,2 mM et une concentration en catalyseur à 0,1 mM (expérience 3) - b) évolution temporelle de la transmittivité totale à l'arrière du photoréacteur pour une concentration en éosine Y à 0,2 mM dans les conditions expérimentales présentées sans et avec le catalyseur (expérience 3). 126

4.11 Spectre d'extinction de l'éosine Y - en bleu : spectre expérimental de l'eosine Y - en noir : Simulation du spectre de l'éosine Y (Ground state | DFT | Restricted | B3LYP | 6-31G | +(d) | solvatation H_2O | -2 | singlet) 127

4.12 Représentation du formalisme utilisé pour la présentation de l'algorithme de Monte Carlo en diffusion multiple inélastique. 134

4.13 a) Représentation de l'absorptivité $\mathcal{P}_A$ pour $\Phi_\mathrm{F} = 0$ et $\Phi_\mathrm{F} = 0{,}38$ en fonction des épaisseurs optiques d'absorption τ_A^{LED} et τ_A^F pour [C] = 0 mol.m^{-3} et 0,1 mol.m^{-3} - b) Représentation de $\delta(\Phi_\mathrm{F} = 0) = \frac{\mathcal{P}_A - \mathcal{P}_A^{(\Phi_\mathrm{F}=0)}}{\mathcal{P}_A}$ en fonction des épaisseurs optiques d'absorption τ_A^{LED} et τ_A^F pour [C] = 0 mol.m^{-3} 137

4.14 a) Représentation graphique de la proportion de photons balistiques absorbés $P(j = 0)$ et de la proportion de photons fluorescents absorbés $P(j > 0)$ en fonction des épaisseurs optiques de diffusion τ_D^{LED} et τ_D^F - b) Représentation graphique de la proportion de photons balistiques absorbés $P(j = 0)$ et détails des proportions de photons absorbés après une diffusion $P(j = 1)$ et deux diffusions $P(j = 2)$ en fonction des épaisseurs optiques de diffusion τ_D^{LED} et τ_D^F - c) Représentation des proportions de photons fluorescents absorbés $P(j > 0)$, après plus d'une diffusion $P(j > 1)$ et après deux diffusions $P(j > 2)$ sur une gamme restreinte d'épaisseur optique de diffusion τ_D^{LED} et τ_D^F allant de 0 à 1 - d) Représentation des ordres $P(j = 0)$, $P(j = 1)$ et $P(j = 2)$ sur une gamme d'épaisseur optique de diffusion restreinte τ_D^{LED} et τ_D^F allant de 0 à 1. 140

4.15 a) représentation de $\bar{\mathcal{P}}_A$ (élastique) et $\mathcal{P}_A$ (inélastique) en fonction des épaisseurs optiques d'absorption τ_A^{LED} et τ_A^F - b) Représentation δ(élastique) en fonction des épaisseurs optiques d'absorption τ_A^{LED} et τ_A^F. 143

4.16 a) Représentation des absorptivités : de référence $\mathcal{P}_A$, en considérant un milieu purement absorbant $\mathcal{P}_A^{(\Phi_F=0)}$ et en considérant que l'ordre 0 du développement en ordre de diffusion $\mathcal{P}_A^{(0)}$ en fonction des épaisseurs optiques d'absorption τ_A^{LED} et τ_A^F - b) Représentation de l'erreur $\delta(\Phi_F = 0)$ en valeur absolue et de l'erreur $\delta(j = 0)$ en fonction des épaisseurs optiques d'absorption τ_A^{LED} et τ_A^F. 145

4.17 a) Représentation des absorptivités : de référence $\mathcal{P}_A$, en considérant un milieu purement absorbant $\mathcal{P}_A^{(\Phi_F=0)}$, en ne considérant que l'ordre $j = 0$ du développement en ordre de diffusion $\mathcal{P}_A^{(0)}$ et représentation de la probabilité d'absorption en diffusion simple $\bar{\mathcal{P}}_A^{(DS)}$ en fonction des épaisseurs optiques d'absorption τ_A^{LED} et τ_A^F b) Représentation de $\delta(\Phi_F = 0)$ en valeur absolue, de $\delta(j = 0)$ et de δ(DS) en fonction des épaisseurs optiques d'absorption τ_A^{LED} et τ_A^F. 147

4.18 Représentation schématique des mécanismes d'excitation et de desexcitation de l'éosine Y pour le modèle de couplage 157

4.19 Représentation de la vitesse moyenne de production en hydrogène en fonction de la vitesse volumétrique moyenne d'absorption du rayonnement a) Effet de la concentration en éosine Y sur le rendement quantique à partir de $\langle\mathcal{A}\rangle_{\mathrm{XP}}^{(\Phi_F=0)}$ - b) Effet de la concentration en éosine Y sur le rendement quantique à partir de $\langle\mathcal{A}\rangle^{\mathrm{REF}}$. *Les incertitudes sur les vitesses volumétriques de production sont faibles et difficiles à observer sur les graphiques.* 159

4.20 Représentation de la vitesse moyenne de production en hydrogène en fonction de la vitesse volumétrique moyenne d'absorption du rayonnement a) Effet de la concentration en catalyseur à partir de $\langle\mathcal{A}\rangle_{\mathrm{XP}}^{(\Phi_F=0)}$ - b) Effet de la concentration en catalyseur à partir de $\langle\mathcal{A}\rangle^{\mathrm{REF}}$. *Les incertitudes sur les vitesses volumétriques de production sont faibles et difficiles à observer sur les graphiques.* 160

4.21 Représentations graphiques des densités de probabilité d'emission $p^i(\lambda)$ (pdf) du spectre d'émission des LEDs bleues et du spectre solaire AM1.5 sur la gamme spectrale 280 nm à 650 nm. 164

4.22 Représentation graphique de la vitesse volumétrique d'absorption du rayonnement en fonction de la concentration en éosine Y pour un procédé photoréactif d'épaisseur de 2,5 cm pour une densité de flux de photons q_{in} = 1743 μmol.m^2.s^{-1}. 165

4.23 Propriétés radiatives de notre sélection de photosensibilisateur pour a) Ru[Bpy]$_3$Cl$_2$ (40μM) : section efficace d'extinction σ_λ, spectre d'émission (phosphorescence) normalisé et rendement quantique de phosphorescence Φ_P = 0,062 obtenus dans une solution aqueuse tampon à pH = 6,8 [187]. b) TATA(Cl) (0.5 mM) : section efficace d'extinction σ_λ, spectre d'émission (fluorescence) normalisé et rendement quantique de luminescence Φ_F = 0,15 obtenu dans une solution aqueuse tampon d'acétate (1 M) à pH 4,5 [188]. c) éosine Y (24μM) : section efficace d'extinction σ_λ, spectre d'émission (fluorescence) normalisé et rendement quantique de luminescence Φ_F = 0,38 dans un mélange triéthylamine/eau à 10% volumique à pH = 10,5 [81,169]. d) Rhodamine B : section efficace d'extinction σ_λ, spectre d'émission (fluorescence) normalisé et rendement quantique de luminescence Φ_F = 0,7 dans l'éthanol [189,190]. Le recouvrement entre le spectre d'extinction et le spectre d'emission est representé pour chaque photosensibilisateur (sauf pour le Ru[Bpy]$_3$Cl$_2$) par deux lignes parallèles liées par une double flèche. e) Tableau récapitulatif des sections efficaces moyennes calculées sur la source incidente et sur le spectre d'émission. 166

4.24 Représentation de l'absorptivité en fonction du produit la concentration en éosine Y par l'épaisseur du procédé photoréactif. 180

5.1 Représentation des potentiels d'oxydation de la molécule d'eau et de réduction des protons et positionnement des bandes de valence et de conduction de CdS à un pH de 7 [58,120,123]. 189

5.2 Représentation schématique de l'interface d'un semi-conducteur de type n en contact avec une solution électrolytique - à gauche : le semi-conducteur n'est pas en contact avec la solution, il est représenté par les niveaux d'énergie de ses bandes de valence et de conduction ainsi que son niveau de Fermi et la solution est représentée par son potentiel d'oxydoréduction - au milieu : le semi-conducteur est en contact avec la solution à l'obscurité. Le niveau de Fermi du semi-conducteur tend à s'équilibrer avec le potentiel d'oxydo-réduction de la solution. Une courbe des bandes, positive, du semi-conducteur apparaît - à droite : sous l'effet du rayonnement, une paire électron|trou est crée. La courbure des bandes du semi-conducteur diminue [197,198]. 191

5.3 Représentation schématique (les réactions chimiques ne sont pas équilibrées) des principales réactions photocatalytiques à la surface d'une particule de CdS en interaction avec un rayonnement incident dont l'énergie est supérieure ou égale au gap. 193

5.4 a) Représentation schématique d'une lame d'épaisseur E et des densités de flux de photons entrantes et sortantes avec le système photocatalytique hétérogène présenté dans ce chapitre mis en œuvre et b) représentation de la densité de probabilité d'émission de la source $p^i(\lambda)$ et de la densité de probabilité d'émission à l'arrière du photoréacteur $p^{out}(\lambda)$. 195

5.5 Représentation de l'évolution de la réflectivité en fonction de la concentration en CdS dans la géométrie du photoréacteur torique obtenue par l'algorithme de Monte Carlo présenté dans la section 5.3.2.2 en considérant pour le calcul des propriétés radiatives de sphères équivalentes. 196

5.6 Représentation de la maille hexagonale du Sulfure de Cadmium de paramètre de maille a pour les arêtes des bases hexagonales et c pour la hauteur du prisme. 198

5.7 Représentation graphique de la partie réelle n_λ et de la partie imaginaire κ_λ de l'indice de réfraction complexe de CdS [207] obtenues par un traitement numérique préalable des propriétés optiques par une interpolation linéaire tous les 5 nm dans la gamme spectrale [250 nm, 750 nm] au moyen du langage Matlab et d'une interpolation de type spline cubique. 199

5.8 Clichés MEB des particules de CdS commerciales à un grossissement de $\times 5000$ a) MEB de paillasse Hirox SH4000M et b) MEB Zeiss SUPRA-55VP. 200

5.9 Schéma récapitulatif de la méthode de détermination des propriétés radiatives des particules de CdS : A partir de la connaissance des propriétés optiques issues des bases de données de la littérature et de clichés MEB permettant d'obtenir une distribution de taille en ayant au préalable choisi la géométrie de ces particules, il est possible d'obtenir les propriétés radiatives après résolution des équations de Maxwell. 203

5.10 Représentation des géométries 3D étudiées. De gauche à droite : sphère, cube, dalle et pavé. 204

5.11 Représentation graphique des propriétés radiatives de CdS en sphère et cube équivalents pour une distribution de taille de type loi log-normale (polydisperse) de paramètres $\bar{r}_{eq} = 0{,}55$ μm et $\sigma = 1{,}64$ pour les sphères et $\bar{r}_{eq} = 0{,}66$ μm et $\sigma = 1{,}45$ pour les cubes et pour un rayon de Sauter (monodisperse) $r_{32} = 0{,}93$ μm pour les cubes - a) sections efficaces d'absorption en fonction de la longueur d'onde, b) sections efficaces de diffusion en fonction de la longueur d'onde et c) paramètres d'asymétrie g en fonction de la longueur d'onde. 206

5.12 Représentation graphique des transmittivités mesurées pour différentes concentrations en CdS au spectrofluorimètre muni de la sphère d'intégration (blanc réalisé avec une solution de donneurs et SDS aux concentrations présentées dans la section 5.2.2) et des résultats de transmittivités modélisées par un algorithme de Monte Carlo (MMC) en considérant des propriétés radiatives calculées à partir d'un modèle de sphères équivalentes (distribution de taille de type loi log-normale : $\bar{r}_{eq}$ = 0,55 ± 0,02 μm et d'écart type σ = 1,64) et de cubes équivalents monodisperses (r_{32} = 0,93 μm) - a) pour des concentrations de 0,05 g.L^{-1} et 0,25 g.L^{-1}, b) pour des concentrations de 0,50 g.L^{-1} et 0,75 g.L^{-1} et c) pour une concentration de 1 g.L^{-1}. 208

5.13 a) Représentation graphique des sections efficaces d'absorption pour la gamme de concentration étudiée allant de 0,02 g/L à 1 g/L pour des longueurs d'onde allant de 350 à 500 nm et b) représentation graphique des sections efficaces d'absorption à 400 nm, 450 nm et 500 nm en fonction de la concentration en CdS. 210

5.14 Représentation schématique a) du paramètre d'asymétrie g où les photons sont principalement diffusés vers la direction avant et b) du phénomène de diffusion multiple dans le cas d'une suspension de particules de CdS. 212

5.15 Représentation graphique de la vitesse locale d'absorption du rayonnement de référence et pour l'approximation de la diffusion simple pour les concentrations de 0,02 g/L, 0,1 g/L et 1 g/L en CdS à une densité de flux de photons de 2000 μmol.m^{-2}.s^{-1} dans le cas de propriétés radiatives approchées par des sphères équivalentes (Lorenz-Mie). 219

5.16 En considérant des propriétés radiatives de sphères pour la partie modèle : a) Représentation des vitesses moyennes de production d'hydrogène modélisées et expérimentales pour les concentrations en CdS à 0,02 g/L et 0,1 g/L en fonction de la densité de flux de photons incidente avec la vitesse spécifique locale d'absorption du rayonnement obtenue à partir de l'approximation analytique de la diffusion simple. Les points expérimentaux correspondent à une moyenne de 4 expériences à concentration et densité de flux de photons incidente constantes - b) Représentation graphique des vitesses volumétriques moyennes de production d'hydrogène en fonction des vitesses spécifiques moyennes d'absorption du rayonnement modélisées et expérimentales pour les concentrations en CdS à 0,02 g/L et 0,1 g/L. Le détail des valeurs numériques pourra être retrouvé en annexe E - c) Représentation graphique de l'évolution du rendement quantique global modélisé en fonction de la vitesse spécifique locale d'absorption du rayonnement en considérant un modèle de sphère pour le calcul des propriétés radiatives et une valeur du paramètre d'agrégation des constantes cinétiques de 6,5.10^{-19} mol.part^{-1}.s^{-1}. 224

5.17 a) Représentation graphique de l'efficacité énergétique volumétrique modélisée et expérimentale en fonction de la vitesse volumétrique d'absorption du rayonnement pour les concentrations en CdS de 0,02 g.L^{-1} et 0,1 g.L^{-1} - b) Représentation graphique de l'efficacité énergétique volumétrique modélisée de la vitesse volumétrique d'absorption du rayonnement pour les concentrations en CdS de 0,02 g.L^{-1}, 0,1 g.L^{-1} et 0,96 g.L^{-1} - c) Représentation graphique de l'absorptivité $\mathcal{P}_A$ en fonction de la concentration en CdS dans la géométrie du photoréacteur d'étude d'épaisseur E = 2,5 cm et de $\mathcal{P}_{A,max}$ (croix rouge) et d) Représentation graphique de l'efficacité énergétique surfacique, calculée pour une concentration à 0,96 g.L^{-1} dans la géométrie du photoréacteur d'étude en fonction de la densité de flux de photon incidente. . . . 227

5.18 Représentation graphique des propriétés radiatives de CdS pour des particules de taille moyenne de 55 nm, 550 nm et 5,5 μm (distribution de taille polydispersées selon une loi lognormale centrée sur la moyenne d'écart type 1,64) de forme sphérique a) Sections efficaces d'absorption et de diffusion des particules de 550 nm et 5,5 μm, b) Sections efficaces d'absorption et de diffusion des particules de 55 nm et c) paramètre d'asymétrie g. 231

5.19 Tableau récapitulatif des grandeurs d'intérêt pour l'étude de l'influence de la taille des particules sur la vitesse volumétrique de production d'hydrogène, a) représentation graphique des vitesses volumétriques locales d'absorption du rayonnement $\mathcal{A}(x)$ en fonction de la position x dans le photoréacteur d'étude pour les particules de 55 nm, 550 nm et 5,5 μm lorsque $\mathcal{P}_A$ = 99% de $\mathcal{P}_{A,max}$ calculées à partir de l'algorithme de Monte Carlo (MMC) présenté dans la section 5.3.2.2 et de l'approximation de la diffusion simple (voir équations 5.3.2.3 et annexe B - DS). Pour les particules de 550 nm nous ne présentons que l'approximation de la diffusion simple car nous avons déjà démontré dans la section 5.3.2.3 qu'il s'agit d'une bonne approximation et b) représentation graphique des vitesses volumétriques moyennes de production d'hydrogène pour des particules de 55 nm, 550 nm et 5,5 μm lorsque $\mathcal{P}_A$ = 99% de $\mathcal{P}_{A,max}$. 232

5.20 a) Représentation du spectre AM1.5 normalisé sur la gamme spectrale [280 nm ; 520 nm] - b) Représentation de l'absorptivité $\mathcal{P}_A$ en fonction du produit $C \times E$ - c) représentation graphique de l'évolution de l'efficacité énergétique surfacique en fonction du facteur de dilution calculée à partir d'un modèle de sphère équivalente pour les propriétés radiatives et en diffusion simple pour la vitesse locale d'absorption du rayonnement (les propriétés radiatives sont grises pondérées par le spectre AM1.5 : g = 0,8837 ; $\bar{\sigma_a}$ = 151 m^2.kg^{-1} ; $\bar{\sigma_d}$ = 201 m^2.kg^{-1}), une bonne approximation de la solution de référence en solaire. 235

5.21 Représentation schématique du CdS sur lequel a été déposé un co-catalyseur de réduction des protons (en rouge) et des différentes réactions mises en jeu dans la production d'hydrogène. 238

5.22 A gauche : Le semi-conducteur SC caractérisé par sa bande de valence (BV), sa bande de conduction (BC) et son niveau de fermi (E_F) n'est pas mis en contact avec le co-catalyseur métallique M caractérisé uniquement par son niveau de Fermi (E_F) - Au milieu : le SC et le M sont mis en contact et les niveaux de Fermi des deux espèces sont forcés à coïncider - à droite : Lorsque la particule est irradiée, les électrons formés vont migrer vers le co-catalyseur métallique. 239

5.23 A gauche : deux semi-conducteurs (SC) de type n et p tous les deux caractérisés par leurs bandes de valence (BV) et de conduction (BC) ainsi que leurs niveaux de Fermi (E_F) sans contact - Au milieu : les deux SC sont mis en contact et leurs niveaux de Fermi sont forcés à coïncider d'où les courbures des bandes BC et BV - A droite : lorsque la particule est irradiée, les électrons formés vont migrer vers la BC du SC type p permettant de séparer les charges. 240

5.24 a) Représentation de la vitesse volumétrique moyenne de production d'hydrogène en fonction de la densité de flux de photons incidente pour différentes fractions massiques (0,02% ; 0,05% ; 2% et 5%) en MoS_2 déposées pour une concentration de 0,02 g.L^{-1} - b) Représentation de la l'évolution de la vitesse volumétrique moyenne de production d'hydrogène en fonction de la fraction massique de MoS_2 déposé à la surface des particules de CdS pour une densité de flux de photons incidente de 1802 μmol.m^{-2}.s^{-1}.243

5.25 Représentation graphique a) de la partie réelle n et b) imaginaire κ de l'indice de réfraction complexe de CdS [207], MoS_2 [129] et du composite CdS|MoS_2 à 2% et 5% massique obtenus à partir de la loi de mélange de Bruggeman. 246

5.26 Clichés de Microscopie Électronique à Balayage (MEB Zeiss SUPRA-55VP) à une grossissement de 5 000 a) des particules de CdS et b) des particules de CdS|MoS_2 à 5% massique. 247

5.27 Clichés de Microscopie Électronique à Balayage (MEB Zeiss SUPRA-55VP) à une grossissement de 40 000 a) des particules de CdS et b) des particules de CdS|MoS_2 à 5% massique. 248

5.28 Représentation des propriétés radiatives de CdS et CdS|MoS_2 à 2% et 5% massique a) les sections efficaces d'absorption σ_a et de diffusion σ_d et b) paramètre d'asymétrie g. 249

5.29 Représentation des mesures de la transmittivité réalisées au banc optique (le blanc, avec les donneurs et SDS uniquement, et les suspensions ont été réalisés à partir du protocole présenté dans la section 5.2.2) et de la modélisation de la transmittivité dans la géométrie du banc optique à partir des propriétés radiatives calculées en sphères équivalentes présentées sur la figure 5.28 - a) Représentation des mesures et du modèle des transmittivités pour des suspensions de CdS et CdS|MoS_2 à 2% massique à 0,25 g.L^{-1} - b) Représentation des mesures et du modèle des transmittivités pour des suspensions de CdS|MoS_2 à 2% massique à 0,20 et 0,05 g.L^{-1}, c) Représentation des mesures et du modèle des transmittivités pour des suspensions de CdS|MoS_2 à 2% massique à 0,25 et 0,10 g.L^{-1} et d) Représentation des mesures et du modèle des transmittivités pour des suspensions de CdS|MoS_2 à 2% massique à 0,15 g.L^{-1}. . . . 250

5.30 Représentation graphique des vitesses spécifiques locales d'absorption du rayonnement de référence et à partir de l'approximation de la diffusion simple pour une densité de flux de photons incidente de 2000 μmol.m^{-2}.s^{-1} et une concentration de 0,02 g.L^{-1} et 0,96 g.L^{-1} en CdS|MoS_2 à 2% massique et CdS (approximation de la diffusion simple uniquement). 252

5.31 a) Représentation graphique des vitesses volumétriques moyennes de production d'hydrogène modélisée et expérimentale en fonction de la densité de flux de photons incidente pour des particules de CdS et CdS|MoS_2 à 2% massique pour une concentration de 0,02 g/L en particules - b) Représentation graphique des vitesses volumétriques moyennes de production d'hydrogène modélisée et expérimentale en fonction de la vitesse spécifique moyenne d'absorption du rayonnement pour des particules de CdS et CdS|MoS_2 à 2% massique pour une concentration de 0,02 g/L en particules et c) Représentation graphique de l'évolution du rendement quantique global de la réaction en fonction du logarithme décimal de la vitesse spécifique locale d'absorption du rayonnement pour CdS et CdS|MoS_2. 254

5.32 a) Représentation graphique de l'évolution de l'efficacité énergétique volumétrique en fonction de la vitesse spécifique moyenne d'absorption du rayonnement modélisée et expérimentale pour des particules de CdS et CdS|MoS_2 à 2% massique à une concentration de 0,02 g.L^{-1} - b) Représentation graphique de l'évolution de l'efficacité énergétique volumétrique en fonction de la vitesse spécifique moyenne d'absorption du rayonnement modélisée pour une concentration de 0,02 g.L^{-1} et 0,96 g.L^{-1} correspondant à 99% de $\mathcal{P}_{A,max}$ et c) Représentation graphique de l'évolution de l'efficacité énergétique surfacique en fonction de la densité de flux de photons incidente pour une concentration de 0,96 g.L^{-1} correspondant à 99% de $\mathcal{P}_{A,max}$. Les calculs ont été réalisés à partir de l'approximation de la diffusion simple (propriétés radiatives en sphères équivalentes) dans la géométrie du photoréacteur d'étude de 2,5 cm d'épaisseur. 256

5.33 Tableau récapitulatif des grandeurs d'intérêt pour l'étude de l'influence de la taille des particules sur la vitesse volumétrique de production d'hydrogène et représentation graphique de l'impact de la co-catalyse et de la taille des particules sur les vitesses volumétriques moyennes de production d'hydrogène en fonction de la densité de flux de photons incidente pour des particules de 55 nm, 0,55 μm et 5,5 μm (écart type σ = 1,64). Ces modélisations ont été réalisées pour des propriétés radiatives calculées en sphères équivalentes pour CdS|MoS_2 à 2% massique. L'approximation de la diffusion simple a été mise en œuvre avec un paramètre d'agrégation des constantes cinétiques de 2,2.10^{-18} mol.part^{-1}.s^{-1}. 258

5.34 Représentation graphique de l'évolution de l'efficacité énergétique surfacique en fonction du facteur de dilution pour CdS et CdS|MoS_2 à 2% massique (la vitesse locale d'absorption du rayonnement a été calculée à partir de l'approximation de la diffusion simple en calculant des propriétés radiatives pondérées par le spectre solaire : $\bar{\sigma}_a$ = 154 m^2.kg^{-1}, $\bar{\sigma}_d$ = 197 m^2.kg^{-1} et g = 0,8795). 260

A.1 Schéma d'optique géométrique du photoréacteur. 270

A.2 Représentation graphique de la transmittivité sur une gamme spectrale [350 nm, 750 nm] mesurée au banc optique pour une solution aqueuse de donneurs sacrificiels : Na_2S,9H_2O à une concentration de 0,25M et Na_2SO_3 à une concentration de 0,5M. . 271

B.1 Représentation schématique de l'absorptivité en diffusion simple a) Les photons incidents absorbés sont absorbés en x_1 - b) Les photons incidents sont diffusés en x_0 puis ces derniers absorbés en x_1. 275

B.2 Représentation schématique de diffusion simple pour la transmittivité a) Les photons incidents sont directement transmis - b) Les photons incidents sont diffusés en x puis transmis. 281

C.1 Evolution de la CMC du SDS en fonction de la concentration en ions Na^+. En trait plein l'évolution de la CMC en fonction de [Na^+] obtenue par le modèle empirique (voir équation C.1) et en bleue les points expérimentaux [265, 267]. 287

C.2 Représentation de la vitesse moyenne de production d'hydrogène $\langle r_{H_2} \rangle_{\mathrm{XP}}$ en fonction de la densité de flux de photons incidente q_{in} pour C_{CdS} = 0,1 g/L, 0,25 M en Na_2S,9H_2O, 0,5 M en Na_2SO_3 sans tensioactif (à 25°C), avec du CTAB à 0,12 g/L (35°C) et avec SDS à 0,1 g/L (à 35°C). 288

C.3 Réprésentation de la vitesse volumétrique moyenne de production d'hydrogène en fonction de la densité de flux de photons incidente q_{in} pour différentes valeurs concentration en SDS avec 0,1 g/L de CdS, 0,25 M Na_2S,9H_2O, 0,5 M Na_2SO_3 à une température de 35°C. 288

D.1 Schéma de l'appareil MP-AES utilisé pour nos analyses [268]. 295

D.2 Photographie de l'appareil XPS utilisé pour nos analyses. 298

D.3 a) Spectre XPS complet d'une particule de CdS avec un dépôt de platine à la surface (selon le protocole de dépôt n ° 3) à 5% wt et présentation de l'attribution élémentaire de chacun des pics observés - b) exemple d'un spectre XPS sur la fenêtre d'énergie d'intérêt du platine associé au doublet Pt_{4f} du platine. Les points expérimentaux sont en bleu, le modèle XPS obtenus par le logiciel XPSPEAK4.1® en trait plein et les déconvolutions associés à chaque degré d'oxydation sont en trait fin. 300

D.4 Exemple de spectres XPS du doublet 3d du molybdène a) pour des particules de MoS_2 synthétisées seules et b) pour des particules déposées à la surface de CdS. Les points experimentaux sont en bleu, le modèle XPS obtenus par le logiciel XPSPEAK4.1® en trait plein et les déconvolutions associés à chaque degré d'oxydation sont en trait fin. 301

Liste des tableaux

2.1 Tableau récapitulatif des enthalpies de combustion de différents combustibles [16, 17]. 8

3.1 Récapitulatif des mécanismes de formation de l'état singulet et des mécanismes de désexcitation de cet état associés aux expressions des vitesses de réactions de chacune des étapes. 40

3.2 Tableau récapitulatif des définitions des rendements quantiques Φ_i de fluorescence et non radiatif (NR_1 et CIS) ainsi que les rendements η des mécanismes non radiatif (NR_2) et de transfert d'électrons. 41

3.3 Récapitulatif des différents mécanismes intervenants dans la photolyse de l'eau par un semi-conducteur. 44

3.4 Récapitulatif des définitions des coefficients d'extinction, d'absorption et de diffusion. 57

3.5 Récapitulatif des épaisseurs optiques monochromatiques d'extinction, d'absorption et de diffusion. 58

3.6 Tableau récapitulatif des systèmes de raccordement et des joints d'étanchéité des photoréacteurs PR1 et PR2. 83

4.1 Récapitulatif des concentrations en catalyseur [C], en éosine Y [EY^{2-}] et du rapport $\frac{[C]}{[EY^{2-}]}$ pour les différentes expériences réalisées. 113

4.2 Récapitulatif des épaisseurs optiques monochromatiques d'extinction, d'absorption et de diffusion. 136

4.3 Tableau récapitulatif de la pertinence des différents modèles étudiés lors de l'analyse radiative en fonction de l'épaisseur optique par rapport au modèle de référence (Monte Carlo). La pertinence d'un modèle est représenté par le signe "+" et le contraire par un signe "-". Nous pouvons estimer qu'une épaisseur optique faible est inférieure à 0,05 puis une épaisseur optique intermédiaire est inférieure à 1 et enfin une épaisseur optique forte est supérieure à 1. 149

4.4 Tableau récapitulatif des valeurs des vitesses volumétriques moyennes d'absorption du rayonnement $\langle\mathcal{A}\rangle_{\mathrm{XP}}^{(\Phi_{\mathrm{F}}=0)}$, $\langle\mathcal{A}\rangle^{(\Phi_{\mathrm{F}}=0)}$,$\langle\mathcal{A}\rangle^{\mathrm{REF}}$, $\langle\mathcal{A}\rangle^{(0)}$ et $\langle\mathcal{A}\rangle^{(DS)}$ dans les différentes conditions expérimentales étudiées dans ce chapitre ainsi que les calculs d'erreur : $\delta(\Phi_{\mathrm{F}}=0)$, $\delta(j=0)$ et $\delta(\mathrm{DS})$. *Les unités de q_{in} sont ici en $\mu mol.m^{-2}.s^{-1}$, des vitesses volumétriques moyennes d'absorption du rayonnement sont en $mol.m^{-3}.s^{-1}$ et les erreurs relatives sont sans unités.* 152

4.5 Récapitulatif des mécanismes de formation de l'état singulet et des mécanismes de désexcitation de cet état associés aux vitesses de réactions de chacune des étapes. . 154

4.6 Récapitulatif des mécanismes de formation de l'état triplet et des mécanismes de "consommation" de cet état associés aux expressions des vitesses de réactions de chacune des étapes. 154

4.7 Récapitulatif des rendements quantiques apparents de la réaction pour chacune des expériences réalisées en fonction des différentes valeurs de vitesses volumétriques moyennes d'absorption du rayonnement utilisées. 160

4.8 Tableau récapitulatif de l'erreur relative lorsque la luminescence est négligée $\delta(\Phi_{\mathrm{L}}=0)$ dans le cas du $\mathrm{Ru[Bpy]_3^{2+}}$, du $\mathrm{TATA^+}$, de l'Eosine Y et de la Rhodamine B pour les épaisseurs optiques d'absorption sélectionnées. 170

4.9 Récapitulatif des proportions de photons absorbés pour les différents ordres de diffusions $j=q$ et le complémentaire $j>q$ dans le cas du $\mathrm{Ru[Bpy]_3^{2+}}$, du $\mathrm{TATA^+}$, de l'éosine Y et de la rhodamine B en fonction des épaisseurs optiques d'absorption et de diffusion. 172

4.10 Tableau récapitulatif de l'erreur en considérant un milieu purement absorbant $\delta(\Phi_{\mathrm{L}}=0)$, en ne considérant que l'ordre $j=0$ du développement en ordre de diffusion $\delta(j=0)$, pour l'approximation de la diffusion simple $\delta(\mathrm{DS})$ et en considérant la diffusion des photons fluorescents comme élastique $\delta(elastique)$. 175

4.11 Tableau récapitulatif des absorptivités où la luminescence n'est pas prise en compte pour une épaisseur optique d'absorption de 4,6 calculées sur la gamme spectrale [280 nm, 650 nm] et sur la gamme spectrale d'absorption spécifique à chaque photosensibilisateur. 179

5.1 Tableau récapitulatif des noms associés à chacun des anions mis en jeu dans les réactions d'oxydation. 192

5.2 Tableau récapitulatif des constantes utilisées pour le calcul de la constante de Henry dans le mélange $H_{H_2|m}$. 194

5.3 Tableau récapitulatif des paramètres de la loi log-normale pour les particules de CdS et du rayon de Sauter r_{32} en considérant des géométries sphériques et cubiques à partir de la méthode 1. 202

5.4 Tableau récapitulatif des paramètres de la loi log-normale pour les particules de CdS et du rayon de Sauter r_{32} en considérant des géométries cubiques, de dalles et de pavés calculés à partir de la méthode 2. 202

5.5 Tableau récapitulatif des écarts à la sphère (Δsphère) et au cube (Δcube) pour les propriétés de diffusion $\sigma_d(1-g)$ et les propriétés d'absorption σ_a obtenues en fonction du modèle géométrique choisi. Les calculs ont été réalisés à la longueur d'onde dans le vide de 500 nm pour r_{32}. 205

5.6 Tableau récapitulatif des transmittivités brutes mesurées à l'arrière du photoréacteur d'étude, des transmittivités corrigées par le spectre d'absorption des donneurs, des transmittivités modélisées par des propriétés radiatives en sphères et en cubes équivalents à partir de l'algorithme de Monte Carlo 5.2. Notons que les valeurs de transmittivités expérimentales présentées correspondent à une moyenne sur toutes les expériences réalisées par concentration. Le détail des transmittivités par expérience sera présenté dans l'annexe E. 211

5.7 Récapitulatif des différentes réactions intervenant dans la production d'hydrogène à partir de CdS et d'une solution électrolytique de donneurs sacrificiels (Na_2SO_3 et Na_2S). 221

5.8 Récapitulatif des valeurs identifiées du paramètre d'agrégation des constantes cinétiques $\widetilde{\beta}$ aux concentrations en CdS de 0,02 g/L et 0,1 g/L. 223

5.9 Tableau récapitulatif de différentes épaisseurs E de photoréacteur plan (1D cartésien) et des vitesses volumétriques moyennes de production d'hydrogène correspondantes pour une densité de flux de photons incidente de 2000 μmol.m^{-2}.s^{-1}. 234

5.10 Tableau récapitulatif des fractions massiques expérimentales obtenues par une analyse MP-AES pour des particules CdS|Pt. 241

5.11 Tableau récapitulatif des fractions massiques expérimentales obtenues par une analyse XPS pour des particules CdS|Pt. Les autres formes correspondent au platine sous sa forme Pt^{2+} (voir annexe D). 242

5.12 Tableau récapitulatif des fractions massiques expérimentales obtenues par une analyse XPS pour des particules CdS|MoS_2. Les autres formes correspondent au molybdène sous sa forme Mo^{6+} (voir annexe D). 244

5.13 Tableau récapitulatif des transmittivités mesurées au photoréacteur d'étude pour différentes fractions massiques de CdS déposées à la surface des particules et des transmittivités modèlisées en considérant un modèle de sphère équivalente. 251

5.14 Récapitulatif des valeurs identifiées pour le paramètre d'agrégation des constantes cinétiques $\widetilde{\beta}$ en considérant un modèle de sphères équivalentes pour le calcul des propriétés radiatives aux concentrations en CdS et CdS|MoS_2 de 0,02 g/L. 253

D.1 Tableau récapitulatif des énergies associées aux orbitales $4f$ (7/2) du platine pour les différentes formes oxydées issues des données de la littérature. 301

D.2 Tableau récapitulatif des énergies du molybdène pour l'orbitale $3d$ (3/2) pour les différentes formes oxydées Mo^{4+} et Mo^{6+} issues des données de la littérature. 301

CHAPITRE 1

Contexte et organisation du manuscrit

Ce travail de doctorat s'inscrit dans la continuité des travaux de recherche de l'équipe **Génie des Systèmes PhotoRéactifs** de l'axe Génie des Procédés, Énergétique et Biosystèmes (GePEB) de l'Institut Pascal [1] sous l'encadrement de Jérémi Dauchet et Fabrice Gros et la direction de Jean-François Cornet.

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 micro-algues ou les cyanobactéries. Une approche nouvelle de description, basée sur le développement 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 cinétiques de réactions biochimiques, a permis des avancées significatives dans le domaine des photobioréacteurs [2,3].

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 générer des vecteurs énergétiques par conversion des photons en 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 tirées du dioxyde de carbone.

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 Solution" a été financé. Ce projet, organisé par défi, a pour ambi-

tion de développer des briques technologiques efficientes et respectueuses de l'environnement pour une mobilité innovante des personnes, des biens et des machines jouant sur le triptyque "Recherche - Formation - Valorisation". Le projet Pro_2H_2 a permis le financement d'une première bourse de thèse, dont le manuscrit de Ghiles Dahi [4] est le résultat et cette présente thèse s'inscrit dans la continuité de ces premiers travaux.

Les outils génériques et 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 de milieux homogènes ou hétérogènes et la formulation de couplage entre rayonnement et cinétiques chimiques pour la production d'hydrogène dans les procédés photoréactifs associés.

Ce manuscrit est structuré autour de six chapitres dont le premier (ces quelques pages) présente brièvement le contexte dans lequel cette thèse s'inscrit ainsi que l'organisation de ce manuscrit. La rédaction a été pensée de façon a être la plus didactique possible pour décrire les nombreux concepts et les différents corpus qui constituent la base du modèle. La pluridisciplinarité de ce travail sera largement mise en évidence dans chacun des chapitres de ce document. Les protocoles et les dispositifs expérimentaux nécessaires à la validation et à la compréhension du modèle, seront détaillés soigneusement.

Le chapitre 2 constitue une introduction à la nécessité de produire des vecteurs énergétiques stockables de façon propre et renouvelable pour répondre à la problématique énergétique actuelle. Nous verrons que l'hydrogène semble être une solution prometteuse si ce dernier est produit grâce à la photosynthèse artificielle qui permet de convertir le rayonnement solaire en hydrogène à partir d'eau, une méthode qui répond aux besoins *a contrario* des méthodes de production actuelles que nous dépeindrons dans une étude bibliographique. Nous nous intéresserons ensuite aux défis du domaine de la photosynthèse artificielle où il s'agit de synthétiser un système photocatalytique efficace et peu coûteux et en parallèle de développer et optimiser les procédés photoréactifs mettant en œuvre ce mécanisme. Ce sont ces procédés qui constituent l'objet d'étude de la présente thèse.

Dans le chapitre 3, nous détaillerons les différents corpus physiques du modèle prédictif et générique pour le dimensionnement et l'optimisation de procédés photoréactifs limités et contrôlés par le transfert de rayonnement à différentes échelles pour la production d'hydrogène solaire à partir de la photosynthèse artificielle. Nous nous intéresserons ensuite à la présentation et à la description des dispositifs expérimentaux spécialement dédiés et conçus pour la validation des différents niveaux du modèle.

Le chapitre 4 et le chapitre 5 correspondent à la mise en œuvre de systèmes photocatalytiques modèles, cohérents avec l'état de l'art, dans le photoréacteur d'étude afin de gagner en connaissance et valider les différentes étapes du modèle. Nous avons choisi de présenter dans le chapitre 4, un système photocatalytique homogène, composé d'un catalyseur bio-inspiré des hydrogénases, de

donneurs sacrificiels d'électrons et d'un photosensibilisateur fluorescent auquel nous accorderons un intérêt particulier à décrire et comprendre ce phénomène à toutes les échelles du modèle. Le chapitre 5 sera quant à lui consacré à l'étude d'un système photocatalytique hétérogène où nous étudierons des particules de sulfure de cadmium en suspension dans une solution de donneurs sacrificiels. Nous nous attarderons ensuite sur la déposition, à la surface des particules, de co-catalyseurs de réduction des protons pour discuter de l'amélioration expérimentale de la production d'hydrogène et de l'impact de ces derniers sur le modèle.

Enfin, le chapitre 6 conclura la présentation de ces travaux de thèse et exposera les perspectives et les nombreuses pistes de travail qu'offrent les propositions formulées dans ce manuscrit.

CHAPITRE 2

Introduction

2.1 Contexte et problématique énergétique 6

2.2 L'hydrogène, vecteur énergétique pour la mobilité de demain ? 7

2.2.1 Une production ni propre ni renouvelable 8

2.2.1.1 Le vaporéformage du méthane 9

2.2.1.2 L'électrolyse de l'eau à basse température 9

2.2.2 Une production propre et peut être un jour renouvelable 11

2.2.2.1 L'électrolyse à haute température 11

2.2.2.2 Les cycles thermochimiques 12

2.2.3 Une production propre et renouvelable 12

2.2.3.1 Utilisation de la biomasse et des déchets 13

2.2.3.2 La photolyse de l'eau par l'énergie solaire 14

2.3 La photosynthèse artificielle pour la production d'hydrogène : les deux principaux enjeux 16

2.3.1 Développement de systèmes photocatalytiques efficaces et peu coûteux 17

2.3.1.1 Les systèmes photocatalytiques homogènes 17

2.3.1.2 Les systèmes photocatalytiques hétérogènes 22

2.3.2 Développement et optimisation des procédés photoréactifs : un modèle prédictif et générique 27

2.4 Conclusions 29

2.1 Contexte et problématique énergétique

Pour répondre aux besoins énergétiques de l'Humanité d'environ **18 TW** (en 2018) dont 33% sont dédiés aux transports, notre société utilise principalement l'énergie issue de la combustion des ressources fossiles [5–7].

Le dégagement de dioxyde de carbone (mais aussi par exemple de méthane, de protoxyde d'azote ou d'hydrocarbures halogénés) produit par la combustion des ressources fossiles représente 36,2 Gt émis en 2018 et contribue à l'augmentation de la concentration en gaz à effet de serre dans l'atmosphère comme nous pouvons le voir sur la figure 2.1a. Par conséquent la température à la surface du globe augmente (voir figure 2.1b) ce qui a un impact considérable sur l'équilibre de notre planète : sur le climat (fonte des glaces, augmentation du niveau des mers, phénomènes météorologiques) et sur la biodiversité (disparition d'espèces animales et végétales).

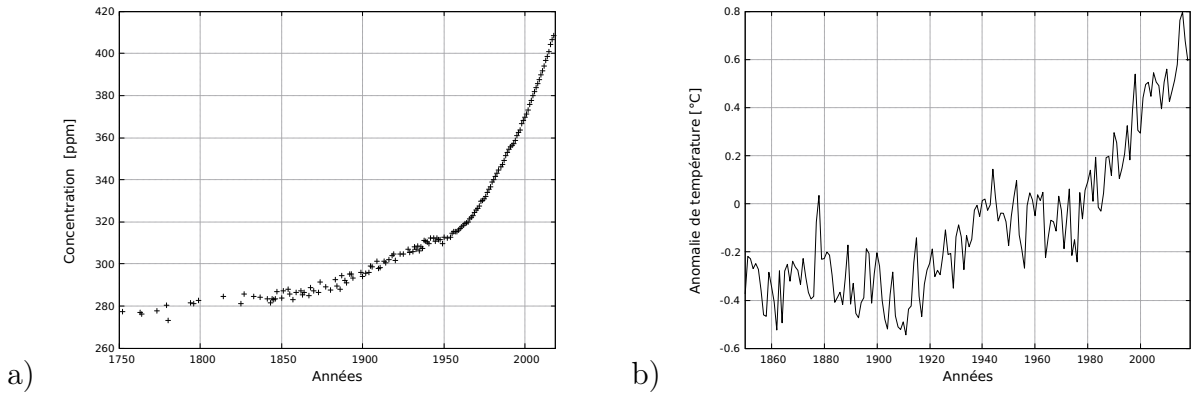


FIGURE 2.1 – a) Représentation graphique de l'évolution de la concentration en CO_2 dans l'atmosphère depuis 1750 [5, 8, 9] - b) Représentation graphique de l'évolution des relevés des anomalies de température depuis 1850 [5]. L'anomalie de température est l'écart entre la température mesurée en un lieu en degrés Celsius, positive ou négative, par rapport à la température moyenne normale, calculée sur une période d'au moins 30 ans.

Si nous ajoutons que la population mondiale ne cesse d'augmenter : on estime que d'ici 2050 elle devrait atteindre environ 9,8 milliards [5], et que nos modes de vie deviennent de plus en plus énergivores, la demande énergétique ne devrait que croître. Nos consommations d'énergie pourraient atteindre des puissances de **25 à 30 TW** en 2050 et **40 à 50 TW** en 2100 [10] malgré des efforts sur nos méthodes d'utilisation. Il faudra alors être capable de multiplier par 2,5 notre production. Si l'on additionne la proximité du pic pétrolier [11], où les ressources fossiles commenceront alors à manquer, nous ne serons rapidement plus en mesure de couvrir nos besoins énergétiques.

Il faut ainsi réfléchir à une modification profonde des méthodes de production de l'énergie qui se doivent d'être propres et renouvelables pour limiter les dégâts écologiques et permettant de couvrir tous nos besoins en y associant une consommation plus raisonnée sans pour autant dégrader notre qualité de vie : il s'agit de **la transition énergétique**.

Certaines solutions sont actuellement proposées pour faire face à cette problématique énergétique comme **les énergies renouvelables**. Nous pouvons par exemple citer l'éolien, la géothermie ou encore le solaire photovoltaïque. Cependant, ces technologies, nécessaires dans le bouquet énergétique de demain, ne permettent de produire que de **l'électricité qui ne représente que 20%** de la consommation énergétique mondiale [5]. De plus, l'électricité est un vecteur difficilement stockable et d'importants efforts de recherche sont consacrés au développement de solutions de stockage comme les batteries [12].

Il devient alors indispensable de trouver un moyen pour couvrir les **80% restants** de notre consommation énergétique grâce à des carburants chimiques (hydrogène, méthane, éthanol par exemple), stockables, transportables, tout comme le sont les énergies fossiles, mais que l'on ne peut imaginer produire que d'une façon propre et renouvelable en cohérence avec la transition énergétique. Les biocarburants sont à l'heure actuelle l'alternative proposée, mais la première génération (agrocarburants) où l'on transforme les produits agricoles destinés à la consommation humaine, entrent directement en compétition avec les cultures alimentaires. Ils sont également synonymes d'agriculture intensive, polluante, non viable à long terme avec une vision renouvelable et propre de l'énergie. La deuxième génération de biocarburants correspond au traitement de résidus agricoles ou forestiers mais cette filière ne pourra correspondre qu'à une voie d'appoint dans le mix énergétique [13].

L'hydrogène (rigoureusement dihydrogène - H_2), le plus "simple" des carburants chimiques (par sa structure) qui constitue également la matière première mise en jeu dans la synthèse de ces derniers, a trouvé un regain d'intérêt depuis la remise sur le devant de la scène de la pile à combustible. Il semble être une solution viable et écologique. Son utilisation, en particulier pour la mobilité de masse, n'a de sens que si l'on développe des procédés propres et renouvelables pour son élaboration. Dans la section 2.2, nous nous intéresserons aux différents procédés qu'ils soient industriels ou au stade de la recherche pour produire de l'hydrogène [13, 14].

2.2 L'hydrogène, vecteur énergétique pour la mobilité de demain ?

L'hydrogène est un gaz à pression atmosphérique et à température ambiante apparu dès la naissance de l'univers. Il est le plus répandu à la surface de la terre mais il n'existe que sous

forme combinée [15]. Il faut donc trouver des solutions, que nous présenterons dans cette partie du manuscrit, pour le synthétiser ou "l'extraire" .

L'un des principaux avantages de l'hydrogène est que sa combustion présente un pouvoir calorifique (ou enthalpie de combustion massique $\Delta_r H^0$) dans les conditions normales de pression surpassant toutes les autres sources d'énergies actuelles comme présenté dans le tableau 2.1.

Combustibles	$\Delta_r H^0$ [MJ/kg]
Hydrogène	120
Méthane	55
Gazole	45
Gaz naturel	38-50
Essence	42
Fioul	42
Éthanol	25
Bois	20
Méthanol	20

TABLE 2.1 – Tableau récapitulatif des enthalpies de combustion de différents combustibles [16, 17].

Cependant la densité de l'hydrogène gazeux est extrêmement faible : 0,09 kg.m^{-3} [15], il faut donc d'importantes capacités pour le stocker et c'est un problème qui est très loin d'être réglé. Les solutions envisagées sont par exemple de le comprimer à 700 bars, de le liquéfier (-253°C à pression atmosphérique [18]) ou encore de le stocker dans certains matériaux solides [15, 19, 20]. Malgré cela, la même quantité d'énergie occupe 3 à 5 fois plus de volume que l'essence par exemple et les infrastructures de transport et de distribution sont quasiment inexistantes. On sait malgré tout transporter l'H_2, mais le coût est 50% plus élevé que pour le gaz naturel en transportant 3 fois moins d'énergie par unité de volume [16, 21].

2.2.1 Une production ni propre ni renouvelable

Aujourd'hui, l'hydrogène est produit essentiellement à partir de ressources fossiles que l'on sait parfaitement utiliser directement dans des infrastructures existantes. Les convertir pour produire de l'hydrogène diminue les rendements et augmente les coûts, sans diminuer l'émission des gaz à

effet de serre. En France, l'hydrogène est produit à 95% à partir du réformage d'hydrocarbures ou de gaz naturel (méthane) et à 5% par électrolyse [16].

2.2.1.1 Le vaporéformage du méthane

Le vaporéformage du méthane est connu sous le nom de Steam Methane Reforming en anglais (SMR) et met en œuvre la réaction globale endothermique ($\Delta_r H^0 = 165$ kJ.mol^{-1}) présentée par l'équation 2.1. Il s'agit du procédé de très loin le plus répandu en France et dans le monde, bien maîtrisé, permettant de produire des quantités importantes (50 000 à 200 000 Nm^3.h^{-1}) avec un rendement de 65% [22–24].

$$\mathrm{CH_4(g) + 2H_2O(g) \rightarrow CO_2(g) + 4H_2(g)} \tag{2.1}$$

Cependant, le méthane est déjà une excellente source d'énergie que l'on sait parfaitement transporter et stocker et le vaporéformage de ce dernier produit stoechiométriquement 5,5 tonnes de CO_2 par tonne d'H_2 et même 10 tonnes de CO_2 par tonne d'H_2 sur le bilan complet du procédé ; soit 2 fois plus que la combustion directe du méthane [16]. L'hydrogène produit par ce procédé est donc loin d'être propre et renouvelable.

2.2.1.2 L'électrolyse de l'eau à basse température

L'électrolyse de l'eau à basse température est basée sur le potentiel de dissociation de la molécule d'eau permettant de produire de l'oxygène et de l'hydrogène :

$$\mathrm{H_2O(l) \rightarrow \frac{1}{2}O_2(g) + H_2(g)} \tag{2.2}$$

une réaction non spontanée d'enthalpie libre standard $\Delta_r G^0$ de 237 kJ.mol^{-1}. Cette réaction ne peut devenir thermodynamiquement favorable que si l'on est capable de lui apporter suffisamment d'énergie, sous forme d'énergie électrique, par exemple, également appelée force électromotrice (fem) notée $\Delta\mathscr{E}^0$ dans les conditions standards définie selon :

$$\Delta\mathscr{E}^0 = -\frac{\Delta_r G^0}{n\,\mathcal{F}} \tag{2.3}$$

avec $\mathcal{F}$, la constante de Faraday (96485 C.mol^{-1}) et n, le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction globale au nombre de 2 dans notre cas. L'énergie électrique minimale $\Delta\mathscr{E}^0$ correspondante est de 1,23 V qui est la différence de potentiel entre les couples d'oxydoréduction O_2/H_2O et H^+/H_2. Notons néanmoins, qu'une tension supplémentaire doit être appliquée afin de surmonter la dissipation d'énergie liée à la création d'entropie (augmentation de la quantité de matière gazeuse). Il est alors courant de trouver dans la littérature un calcul de potentiel électrique à partir de l'enthalpie de

réaction $\Delta_r H^0$ de 286 kJ.mol^{-1} et non plus à partir de l'enthalpie libre de réaction correspondant à une valeur de 1,48 V appelé aussi tension thermoneutre [25, 26]. Des phénomènes de surtension d'activation aux électrodes et la chute ohmique au sein de la solution peuvent de plus augmenter en pratique la différence de potentiel appliquée à l'électrolyseur.

L'électrolyse alcaline, la plus répandue industriellement, nécessite l'application d'une différence de potentiel qui vaut entre 1,7 V et 2,1 V. Le procédé fonctionne généralement à pression atmosphérique et à une température inférieure à 100°C. On utilise des solutions d'hydroxyde de potassium (KOH) diluées qui évitent la corrosion des électrodes où l'on met en œuvre les réactions suivantes [27] :

— à la cathode : $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$

— à l'anode : $4OH^- \rightarrow 2H_2O + O_2 + 4e^-$

La cathode est en fer et peut être activée par des catalyseurs à base de nickel. L'anode est en acier nickelé ou en nickel massif. Les deux compartiments sont séparés par une membrane hydrophile qui laisse passer les ions. La pureté obtenue en H_2 est de 99,99% et le rendement atteint en moyenne 60%. Les puissances et les productions du procédé sont cependant faibles (2 MW et 500 Nm^3.h^{-1} par électrolyseur) [28].

Dans le cas de l'électrolyse acide, on admet généralement que la décomposition de l'eau s'effectue selon les réactions suivantes :

— à la cathode : $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$

— à l'anode : $H_2O \rightarrow 2H^+ + \frac{1}{2}O_2 + 2e^-$

Une membrane polymère est utilisée pour séparer les deux compartiments et permet l'échange de protons entre ces derniers. Il est possible de travailler avec des tensions comprises entre 1,4 V et 2 V, des températures allant de 80°C à 150°C et des pressions de plusieurs bars. Cette technique qui bénéficie des avancées de la pile à combustible souffre encore du coût de la membrane polymère et des métaux précieux comme le platine déposé pour la catalyse sur la surface des électrodes [29, 30]. Les émissions de GES et le caractère renouvelable de ce procédé est fonction des conditions de production de l'électricité aujourd'hui produit à partir de gaz ou de charbon dans le monde et du nucléaire en France.

Les deux procédés de production d'hydrogène que nous venons de présenter dépendent soit des énergies fossiles (matières premières ou pour produire de l'électricité) et émettent par conséquent des quantités importantes de GES, soit de la filière nucléaire. Ils ne sont donc ni propres ni renouvelables. Intéressons nous dans la section 2.2.2 aux méthodes de production propres de l'hydrogène et peut être un jour renouvelables.

2.2.2 Une production propre et peut être un jour renouvelable

Bien qu'encore en plein développement, les technologies les plus crédibles envisagées à moyen terme dépendent de la filière nucléaire. Elles ne sont donc pas renouvelables et le caractère propre au global de ces procédés est toujours discutable. Il s'agit d'utiliser la chaleur dégagée des réacteurs nucléaires et les deux pistes principalement envisagées par les industries et les lobbies de l'énergie nucléaire aujourd'hui sont :

— l'électrolyse à haute température associée à une source chaude,

— les cycles thermochimiques associés à une source chaude,

qui feront chacune l'objet d'une description respectivement dans les sections 2.2.2.1 et 2.2.2.2.

2.2.2.1 L'électrolyse à haute température

Les procédés d'électrolyse à haute température opèrent à environ 1100 K et permettent de mettre en œuvre les réactions coté cathode et anode représentées respectivement par les équations suivantes [31] :

$$2H_2O(g) + 4e^- \rightarrow 2H_2(g) + 2O^{2-} \tag{2.4}$$

$$2O^{2-} \rightarrow O_2(g) + 4e^- \tag{2.5}$$

Il s'agit d'un procédé avantageux d'un point de vue théorique [28, 29, 32] puisque :

— l'enthalpie libre, ou l'énergie électrique, à fournir pour la dissociation de l'eau diminue avec la température : à 2800 K on convertit spontanément 10% de la vapeur d'eau en H_2 et pour atteindre 100% de conversion il faudrait travailler à 4700 K,

— l'enthalpie de la réaction diminue légèrement en fonction de la température et l'apport d'énergie supplémentaire pour surmonter la dissipation d'énergie (la création d'entropie augmente) peut être fourni sous forme de chaleur,

— les pertes ohmiques aux électrodes diminuent lorsque la température augmente,

Ces phénomènes sont avantageux et le surcoût lié à la production de la vapeur d'eau, au maintien de la température élevée dans l'électrolyseur et la chaleur à fournir pour la réaction sont compensés par l'utilisation d'une source chaude provenant de la chaleur dégagée par un réacteur nucléaire par exemple. A titre de comparaison, elle consommerait 10% de moins d'énergie que l'électrolyse alcaline et ne nécessite aucun électrolyte corrosif. Elle est malgré tout très loin d'être au point et de nombreux problèmes restent à surmonter comme la longévité des matériaux utilisés dans les électrolyseurs, récurrents en raison des températures élevées auxquelles ils sont soumis [33].

2.2.2.2 Les cycles thermochimiques

Les cycles thermochimiques associés à une source chaude sont basés sur le principe de la dissociation de l'eau de façon indirecte mettant en jeu une ou plusieurs réactions d'oxydoréduction dont une au moins a lieu à température élevée (800 - 900°C) [34].

Un premier couple d'oxydoréduction A/B permet de dégager de l'H_2 et un deuxième couple C/D permet le dégagement d'O_2. Les espèces chimiques oxydoréductives sont régénérées dans une troisième réaction qui mobilise les deux couples [35] :

$$\mathrm{A} + \mathrm{H_2O} \rightarrow \mathrm{B} + \mathrm{H_2} \tag{2.6}$$

$$\mathrm{B} + \mathrm{C} \rightarrow \mathrm{A} + \mathrm{D} \tag{2.7}$$

$$\mathrm{D} \rightarrow \mathrm{C} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2} \tag{2.8}$$

Les deux principaux exemples connus parmi des centaines sont établis sur la base de la décomposition de l'acide sulfurique (H_2SO_4) et conduisent aux cycles iode-soufre [36] ou au cycle de Westinghouse [37–39].

Les principales faiblesses de ces cycles thermochimiques sont liées à des transformations fortement irréversibles, des conditions de température et des composés agressifs qui posent des problèmes de matériaux et d'efficacité des méthodes de séparation (distillations complexes). L'avantage est la cogénération avec l'électricité *via* l'utilisation d'une source chaude qui permet d'obtenir de bons rendements essentiellement limités par la température de la source chaude [40].

Les technologies que nous venons de présenter, bien que très attractives, ne pourraient permettre de produire qu'une part infime du besoin énergétique lié à la mobilité. De plus ces procédés sont fonction de l'accessibilité à une source chaude issue de la chaleur dégagée des réacteurs nucléaires, ce qui en font des solutions non renouvelables. La section 2.2.3 est dédiée à la présentation de solutions pour la production d'hydrogène propres et renouvelables.

2.2.3 Une production propre et renouvelable

Nous nous limiterons dans cette partie du manuscrit à ne présenter que des pistes actuellement au stade de la recherche où l'hydrogène pourrait être produit à partir de la biomasse ou de l'énergie solaire.

2.2.3.1 Utilisation de la biomasse et des déchets

La biomasse correspond au stockage de molécules complexes par le mécanisme de la photosynthèse qui nécessite de l'énergie solaire, de l'eau et du CO_2. Le rendement de ce mécanisme est estimé à environ 0,5% (en plein champ). L'utilisation énergétique de la biomasse n'a de sens que si l'on traite des déchets (deuxième génération) ou si l'on augmente l'efficacité énergétique au-delà de 10% comme la culture de microalgues par exemple qui correspond à la troisième génération de carburants que nous ne discuterons pas ici.

Dans cette partie nous présenterons uniquement les voies de production du dihydrogène à partir de la biomasse au sens large utilisant des déchets ligno-cellulosiques ou du bois. On distingue donc les procédés :

— de traitement physico-chimique de la biomasse,

— biologiques de fermentation.

• Traitement thermochimique et gazéification de la biomasse

Dans le cas du traitement thermochimique et de la gazéification de la biomasse, on travaille sur des déchets végétaux de biomasse ligno-cellulosique ou du bois de mauvaise qualité. Ce procédé opère en deux étapes [41] :

— une pyrolyse (ou traitement thermochimique) entre 500°C et 1000°C en l'absence d'oxygène permettant de produire du charbon de bois,

— une gazéification de ce charbon de bois avec de l'eau (oxydant) vers 800°C permettant d'obtenir un mélange de gaz. Cette étape est endothermique et la chaleur nécessaire peut être apportée par la combustion d'une partie du charbon de bois.

On produit par cette voie un mélange de gaz principalement composé d'hydrogène, de monoxyde de carbone, de dioxyde de carbone et de méthane. Le nombre de combinaisons des conditions opératoires possibles est très grand permettant d'ajuster les fractions de chaque constituant et par conséquent l'enthalpie de combustion du mélange gazeux. L'inconvénient principal pour l'hydrogène est qu'il est mélangé à d'autres gaz dont la séparation ne présente qu'un faible intérêt car le mélange peut être utilisé directement de façon plus intéressante (combustion directe ou liquéfaction par le procédé Fisher Tropsch).

Le principal procédé aujourd'hui à l'étude est le gazogène à lit fluidisé circulant dans lequel on règle la fraction de charbon de bois qui va servir à une combustion séparée assurant la fourniture de chaleur, *via* un fluide caloporteur, à la gazéification à la vapeur d'eau du reste de la charge organique [42, 43].

• La fermentation des déchets

La production de bio-hydrogène par fermentation de déchets est la seule voie biologique réellement

crédible à l'image de la méthanisation. Le substrat idéal est le glucose qui peut être fermenté en l'absence d'oxygène (anaérobie) par divers micro-organismes, les plus connus étant ceux du genre *Clostridia*. En réalité, les substrats utilisables sont des déchets fermentescibles comme la matière ligno-cellulosique, les résidus agricoles ou encore la biomasse microbienne elle-même (avec d'évidents problèmes de chute de productivité/rendement lors du passage du glucose à la biomasse) [44].

Les deux voies principales de production d'hydrogène à partir de la biomasse et indirectement à partir de l'énergie solaire (traitement thermochimique et pyrolyse de la biomasse) ont été présentées. Dans la section 2.2.3.2, nous nous intéresserons aux méthodes de production d'hydrogène à partir de l'énergie solaire.

2.2.3.2 La photolyse de l'eau par l'énergie solaire

Une des solutions les plus prometteuses pour la production d'hydrogène est très certainement la dissociation de la molécule d'eau à partir de **l'énergie solaire**, une ressource propre, renouvelable et abondante. Il est possible d'estimer à environ 1000 TW [1] la puissance solaire accessible sur Terre, permettant largement de couvrir tous les besoins énergétiques de l'Humanité.

Il existe de très nombreuses voies qui permettent d'envisager cette solution. Nous nous limiterons à présenter ici celles qui nous semblent les plus crédibles pour l'avenir avec des rendements théoriques avoisinant 10%. Nous pouvons les séparer en deux catégories [45, 46] :

— celles qui font intervenir au moins deux étapes (ou plus) et qui relèvent de la photodissociation indirecte,

— celles qui tentent de procéder en une seule étape conduisant à une photodissociation directe.

• La photodissociation indirecte

Dans le cas de la photodissociation indirecte, nous pouvons par exemple citer les procédés suivants :

— *les cycles thermochimiques solaires*, dont le principe a déjà été vu dans la section 2.2.2.2, nécessitent une source chaude qui peut avantageusement être produite par concentration du rayonnement solaire. L'un des principaux avantages, hormis le recours à une énergie renouvelable est qu'il est possible d'augmenter significativement la température, en jouant sur le facteur de concentration, ce qui améliore théoriquement l'efficacité thermodynamique du cycle [47, 48].

1. Calcul réalisé sur une base de 300 000 TW, en se limitant aux terres non immergées qui représentent environ $\frac{1}{3}$ de la surface de la Terre et en supposant que l'on couvre 1% du territoire avec des technologies solaires.

— *le photovoltaïque couplé à l'électrolyse basse température de l'eau* où il ne s'agit de rien d'autre que de la version renouvelable de l'électrolyse présentée dans la section 2.2.1.2. La production de l'électricité nécessaire peut alors être envisagée grâce à des panneaux solaires photovoltaïques.

Le procédé est aujourd'hui développé à partir de l'électrolyse acide et peut être associé à une pile à combustible pour produire de l'électricité la nuit. Les problèmes principaux sont liés aux faibles rendements (multiplication du rendement de chaque opération), à la faible puissance des électrolyseurs et au coût des catalyseurs aux électrodes [49–51].

• La photodissociation directe

Dans le cas de la photodissociation directe, l'idée provient de la possibilité de dissocier la molécule d'eau à l'aide du rayonnement solaire suffisamment énergétique, c'est à dire en utilisant les photons dont le contenu énergétique $\mathscr{E}$ est supérieur ou égal à 1,23 eV à 25°C calculé selon :

$$\mathscr{E} = \frac{\Delta_r G^0}{2\mathcal{N}_a} = \frac{hc}{\lambda} \tag{2.9}$$

Avec $\mathcal{N}_a$ le nombre d'Avogadro, c la vitesse de la lumière, h la constante de Planck et $\Delta_r G^0$ pour rappel l'enthalpie libre de dissociation de la molécule d'eau de 237 kJ.mol^{-1}. Cela correspond à des photons ayant une longueur d'onde maximale λ de 1 μm.

L'eau n'absorbant pas la rayonnement à ces longueurs d'onde, le principe est alors basé sur l'introduction d'un **système photocatalytique** qui absorbe le rayonnement dont l'énergie est suffisante pour générer des charges capables d'oxyder la molécule d'eau et de réduire les protons. On parle plus communément de **photosynthèse artificielle** pour décrire ce mécanisme [52]. Notons qu'il englobe également les mécanismes où l'on ajoute du dioxyde de carbone au système pour produire des formes réduites de ce dernier comme le méthane, l'éthanol et autres carburants solaires qui ne seront pas discutés ici.

Une solution possible pour réaliser la photosynthèse artificielle consiste à travailler avec un circuit électrique intercalé entre une photo-anode et une cathode (une pile à combustible à l'envers dont l'énergie provient du rayonnement solaire) : c'est ce que l'on appelle *la cellule photo-électrochimique* (CPE ou PEC en anglais). Il existe deux types de CPE [53] basées sur le principe représenté sur la schéma de la figure 2.2 :

1. celle avec semi-conducteur (SC-PEC en anglais) où un photon d'énergie supérieur ou égal au gap d'un semi-conducteur produit une paire électron|trou après absorption du rayonnement à la photo-anode. Les porteurs de charge négatifs se déplacent alors dans la masse du semi-conducteur de l'électrode jusqu'au collecteur du circuit externe. Les trous, positifs, migrent vers la surface où ils participent à la réaction d'oxydation de l'eau. De leur côté à la cathode, les électrons réduiront les protons pour produire de l'hydrogène.

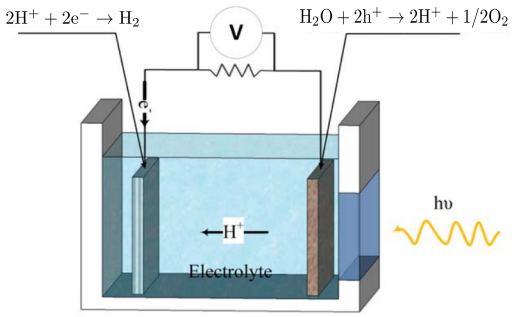


FIGURE 2.2 – Schéma de principe de la cellule photoélectrochimique pour la production d'hydrogène [54].

2. celle avec photosensibilisateur (DS-PEC en anglais) : on opère de la même manière que la précédente mais la photoanode est cette fois composée d'un photosensibilisateur (colorant) qui absorbe le rayonnement et couplé à un catalyseur déposé sur un semi-conducteur.

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.

Nous nous concentrerons plus particulièrement dans cette thèse sur une autre solution, qui consiste à mettre en œuvre la photosynthèse artificielle par l'intermédiaire de systèmes photocatalytiques en suspension ou en solution dans l'eau dans des dispositifs appelés **photoréacteurs** ou d'une façon plus générale **procédés photoréactifs**. La partie 2.3 fait l'objet d'une description détaillée des différents enjeux associés à ce domaine.

2.3 La photosynthèse artificielle pour la production d'hydrogène : les deux principaux enjeux

Cette partie est dédiée à la présentation des deux principaux verrous du domaine de la photosynthèse artificielle en photoréacteur. Nous détaillerons dans un premier temps dans la section 2.3.1 les différents types de systèmes photocatalytiques rencontrés pour la production d'hydrogène à partir d'eau et d'énergie solaire ainsi que les difficultés associées à leur développement. Ce point ne constitue pas le cœur de cette thèse. Nous chercherons à mettre au point des modèles prédictifs et génériques pour développer et optimiser les procédés photoréactifs, un des enjeux du domaine de la photosynthèse artificielle que nous détaillerons dans la section 2.3.2. Notons que la compréhen-

sion approfondie des mécanismes est un des points fondamentaux dans le développement de notre modèle.

2.3.1 Développement de systèmes photocatalytiques efficaces et peu coûteux

Afin de rendre possible la photolyse de la molécule d'eau grâce au rayonnement solaire, il faut trouver un système chimique capable d'absorber des photons dont l'énergie est au minimum pour rappel de 1,23 eV (énergie de dissociation de la molécule d'eau calculée à partir de l'équation 2.9). L'absorption du rayonnement par une espèce chimique devra permettre de générer des charges (paires électrons|trous) ou des excitons (état fondamental et état excité) pour oxyder l'eau à un potentiel de 0,82 V à un pH de 7 et réduire des protons au potentiel de -0,41 V à cette même valeur de pH [55, 56]. Malgré ces contraintes, s'il existe une telle espèce chimique, alors il faudra améliorer les cinétiques des réactions (diminuer l'énergie d'activation de la réaction) en ajoutant au système des co-catalyseurs d'oxydation de l'eau et de réduction des protons. En photosynthèse artificielle, la production d'hydrogène peut être réalisée à partir de principalement trois catégories de systèmes photocatalytiques [55–72] :

— **les systèmes photocatalytiques homogènes** où un photosensibilisateur est mélangé en solution dans l'eau à des catalyseurs organiques, ou organo-métalliques,

— **les systèmes photocatalytiques hétérogènes** composés d'un semi conducteur, sur lequel sont déposés des co-catalyseurs, mis en suspension dans l'eau,

— **les systèmes photocatalytiques hybrides** sont combinés soit d'un photosensibilisateur (greffé) qui absorbe le rayonnement et transfère l'énergie acquise à un semi conducteur sur lequel sont déposés des co-catalyseurs soit d'un semi-conducteur utilisé pour absorber le rayonnement dont il va transférer l'énergie à des catalyseurs d'oxydation ou de réduction greffés au semi conducteur ou solubilisés dans l'eau [73]. Notons que dans ce manuscrit nous ne détaillerons pas ce type de système.

Dans les sections suivantes 2.3.1.1 et 2.3.1.2, nous nous attarderons à la présentation des mécanismes et des contraintes associées aux systèmes photocatalytiques homogènes et hétérogènes.

2.3.1.1 Les systèmes photocatalytiques homogènes

Les systèmes photocatalytiques homogènes sont souvent composés d'un photosensibilisateur (noté S) qui absorbe le rayonnement pour acquérir l'énergie nécessaire au transfert des électrons vers un catalyseur de réduction des protons (Cat_1) ou d'oxydation de l'eau (Cat_2) solubilisés en phase aqueuse.

A température ambiante, le photosensibilisateur occupe le niveau électronique de plus basse énergie S_0. Lorsqu'il absorbe de l'énergie sous forme de photons, une transition électronique de l'état fondamental à un état excité S_n (de plus haute énergie) est possible. A la suite de mécanismes de relaxations vibrationnelles et de conversions internes (CI), les molécules dans des états excités supérieurs S_n se relaxent vers le premier niveau vibrationnel du premier état excité singulet S_1.

A partir de l'état singulet S_1 il est possible qu'un mécanisme de conversion inter système, où le spin de l'électron change, se produise pour former une espèce triplet T_1. La différence d'énergie entre les niveaux électroniques fondamental et excité doit correspondre au minimum à l'énergie nécessaire pour dissocier la molécule d'eau (1,23 eV). Le mécanisme présenté sur la figure 2.3 nécessite au moins une des deux espèces excités (singulet ou triplet) [55,58,60,66,74], où un catalyseur de réduction des protons va oxyder le photosensibilisateur excité (singulet ou triplet) pour produire de l'hydrogène. Ce dernier va récupérer un électron du catalyseur d'oxydation de la molécule d'eau pour retrouver son état initial et libérer de l'oxygène.

On voit bien toutes les contraintes associées à ce type de systèmes photocatalytiques se dessiner [58] puisque :

— la différence d'énergie entre l'état fondamental et l'état excité du photosensibilisateur doit être au minimum de 1,23 eV,

— le potentiel d'oxydation du photosensibilisateur excité (S^+/S_1 ou S^+/T_1) doit être inférieur au potentiel du catalyseur de réduction des protons (Cat_1/Cat_1^-),

— le potentiel de réduction du photosensibilisateur (S^+/S_0) oxydé doit être supérieur au potentiel du catalyseur d'oxydation de l'eau (Cat_2/Cat_2^-),

— les potentiels des catalyseurs d'oxydation de la molécule (Cat_2/Cat_2^-) ou des donneurs sacrificiels et de réduction des protons (Cat_1/Cat_1^-) doivent être respectivement supérieur au potentiel d'oxydation de l'eau (O_2/H_2O) et inférieur au potentiel de réduction des protons (H^+/H_2).

Nous pouvons retenir qu'il existe également des systèmes en deux étapes (inspiré de la photosynthèse naturelle), où un premier système (catalyseur et photosensibilisateur) est dédié à l'oxydation de l'eau et un second système (catalyseur et photosensibilisateur) est consacré à la réduction des protons tous les deux reliés par un (ou plusieurs) couple d'oxydo-réduction que nous ne détaillerons pas dans ce manuscrit [55].

A l'heure actuelle, aucun système photocatalytique en phase homogène capable de réaliser la photolyse de la molécule d'eau (mécanisme à quatre électrons) n'a été recensé. On se concentre alors sur le développement de systèmes pour l'une des deux demi-réactions. La réaction complémentaire est assurée par un donneur sacrificiel ou un accepteur d'électrons respectivement pour l'oxydation de l'eau et la réduction des protons.

Nous nous concentrerons ici uniquement sur les systèmes photocatalytiques permettant de pro-

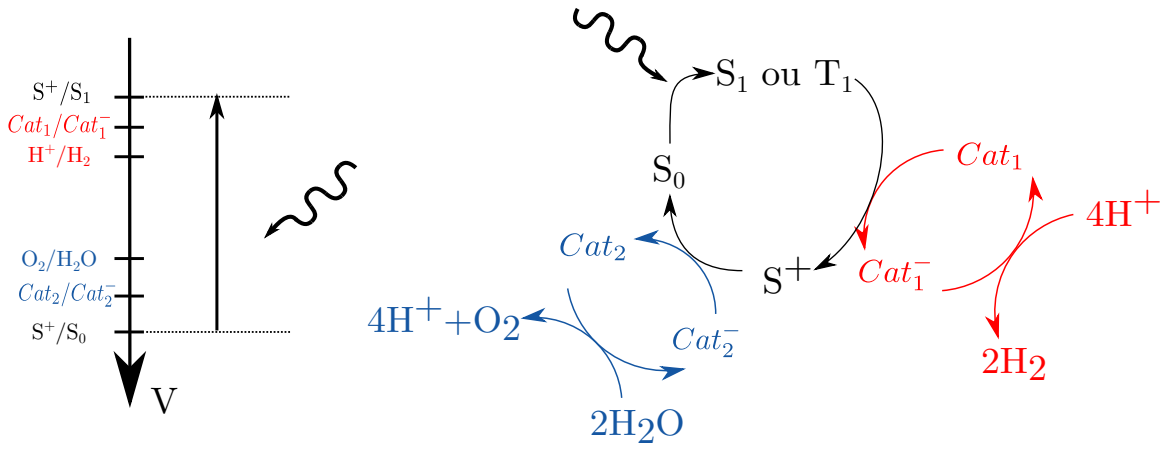


FIGURE 2.3 – Représentation schématique du mécanismes et du positionnement des bandes de potentiel des espèces composant les systèmes photocatalytiques en phase homogène [58] - S_0 : photosensibilisateur à l'état fondamental, S_1 : état singulet du photosensibilisateur (premier niveau électronique), T_1 : état triplet du photosensibilisateur, S^+ : photosensibilisateur oxydé, Cat_1 : catalyseur de réduction des protons, Cat_1^- : catalyseur de réduction des protons réduit, Cat_2 : catalyseur d'oxydation de l'eau, Cat_2^- : catalyseur d'oxydation de l'eau réduit - *NB : les équations chimiques ne sont pas équilibrées sur ce schéma et l'échelle des potentiels n'est pas respectée.*

duire de l'hydrogène en présence de donneurs sacrificiels. Il existe principalement deux types de mécanisme (voir figure 2.4) :

— le mécanisme de *photoinhibition oxydative* présenté sur la figure 2.3 à partir duquel il est possible de réaliser la photolyse de l'eau et "déclinable" avec des donneurs sacrificiels (voir figure 2.4a),

— le mécanisme de *photoinhibition réductive* (reductive quenching en anglais) comme présenté sur la figure 2.4b où le photosensibilisateur excité sera réduit par des donneurs sacrificiels. L'électron acquis par le photosensibilisateur sera ensuite utilisé par le catalyseur de réduction des protons pour produire de l'hydrogène. Le photosensibilisateur retrouvera ainsi son état fondamental initial.

Ces deux catégories (photoinhibition oxydative et réductive) existent à partir d'un singulet ou d'un triplet comme espèce excitée comme présenté sur la figure 2.4. Les catalyseurs de réduction des protons sont souvent des complexes organo-metalliques à base de métaux de transition (nickel, cobalt) [75,76], de métaux nobles (palladium, platine) [77] ou bio-inspirés des hydrogénases [78–80]. Il est possible de rencontrer des photosensibilisateurs organiques appartenant à la famille des xanthènes (comme l'éosine Y) [81] ou des organo-metalliques à base de métaux nobles (ruthénium, irridium, rhodium) [80, 82, 83] ou encore des complexes organo-métalliques à base de métaux de transition (rhénium) [84]. Le catalyseur et le photosensibilisateur sont solubilisés dans un mélange eau-solvant organique (type amine ternaire ou acétonitrile) qui joue le rôle de donneur sacrificiel d'électrons. Les principaux enjeux sont de rendre ces systèmes efficaces en terme cinétique, de ne plus utiliser de métaux nobles afin de les rendre moins coûteux et de travailler sur la stabilité des systèmes photocatalytiques. Le chapitre 4 de ce manuscrit est dédié à l'étude dans un photoréacteur d'étude et à l'analyse radiative d'un système photocatalytique homogène bio-inspiré sans métaux nobles.

Jusqu'à présent nous n'avons décrit dans cette section que des mécanismes permettant d'accéder directement aux molécules d'intérêt, mais il est important de noter que des réactions/mécanismes secondaires peuvent diminuer les concentrations de chacune des espèces nécessaires à la réaction. En effet, les espèces excités, S_1 et T_1 peuvent retourner directement vers l'état fondamental sans transférer d'électrons à un catalyseur comme schématisé sur le diagramme de Jablonski de la figure 2.5 [85–88] :

— l'espèce dans son état S_1 peut alors retrouver son état fondamental par un mécanisme de désexcitation "non radiatif" (émission d'un photon dans les longueurs d'ondes infra-rouges) ou par fluorescence (émission d'un photon dans les longueurs d'onde UV-visible)

— le triplet peut potentiellement retourner à l'état fondamental par conversions internes suivies de relaxations vibrationnelles ou par un mécanisme d'émission radiatif appelé phosphorescence, rarement observé à température ambiante [89, 90]

Les mécanismes de photoinhibition (en anglais quenching) sont d'une importance capitale dans la caractérisation des systèmes photocatalytiques homogènes [91–93]. Ils peuvent diminuer la concen-

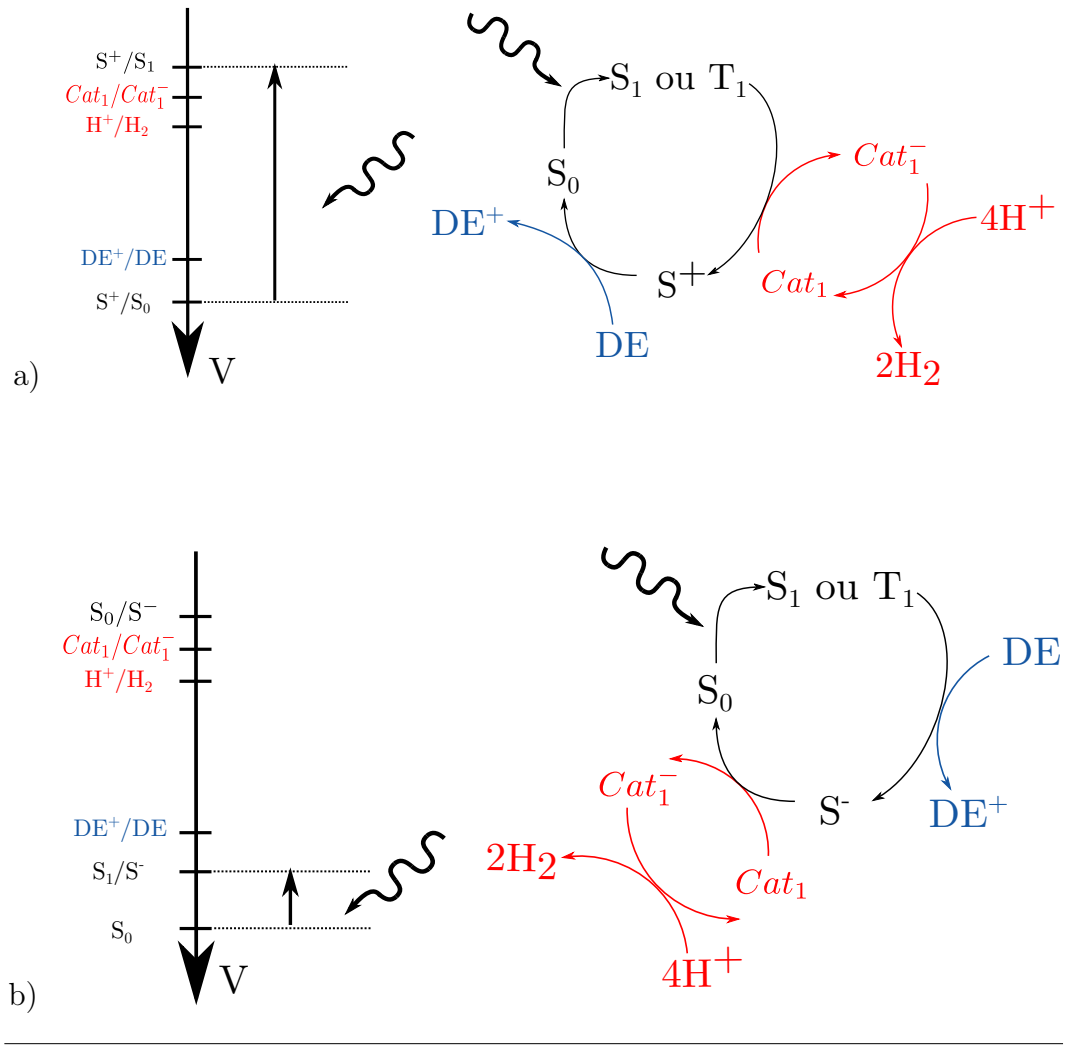


FIGURE 2.4 – Représentation schématique des mécanismes et du positionnement des bandes de potentiels des espèces composant les systèmes photocatalytiques homogènes avec donneurs sacrificiels d'électrons a) dans le cas d'un mécanisme de photoinhibition oxydative et b) dans le cas d'un mécanisme de photoinhibition réductive [58] - S_0 : photosensibilisateur à l'état fondamental, S_1 : état singulet du photosensibilisateur (premier niveau électronique), T_1 : état triplet du photosensibilisateur, S^+ : photosensibilisateur oxydé, S^- : photosensibilisateur réduit, Cat_1 : catalyseur de réduction des protons, Cat_1^- : catalyseur de réduction des protons réduit, DE : donneur d'électrons, DE^+ : donneur d'électrons oxydé - *NB : les équations chimiques ne sont pas équilibrées sur ce schéma et l'échelle des potentiels n'est pas respectée.*

tration en solution de l'espèce S_1 (ou T_1) qui se traduit par une diminution de l'intensité (le nombre de photons) émise par fluorescence (ou phosphorescence) par la molécule excitée à cause de l'interaction de cette dernière avec une autre molécule notée Q, appelée photoinhibiteur (en anglais quencher) par [88] :

— des phénomènes de *complexation* (en anglais static quenching) où un complexe $S{-}Q$ non fluorescent est formé. La concentration en espèce S_1 libre capable d'émettre un rayonnement fluorescent diminue ;

— des phénomènes de *collisions* (en anglais collisional quenching) où S_1 va transférer une partie de son énergie excédentaire (non radiatif) à Q pour retourner à l'état fondamental.

Le phénomène de photo-inhibition est étudié grâce à la relation de Stern-Volmer qui relie la concentration de l'espèce inhibitrice $[Q]$ à la variation de l'intensité de l'émission fluorescente :

$$\frac{I}{I_0} = 1 + K[Q] \tag{2.10}$$

Avec I_0 l'intensité fluorescente émise sans photoinhibiteur et I l'intensité fluorescente émise [2] à la concentration en photoinhibiteur $[Q]$ et K, une constante de photoinhibition en $[\mathrm{m}^3.\mathrm{mol}^{-1}]$ [86,88]. Notons que bien souvent, le photoinhibiteur est le donneur sacrificiel d'électron et l'on cherche un optimum en terme de concentration afin de minimiser le phénomène de photoinhibition.

Nous venons de présenter un récapitulatif sur les stratégies et les enjeux associés au développement de systèmes photocatalytiques homogènes. La section suivante 2.3.1.2 est le miroir de cette partie dans le cas de systèmes photocatalytiques hétérogènes.

2.3.1.2 Les systèmes photocatalytiques hétérogènes

Cette partie est dédiée à la présentation générale des étapes mises en jeu dans le mécanisme réactionnel associés aux systèmes photocatalytiques hétérogènes. Nous présenterons également les différents paramètres (liste non exhaustive) sur lesquels il est possible d'agir pour en améliorer l'efficacité (en terme cinétique).

Imaginons un système photocatalytique hétérogène avec lequel il est possible de réaliser la photolyse de la molécule d'eau. Il sera alors principalement composé d'un semi-conducteur, caractérisé par un gap défini comme la différence d'énergie entre la Bande de Valence (BV) et la Bande de Conduction (BC), qui absorbe le rayonnement et le convertit en paires électron|trou. Ces dernières vont migrer respectivement vers les sites catalytiques de réduction des protons et d'oxydation de l'eau matérialisés par des co-catalyseurs déposés à la surface du semi-conducteur comme présenté sur la figure 2.6. Notons qu'il est possible en théorie de réaliser la dissociation de la molécule d'eau

2. En pratique I_0 et I sont des valeurs expérimentales obtenues par spectrofluorimétrie dont l'unité n'est pas forcément clairement définie.

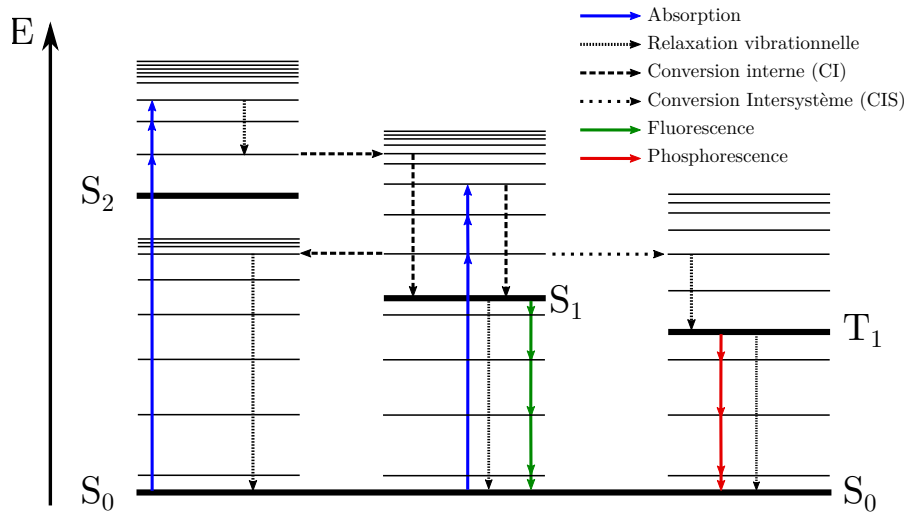


FIGURE 2.5 – Diagramme de Jablonski pour une molécule soumise à une irradiation - récapitulatif des mécanismes de désexcitation dits non radiatifs : les relaxations vibrationnelles, les conversions internes et la conversion intersystème ainsi que les mécanismes de désexcitation dit radiatif : la fluorescence et la phosphorescence [94].

sans co-catalyseurs mais les cinétiques sont très lentes (les recombinaisons sont majoritaires) comme nous le verrons dans le chapitre 5 de ce manuscrit.

La première étape correspond à l'absorption du rayonnement par le semi-conducteur et pour pouvoir réaliser cette opération [58, 61, 66, 69, 70] :

— le gap du semi-conducteur doit être suffisamment grand pour que sur la même particule, la photolyse de la molécule d'eau soit possible. Comme nous l'avons vu, l'énergie minimum est de 1,23 eV [55, 57].

  Le gap du semi-conducteur doit également permettre d'absorber un maximum de rayonnement solaire dans les longueurs d'onde du visible puisque cette partie représente une proportion importante d'environ 50% du spectre solaire en énergie (il ne doit pas être trop grand).

— le potentiel de la BV du semi-conducteur doit être supérieur au potentiel du couple O_2/H_2O (0,82 V à pH = 7). Le potentiel de la BC doit être inférieur au potentiel du couple H^+/H_2 (-0,41 V à pH = 7).

La figure 2.7 est un récapitulatif des BV et BC de quelques semi-conducteurs positionnés par rapport au potentiel d'oxydation de l'eau et de réduction des protons. Il est clair que très peu d'entre eux répondent aux critères nécessaires. Parmi les semi-conducteurs "compatibles", nous pouvons par exemple citer CdS, un semi-conducteur qui fera l'objet d'un cas d'étude dans le chapitre 5 ou encore TiO_2 dont la valeur du gap ne permet d'absorber que des longueurs d'onde dans le domaine de l'Ultra-Violet. Nous pouvons également noter que certains semi-conducteurs peuvent présenter

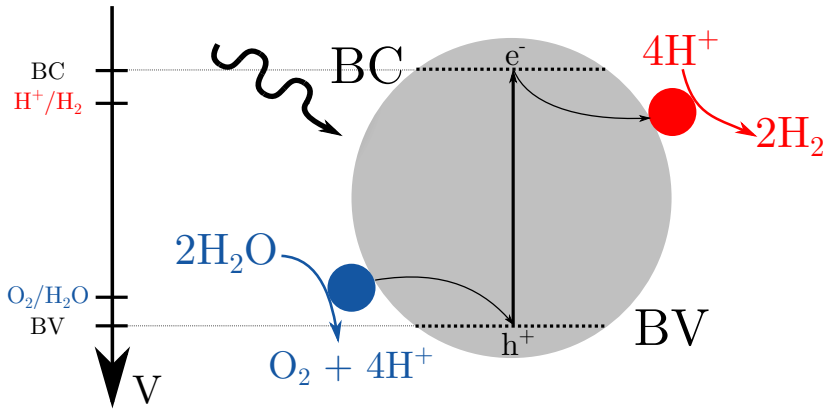


FIGURE 2.6 – Représentation schématique d'un système photocatalytique hétérogène pour la photolyse de la molécule d'eau composé d'un semi conducteur (en gris) sur lequel sont déposés des co-catalyseurs. Le co-catalyseur d'oxydation de la molécule d'eau est représenté en bleu et le co-catalyseur de réduction des protons est en rouge. Les potentiels associés aux bandes de valence (BV) et de conduction (BC) et des couples O_2/H_2O et H^+/H_2 ont également été représentés schématiquement sur une échelle de potentiel. *NB : les équations chimiques ne sont pas équilibrées sur ce schéma.*

plusieurs phases cristallines dont une seule est potentiellement "active" en photosynthèse artificielle. C'est le cas du TiO_2 qui existe sous 3 formes différentes : l'anatase, le rutile et la brookite dont seule la phase rutile est active [68].

La deuxième étape est d'éviter au maximum la recombinaison des charges générées dans le volume de la particule pour que ces dernières puissent migrer à la surface [95]. Les deux principaux paramètres sur lesquels il est possible de travailler sont les suivants [56, 62–64] :

— *le degré de cristallinité* : plus le degré de cristallinité est important, moins il y aura de défauts au sein du semi-conducteur qui agissent comme des pièges de charges favorisant les recombinaisons de ces dernières,

— *la taille de la particule* est également un paramètre qui semble diminuer les recombinaisons puisque plus la particule est petite et plus le libre parcours moyen des charges avant recombinaison devient grand devant la taille des particules. On parle également de phénomènes de courbure des bandes où la taille de la particule est plus petite que la zone de déplétion permettant une séparation spatiale des charges. Notons que ce sont les principales raisons pour lesquels, la communauté scientifique de la chimie de photosynthèse artificielle se concentre sur les particules de taille nanométrique.

Dans un troisième temps, une fois que les charges se retrouvent à la surface des particules, ces dernières auront tendance à se recombiner en surface s'il n'y a pas de sites actifs (réactionnels) appropriés disponibles. Il est donc nécessaire de faciliter les réactions grâce à l'introduction de

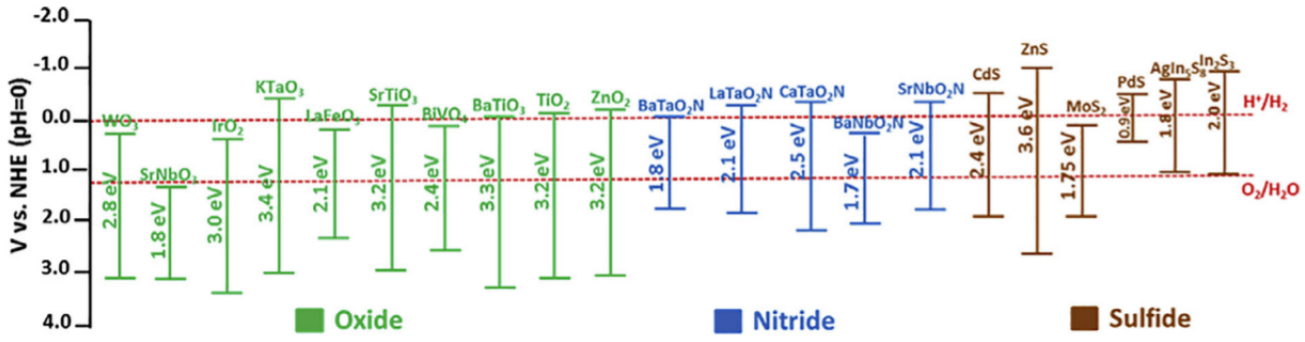


FIGURE 2.7 – Récapitulatif du positionnement des potentiels des bandes de valence et de conduction de quelques semi-conducteurs par rapport au potentiel d'oxydation de l'eau et de réduction des protons à pH = 0. Ce schéma est issu de la référence [63].

co-catalyseur à la surface du semi-conducteur qui serviront [64] :

— de piège et de séparateur spatial des charges,

— de catalyseur de la réaction d'oxydation et de réduction.

Notons que la taille des particules semble être ici encore un paramètre important puisque diminuer leur taille permettrait d'augmenter la surface spécifique de ces dernières et donc d'augmenter le nombre de sites actifs par unité volumique de matériau [96–99]. Nous en étudierons l'impact dans le chapitre 5 sur la production d'hydrogène. De plus le principe physique sur lequel repose la co-catalyse sera également présenté dans le chapitre 5 où nous déposerons à la surface des particules de CdS un co-catalyseur de réduction des protons comme le platine ou le sulfure de molybdène (MoS_2).

Comme nous venons de le présenter, les contraintes sont nombreuses et peu de systèmes photocatalytiques capables de réaliser la photolyse de la molécule d'eau ont été développés à l'heure actuelle. Une des alternatives aux mécanismes que nous venons de présenter, appelé méthode "une étape" (one step en anglais) est la méthode en deux étapes (two steps en anglais). Il s'agit cette fois de séparer l'oxydation de l'eau et la réduction des protons sur deux particules distinctes, toutes deux décorées de co-catalyseurs. Un couple d'oxydoréduction (le plus souvent I_3^-/I^- ou Fe^{3+}/Fe^{2+}) assure le lien entre les deux briques pour le transfert des électrons d'un système à l'autre. L'un des avantages de ce type de systèmes est qu'ils permettent de séparer spatialement la production d'oxygène de la production d'hydrogène [100–102].

Une des autres alternatives proposées pour comprendre et développer de nouveaux systèmes photocatalytiques est de se concentrer sur uniquement l'une des deux demi-réactions. Ainsi la réaction complémentaire est assurée par la réduction d'un accepteur d'électrons ou l'oxydation d'un donneur d'électrons pour mimer respectivement la réduction des protons ou l'oxydation de l'eau

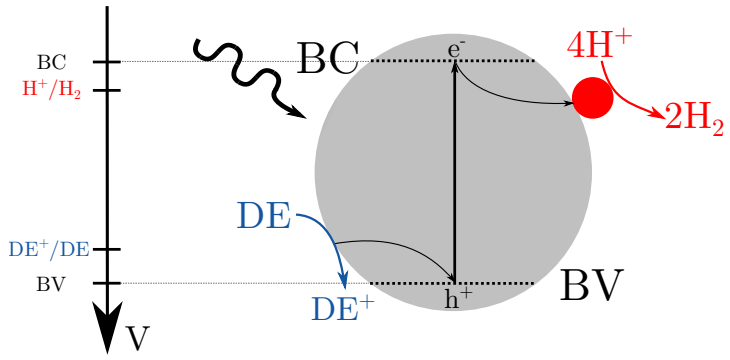


FIGURE 2.8 – Représentation schématique d'un système photocatalytique hétérogène pour la production d'hydrogène composé d'un semi-conducteur (en gris) et d'un co-catalyseur de réduction des protons (en rouge) dans une solution de donneurs sacrificiels d'électrons (DE). Les potentiels associés aux bandes de valence (BV) et de conduction (BC) et des couples H^+/H_2 et ED/ED^+ ont également été représentés schématiquement sur une échelle de potentiel. *NB : les équations chimiques ne sont pas équilibrées sur ce schéma.*

permettant de gagner un degré de liberté sur la conception du système photocatalytique. Nous nous concentrerons uniquement sur les systèmes photocatalytiques développés pour la production d'hydrogène. La figure 2.8 est un schéma d'un système photocatalytique hétérogène avec un donneur sacrificiel d'électrons pour la production d'hydrogène. Le quantité de ces systèmes photocatalytiques hétérogènes est indénombrable. Les semi-conducteurs sont soit des oxydes, des nitrures ou encore des sulfures de métaux de transitions et les co-catalyseurs déposés à leur surface sont malheureusement bien souvent des métaux nobles comme le platine. Les donneurs sacrificiels utilisés sont souvent des alcools, des acides organiques ou encore des sels (ions ou sous la forme réduite de couple d'oxydo-réduction) et l'on pourra retrouver des récapitulatifs dans des articles bibliographiques comme les références [58, 71, 103–106] .

La connaissance détaillée des mécanismes et des cinétiques associées aux systèmes photocatalytiques est d'une importance capitale. En chimie, on travaille à l'obtention d'un système photocatalytique efficace et peu coûteux, ne nécessitant pas de matériaux nobles. Toutes les méthodes que nous venons de présenter s'attardent à l'optimisation des systèmes en terme d'efficacité cinétique. Dans la section suivante 2.3.2, nous nous attarderons à la présentation d'une méthode de développement et d'optimisation des procédés photoréactifs, un enjeu de taille du domaine de la photosynthèse artificielle, mettant en œuvre des systèmes photocatalytiques pour la production d'hydrogène solaire.

2.3.2 Développement et optimisation des procédés photoréactifs : un modèle prédictif et générique

Pour être industrialisable, l'objectif de tout procédé photoréactif est d'atteindre au minimum une efficacité énergétique de 10% [57] et de maximiser les vitesses volumétriques de production. Par rapport à un dispositif à l'échelle laboratoire non optimisé [107–111] il y a environ un à deux ordres de grandeur à gagner sur l'efficacité énergétique et la vitesse de production.

Ces progrès considérables ne pourront être accomplis dans un temps raisonnable qu'à l'aide d'approches propres **aux sciences pour l'ingénieur** en développant des modèles qui sont les seuls à garantir le caractère **prédictif** et **générique** nécessaire à l'optimisation des procédés photoréactifs **limités** et **contrôlés** par le transfert de rayonnement.

Les performances cinétiques et énergétiques des procédés photoréactifs sont contrôlées par le transport de photons [112–115]. Il faut donc gagner en connaissance sur ce phénomène physique quantifié par les **vitesses locale et moyenne d'absorption du rayonnement** $\mathcal{A}(x)/\langle\mathcal{A}\rangle$ [$\mathrm{mol}_{h\nu}.\mathrm{m}^{-3}.\mathrm{s}^{-1}$]. Nous pouvons néanmoins souligner qu'en photosynthèse artificielle, l'eau sera le solvant et les limitations par le transfert de masse, beaucoup discutées dans littérature n'auront plus lieu d'être [58, 62, 68].

La vitesse moyenne de production d'hydrogène $\langle r_{H_2}\rangle$ [$\mathrm{mol}_{H_2}.\mathrm{m}^{-3}.\mathrm{s}^{-1}$] et l'efficacité énergétique sont par conséquent des fonctions de la vitesse locale $\mathcal{A}(x)$ ou moyenne d'absorption du rayonnement $\langle\mathcal{A}\rangle$. L'établissement de cette fonction est issu de l'étude des mécanismes de couplage dit thermocinétique entre absorption du rayonnement et les cinétiques de réaction qui rend compte, par l'intermédiaire d'un rendement quantique global noté φ, que l'absorption d'un photon par une molécule ne conduit pas forcément à l'espèce chimique souhaitée (l'hydrogène dans notre cas) car il existe des phénomènes de pertes. Nous détaillerons dans la section 3.2.1 du chapitre 3 pour des systèmes photocatalytiques homogène et hétérogène l'établissement de cette loi de couplage.

Le couplage complexe avec le rayonnement rend les procédés photoréactifs extrêmement sensibles aux conditions aux limites et à la géométrie. Avec un objectif didactique d'introduction de cette notion, prenons un exemple simple : un système photocatalytique homogène, dont les performances sont contrôlées par le transfert de rayonnement, permettant de produire de l'hydrogène composé d'une seule espèce absorbante (dans l'UV-visible), caractérisé par une section efficace d'absorption σ_a [$\mathrm{m}^2.\mathrm{mol}^{-1}$] (un spectre d'absorption). Ce système est mis en œuvre dans une géométrie 1D que l'on définit comme une lame infinie (une cuve spectroscopique par exemple) d'épaisseur E [m]. La concentration de l'espèce absorbante est notée $[C]$ [$\mathrm{mol}.\mathrm{m}^{-3}$]. Cette lame est éclairée par un faisceau monochromatique de densité de flux de photons incidente q_{in} [$\mathrm{mol}_{h\nu}.\mathrm{m}^{-2}.\mathrm{s}^{-1}$]. La vitesse locale d'absorption du rayonnement d'un milieu purement absorbant est simplement décrite par la

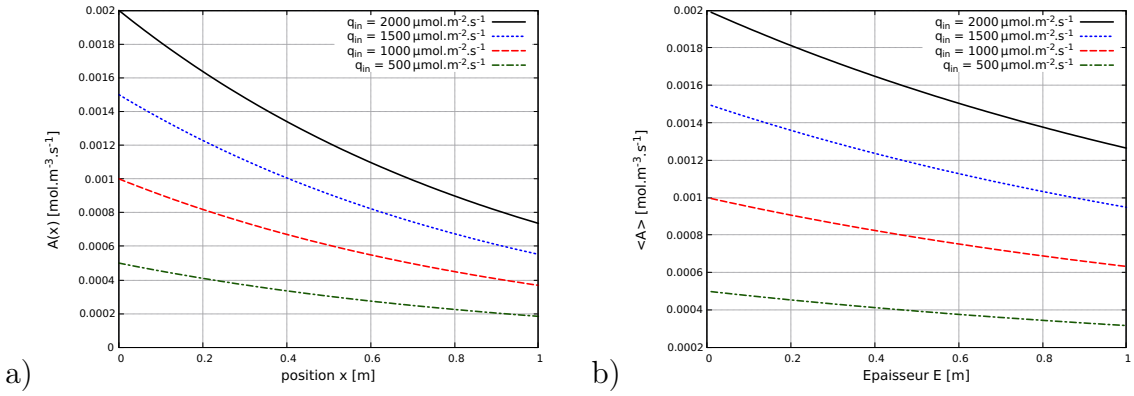


FIGURE 2.9 – Représentation graphique de a) l'évolution de la vitesse locale d'absorption du rayonnement $\mathcal{A}(x)$ en fonction de la position x pour différentes valeurs de densité de flux de photons incidente q_{in} et b) de l'évolution de la vitesse moyenne d'absorption du rayonnement $\langle\mathcal{A}\rangle$ en fonction de l'épaisseur E pour différentes valeurs de densité de flux de photon incidente q_{in}.

loi de Bouguer bien connue sous la forme d'une exponentielle décroissante telle que :

$$\mathcal{A}(x) = q_{in}\sigma_a[C]e^{-\sigma_a[C]x} \tag{2.11}$$

avec x une position quelconque dans la lame infinie. La vitesse moyenne d'absorption du rayonnement $\langle\mathcal{A}\rangle$ est quant à elle définie de la façon suivante :

$$\langle\mathcal{A}\rangle = \frac{1}{E}\int_0^E dx\,\mathcal{A}(x) = \frac{q_{in}}{E}(1 - e^{-\sigma_a[C]E}) \tag{2.12}$$

En travaillant avec une concentration arbitraire fixée à 1 mol.m^{-3} et un coefficient d'absorption $\sigma_a = 1$ m^2.mol^{-1}, on peut voir sur la figure 2.9, que les grandeurs radiatives $\mathcal{A}(x)$ et $\langle\mathcal{A}\rangle$ dépendent fortement de la densité de flux de photons q_{in} donc des conditions aux limites et de l'épaisseur de la lame E donc de la géométrie. Notons que dans des conditions solaires, la **densité de flux de photons** fournie par le soleil arrivant à la surface de la terre (ou autrement dit incidente au procédé photoréactif) est le paramètre qui **limitera** les performances du procédé.

Ne perdons pas de vue que nous avons présenté un cas simple dans milieu purement absorbant et géométrie 1D mais les systèmes photocatalytiques hétérogènes (à diffusion élastique des photons) ou homogènes (dans ce cas, un phénomène de diffusion inélastique des photons peut apparaître) diffusent pour la plupart d'entre eux le rayonnement, ce qui ajoute une complexité significative dans la description du transfert de rayonnement. Il est alors nécessaire d'avoir un modèle **prédictif** qui nous permettra d'optimiser les vitesses volumétriques locales ou moyennes d'absorption du rayon-

nement ($\mathcal{A}(x)/\langle\mathcal{A}\rangle$) pour absorber 99% du rayonnement en fonction des conditions aux limites pour atteindre une vitesse moyenne de production d'hydrogène maximale et une efficacité énergétique au minimum de 10% et cela quelle que soit la géométrie du procédé photoréactif (scale up).

Le caractère **prédictif** ne pourra être assuré que par la connaissance des propriétés fondamentales associées au système photocatalytique comme les constantes cinétiques de réaction et les propriétés optiques du milieu qui sont indirectement des données d'entrée pour l'obtention de $\mathcal{A}(x)$ puis pour l'établissement de la loi de couplage thermocinétique. Notons que la **généricité** (applicable à n'importe quel système photocatalytique chimique) du modèle est également nécessaire puisque nous travaillons en parallèle de la communauté de la chimie de la photosynthèse artificielle. Le modèle devra alors s'adapter à n'importe quel système photocatalytique au moment où celui capable de réaliser la photodissociation de la molécule d'eau sera développé. Dans le chapitre 3, les différents corpus de la physique mis en œuvre pour développer notre modèle prédictif et générique seront détaillés. Nous présenterons également le dispositif expérimental dédié à la compréhension et à la validation de ce modèle.

2.4 Conclusions

Face aux enjeux climatiques, à l'augmentation des besoins énergétiques de l'Humanité et à la raréfaction des ressources fossiles, il est urgent de développer de nouvelles méthodes de production d'énergie, propres et renouvelables, dans le cadre de la transition énergétique. Le recours à l'énergie solaire s'impose comme une évidence puisqu'elle permettrait de couvrir la totalité des besoins énergétiques de l'Humanité. Cette ressource étant par nature fluctuante et intermittente, il est nécessaire de pouvoir la convertir en vecteurs énergétiques stockables que l'on appelle des carburants solaires. L'hydrogène, le plus simple d'entre eux par sa structure chimique et base de la synthèse de tous les autres carburants est un des candidats idéal. Il peut être produit à partir d'eau, une ressource propre et abondante, et d'énergie solaire grâce à des systèmes photocatalytiques homogènes ou hétérogènes. Le défi à relever est de taille car il faut trouver des systèmes photocatalytiques efficaces et peu coûteux et concevoir, développer puis optimiser les procédés photoréactifs associés dépassant 10% d'efficacité énergétique et des vitesses volumétriques de production d'hydrogène maximales à maturité.

Ce dernier objectif qui concerne le domaine des Sciences Pour l'Ingénieur, ne peut être atteint que si l'on dispose de modèles prédictifs, suffisamment génériques pour être utilisés sur n'importe quel système photocatalytique et dans n'importe quelle géométrie. Il est donc nécessaire de développer des modèles de connaissance qui intègrent les corpus physiques décrivant les échelles sous-jacentes qui ont un impact sur les observables à l'échelle du procédé : les cinétiques de réaction et le transfert de rayonnement qui limite et contrôle les procédés photoréactifs.

Pour mener à bien notre objectif, nous présenterons dans le chapitre 3 une description détaillée des différents corpus physiques impliqués dans notre modèle et du dispositif expérimental conçu et dédié à la compréhension et à la validation de ce modèle.

CHAPITRE 3

Modèle prédictif et dispositifs expérimentaux

3.1 Introduction **33**

3.2 Développement et présentation d'un modèle prédictif et générique pour le dimensionnement et l'optimisation des procédés photoréactifs **36**

3.2.1 Couplage thermocinétique : vitesse de production en hydrogène . . 36

3.2.1.1 Cas d'un système photocatalytique homogène : complexes moléculaires 37

3.2.1.2 Cas d'un système photocatalytique hétérogène : semiconducteurs 42

3.2.2 Détermination des propriétés optiques 47

3.2.3 Détermination des propriétés radiatives 48

3.2.3.1 Base du formalisme de l'électromagnétisme 49

3.2.3.2 La fonction de phase 52

3.2.3.3 Les sections efficaces d'absorption et de diffusion 53

3.2.3.4 Densité de probabilité d'émission des espèces diffusives . . 55

3.2.3.5 Autres grandeurs nécessaires à la résolution d'un problème radiatif : définitions 56

3.2.4 Détermination des grandeurs radiatives d'intérêt : transfert radiatif 58

3.2.4.1 Introduction au transfert de rayonnement et définitions des principales grandeurs caractéristiques 59
3.2.4.2 Équation du Transfert Radiatif 62
3.2.4.3 Résolution de l'Équation du Transfert Radiatif : modèle complet 65
3.2.4.4 Résolution de l'Équation du Transfert Radiatif : approximations 69
3.2.5 Dimensionnement et optimisation des procédés photoréactifs 73
3.2.6 Conclusions 76
3.3 Description d'un dispositif expérimental dédié à la validation du modèle et à la caractérisation des systèmes photocatalytiques 77
3.3.1 Présentation du banc optique pour la validation des propriétés radiatives 77
3.3.2 Description du banc expérimental pour la production d'hydrogène 80
3.3.2.1 Les photoréacteurs d'étude : nos deux générations 81
3.3.2.2 Système de contrôle et commande 84
3.3.2.3 Source de lumière 86
3.3.3 Caractérisation du banc d'étude 89
3.3.3.1 Détermination du volume de l'espace annulaire 89
3.3.3.2 Caractérisation de la source de lumière 91
3.3.4 Mise en œuvre d'un bilan sur la phase photonique 95
3.3.4.1 Détermination expérimentale de la transmittivité 96
3.3.4.2 Détermination expérimentale de la vitesse moyenne d'absorption du rayonnement 97
3.3.5 Bilan matière sur la molécule hydrogène : estimation des vitesses de production d'hydrogène 98
3.3.6 Conclusions 101
3.4 Conclusions du chapitre 102

3.1 Introduction

Ce chapitre est dédié à la présentation d'un modèle prédictif et générique, adaptable à la plus grande diversité possible de systèmes photocatalytiques, développé dans le cadre du dimensionnement et de l'optimisation de procédés photoréactifs et à la présentation des dispositifs expérimentaux consacrés à la compréhension et à la validation du modèle. Un schéma récapitulatif du modèle, de ses différents corpus constitutifs et des différents échelons de validation expérimentaux est présenté sur la figure 3.1.

Dans un premier temps, nous détaillerons notre modèle par la présentation de la méthodologie d'établissement de la loi de couplage thermocinétique permettant d'obtenir une expression de la vitesse volumétrique **locale et/ou moyenne** de production d'hydrogène $r_{H_2}(x)$ et/ou $\langle r_{H_2} \rangle$ dans le cas de systèmes photocatalytiques homogènes (moléculaires) et hétérogènes (particulaires). Nous démontrerons ainsi l'importance de la connaissance détaillée des mécanismes réactionnels (voir chapitre 2 pour un état de l'art sur les différents systèmes existants), c'est à dire les cinétiques de réaction et de la dépendance des expressions aux vitesses **locales et/ou moyennes** d'absorption du rayonnement $\mathcal{A}(x)$ et/ou $\langle \mathcal{A} \rangle$.

Les différents corpus physiques permettant d'obtenir *in fine* $\mathcal{A}(x)$ et/ou $\langle \mathcal{A} \rangle$ seront détaillés. Nous présenterons alors la méthode d'obtention des propriétés optiques, données d'entrée du corpus de l'électromagnétisme. Nous pouvons alors distinguer deux situations :

— dans le cas *des systèmes photocatalytiques homogènes*, les corpus nécessaires à l'obtention des propriétés optiques et radiatives sont indissociables (voir figure 3.1),

— dans le cas *de systèmes hétérogènes*, il faut traiter les deux corpus et des données relatives à la distribution de taille et à la forme géométrique des particules, obtenues expérimentalement, sont nécessaires à la résolution des équations de l'électromagnétisme.

La résolution des équations de Maxwell, appliquée au problème de la diffraction d'une onde plane par une particule, nous permet d'obtenir les propriétés radiatives où un échelon expérimental de validation par l'intermédiaire d'un banc optique de précision que nous présenterons dans la section 3.3.1 est réalisé.

Les propriétés radiatives sont des paramètres d'entrée du corpus du transfert de rayonnement où l'on cherche à résoudre l'équation du transfert radiatif (ETR). Notons que l'ETR se résout dans une géométrie donnée et dans ce manuscrit nous considérerons une lame infinie d'épaisseur E puisque le dispositif expérimental, et notamment le photoréacteur présenté dans la section 3.3.2 a été conçu de façon à pouvoir comparer le modèle aux expériences dans le cadre d'une géométrie 1D. Il est également nécessaire de connaître les conditions aux limites, c'est à dire la densité de flux de photons entrante q_{in} dans le procédé photoréactif (dans la lame ou le photoréacteur) dans lequel est mis en œuvre le système photocatalytique étudié et nous présenterons dans la section 3.3.3.2 les méthodes

expérimentales de détermination de ces dernières. La résolution de l'ETR permet alors d'obtenir $\mathcal{A}(x)$ et/ou $\langle\mathcal{A}\rangle$ que l'on utilise dans la loi de couplage thermocinétique.

Le modèle de vitesse volumétrique moyenne de production d'hydrogène $\langle r_{H_2}\rangle$, qui est l'intégrale de la vitesse locale $r_{H_2}(x)$ sur le volume, obtenu de façon prédictive après résolution des différents corpus, peut être comparé aux résultats expérimentaux (voir section 3.3.2). La dernière étape consiste à étudier l'efficacité énergétiques $\langle\eta\rangle$, obtenue par intégration sur le volume du procédé, qui dépend de la vitesse d'absorption du rayonnement et de la vitesse de production d'hydrogène et que nous introduirons dans la section 3.2.5.

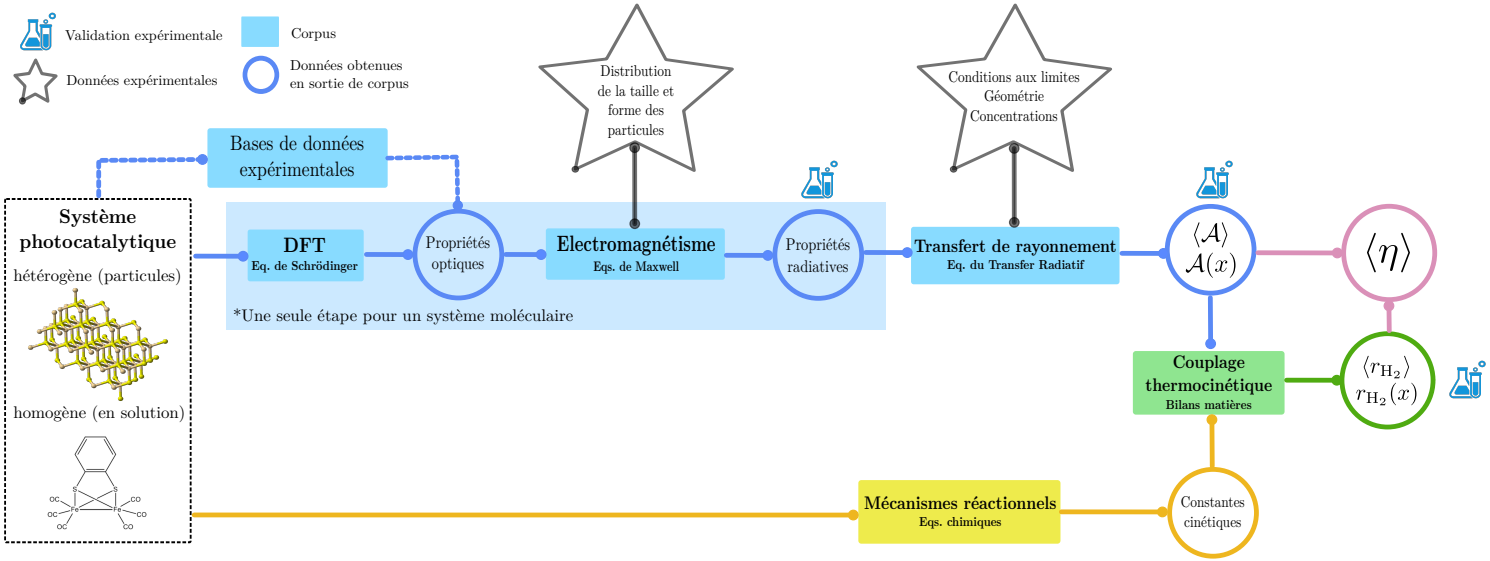


FIGURE 3.1 – Schéma représentatif du modèle développé pour le dimensionnement et l'optimisation des systèmes photoréactifs avec la présentation des différents échelons de validation expérimentaux et des données nécessaires à la résolution du modèle - DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité - $\mathcal{A}(x)$: Vitesse Locale d'Absorption du rayonnement - $\langle \mathcal{A} \rangle$: Vitesse Moyenne d'Absorption du rayonnement - $r_{H_2}(x)$: Vitesse volumétrique locale de production d'hydrogène - $\langle r_{H_2} \rangle$: Vitesse volumétrique moyenne de production d'hydrogène - $\langle \eta \rangle$: Efficacité énergétique.

3.2 Développement et présentation d'un modèle prédictif et générique pour le dimensionnement et l'optimisation des procédés photoréactifs

L'objectif de cette partie est de présenter les différents corpus physiques employés pour développer un modèle prédictif et générique dédié au dimensionnement et à l'optimisation des procédés photoréactifs. Nous attacherons une attention toute particulière à donner du sens physique aux équations fondamentales rattachées à chacun des corpus mis en œuvre tout comme aux données issues de la résolution de ces équations.

3.2.1 Couplage thermocinétique : vitesse de production en hydrogène

Il est crucial de définir les principaux mécanismes permettant de décrire le comportement de la cinétique de réaction observée afin d'en tenir compte dans l'élaboration du modèle (couplage thermocinétique). Nous établirons dans un premier temps, un modèle de la vitesse volumétrique **locale** de production en hydrogène $r_{\mathrm{H_2}}(x)$ pour la photodissociation de l'eau à partir d'un système photocatalytique homogène puis hétérogène. Nous prêterons attention à la mise en évidence de la dépendance de $r_{\mathrm{H_2}}(x)$ à la vitesse **locale** d'absorption du rayonnement $\mathcal{A}(x)$.

Pour tous les systèmes chimiques nécessitant un apport d'énergie photonique, il est classique de relier $r_{\mathrm{H_2}}(x)$ à $\mathcal{A}(x)$ par l'intermédiaire d'un rendement quantique global de réaction noté ici φ :

$$r_{\mathrm{H_2}}(x) = \varphi \mathcal{A}(x) \tag{3.1}$$

Le rendement quantique global φ caractérise le nombre de moles de photons nécessaires à la production d'une mole d'hydrogène. L'expression de φ est dépendante du système photocatalytique étudié et dans certains cas, on parle de couplage **non linéaire** car il est fonction de $\mathcal{A}(x)$ comme nous le détaillerons dans la section 3.2.1.2 pour un système photocatalytique hétérogène. L'expression de $r_{\mathrm{H_2}}(x)$ peut alors s'écrire en spécifiant la dépendance du rendement quantique global au champ de rayonnement de la façon suivante :

$$r_{\mathrm{H_2}}(x) = \varphi(\mathcal{A}(x))\mathcal{A}(x) \tag{3.2}$$

Dans d'autres situations, on parle de couplage **linéaire** car le rendement quantique ne dépend pas de $\mathcal{A}(x)$ et les grandeurs moyennes sont suffisantes pour décrire le système. L'expression pour ce type de couplage correspond simplement à l'équation 3.1 (dans laquelle φ est une constante de

l'espace) que nous établirons dans le cas d'un système photocatalytique homogène dans la section 3.2.1.1.

3.2.1.1 Cas d'un système photocatalytique homogène : complexes moléculaires

Envisageons un système photocatalytique homogène, à partir duquel il est possible de photodissocier l'eau, composé :

— d'un photosensibilisateur organique S_0,

— d'un catalyseur de réduction des protons Cat_1,

— d'un catalyseur d'oxydation de l'eau Cat_2,

en solution aqueuse comme présenté sur la figure 3.2. Dans cette section, nous allons présenter la méthode pour établir une loi de couplage thermocinétique pour un tel système comme il est coutume de le trouver dans la littérature [116,117]. Comme nous l'avons présenté dans le chapitre 2, il existe un grand nombre de systèmes photocatalytiques homogènes mais nous nous limiterons aux systèmes de type photoinhibition oxydative dont le mécanisme nécessite un photosensibilisateur excité "actif" triplet car le cas d'étude que nous présentons dans ce manuscrit dans le chapitre 4 appartient à cette famille.

Les étapes réactionnelles pour le système photocatalytique moléculaire présenté dans cette section dont les vitesses de réaction associées à chacune des étapes, toutes considérées comme des cinétiques élémentaires, peuvent être décrites de la façon suivante [81,85,88] :

1. A température ambiante, la majorité des molécules occupent le niveau électronique de plus basse énergie S_0, et lorsqu'elles interagissent avec des photons à la vitesse $\mathcal{A}(x)$ [$\mathrm{mol}_{h\nu}.\mathrm{m}^{-3}.\mathrm{s}^{-1}$], une transition électronique de l'état fondamental vers différents états excités S_n (de plus haute énergie) sont possibles (en fonction de l'énergie des photons). Les molécules se relaxent ensuite vers le premier niveau électronique de la molécule, l'état excité singulet S_1 par des mécanismes de relaxations vibrationnelles (mécanisme dit non radiatif dont les temps caractéristiques sont de l'ordre de 10^{-13} - 10^{-12} s [118]) et de conversions internes (dont l'échelle de temps associée à cet événement est de l'ordre de 10^{-12} - 10^{-6} s [118]). Ces étapes se résument à la réaction globale suivante :
$$S_0 \xrightarrow{\mathcal{A}(x)} S_1 \tag{3.3}$$

2. A partir du moment où l'état électronique singulet S_1 est peuplé, les molécules vont tendre à retrouver l'état fondamental S_0 par des mécanismes de désexcitation que nous détaillerons par la suite (étapes a et b). Elles peuvent également subir une conversion inter-système (CIS) permettant de former une espèce triplet, T_1 (temps caractéristiques de 10^{-12} à 10^{-6} s [118]) :
$$S_1 \xrightarrow{\mathrm{CIS}} T_1 \tag{3.4}$$

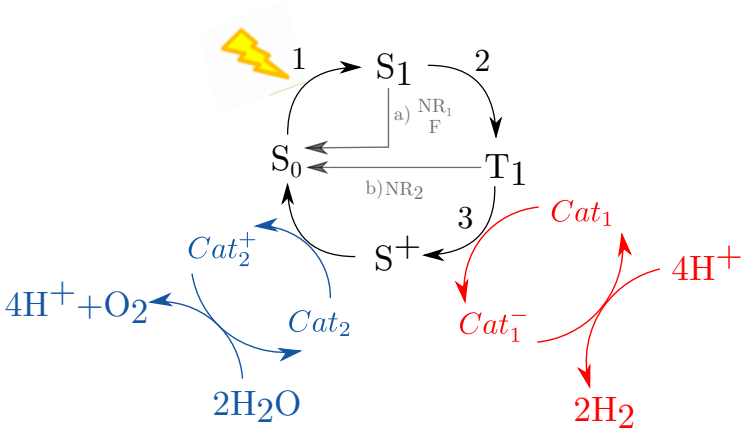


FIGURE 3.2 – Proposition d'un schéma réactionnel pour la photodissociation de l'eau à partir d'un système photocatalytique moléculaire - En rouge, le système associé à la réduction des protons et en bleu le système associé à l'oxydation de l'eau - S_0 : Photosensibilisateur à l'état fondamental - S_1 : photosensibilisateur au premier état excité singulé - T_1 : photosensibilisateur au premier état excité triplet - S^+ : photosensibilisateur oxydé - Cat_1 : catalyseur de réduction des protons - Cat_1^- : catalyseur de réduction des protons réduit - Cat_2 : catalyseur d'oxydation de l'eau - Cat_2^+ : catalyseur d'oxydation de l'eau oxydé - NR_1 : Désexcitation non radiative 1 - F : Fluorescence - NR_2 : Désexcitation non radiative 2 [58].

La vitesse de réaction associée à ce mécanisme peut s'écrire comme $r_{\text{CIS}}(x) = k_{\text{CIS}}[S_1]$ avec k_{CIS} la constante de conversion inter-système [s^{-1}] et [S_1] la concentration en singulet [$mol.m^{-3}$].

3. L'espèce triplet T_1 peut céder un électron au catalyseur de réduction des protons en supposant que les potentiels des espèces sont bien positionnés comme suit :

$$T_1 \xrightarrow[H^+]{Cat_1} S^+ + \frac{1}{2}H_2 \tag{3.5}$$

La vitesse de transfert d'électrons peut alors être définie comme

$$r_{e^-}(x) = k_{e^-}[T_1] \tag{3.6}$$

avec k_{e^-} la constante cinétique de transfert d'électrons [s^{-1}] et [T_1] la concentration en triplet [$mol.m^{-3}$].

En considérant que :

— le transfert d'électrons décrit par l'équation chimique 3.5 est limitant,

— la concentration en protons dans la solution n'est pas limitante,

— seule l'espèce triplet est capable de céder un électron au catalyseur de réduction des protons,

— il n'y a pas d'autres mécanismes que ceux présentés sur la figure 3.2,

la vitesse volumétrique locale de production d'hydrogène $r_{\mathrm{H_2}}(x)$ est alors définie comme :

$$r_{\mathrm{H_2}}(x) = \phi r_{e^-}(x) = \phi k_{\mathrm{e^-}}[\mathrm{T_1}] = \frac{1}{2} k_{\mathrm{e^-}}[\mathrm{T_1}] \tag{3.7}$$

Avec ϕ le coefficient stœchiométrique de $\frac{1}{2}$: il faut bien deux moles de triplet (autrement dit deux moles d'électrons) pour produire une mole d'hydrogène. Évidemment, lorsqu'un électron du photosensibilisateur $\mathrm{T_1}$ a été transféré, on obtient un photosensibilisateur oxydé $\mathrm{S^+}$, qui pour retourner à l'état initial $\mathrm{S_0}$ va devoir récupérer un électron par l'intermédiaire d'un catalyseur d'oxydation de la molécule d'eau Cat_2 que nous ne décrivons pas ici car cette étape n'est pas considérée comme limitante.

Intéressons nous aux mécanismes de désexcitation de l'espèce singulet puis du triplet. Il existe un grand nombre de mécanismes de désexcitation mais nous nous limiterons à la description des mécanismes courants nécessaires à la compréhension du système photocatalytique proposé dans ce manuscrit [85–88] :

a) D'autres processus tels que la fluorescence (10^{-9} - 10^{-7} s) et les relaxations vibrationnelles non radiatives entrent directement en compétition avec le mécanisme de CIS présenté dans le paragraphe précédent à l'étape 2. L'espèce dans son état $\mathrm{S_1}$ peut alors retrouver son état fondamental par un mécanisme de désexcitation non radiatif noté $\mathrm{NR_1}$ (émission d'un photon dans les longueurs d'ondes infra-rouges) ou par fluorescence F (émission d'un photon dans les longueurs d'onde UV-visible) selon la réaction suivante :

$$\mathrm{S_1} \xrightarrow{\mathcal{A}(\mathrm{x})} \mathrm{S_0} \tag{3.8}$$

Chacun des mécanismes est associé à une vitesse de réaction définie pour la fluorescence comme $r_{\mathrm{F}}(x) = k_{\mathrm{F}}[\mathrm{S_1}]$, avec k_{F} la constante cinétique de désexcitation par fluorescence [$\mathrm{s^{-1}}$] et pour la désexcitation non radiative ($\mathrm{NR_1}$), la vitesse de réaction est définie comme $r_{\mathrm{NR_1}}(x) = k_{\mathrm{NR_1}}[\mathrm{S_1}]$ avec $k_{\mathrm{NR_1}}$ la constante cinétique de désexcitation non radiative [$\mathrm{s^{-1}}$].

b) Le triplet peut potentiellement réagir avec le catalyseur de réduction des protons comme nous l'avons présenté à l'étape 2 du paragraphe précédent ou retourner à l'état fondamental par relaxations vibrationnelles. Ce mécanisme est associé à une loi de vitesse définie comme $r_{\mathrm{NR_2}}(x) = k_{\mathrm{NR_2}}[\mathrm{T_1}]$ avec $k_{\mathrm{NR_2}}$ la constante cinétique de désexcitation non radiative [$\mathrm{s^{-1}}$] ou par un mécanisme d'émission radiatif appelé phosphorescence, rarement observé à température ambiante que nous ne détaillerons pas ici [89, 90] :

$$\mathrm{T_1} \xrightarrow{\mathcal{A}(x)} \mathrm{S_0} \tag{3.9}$$

Les différentes étapes nécessaires à la description du système sont récapitulées dans le tableau 3.1 et

Étapes	Réactions	Vitesses de réaction [mol.m^{-3}.s^{-1}]
Absorption du rayonnement	$S_0 \longrightarrow S_1$	$\mathcal{A}(x)$
NR_1	$S_1 \longrightarrow S_0$	$r_{NR_1}(x) = k_{NR_1}[S_1]$
Fluorescence (F)	$S_1 \longrightarrow S_0$	$r_F(x) = k_F[S_1]$
Conversion inter-système (CIS)	$S_1 \longrightarrow T_1$	$r_{CIS}(x) = k_{CIS}[S_1]$
NR_2	$T_1 \longrightarrow S_0$	$r_{NR_2}(x) = k_{NR_2}[T_1]$
Transfert d'électrons	$T_1 \xrightarrow[H^+]{Cat_1} S^+ + \frac{1}{2}H_2$	$r_{e^-}(x) = k_{e^-}[T_1]$

TABLE 3.1 – Récapitulatif des mécanismes de formation de l'état singulet et des mécanismes de désexcitation de cet état associés aux expressions des vitesses de réactions de chacune des étapes.

les mécanismes d'absorption du rayonnement et de désexcitation du photosensibilisateur que nous venons de présenter sont récapitulés sur un diagramme de Jablonski sur la figure 2.5 du chapitre 2.

Afin d'obtenir une expression de la vitesse volumétrique locale de production d'hydrogène, un bilan en régime quasi stationnaire sur les populations de singulet et de triplet est réalisé. Les deux équations suivantes sont ainsi obtenues :

$$\frac{d[S_1]}{dt} = \mathcal{A}(x) - k_{NR_1}[S_1] - k_F[S_1] - k_{CIS}[S_1] = 0 \tag{3.10}$$

$$\frac{d[T_1]}{dt} = k_{CIS}[S_1] - k_{NR_2}[T_1] - k_{e^-}[T_1] = 0 \tag{3.11}$$

qui nous donnent les expressions des concentrations en singulet et en triplet suivantes :

$$[S_1] = \frac{\mathcal{A}(x)}{k_{NR1} + k_F + k_{CIS}} \tag{3.12}$$

$$[T_1] = \frac{k_{CIS}}{k_{NR2} + k_{e^-}}[S_1] \tag{3.13}$$

Finalement l'expression de la vitesse volumétrique locale de production d'hydrogène s'écrit, en remplaçant la concentration en triplet définie par l'équation 3.13 et par la concentration en singulet obtenue grâce à l'équation 3.12 dans l'expression 3.7, de la façon suivante :

$$r_{H_2}(x) = \frac{1}{2}\frac{k_{CIS}}{k_{NR_1} + k_F + k_{CIS}}\frac{k_{e^-}}{k_{e^-} + k_{NR2}}\mathcal{A}(x) \tag{3.14}$$

Introduisons les définitions cinétiques des rendements quantiques de fluorescence Φ_F, non radiatifs Φ_{NR_1} et de conversion inter-système Φ_{CIS} tous récapitulés dans le tableau 3.2 [85–88]. Retenons également que le rendement quantique d'un phénomène photophysique peut également être défini

Rendements [-]	Φ_{F}	Φ_{NR_1}	Φ_{CIS}	η_{NR_2}	η_{e^-}
Définitions [-]	$\frac{k_{\mathrm{F}}}{k_{\mathrm{F}}+k_{\mathrm{CIS}}+k_{\mathrm{NR}_1}}$	$\frac{k_{\mathrm{NR}_1}}{k_{\mathrm{F}}+k_{\mathrm{CIS}}+k_{\mathrm{NR}_1}}$	$\frac{k_{\mathrm{CIS}}}{k_{\mathrm{F}}+k_{\mathrm{CIS}}+k_{\mathrm{NR}_1}}$	$\frac{k_{\mathrm{NR}_2}}{k_{\mathrm{e}^-}+k_{\mathrm{NR}_2}}$	$\frac{k_{\mathrm{e}^-}}{k_{\mathrm{e}^-}+k_{\mathrm{NR}_2}}$

TABLE 3.2 – Tableau récapitulatif des définitions des rendements quantiques Φ_i de fluorescence et non radiatif (NR_1 et CIS) ainsi que les rendements η des mécanismes non radiatif (NR_2) et de transfert d'électrons.

comme le rapport du nombre de photons émis correspondant au phénomène divisé par le nombre total de photons absorbés [1] que l'on peut interpréter comme une probabilité d'événement. Nous reviendrons sur ces définitions dans le chapitre 4 de ce manuscrit. Nous introduisons également les définitions des rendement d'émission non radiative η_{NR2} et de transfert d'électrons η_{e^-} qui ne sont pas définis par rapport au nombre de photons absorbés [2] récapitulés également dans le tableau 3.2 [118, 119].

L'expression de la vitesse volumétrique locale de production d'hydrogène peut alors s'écrire comme le produit de deux rendements comme suit (ce qui précise la définition du rendement quantique global définit en 3.1) :

$$r_{H_2}(x) = \frac{1}{2}\Phi_{\mathrm{CIS}}\eta_{\mathrm{e}^-}\mathcal{A}(x) = \frac{1}{2}\Phi_{prim}\mathcal{A}(x) \tag{3.15}$$

On voit alors qu'il s'agit du produit du rendement quantique de production de l'état triplet Φ_{CIS}, ou la probabilité d'obtenir un triplet en solution, par le rendement η_{e^-}, la probabilité qu'un triplet transfère un électron au catalyseur. Ce produit correspond au rendement quantique primaire de la réaction [3] Φ_{prim}. On obtient une relation **linéaire** de la vitesse locale de production d'hydrogène en fonction de la vitesse locale d'absorption du rayonnement, en accord avec les résultats de thèses [116, 117], comme présenté par l'équation 3.1 avec φ le rendement quantique global de la réaction défini comme suit :

$$\varphi = \frac{1}{2}\Phi_{prim} = \frac{1}{2}\Phi_{\mathrm{CIS}}\eta_{\mathrm{e}^-} \tag{3.16}$$

De plus, puisque l'expression du rendement quantique global ne dépend pas de la vitesse locale d'absorption du rayonnement, φ est directement égal au rendement quantique apparent de la réaction

1. Notons que la somme de ces trois phénomènes vaut un : $\Phi_{\mathrm{F}} + \Phi_{\mathrm{CIS}} + \Phi_{\mathrm{NR}_1} = 1$.
2. Pour être défini comme des rendements quantiques, il faut multiplier les rendements de chaque événement par le rendement quantique Φ_{CIS} afin que ces derniers soient définis par rapport au nombre de photons absorbés : $\Phi_{\mathrm{NR}_2} = \eta_{\mathrm{NR2}}\Phi_{\mathrm{CIS}}$ ou $\Phi_{e^-} = \eta_{e^-}\Phi_{\mathrm{CIS}} = \Phi_{prim}$.
3. Notons à ce stade que ce rendement quantique primaire ne pourra jamais excéder la valeur de $\rho_m = 0{,}8$ que nous détaillerons dans la chapitre 4

et les expressions moyennes sont suffisantes pour décrire le système :

$$\langle r_{H_2} \rangle = \frac{\varphi}{V} \int_V dx\, \mathcal{A}(x) = \varphi \langle \mathcal{A} \rangle \tag{3.17}$$

Pour écrire la loi de couplage thermocinétique, nous avons fait l'hypothèse que seuls les mécanismes présentés sur la figure 3.2 existent. Cependant, il est important de remarquer que des réactions secondaires peuvent diminuer les concentrations de chacune des espèces nécessaires à la réaction, en particulier les mécanismes de photo-inhibition (en anglais quenching) comme présenté dans le chapitre 2. Notons que nous nous concentrerons fortement sur le statut de la fluorescence dans l'expression de la vitesse volumétrique locale d'absorption du rayonnement mais également lors de l'établissement de la loi de couplage thermocinétique du système étudié dans le chapitre 4. Nous étudierons l'impact de prendre ou non en compte la fluorescence dans la modélisation de la vitesse volumétrique moyenne d'absorption du rayonnement et la conséquence sur le rendement quantique de la réaction φ.

3.2.1.2 Cas d'un système photocatalytique hétérogène : semiconducteurs

Envisageons maintenant une suspension aqueuse photocatalytique composée d'un semi-conducteur, sur lequel sont déposés des co-catalyseurs de réduction des protons et d'oxydation de l'eau. Nous supposerons qu'il est possible de réaliser la photodissociation de la molécule d'eau à partir de ce système comme présenté sur la figure 3.3.

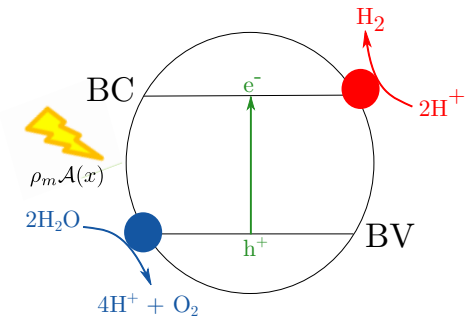


FIGURE 3.3 – Schéma d'un semi-conducteur en interaction avec un rayonnement incident capable de réaliser la photodissociation de l'eau. Ce semi-conducteur possède un co-catalyseur de réduction des protons (en rouge) et un co-catalyseur d'oxydation de l'eau (en bleu).

Les différentes étapes mécanistiques et les vitesses de réactions associées (cinétiques élémentaires), en travaillant dans un premier temps à l'échelle d'une seule particule, peuvent être décrites de la façon suivante :

1. Les particules de semi-conducteur en interaction avec le rayonnement incident l'absorbent à la vitesse d'absorption du rayonnement $\widetilde{\mathcal{A}}$ [mol.part^{-1}.s^{-1}],
2. Seule une partie du rayonnement absorbé permettra de former des paires électron (e^-) - trou (h^+) selon un rendement que l'on notera ρ_m car la conversion du rayonnement est un processus irreversible et la vitesse de génération des charges $\widetilde{r}_{e^-|h^+}$ associée à cette étape peut être définie de la façon suivante :
$$\widetilde{r}_{e^-|h^+} = \rho_m \widetilde{\mathcal{A}} \tag{3.18}$$
3. Les trous générés vont migrer à la surface de la particule vers les sites catalytiques d'oxydation de l'eau selon la demi-réaction suivante :
$$2H_2O + 4h^+ \longrightarrow O_2 + 4H^+ \tag{3.19}$$
à laquelle nous pouvons associer une loi de vitesse $\widetilde{r}_{ox}$ détaillée comme suit :
$$\widetilde{r}_{ox} = k_{ox} p_{h^+} \tag{3.20}$$
où k_{ox} correspond à la constante cinétique d'oxydation de l'eau [s^{-1}] et p_{h^+} correspond au nombre de trous dans une particule [mol.part^{-1}].
De la même façon, les électrons générés vont migrer à la surface de la particule vers les sites catalytiques de réduction des protons :
$$4H^+ + 4e^- \longrightarrow 2H_2 \tag{3.21}$$
selon une vitesse de réduction $\widetilde{r}_{red}$ associée suivante :
$$\widetilde{r}_{red} = k_{red} n_{e^-} \tag{3.22}$$
où k_{red} correspond à la constante cinétique de réduction des protons [s^{-1}] et n_{e^-} correspond au nombre d'électrons dans la particule [mol.part^{-1}].
4. Lors de leur migration à la surface de la particule, les charges peuvent se recombiner donnant lieu à l'émission de photons dans les longueurs d'onde de l'infra-rouge ou de phonons. Les co-catalyseurs sont utilisés pour diminuer ces phénomènes de recombinaison et il en existe principalement deux types [63, 96–98, 120–122] :
   — les phénomènes de recombinaison *en volume* sont majoritaires pour des particules de taille micrométrique où le libre parcours moyen des charges avant recombinaison est plus faible que le diamètre de la particule,
   — les phénomènes de recombinaison *en surface* sont majoritaires pour des nanoparticules où cette fois, le libre parcours des charges avant recombinaison est plus grande que le diamètre de la particule.

Phénomènes	Équations chimiques	Lois de vitesse [mol.part^{-1}.s^{-1}]
1) Absorption		$\widetilde{\mathcal{A}}$
2) Génération	$SC \xrightarrow{h\nu} e^- + h^+$	$\widetilde{r}_{e^-\|h^+} = \rho_m \widetilde{\mathcal{A}}$
3) Réactions	$2H_2O + 4h^+ \longrightarrow O_2 + 4H^+$ $4H^+ + 4e^- \longrightarrow 2H_2$	$\widetilde{r}_{ox} = k_{ox} p_{h^+}$ $\widetilde{r}_{red} = k_{red} n_{e^-}$
4) Recombinaisons	$e^- + h^+ \longrightarrow phonon$	$\widetilde{r}_{rec} = k_{rec} n_{e^-} p_{h^+}$

TABLE 3.3 – Récapitulatif des différents mécanismes intervenants dans la photolyse de l'eau par un semi-conducteur.

La cristallinité de la particule joue un rôle important puisque des défauts dans la maille cristalline peuvent également entraîner des recombinaison de charges [63,123] comme présenté dans le chapitre 2. Ici, nous ne détaillerons pas de modèle de transport des charges dans le grain. La vitesse de recombinaison $\widetilde{r}_{rec}$ associée est simplement définie de la façon suivante :

$$\widetilde{r}_{rec} = k_{rec} n_{e^-} p_{h^+} \tag{3.23}$$

avec k_{rec} la constante cinétique de recombinaisons [part.mol^{-1}.s^{-1}].

Le tableau 3.3 est un récapitulatif des étapes de photodissociation de l'eau que nous venons de présenter.

Le rendement stœchiométrique $\phi = \frac{1}{2}$ (il faut deux électrons pour produire une molécule d'hydrogène) permet de relier la vitesse de réduction $\widetilde{r}_{red}$ à la vitesse volumétrique particulaire de production en hydrogène $\widetilde{r}_{H_2}$:

$$\widetilde{r}_{H_2} = \phi \widetilde{r}_{red} = \frac{1}{2} \widetilde{r}_{red} \tag{3.24}$$

A l'aide d'un bilan sur chaque population de porteurs de charge (les électrons et les trous) en régime quasi stationnaire, nous pouvons écrire que :

$$\frac{dn_{e^-}}{dt} = -k_{red} n_{e^-} - k_{rec} n_{e^-} p_{h^+} + \rho_m \widetilde{\mathcal{A}} = 0 \tag{3.25}$$

$$\frac{dp_{h^+}}{dt} = -k_{ox} p_{h^+} - k_{rec} n_{e^-} p_{h^+} + \rho_m \widetilde{\mathcal{A}} = 0 \tag{3.26}$$

La combinaison des équations 3.25 et 3.26 conduit à un polynôme du second ordre dont la résolution donne une expression **non linéaire** de la vitesse particulaire de production d'hydrogène $\widetilde{r_{H_2}}$ avec une écriture similaire à celle présentée dans les articles [124,125] telle que :

$$\widetilde{r_{H_2}} = \frac{1}{2} \widetilde{\beta} \left(\sqrt{1 + \frac{2\rho_m \widetilde{\mathcal{A}}}{\widetilde{\beta}}} - 1 \right) \tag{3.27}$$

avec $\widetilde{\beta}$ défini de la façon suivante :

$$\widetilde{\beta} = \frac{k_{red}k_{ox}}{2k_{rec}} \tag{3.28}$$

Pour retrouver des vitesses volumétriques locales de production d'hydrogène $r_{H_2}(x)$, il suffit simplement de multiplier l'expression 3.27 par le nombre de particules par mètre cube de solution que l'on notera N_p défini comme suit :

$$N_p = \frac{C_{cat}}{\rho_p \bar{V}_p} \tag{3.29}$$

Avec C_{cat} la concentration en catalyseur (particules) [kg.m^{-3}], ρ_p la masse volumique des particules et $\bar{V}_p$ le volume moyen de ces particules dépendant de la géométrie de ces dernières. On obtient alors une expression de la vitesse volumétrique locale de production d'hydrogène telle que :

$$r_{H_2}(x) = N_p \widetilde{r}_{H_2} \tag{3.30}$$

Notons que nous travaillerons plutôt avec la vitesse spécifique locale d'absorption du rayonnement $\mathcal{A}'(x)$ [mol.kg^{-1}.s^{-1}] pour exprimer la vitesse volumétrique locale de production d'hydrogène :

$$r_{H_2}(x) = \frac{1}{2}\widetilde{\beta}N_p \left(\sqrt{1 + \frac{2\rho_m \mathcal{A}'(x) C_{cat}}{\widetilde{\beta}N_p}} - 1 \right) = \frac{1}{2}\widetilde{\beta}N_p \left(\sqrt{1 + \frac{2\rho_m \mathcal{A}'(x) \rho_p \bar{V}_p}{\widetilde{\beta}}} - 1 \right) \tag{3.31}$$

qui nous permet de faire apparaître le concentration en catalyseur ou le volume moyen des particules nécessaire aux commentaires de nos résultats dans le chapitre 4. On constate que le rendement quantique global de la réaction φ est dépendant de la vitesse spécifique locale d'absorption du rayonnement $\mathcal{A}'(x)$ (ou de $\widetilde{\mathcal{A}}$). La vitesse volumétrique locale de production d'hydrogène peut s'écrire de façon générale sous la même forme que l'équation 3.2 où l'on identifie le rendement quantique apparent $\varphi(\mathcal{A}'(x))$ exprimé tel que :

$$\varphi(\mathcal{A}'(x)) = \frac{1}{2}\widetilde{\beta}N_p \left(\frac{\sqrt{1 + \frac{2\rho_m \mathcal{A}'(x) C_{cat}}{\widetilde{\beta}N_p}} - 1}{\mathcal{A}'(x)} \right) \tag{3.32}$$

Pour obtenir une expression de la vitesse volumétrique moyenne de production $\langle r_{H_2} \rangle$, que nous comparerons à des valeurs expérimentales dans le chapitre 5, il suffit d'intégrer l'expression 3.31 sur le volume V du procédé photoréactif :

$$\langle r_{H_2} \rangle = \frac{1}{2}\frac{\widetilde{\beta}N_p}{V} \int_V dx \left(\sqrt{1 + \frac{2\rho_m \mathcal{A}'(x) C_{cat}}{\widetilde{\beta}N_p}} - 1 \right) \tag{3.33}$$

Des résultats de couplage non linéaires seront détaillés et analysés dans le chapitre 5 dans le cadre de l'étude de particules de CdS en présence de donneurs sacrificiels où nous discuterons :

— de l'évolution du rendement quantique apparent $\varphi(\mathcal{A}'(x))$ en fonction de $\mathcal{A}'(x)$,

— des résultats expérimentaux et modélisés de $\langle r_{H_2} \rangle$ en fonction de la densité de flux de photons incidente et de la concentration.

La connaissance détaillée des mécanismes réactionnels est nécessaire à l'établissement d'une loi de couplage thermocinétique. Le contrôle de la vitesse locale (ou moyenne) de production en hydrogène par la vitesse locale (ou moyenne) d'absorption du rayonnement a pu être mis en évidence. L'un des objectifs de cette thèse est de développer un modèle prédictif de $r_{H_2}(x)$ et $\langle r_{H_2} \rangle$ à partir d'une description rigoureuse de $\mathcal{A}(x)$ et/ou $\langle \mathcal{A} \rangle$.

Comme nous venons de le voir, nous nous intéresserons à des systèmes photocatalytiques homogènes (voir application à un cas d'étude dans le chapitre 4) ou hétérogènes (voir chapitre 5). Ces systèmes absorbent nécessairement le rayonnement afin de produire de l'hydrogène mais ils en diffusent également une certaine proportion. Ce phénomène de diffusion dans le milieu réactionnel complexifie significativement les expressions de $\mathcal{A}(x)$ et/ou $\langle \mathcal{A} \rangle$ par rapport à un milieu où il n'y a que de l'absorption. Il faut alors résoudre rigoureusement l'équation du transfert radiatif, que nous détaillerons dans la section 3.2.4.2, permettant de déduire pour rappel les expressions de $\mathcal{A}(x)$ et/ou $\langle \mathcal{A} \rangle$, en prenant en compte un terme supplémentaire pour décrire ces événements de diffusion.

Retenons simplement ici que nous utiliserons un vocabulaire associé à une lecture du terme collisionnel de l'Équation du Transfert Radiatif en "diffusion", beaucoup plus intuitive pour penser l'interaction du rayonnement avec la matière à toutes les échelles de notre modèle. Nous discuterons dans la section 3.2.4.2 des deux lectures possibles de ce dernier, à savoir un modèle avec source d'émission dans le volume et un modèle avec diffusion.

La diffusion d'un photon peut être décrite globalement comme un changement de direction du photon incident et nous en rencontrerons principalement deux types dans ce manuscrit :

— dans le cas d'une suspension de particules, chaque événement de diffusion est supposé élastique, c'est à dire que la longueur d'onde du photon incident une fois diffusé est inchangée.

— si l'on considère un système photocatalytique homogène composé d'un photosensibilisateur fluorescent (ou plus généralement luminescent), on supposera que la diffusion est inélastique (changement de longueur d'onde du photon incident).

Les propriétés radiatives, données d'entrée de l'Équation du Transfert Radiatif (ETR), telles que la section efficace d'absorption, la section efficace de diffusion et la fonction de phase qui caractérise la direction dans laquelle le photon sera diffusé sont les informations que nous chercherons à déterminer dans la section 3.2.3 pour les systèmes photocatalytiques homogènes et hétérogènes. Nous porterons également notre attention sur la redistribution spectrale des photons diffusés lorsque la diffusion est inélastique.

Les différents corpus physiques de notre modèle permettant d'obtenir *in fine* les grandeurs radiatives d'intérêt seront présentés en détails en partant des propriétés optiques jusqu'à l'établissement de $\mathcal{A}(x)$ et/ou $\langle\mathcal{A}\rangle$ (voir figure 3.1) dans les sections suivantes.

3.2.2 Détermination des propriétés optiques

Nous nous intéressons ici à la première étape de notre modèle pour l'établissement de $\mathcal{A}(x)$ et/ou $\langle\mathcal{A}\rangle$ où il est question de déterminer les propriétés optiques qui décrivent le comportement d'une onde électromagnétique dans le milieu matériel étudié. Les propriétés optiques d'un milieu continu sont caractérisées par un indice de réfraction complexe m_λ, composé d'une partie réelle n_λ définie comme 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_λ, représentant l'aptitude du matériau à absorber le rayonnement. L'indice de réfraction complexe s'écrit alors :

$$m_\lambda = n_\lambda + i\kappa_\lambda \tag{3.34}$$

Dans le cas d'un diélectrique parfait, la résistivité électrique est très grande, κ_λ tend vers zéro et le rayonnement n'est pas absorbé. On a alors une relation très simple de 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.

Un des objectifs pour établir un modèle prédictif sera à terme de modéliser les propriétés optiques grâce par exemple à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT pour Density Functional Theory en anglais). Il s'agit d'une méthode de calcul quantique permettant de déterminer la structure électronique de l'état fondamental d'une espèce chimique en minimisant l'énergie du système et ainsi d'obtenir certaines propriétés physico-chimiques comme l'indice de réfraction complexe [126, 127]. Des logiciels comme VASP® ou Gaussian® permettent de mettre en œuvre numériquement la théorie de la fonctionnelle de la densité.

En pratique, si l'on a accès qu'à une seule des deux parties de l'indice de réfraction complexe, les équations de Kramers-Krönig données en fréquence ν permettent de reconstruire l'autre partie de l'indice. L'expression de n_ν en fonction de la partie imaginaire de l'indice de réfraction κ_ν, connaissant la valeur de la partie réelle n_{ν_p} à un point d'ancrage est définie comme suit [128] :

$$n(\nu) - 1 = n_{\nu_p} + \frac{2_n u^2 - \nu_p^2}{\pi} P \int_{\nu_{min}}^{\nu_{max}} \frac{\kappa(\nu')}{(\nu'^2 - \nu_p^2)(\nu^2 - \nu_p^2)} d\nu' \tag{3.35}$$

Avec P la valeur principale de Cauchy qui doit être considérée pour la singularité $\omega = \omega'$.

Lorsque l'on travaille avec des particules en suspension (système photocatalytique hétérogène),

les propriétés optiques sont à l'heure actuelle obtenues dans les bases de données de la littérature [129,130] et il faut dans cette situation résoudre les équations de Maxwell pour calculer les propriétés radiatives.

Lorsqu'il s'agit de système photocatalytique homogène, il est possible d'accéder directement à la partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe par spectroscopie (si l'on considère un modèle d'électromagnétisme) et les propriétés radiatives sont directement liées aux propriétés optiques comme nous le verrons dans la section 3.2.3.3.

3.2.3 Détermination des propriétés radiatives

Les propriétés radiatives sont composées des sections efficaces d'absorption et de diffusion et de la fonction de phase dont les définitions seront détaillées dans les sections 3.2.3.2 et 3.2.3.3 que l'on obtient par résolution des équations fondamentales de l'électromagnétisme : les équations de Maxwell. Les problèmes d'électromagnétisme (pour des sphères) sont classés en fonction du paramètre de taille x qui rend compte de la taille de la particule devant la longueur d'onde défini comme suit [2, 131] :

$$x = \frac{\pi d}{\lambda_e} \tag{3.36}$$

avec d la dimension caractéristique de l'élément étudié (par exemple pour une sphère cette dimension correspond au diamètre de la particule) et λ_e la longueur d'onde dans le milieu environnant la particule.

1. Pour les valeurs de paramètre de taille x inférieures à 10^{-3} (dans le domaine moléculaire), il est d'usage d'appliquer l'approximation de Rayleigh,
2. Dans le cas de paramètres de taille x supérieurs à 100, on se trouve alors dans le domaine de l'optique géométrique,
3. Entre les deux cas précédents, il faut résoudre les équations de Maxwell. Il existe dans ce domaine de paramètres de taille des approximations fonctions de l'indice de réfraction relatif (à son milieu environnant) de la particule :
   - Dans le cas où l'indice de réfraction relatif est proche de 1 (l'indice de contraste entre la particule et son milieu environnant est faible), il existe deux approximations :
     - l'approximation de Rayleigh-Gans (ou approximation de Born à l'ordre 0) pour des paramètres de taille plus petits que 1,
     - l'approximation anomale ou de Schiff pour des paramètres de taille plus grands que 1.

     Ces approximations sont particulièrement utilisées pour déterminer les propriétés radiatives de micro-organismes photosynthétiques [131, 132].

— Nous noterons que pour les métaux dont l'indice de réfraction est supérieur à 10, il existe également des approximations que nous ne détaillerons pas ici.

Si aucune des approximations que nous venons de présenter ne s'applique, il faut résoudre de façon rigoureuse les équations de Maxwell. Nous pouvons noter que dans le cas de particules sphériques, elles possèdent une solution analytique et on parle alors de théorie de Lorenz-Mie. Pour des particules cylindriques ou sphéroïdales, il est possible de résoudre numériquement par la méthode T-Matrix développée par l'équipe de Mishchenko [133]. Au delà de ces "formes simples", il n'existe plus de solutions analytiques [2]. Il faut utiliser des méthodes numériques de résolution comme par exemple la méthode DDA (Discrete Dipole Approximation en anglais) qui repose sur un maillage en volume de la particule par des dipôles [131]. Notons qu'il est possible de déterminer expérimentalement les propriétés radiatives de particules à l'aide d'un spectrophotomètre couplé à une sphère d'intégration pour les sections efficace d'absorption et un néphélomètre couplé à une sphère d'intégration pour les sections efficaces de diffusion et la fonction de phase [134, 135]. La réalisation d'expériences sur des particules équivalentes (en géométrie et propriétés optiques) de l'ordre du centimètre dans le domaine des micro-ondes tout en gardant le rapport de taille x constant, permet de déterminer les propriétés radiatives de particules de l'ordre du micromètre dans le domaine de longueur d'ondes UV-visible [136].

Le problème d'électromagnétisme que nous souhaitons résoudre repose sur le formalisme que nous développons dans la section suivante.

3.2.3.1 Base du formalisme de l'électromagnétisme

Considérons un champ électromagnétique incident généré par une source externe qui en l'absence de tout autre objet est le champ électrique incident noté $\vec{\mathcal{E}}_i$. En présence d'un diffuseur (une particule), le champ total $\vec{\mathcal{E}}$ peut s'écrire comme la superposition du champ incident (inchangé) se propageant dans la direction ω' et du champ diffusé $\vec{\mathcal{E}}_d(\vec{r})$ (voir schéma figure 3.4) se propageant dans la direction ω qui est le champ rayonné par les courants induits dans le volume de la particule [137, 138] :

$$\vec{\mathcal{E}}(\vec{r}) = \vec{\mathcal{E}}_i(\vec{r}) + \vec{\mathcal{E}}_d(\vec{r}) \tag{3.37}$$

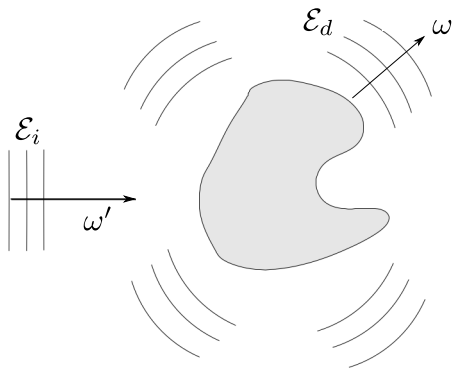


FIGURE 3.4 – Représentation schématique du formalisme de l'électromagnétisme avec le champ incident $\vec{\mathcal{E}}_i$ se propageant dans la direction $\vec{\omega}'$ en interaction avec une particule quelconque et le champ diffusé $\vec{\mathcal{E}}_d(\vec{r})$ se propageant dans la direction $\vec{\omega}$.

Cette écriture fait l'hypothèse que les sources du champ incident ne sont pas perturbées par la présence de la particule et seul le régime de la diffusion indépendante est considéré. Ainsi, nous nous attacherons dans un premier temps à la diffusion par une seule particule isolée, située à très grande distance de tout autre objet. Dans ce cas, le champ incident peut être représenté comme une onde plane et seules les propriétés en champ lointain nous intéressent. Dans de telles conditions, une fois que nous connaissons les propriétés radiatives d'une particule de taille et de forme quelconque, la question de l'interaction du rayonnement avec un ensemble de particules se résume à une prise de moyenne des propriétés des particules isolées sur leurs distributions d'orientations (dans le cas de particules asymétriques) et de tailles [132]. Il est donc nécessaire de déterminer la distribution de taille d'un échantillon et ces données sont généralement obtenues expérimentalement comme nous le présenterons dans le chapitre 5.

Les particules et le milieu environnant que nous considérons sont des matériaux isotropes linéaires et non-magnétiques, tous deux décrits macroscopiquement par leurs champs d'indice de réfraction m_λ. Les équations de Maxwell monochromatiques donnent deux équations d'ondes (équation de Helmholtz) pour le champ $\vec{\mathcal{E}}$: une dans le volume fini V_p de la particule et l'autre dans le milieu infini environnant V_w. Ces deux régions sont mutuellement distinctes et définissent la totalité de l'espace :

$$\vec{\nabla}^2\vec{\mathcal{E}}(\vec{r}) + k_w^2\vec{\mathcal{E}}(\vec{r}) = 0 \ ; \ \vec{r} \in V_w \tag{3.38}$$

$$\vec{\nabla}^2\vec{\mathcal{E}}(\vec{r}) + k_p^2\vec{\mathcal{E}}(\vec{r}) = 0 \ ; \ \vec{r} \in V_p \tag{3.39}$$

où $\vec{\nabla}^2$ est le Laplacien vectoriel, k_w est le nombre d'onde dans le milieu environnant et k_p le nombre

d'onde dans la particule.

Le milieu environnant est dans notre cas de l'eau. Nous supposerons l'absorption sur la gamme spectrale du visible négligeable (diélectrique) pour ne prendre en compte que la partie réelle de l'indice de réfraction du milieu : $m_{w,\lambda} = n_{w,\lambda}$. Les particules sont quant à elles caractérisées par un indice de réfraction complexe $m_{p,\lambda} = n_{p,\lambda} - i\kappa_{p,\lambda}$ (voir section 3.2.2). Lorsque le milieu environnant est supposé uniforme, il est possible de définir un indice de réfraction relatif à celui de l'eau fonction de la position $\vec{r}$ défini tel que :

$$m_{r,\lambda}(\vec{r}) = \frac{n_p(\vec{r})}{n_{w,\lambda}} - i\frac{\kappa(\vec{r})}{n_{w,\lambda}} \tag{3.40}$$

Nous noterons que si l'on considère une position $\vec{r}$ définie en dehors du volume de la particule alors $m_{r,p}(\vec{r}) = 1$. Dans ce cas, les équations 3.38 et 3.39 peuvent se réécrire en une seule équation différentielle inhomogène :

$$(\vec{\nabla}^2 + k_w^2)\vec{\mathcal{E}}(\vec{r}) = -\vec{j}(\vec{r}) \tag{3.41}$$

où $\vec{j}(\vec{r}) = k_w^2(1 - m_r^2(\vec{r}))\vec{\mathcal{E}}(\vec{r})$ est la fonction indicatrice qui représente la perturbation du champ induit par la particule (elle est nulle à l'extérieur de la particule). La résolution de cette équation permet d'obtenir deux champs distincts (qui sont les champs mentionnés par l'équation 3.37) :

— la solution homogène de l'équation est obtenue en posant $\vec{j}(\vec{r}) = 0$ et le champ incident $\vec{\mathcal{E}}_i(\vec{r})$ correspondant à la propagation de l'onde sans interaction avec la particule qui est :

$$\vec{\mathcal{E}}_i(\vec{r}) = \mathcal{E}_0 e^{-ik_w\vec{r}} \tag{3.42}$$

— La solution particulière satisfaisant la conservation de l'énergie est le champ diffusé par la particule $\vec{\mathcal{E}}_d(\vec{r})$

$$\vec{\mathcal{E}}_d(\vec{r}) = \vec{S}\frac{e^{-ik_w\vec{r}}}{-ik_w\vec{r}}\mathcal{E}_0 \tag{3.43}$$

où $\vec{S}$ est la matrice d'amplitude de diffusion, qui est un complexe dont le module est homogène à une longueur et sa connaissance permet de déduire les sections efficaces d'intérêt ainsi que la fonction de phase.

La détermination des propriétés radiatives de particules nécessite donc de modéliser :

— leur indice de réfraction complexe (qui est une donnée spectrale) comme présenté dans la section 3.2.2,

— leur géométrie ou leur domaine V_p et la distribution de taille,

— et leur interaction avec le rayonnement, c'est-à-dire résoudre l'équation 3.41.

Ce problème monochromatique est résolu pour un certain nombre de longueurs d'onde appartenant à la gamme spectrale utilisée par les particules afin de construire le spectre de propriétés radiatives qui sera utilisé pour la résolution de l'équation du transfert radiatif comme nous le pré-

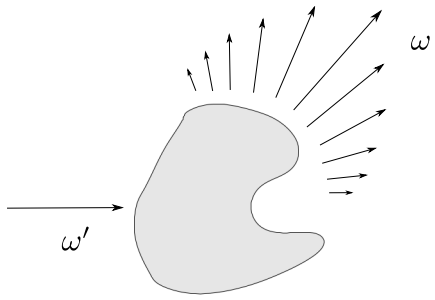


FIGURE 3.5 – Représentation schématique de la fonction de phase $p_{\Omega,\lambda}(\vec{\omega}|\vec{\omega}')$ avec $\vec{\omega}'$ la direction incidente et $\vec{\omega}$ la direction de diffusion. La distribution angulaire du rayonnement diffusé est schématisée par des flèches de taille différentes.

senterons dans la section 3.2.4.2. Dans les sections suivantes nous nous attarderons à définir et présenter les propriétés radiatives issues de la résolution des équations de Maxwell [131, 132, 139].

3.2.3.2 La fonction de phase

La fonction de phase $p_{\Omega,\lambda}(\vec{\omega}|\vec{\omega}')$ est une densité de probabilité qui représente la distribution angulaire du rayonnement diffusé, c'est à dire la façon dont l'énergie est diffusée dans la direction $\vec{\omega}$ sachant $\vec{\omega}'$, la direction incidente sur 4π stéradians (angle solide Ω) comme schématisé sur la figure 3.5. Nous noterons simplement qu'elle est déduite de la matrice d'amplitude de diffusion. La fonction de phase normalisée sur toutes les directions vaut 1. Elle donne accès grâce à l'intégration de la moyenne des cosinus au paramètre d'asymétrie g_λ :

$$g_\lambda = \int_{4\pi} d\vec{\omega}\, p_{\Omega,\lambda}(\vec{\omega}|\vec{\omega}')\, \vec{\omega} \cdot \vec{\omega}' \tag{3.44}$$

qui représente la répartition de l'énergie diffusée autour de la direction d'incidence. Le paramètre d'asymétrie possède des valeurs comprises entre -1 et 1 en fonction de la direction de diffusion. Lorsque $g < 0$, la diffusion est vers l'arrière, pour $g = 0$, la diffusion est symétrique entre les directions avant et arrière, et finalement pour $g > 0$, l'énergie diffusée l'est principalement vers la direction avant. La connaissance de g n'est pas suffisante pour l'analyse des configurations radiatives rencontrées dans les photoréacteurs mais elle reste significative et la plupart des résultats que nous présenterons graphiquement concerneront g car les fonctions de phases contiennent une infinité d'informations angulaires qui sont difficilement représentables lorsqu'il s'agit de les analyser spectralement.

La fonction de phase d'Henyey-Greenstein $f_{HG}(\theta, \lambda)$ permet de représenter graphiquement une

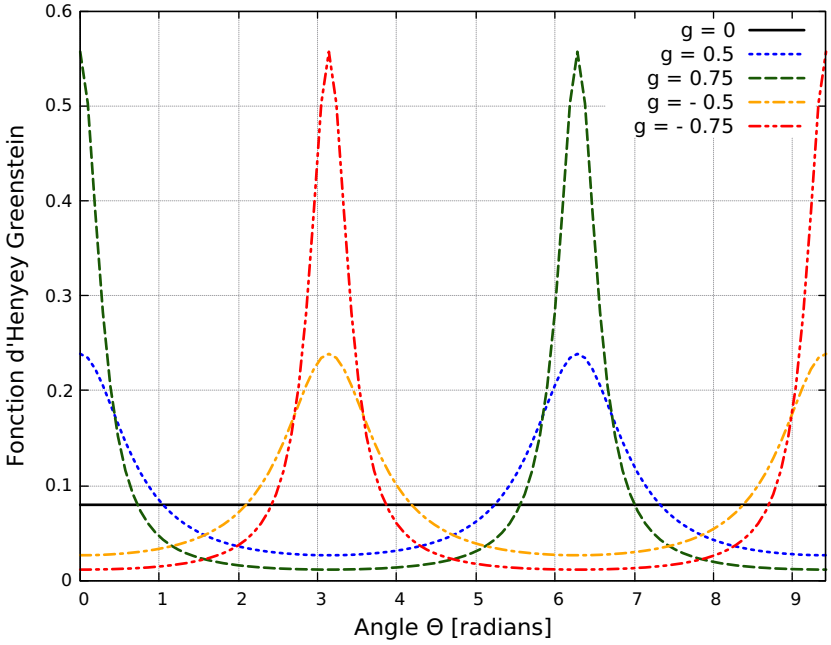


FIGURE 3.6 – Représentation graphique pour une longueur d'onde quelconque de la fonction de phase d'Henyey-Greenstein pour différentes valeurs du paramètre d'asymétrie.

fonction de phase à partir uniquement de son paramètre d'asymétrie g. Elle permet de "lisser" les valeurs de $p_{\Omega,\lambda}(\vec{\omega}|\vec{\omega}')$ et représente une approximation largement utilisée du fait de sa simplicité :

$$f_{HG}(\theta,\lambda) = \frac{1}{4\pi}\frac{1-g_\lambda^2}{(1+g_\lambda^2-2g_\lambda\, cos(\theta))^{\frac{3}{2}}} \tag{3.45}$$

où θ représente l'angle de déflexion entre ω et ω'. Cette fonction, pour un paramètre d'asymétrie $g_\lambda = 0$, est constante et traduit que la redistribution dans les directions $\vec{\omega}$ sachant $\vec{\omega}'$ est uniforme. La figure 3.6 est une représentation graphique pour différentes valeurs de g_λ de la fonction de phase d'Henyey Greenstein. Notons ici que dans le cas d'un milieu homogène composé d'une molécule fluorescente, la fonction de phase est isotrope et nous y reviendrons dans le chapitre 4.

La section suivante est dédiée à la détermination des sections efficaces d'absorption et de diffusion qui composent avec la fonction de phase l'ensemble des propriétés radiatives.

3.2.3.3 Les sections efficaces d'absorption et de diffusion

Les sections efficaces monochromatiques d'absorption $\sigma_{a,\lambda}$ [m^2.mol^{-1} ou m^2.kg^{-1}] et de diffusion $\sigma_{d,\lambda}$ [m^2.mol^{-1} ou m^2.kg^{-1}] sont les surfaces équivalentes qui caractérisent la probabilité que le

rayonnement incident soit absorbé ou diffusé. La somme de la section efficace d'absorption et de diffusion correspond à la section efficace d'extinction σ_λ.

• Dans le cas d'un milieu homogène :

Notons tout d'abord que dans le cas d'un milieu homogène, la section efficace d'extinction σ_λ peut directement être obtenue à partir de la partie imaginaire κ_λ de l'indice de réfraction complexe (modélisé ou déterminé expérimentalement) par l'expression suivante :

$$\sigma_\lambda = \frac{4\pi\kappa_\lambda}{\lambda_e[X]} \tag{3.46}$$

Avec $[X]$ la concentration molaire de l'espèce X [mol.m^{-3}]. Nous pouvons retenir qu'il est possible d'obtenir expérimentalement par spectroscopie κ_λ si l'on considère un modèle d'électromagnétisme comme présenté dans la section 3.2.2 ou σ_λ si l'on considère un modèle de transfert radiatif.

• Dans le cas d'un milieu hétérogène (suspension de particules) :

Dans le cas d'un milieu hétérogène, à partir de la connaissance des champs incidents et diffusés obtenus par résolution des équations d'onde (voir équations 3.42 et 3.43), il est facile de déterminer les intensités incidentes et diffusées [W.m^{-2}.part^{-1}] définies comme :

$$I_i = |\mathcal{E}_i|^2 \tag{3.47}$$

$$I_d = |\mathcal{E}_d|^2 \tag{3.48}$$

et d'accéder à la puissance totale diffusée $P_{d,\lambda}$ [W.part^{-1}] par la particule dans toutes les directions (intégrale de l'intensité diffusée au travers d'une surface de rayon R qui tend vers l'infini contenant la particule). La section efficace de diffusion, $\widetilde{\sigma}_{d,\lambda}$, correspond simplement au rapport de la puissance diffusée sur l'intensité incidente :

$$\widetilde{\sigma}_{d,\lambda} = \frac{P_{d,\lambda}}{I_i} \tag{3.49}$$

qui est bien homogène à une surface. Nous pouvons définir la section efficace d'absorption $\widetilde{\sigma}_{a,\lambda}$ de la même façon à partir de la puissance absorbée $P_{a,\lambda}$ [W.part^{-1}] :

$$\widetilde{\sigma}_{a,\lambda} = \frac{P_{a,\lambda}}{I_i} \tag{3.50}$$

Nous retiendrons que la section efficace d'extinction, $\widetilde{\sigma}_\lambda$ est simplement la somme de la section efficace d'absorption et de diffusion :

$$\widetilde{\sigma}_\lambda = \widetilde{\sigma}_{a,\lambda} + \widetilde{\sigma}_{d,\lambda} \tag{3.51}$$

Les résultats que nous venons de présenter correspondent aux sections efficaces d'une seule particule. Le passage aux sections efficaces massiques σ'_λ (formule équivalente pour l'absorption et la diffusion) se fait simplement à partir de l'expression suivante :

$$\sigma'_\lambda = \frac{\widetilde{\sigma}_\lambda}{\rho_p \bar{V}_p} \tag{3.52}$$

Avec ρ_p la masse volumique de l'élément considéré et $\bar{V}_p$ le volume moyen d'une particule si l'on considère une distribution de taille de particules que nous détaillerons dans le chapitre 5. Nous noterons que la relation de passage n'est pas universelle et qu'il peut être nécessaire de l'adapter en fonction du cas étudié.

Une autre notion nécessaire à l'établissement de l'équation du transfert radiatif correspond à la densité de probabilité d'émission de l'espèce qui diffuse le rayonnement que nous discuterons dans la section 3.2.3.4

3.2.3.4 Densité de probabilité d'émission des espèces diffusives

Les systèmes photocatalytiques que nous étudierons dans ce manuscrit sont tous les deux composés d'une espèce qui absorbe et diffuse le rayonnement. Dans cette section nous discuterons de la redistribution spectrale à chaque événement de diffusion qui est une notion importante à prendre en compte dans le terme collisionnel de l'équation du transfert radiatif.

Pour rappel, lorsqu'il se produit un événement de diffusion, le photon incident change de direction selon la fonction de phase $p_{\Omega,\lambda}(\vec{\omega}|\vec{\omega}')$ qui représente simplement la densité de probabilité qu'un photon à la longueur d'onde λ qui arrive de la direction $\vec{\omega}'$ soit diffusé dans la direction $\vec{\omega}$.

Dans le cas de particules en suspension il est largement admis que la diffusion est un phénomène élastique. La longueur d'onde du photon diffusé ne changera pas par rapport à la longueur d'onde incidente. Il n'est alors pas nécessaire de prendre en compte de redistribution spectrale associée à la diffusion où seules les directions sont redistribuées selon la fonction de phase.

Cependant, lorsque l'on considère un système photocatalytique homogène composé d'un photosensibilisateur fluorescent, si un photon à la longueur d'onde λ' interagit avec ce dernier, cela peut conduire à un événement de diffusion inélastique. Le photon diffusé changera alors d'une part de direction selon la fonction de phase (isotrope), et d'autre part de longueur d'onde λ selon une densité de probabilité d'émission fluorescente propre au photosensibilisateur $p^F(\lambda|\lambda')$. En pratique, elle correspond au spectre normalisé d'émission fluorescent (ou luminescent) que l'on peut obtenir par spectroscopie dans des conditions bien définies ou modélisé par DFT. Notons que dans le cadre des exemples sélectionnés, la densité de probabilité d'émission fluorescente ne dépend pas de la longueur d'onde incidente (il suffit simplement que la molécule absorbe la longueur d'onde) alors

nous simplifierons la notation par $p^F(\lambda)$. Dans le chapitre 4, nous porterons un attention particulière à détailler ce paramètre. La diffusion inélastique complexifie la résolution de l'équation du transfert radiatif et notamment les méthodes numériques mises en jeu puisqu'il faut considérer la redistribution spectrale à chaque événement de diffusion.

Les propriétés radiatives, composées de la fonction de phase et des sections efficaces d'absorption et de diffusion, ont été définies tout comme la méthode d'évaluation de ces dernières pour chaque type de système photocatalytique que nous allons étudier. De plus nous venons d'introduire la nécessité de définir une densité de probabilité d'émission fluorescente supplémentaire lorsque la diffusion est un phénomène inélastique. Les propriétés radiatives sont validées expérimentalement grâce à un banc optique qui sera présenté dans la section 3.3.1 à partir duquel nous mesurons directement des transmittivités et/ou des réflectivités. Les propriétés radiatives modélisées sont utilisées comme paramètres d'entrée de l'équation du transfert radiatif résolue dans la géométrie et aux conditions aux limites du banc optique pour obtenir une transmittivité et/ou une réflectivité modélisée. Il est ainsi possible de comparer nos mesures aux valeurs modélisées pour confirmer ou invalider le modèle utilisé pour déterminer les propriétés radiatives. Une fois validées, ces propriétés radiatives sont à nouveau utilisées pour estimer la vitesse locale et/ou moyenne d'absorption du rayonnement dans la configuration du photoréacteur d'étude.

La section 3.2.3.5 nous permettra d'introduire des définitions supplémentaires directement fonction de toutes les notions introduites jusqu'à présent.

3.2.3.5 Autres grandeurs nécessaires à la résolution d'un problème radiatif : définitions

Nous présentons dans cette section des grandeurs définies à partir des propriétés radiatives correspondant aux données d'entrée de l'ETR ou des paramètres utiles à la réalisation d'une analyse radiative.

• Sections efficaces moyennes :

Dans certaines situations, il peut être utile de travailler à partir de valeurs de sections efficaces (d'extinction, d'absorption ou de diffusion) moyennes $\bar{\sigma}$. Pour cela, il suffit de pondérer par une densité de probabilité d'émission $p(\lambda)$ (de la source ou de la molécule luminescente), le spectre de la section efficace σ_λ et d'intégrer cette fonction :

$$\bar{\sigma} = \int_0^{+\infty} d\lambda \, p(\lambda)\sigma_\lambda \tag{3.53}$$

On obtient ainsi une section efficace moyenne $\bar{\sigma}$ sur une source d'émission caractérisant un milieu gris car les propriétés radiatives sont indépendantes de la longueur d'onde. Nous en présenterons

des exemples d'utilisation tout au long de ce manuscrit.

• Coefficients d'extinction, d'absorption et de diffusion :

Les coefficients (monochromatiques) d'extinction, d'absorption et de diffusion peuvent être définis comme le produit de la section efficace molaire d'extinction, d'absorption et de diffusion respectivement par la concentration molaire de l'espèce étudiée notée ici $[X]$ qui interagit avec le rayonnement. Les définitions pour les sections efficaces massiques sont équivalentes en prenant la concentration massique. Les coefficients peuvent également être définis à partir de $\alpha_{s,\lambda}$, l'albédo de diffusion simple défini dans le paragraphe suivant. Les définitions de ces grandeurs sont récapitulées dans le tableau 3.4.

Extinction	Absorption	Diffusion
$k_\lambda = \sigma_\lambda[X]$	$k_{a,\lambda} = \sigma_{a,\lambda}[X]$	$k_{d,\lambda} = \sigma_{d,\lambda}[X]$
$k_\lambda = k_{a,\lambda} + k_{d,\lambda}$	$k_{a,\lambda} = (1 - \alpha_{s,\lambda})k_\lambda$	$k_{d,\lambda} = \alpha_{s,\lambda}k_\lambda$

TABLE 3.4 – Récapitulatif des définitions des coefficients d'extinction, d'absorption et de diffusion.

Ces coefficients sont homogènes à des fréquences spatiales [m^{-1}] et correspondent à l'inverse du parcours moyen avant extinction, absorption ou diffusion. Nous noterons qu'à partir des sections efficaces moyennes, il est également possible de déterminer des coefficients moyens d'extinction $\bar{k}$, d'absorption $\bar{k}_a$ et de diffusion $\bar{k}_d$ indépendants de la longueur d'onde.

• Albédo de diffusion simple :

L'albédo de diffusion simple représente la proportion de diffusions sur l'ensemble des événements d'interaction en solution défini comme suit :

$$\alpha_{s,\lambda} = \frac{k_{d,\lambda}}{k_\lambda} = \frac{k_{d,\lambda}}{k_{d,\lambda} + k_{a,\lambda}} \tag{3.54}$$

Lorsque l'albédo de diffusion simple vaut zero, il n'y a pas de diffusion et le complémentaire (1 - $\alpha_{s,\lambda}$) correspond à la probabilité que l'interaction soit une absorption. Il est important de retenir à ce stade que l'albédo de diffusion simple d'une molécule fluorescente est la rendement quantique de fluorescence que nous discuterons dans le chapitre 4. Tout comme les autres propriétés, l'albédo de diffusion simple peut également être présenté indépendamment de la longueur d'onde.

• Épaisseurs optiques :

L'atténuation des photons dans un milieu peut être due à de l'absorption et/ou de la diffusion. La grandeur qui caractérise cette atténuation est l'épaisseur optique τ et les définitions associées à chaque phénomène sont récapitulées dans le tableau 3.5. Le calcul des épaisseurs optiques permet d'estimer si le milieu est fortement (on parle d'optiquement épais $\tau > 0,1$) ou faiblement (optiquement mince $\tau < 0,1$) diffusant/absorbant. Encore une fois, les épaisseurs optiques peuvent également être définies à partir des sections efficaces moyennes, plus communément utilisées comme nous le verrons dans les chapitres 4 et 5.

Extinction	Absorption	Diffusion
$\tau_\lambda = k_\lambda E$	$\tau_{a,\lambda} = k_{a,\lambda} E$	$\tau_{d,\lambda} = k_{d,\lambda} E$

TABLE 3.5 – Récapitulatif des épaisseurs optiques monochromatiques d'extinction, d'absorption et de diffusion.

• Invariance d'échelle du transport :

L'invariance d'échelle du transport est une propriété utilisée afin de se ramener à un problème équivalent dans lequel la fonction de phase est isotrope. Cette propriété sera largement utilisée dans le chapitre 5 lorsque nous appliquerons l'approximation de la diffusion simple. Ce problème équivalent correspond à redéfinir des propriétés équivalentes à partir des expressions 3.55 et 3.56 pour chacune des propriétés que nous avons définies dans les paragraphes précédents [132].

$$k^*_\lambda = k_\lambda(1 - \alpha_{s,\lambda} g) \tag{3.55}$$

$$k^*_{d,\lambda} = k_{d,\lambda}(1 - g) \tag{3.56}$$

Ce problème équivalent à fonction de phase isotrope permet de comparer des situations très différentes indépendamment de la forme de la fonction de phase.

A partir des différentes informations que nous avons présentées, nous disposons maintenant de tous les outils nécessaires à la résolution de l'équation du transfert radiatif qui fera l'objet de la section 3.2.4.2.

3.2.4 Détermination des grandeurs radiatives d'intérêt : transfert radiatif

Cette partie est dédiée à l'établissement du formalisme du transfert radiatif pour définir toutes les grandeurs radiatives nécessaires dans ce manuscrit. Nous présenterons ensuite l'équation du

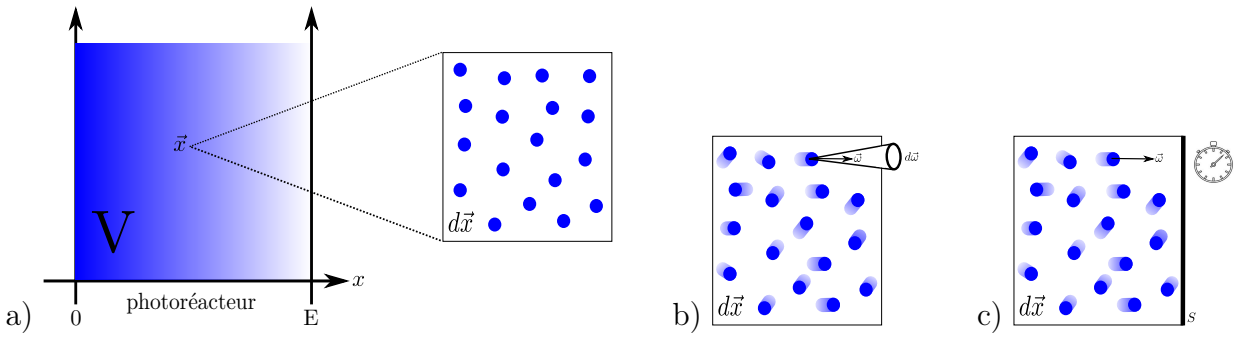


FIGURE 3.7 – a) Schéma du nombre de photons $\mathcal{N}$ présents dans le photoréacteur (ou lame infinie d'épaisseur E) et du nombre de photons $n(\vec{x})$ présents dans l'élément de volume $d\vec{x}$ centré en $\vec{x}$ - b) Représentation des photons (monochromatique) se propageant dans toutes les directions $\vec{\omega}$ à $d\vec{\omega}$ près dans l'élément de volume $d\vec{x}$ centré en $\vec{x}$. La fonction de distribution $f_\lambda(\vec{x},\vec{\omega})$ correspond aux photons se propageant dans une seule direction $\vec{\omega}$ à $d\vec{\omega}$ près - c) Représentation schématique des photons se propageant dans toutes les directions $\vec{\omega}$ dans l'élément de volume $d\vec{x}$. La luminance $L_\lambda(\vec{x},\vec{\omega})$ correspond aux photons se propageant dans une seule direction $\vec{\omega}$ à $d\vec{\omega}$ près traversant une surface S perpendiculaire à $\vec{\omega}$ pendant un temps t.

transfert radiatif puis les méthodes développées pour résoudre cette équation et obtenir les vitesses locales et/ou moyennes d'absorption du rayonnement $\mathcal{A}(x)$ et/ou $\langle\mathcal{A}\rangle$ qui est notre objectif pour obtenir des expressions prédictives des vitesses volumétriques locales et moyennes de production d'hydrogène.

3.2.4.1 Introduction au transfert de rayonnement et définitions des principales grandeurs caractéristiques

Cette section constitue une brève introduction au transfert de rayonnement et sera consacrée à la présentation des principales grandeurs usuelles utilisées dans ce manuscrit à une échelle de description mésoscopique et macroscopique [2, 132, 140–142].

Soit $\mathcal{N}$ le nombre de photons [mol] présents dans le volume V du photoréacteur (ou dans la lame infinie) à un instant t défini comme l'intégrale sur le volume du nombre de photons $n(\vec{x})$ présents dans l'élément de volume $d\vec{x}$ centré en $\vec{x}$ (voir figure 3.7a) :

$$\mathcal{N} = \int_V n(\vec{x})d\vec{x} \tag{3.57}$$

Cette description des photons est dite macroscopique, et c'est cette échelle de description que l'on rencontre très couramment en Génie des Procédés, mais elle n'est pas suffisante pour décrire un

système complexe comme un ensemble de photons. On les décrit alors de façon mésoscopique, une description statistique plus adaptée aux systèmes complexes comportant un grand nombre de degrés de liberté, comme un ensemble de photons se propageant dans un milieu participant (absorbant et/ou diffusant). La description se fait dans un espace à 6 dimensions plus communément appelé espace des phases. On distingue trois positions pour l'espace géométrique qui dans notre étude est le volume réactionnel au sein du photoréacteur, deux pour l'espace des directions de propagation et une pour la longueur d'onde. La description mésoscopique des photons permet alors d'introduire des informations supplémentaires dans l'élément de volume $d\vec{x}$ centré en $\vec{x}$ comme leur direction de propagation $\vec{\omega}$ à $d\vec{\omega}$ près et leur longueur d'onde dans $d\lambda$ autour λ selon la grandeur descriptive : la fonction de distribution notée $f_\lambda(\vec{x},\vec{\omega})$ [$\mathrm{mol}_{h\nu}.\mathrm{m}^{-3}.\mathrm{sr}^{-1}.\mathrm{nm}^{-1}$] (voir figure 3.7b).

Le nombre de photons dans l'élément de volume $d\vec{x}$ correspond simplement à l'intégration sur toutes les directions (sur l'angle solide Ω de 4π stéradians) et toutes les longueurs d'onde de la fonction de distribution tel que :

$$n(\vec{x}) = \int_0^{+\infty} d\lambda \int_{4\pi} d\vec{\omega}\, f_\lambda(\vec{x},\vec{\omega}) \tag{3.58}$$

La résolution de l'équation du transfert radiatif permet d'obtenir une solution de la fonction de distribution couramment utilisée dans le domaine de la physique fondamentale. En sciences pour l'ingénieur ou en thermique, il est d'usage de travailler à partir d'une autre grandeur mésoscopique : la luminance $L_\lambda(\vec{x},\vec{\omega})$ [$\mathrm{mol}_{h\nu}.\mathrm{s}^{-1}.\mathrm{m}^{-2}.\mathrm{sr}^{-1}.\mathrm{nm}^{-1}$]. Elle est définie comme le produit de la fonction de distribution multiplié par la vitesse des photons :

$$L_\lambda(\vec{x},\vec{\omega}) = c f_\lambda(\vec{x},\vec{\omega}) \tag{3.59}$$

Il s'agit du nombre de photons à la longueur d'onde λ se propageant dans la direction $\vec{\omega}$ à $d\vec{\omega}$ près traversant une surface normale à la direction de propagation de ces photons par unité de temps (voir figure 3.7 c). Cette grandeur est particulièrement utilisée dans nos disciplines puisqu'elle permet d'introduire une notion énergétique en convertissant le nombre de moles de photons grâce à la formule suivante

$$L'_\lambda(\vec{x},\vec{\omega}) = h\frac{c}{\lambda}\mathcal{N}_A\, L_\lambda(\vec{x},\vec{\omega}) \tag{3.60}$$

où l'on multiplie l'énergie d'un photon à la longueur d'onde λ par le nombre de photons dans une mole, avec $\mathcal{N}_A$ la constante d'Avogadro et h la constante de Planck. La luminance $L'_\lambda(\vec{x},\vec{\omega})$ s'exprime alors en [$\mathrm{W}.\mathrm{m}^{-2}.\mathrm{sr}^{-1}.\mathrm{nm}^{-1}$]. On distingue ainsi avec cette vision "la couleur des photons" et donc leur énergie.

Pour rappel, lorsque l'on étudie des systèmes photocatalytiques pour la production d'hydrogène, on cherche à développer une loi de couplage thermocinétique prédictive de la vitesse de production d'hydrogène dépendante de la vitesse **locale** et/ou **moyenne** d'absorption du rayonnement $\mathcal{A}(\vec{x})$

et/ou $\langle \mathcal{A} \rangle$. Il faut alors résoudre l'Équation du Transfert Radiatif, que nous présenterons en détail dans la section 3.2.4.2. Cette dernière est l'équation qui régit l'évolution de la luminance dans l'espace des phases. Les grandeurs caractéristiques macroscopiques qui nous intéressent, dépendent toutes de la luminance et sont définies ci après. L'irradiance $G(\vec{x})$ correspond à l'intégrale des luminances en $\vec{x}$ sur toutes les directions :

$$G_\lambda(\vec{x}) = \int_{4\pi} L_\lambda(\vec{x}, \vec{\omega}) d\vec{\omega} \tag{3.61}$$

utilisée pour déterminer soit :

— la vitesse volumétrique **locale** d'absorption du rayonnement $\mathcal{A}(\vec{x})$ [mol.m^{-3}.s^{-1}], correspondant au nombre de photons absorbés à la position x du milieu réactionnel par unité de temps et définie comme le produit du coefficient d'absorption par l'irradiance :

$$\mathcal{A}(\vec{x}) = \int_0^{+\infty} d\lambda \, k_{a,\lambda} G_\lambda(\vec{x}) \tag{3.62}$$

— la vitesse spécifique **locale** d'absorption du rayonnement notée $\mathcal{A}'(\vec{x})$ [mol.kg^{-1}.s^{-1}] qui correspond au nombre de photons absorbés à la position $\vec{x}$ du milieu réactionnel par unité de temps et par unité massique de catalyseur :

$$\mathcal{A}'(\vec{x}) = \int_0^{+\infty} d\lambda \, \sigma'_{a,\lambda} G_\lambda(\vec{x}) \tag{3.63}$$

La vitesse volumétrique **moyenne** d'absorption du rayonnement correspond à la moyenne de la vitesse volumétrique locale définie comme suit :

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \frac{1}{V} \int_V d\vec{x} \, \mathcal{A}(\vec{x}) \tag{3.64}$$

Nous retrouverons la définition équivalente pour les grandeurs massiques.

Une autre grandeur très utile en transfert radiatif pour notre analyse, par analogie avec la densité de flux de chaleur, est un vecteur densité de flux d'énergie radiante définie par l'intégrale suivante sur l'angle solide Ω :

$$\vec{q}_\lambda = \iint_{4\pi} d\vec{\omega} \, L_\lambda(\vec{x}, \vec{\omega}) \, cos(\theta) \tag{3.65}$$

en fonction de l'unité de la luminance, ce dernier peut être défini en [mol$_{h\nu}$.m^{-2}.s^{-1}.nm^{-1}] ou en [W.m^{-2}]. A l'entrée d'un photoréacteur plan, la densité de flux de photons est définie par le rayonnement entrant uniquement par un hémisphère. Par conséquent, on retiendra que la puissance rayonnante traversant la surface est toujours la projection du vecteur $\vec{q}_\lambda$ sur la direction de la normale à cette surface. Cette densité de flux de photons hémisphérique monochromatique que l'on

notera $q_{in,\lambda}$ s'exprime comme suit :

$$q_{in,\lambda} = \int_0^{2\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} L(\vec{x}, \vec{\omega})\, cos(\theta) d\vec{\omega} \tag{3.66}$$

et pour obtenir la densité de flux de photons totale q_{in} il suffit d'intégrer sur toute les longueurs d'ondes comme suit :

$$q_{in} = \int_0^{+\infty} d\lambda\; q_{in,\lambda} \tag{3.67}$$

Il est également possible de définir une densité de probabilité d'émission de la source incidente par exemple comme :

$$p^i(\lambda) = \frac{q_{in,\lambda}}{\int_0^{+\infty} d\lambda\; q_{in,\lambda}} \tag{3.68}$$

La section suivante est dédiée à la présentation de l'équation d'évolution de la luminance dans un milieu participant (absorbant et diffusant) : l'Équation du Transfert Radiatif, où nous discuterons plus en détails des phénomènes de diffusion et du statut de la fluorescence.

3.2.4.2 Équation du Transfert Radiatif

L'Équation du Transfert Radiatif permet de décrire la propagation des photons dans un milieu matériel participant (absorbant et/ou diffusant) par un bilan à l'échelle mésoscopique sur des photons à la longueur d'onde λ à dλ près se propageant dans un élément de volume $d\vec{x}d\vec{\omega}$ de l'espace des phases autour de ($\vec{x}$, $\vec{\omega}$) à la vitesse c (vitesse de la lumière). Elle est composée d'une façon générale d'un terme de transport pur, d'un terme puits et d'un terme source que nous détaillerons un peu plus loin dans cette partie. Concentrons nous sur le terme source, connu dans la physique du transport corpusculaire sous le nom de terme collisionnel où chacune des interactions possibles entre rayonnement et matière est qualifié de collision. Il y a dans notre cas deux façons possibles de "lire" ce terme :

— en considérant une source d'émission dans le volume [143, 144],

— en supposant de la diffusion dans le milieu [145–147].

Chaque vision aboutit à la même expression mathématique (voir équation 3.69) mais les images physiques qui y sont associées sont différentes. Nous avons choisi d'adopter une vision "diffusion", plus simple, beaucoup plus intuitive et également didactique qui nous permet de penser plus facilement chacune des échelles de notre modèle. Notons néanmoins que si cela est nécessaire, nous ne nous priverons pas de discuter à partir d'une lecture "émission dans la volume".

L'équation du transfert radiatif détaillée peut s'exprimer d'une façon globale à partir d'un terme collisionnel présenté dans un milieu où la diffusion est un phénomène inélastique, que l'on pourra

par la suite dégrader lorsque la diffusion est élastique. Elle est définie de la façon suivante :

$$\vec{\omega}.\vec{grad}\, L_\lambda(\vec{x},\vec{\omega}) = -k_\lambda L_\lambda(\vec{x},\vec{\omega}) + \int_0^{+\infty} d\lambda' \int_{4\pi} d\vec{\omega}'\, k_{d,\lambda'} p_{\lambda'}(\vec{\omega}|\vec{\omega}')\, p^F(\lambda)\, L_{\lambda'}(\vec{x},\vec{\omega}') \tag{3.69}$$

Nous pouvons retenir que dans la suite du manuscrit, le transport de photons sera considéré en régime stationnaire. Les lignes qui suivent nous permettront de décrire de façon intuitive chacun des termes de l'équation du transfert radiatif. Pour cela nous allons suivre les photons qui participeront à l'évolution de la luminance. Cette équation est donc composée :

• **d'un terme de transport pur** $\vec{\omega}.\vec{grad}\, L_\lambda(\vec{x},\vec{\omega})$: il correspond à la variation de la luminance du simple fait du déplacement libre des photons. Lorsqu'ils n'interagissent pas avec le milieu c'est à dire sans absorption ni diffusion, le terme de transport est nul (voir figure 3.8 a et b),

• **d'un terme puits** $k_\lambda L_\lambda(\vec{x},\vec{\omega})$ qui permet de décrire la disparition des photons à la longueur d'onde λ de l'élément de volume $d\vec{x}d\vec{\omega}$ suite à un phénomène d'absorption ou de diffusion qui change leur direction de propagation et/ou leur longueur d'onde (Figure 3.8 c),

• **d'un terme source** $\int_{4\pi} d\vec{\omega}' k_{d,\lambda'} p_{\lambda'}(\vec{\omega}|\vec{\omega}') p^F(\lambda) L_{\lambda'}(\vec{x},\vec{\omega}')$ qui représente l'arrivée des photons dans l'élément de volume $d\vec{x}d\vec{\omega}$. Les photons qui se propageaient dans la direction $\vec{\omega}'$ à la longueur d'onde λ' suite à une diffusion changent de direction vers $\vec{\omega}$ selon la densité de probabilité $p_{\lambda'}(\vec{\omega}|\vec{\omega}')$ et de longueur d'onde en λ selon la densité de probabilité d'émission $p^F_\lambda(\lambda)$. L'intégrale sur les directions permet de prendre en compte les photons venant de toutes les directions et l'intégrale sur les longueurs d'onde permet de prendre en compte les photons arrivant de toutes les longueurs d'onde λ' (voir figure 3.8 d). Dans le chapitre 4, nous présenterons un exemple de diffusion inélastique dans un milieu fluorescent où la densité de probabilité d'emission ne dépend pas de la longueur d'onde du photon incident et dans le chapitre 5 nous nous concentrerons sur une suspension de particules où la diffusion est élastique et il n'est alors pas nécessaire de prendre en compte de densité de probabilité d'émission par les particules.

Le dispositif expérimental que nous présenterons dans la section 3.3.2 a été conçu pour comparer des résultats expérimentaux aux grandeurs modélisées à partir d'un problème de transport de photons défini en une dimension : une lame infinie d'épaisseur E éclairée par une face. Ainsi les simplifications suivantes peuvent s'appliquer :

— l'intégrale sur l'angle solide devient :

$$\int_{4\pi} d\vec{\omega}' p_\lambda(\vec{\omega}|\vec{\omega}') = \int_0^{2\pi} \frac{d\varphi}{2\pi} \int_0^{\pi} d\theta\, sin(\theta)\, p_\lambda(\theta|\theta') = \int_{-1}^{1} d\mu\, p_\lambda(\mu|\mu') \tag{3.70}$$

en appliquant le changement de variable $\mu = cos(\theta)$

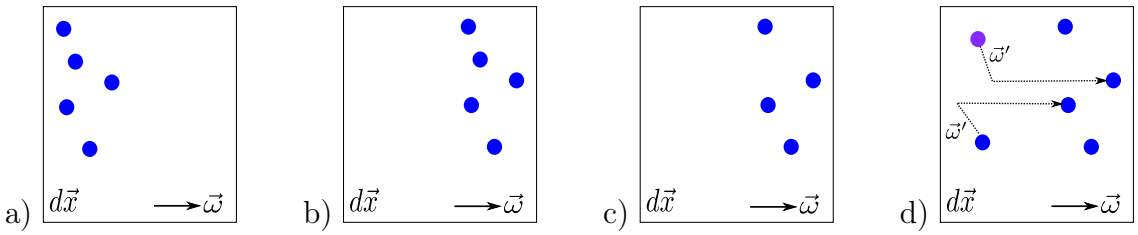


FIGURE 3.8 – a) Photons à la longueur d'onde λ à l'instant t - b) Photons à la longueur d'onde λ à l'instant $t + dt$ correspondant au terme de transport pur c) Représentation du terme puits, où un photon a disparu de l'élément de surface $d\vec{x}d\vec{\omega}$ suite à une absorption par l'éosine Y ou le catalyseur ou bien à une diffusion par l'éosine Y d) Représentation du terme source où les photons à la longueur d'onde λ' ou λ se propageant dans la direction $\vec{\omega}'$ subissent une diffusion dans l'élément de surface $d\vec{x}d\vec{\omega}$ pour se propager dans la nouvelle direction $\vec{\omega}$ à la longueur d'onde λ.

— le vecteur gradient s'exprime comme :

$$\vec{grad}\, L_\lambda(\vec{x}, \vec{\omega}) = \frac{dL_\lambda(x, \mu)}{dx} \tag{3.71}$$

Finalement l'équation du transfert radiatif en 1D cartésien peut s'écrire comme suit :

$$\mu \frac{dL_\lambda(x, \mu)}{dx} = -k_\lambda L_\lambda(x, \mu) + \int_0^{+\infty} d\lambda' \int_{-1}^{1} d\mu'\, k_{d,\lambda'} p_{\lambda'}(\mu|\mu')\, p^F(\lambda)\, L_{\lambda'}(x, \mu') \tag{3.72}$$

Cette équation s'accompagne des conditions aux limites propres à notre dispositif expérimental :

— en $x = 0$, la luminance correspond à la densité de flux de photons incidente quasi collimatée normale ($\mu = 1$) émise par la source de photons :

$$L_\lambda(0, \mu = 1) = q_{in,\lambda} \tag{3.73}$$

$$L_\lambda(0, \mu \neq 1) = 0 \tag{3.74}$$

Dans la section 3.3.2, la source de photons et les méthodes de détermination rigoureuses des densités de flux de photons entrant par la face avant dans le photoréacteur seront détaillées.

— en $x = E$, il n'y a pas de photons émis par la paroi :

$$L_\lambda(E, \mu) = 0 \tag{3.75}$$

Dans ce manuscrit, tous les problèmes radiatifs étudiés sont résolus pour des milieux participants (absorbant et diffusant). A l'échelle d'un procédé photoréactif, lorsqu'il y a de la diffusion dans le

milieu, un photon peut être absorbé après avoir vécu j événements de diffusion, on parle de **diffusion multiple**. Nous avons pris le parti de présenter nos résultats sous la forme de développements en ordre de diffusion. Cette méthode, notamment car la lecture du terme source de l'équation du transfert radiatif se fait avec un point de vue "diffusion", permet de comprendre de façon très intuitive le phénomène de diffusion comme nous le présentons dans la section 3.2.4.3 et dans chacun des chapitres associés à nos cas d'étude.

3.2.4.3 Résolution de l'Équation du Transfert Radiatif : modèle complet

Cette section est dédiée à la présentation de la méthodologie d'obtention de la solution de référence du modèle radiatif complet. Pour cela, nous développerons les expressions de la luminance totale $L_\lambda(x,\mu)$, de la vitesse (spécifique ou volumétrique mais nous utiliserons ici les notations volumétriques) locale d'absorption du rayonnement $\mathcal{A}(x)$ et de la vitesse (spécifique ou volumétrique) moyenne d'absorption du rayonnement $\langle\mathcal{A}\rangle$ en ordre de diffusion et nous présenterons une brève description de la méthode de résolution de ces équations : la méthode de Monte Carlo.

• Développement en ordre de diffusion

Une technique couramment utilisée pour résoudre des équations différentielles consiste à développer la solution complète en une somme de séries d'ordre j, dont chacun des ordres dépend de l'ordre $j-1$ [132, 139, 148–151] Ainsi la luminance de l'ensemble des photons $L_\lambda(x,\mu)$ peut être formulée comme la somme des luminances $L_\lambda^{(j)}$ des photons ayant subi j diffusions :

$$L_\lambda(x,\mu) = \sum_{j=0}^{+\infty} L_\lambda^{(j)}(x,\mu) = L_\lambda^{(0)}(x,\mu) + L_\lambda^{(1)}(x,\mu) + L_\lambda^{(2)}(x,\mu) + L_\lambda^{(3)}(x,\mu) + ... \tag{3.76}$$

où $L_\lambda^{(0)}(x,\mu)$ correspond à la contribution à la luminance totale des photons n'ayant jamais subi une diffusion appelés photons balistiques, $L_\lambda^{(1)}(x,\mu)$ correspond à la contribution des photons ayant subi une diffusion à la luminance totale et ainsi de suite. Les photons appartenant à un ordre de diffusion supérieur à 0 ($j \geqslant 1$) sont appelés les photons diffus. La contribution de chacune des populations $L^{(j)}$ obéit à sa propre équation du transfert radiatif où le terme source correspond à la luminance de l'ordre inférieur $L^{(j-1)}$ et les photons appartenant à la population $(j-1)$ migrent vers la population (j) :

$$\mu\frac{dL_\lambda^{(j)}(x,\mu)}{dx} = -k_\lambda L_\lambda^{(j)}(x,\mu) + \int_0^{+\infty} d\lambda' \int_{-1}^{1} d\mu'\, k_{d,\lambda'} p_{\lambda'}(\mu|\mu')\, p^F(\lambda)\, L_{\lambda'}^{(j-1)}(x,\mu') \tag{3.77}$$

En considérant qu'il n'y a pas de photons ayant vécu j diffusions partant des parois de la lame infinie, les conditions aux limites associées à cette équation sont :

— en $x = 0$: $L_\lambda^{(j)}(0,\mu) = 0$,

— en $x = E$: $L_\lambda^{(j)}(E, \mu) = 0$.

L'expression de la luminance à l'ordre 0, $L^{(0)}$, est indépendante des autres équations car il n'y a pas de termes dont l'ordre est inférieur à 0. On dit que ce système d'équations est fermé à l'ordre 0. L'ETR associée est la suivante :

$$\mu \frac{dL_\lambda^{(0)}(x, \mu)}{dx} = -k_\lambda L_\lambda^{(0)}(x, \mu) \tag{3.78}$$

En considérant les conditions aux limites quasi-collimatées normales telles que :

— en $x = 0$: $L_\lambda^{(0)}(0, \mu = 1) = q_{in,\lambda}$ (que nous détaillerons dans le cas de notre banc expérimental dans la section 3.3.3.2),

— en $x = E$: $L_\lambda^{(0)}(E, \mu) = 0$.

Puisque la vitesse locale d'absorption du rayonnement $\mathcal{A}(x)$ et/ou la vitesse moyenne d'absorption du rayonnement $\langle \mathcal{A} \rangle$ sont des fonctions de la luminance (voir équations 3.62 et 3.64), ces grandeurs peuvent également être développées en ordre de diffusions. La somme des vitesses locales d'absorption après 0, 1, 2, 3 ... diffusions s'écrit :

$$\mathcal{A}(x) = \sum_{j=0}^{+\infty} \mathcal{A}^{(j)}(x) = \mathcal{A}^{(0)}(x) + \mathcal{A}(x)^{(1)} + \mathcal{A}^{(2)}(x) + \mathcal{A}^{(3)}(x) + ... \tag{3.79}$$

En remplaçant dans l'équation 3.62, l'expression 3.76 de la luminance totale, chaque ordre de diffusion peut être décrit par l'expression suivante [4] :

$$\mathcal{A}^{(j)}(x) = \int_0^{+\infty} d\lambda \int_{-1}^{1} d\mu \, k_{a,\lambda} L_\lambda^{(j)}(x, \mu) \tag{3.80}$$

Avec $\mathcal{A}^{(0)}(x)$ les photons balistiques absorbés localement (à la position x), $\mathcal{A}^{(1)}(x)$ les photons ayant subi une diffusion absorbés localement et ainsi de suite comme présenté sur la figure 3.9.

De plus, $\langle \mathcal{A} \rangle$ correspond à la somme des vitesses moyennes d'absorption du rayonnement après 0, 1, 2, 3 ... diffusions :

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \sum_{j=0}^{+\infty} \langle \mathcal{A} \rangle^{(j)} = \langle \mathcal{A} \rangle^{(0)} + \langle \mathcal{A} \rangle^{(1)} + \langle \mathcal{A} \rangle^{(2)} + \langle \mathcal{A} \rangle^{(3)} + ... \tag{3.81}$$

4. Dans le cas où l'on cherche les grandeurs massiques, le coefficient d'absorption est remplacé par la section efficace massique d'absorption.

Avec $\langle\mathcal{A}\rangle^{(0)}$ les photons balistiques définitivement absorbés, $\langle\mathcal{A}\rangle^{(1)}$ les photons ayant vécu une diffusion définitivement absorbés et ainsi de suite. Chacun des ordres est défini comme suit :

$$\langle\mathcal{A}\rangle^{(j)} = \frac{1}{E}\int_0^E dx\ \mathcal{A}^{(j)}(x) = a_L \int_0^E \mathcal{A}^{(j)}(x) \tag{3.82}$$

où a_L est égale à $1/E$ et correspond à la surface spécifique éclairée [m^{-1}].

La transmittivité et la réflectivité peuvent également être développées en ordre de diffusion de la même façon (voir figure 3.9) mais cela ne sera pas présenté dans cette thèse. Nous noterons simplement que la transmittivité et la réflectivité, tout comme $\mathcal{A}(x)$ et/ou $\langle\mathcal{A}\rangle$ et chacun des ordres de diffusion sont obtenues grâce aux algorithmes de Monte Carlo que nous présenterons dans chacun de nos chapitres dédiés à nos cas d'étude. En effet, la résolution du modèle complet ne présente pas de solutions analytiques. Il est alors nécessaire de pouvoir évaluer nos grandeurs radiatives d'intérêt numériquement.

• Brève présentation de la méthode de Monte Carlo

La méthode de Monte Carlo désigne une méthode numérique qui vise à calculer la valeur approchée d'une grandeur, dans nos situations une grandeur radiative, reformulée en une espérance. Elle est basée sur l'hypothèse de la répétition d'un grand nombre d'événements statistiques au sein du système permettant de faire tendre la moyenne vers la valeur de l'espérance, et donc vers la grandeur radiative. En pratique, un algorithme permet de définir les conditions d'attribution du poids d'une grandeur X noté w. Cet algorithme répété N fois permet d'obtenir la grandeur selon [152] :

$$\bar{X} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} w_i \tag{3.83}$$

et l'écart type de la moyenne défini comme :

$$\sigma(\bar{X}) = \frac{1}{\sqrt{N-1}}\sqrt{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} {w_i}^2 - (\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} w_i)^2} \tag{3.84}$$

Nous obtenons ainsi l'incertitude sur la moyenne $\bar{X}$ défini comme $\Delta\bar{X} = t \times \sigma(\bar{X})$. En considérant un intervalle de confiance de 0,95 et un grand nombre de réalisations (cas d'un algorithme de Monte Carlo), le facteur de Student t est environ égal à 2. Le nombre de réalisations peut alors être ajusté en fonction de la précision souhaitée. Cette méthode est celle que nous utiliserons dans ce manuscrit pour résoudre nos problèmes radiatifs. Elle est communément utilisée par la communauté du transfert radiatif notamment parce qu'elle présente les avantages suivants [142] :

— elle est l'unique méthode numérique permettant d'évaluer l'incertitude sur une grandeur,

— les algorithmes sont conceptuellement simples à mettre en œuvre car il suffit d'imaginer les

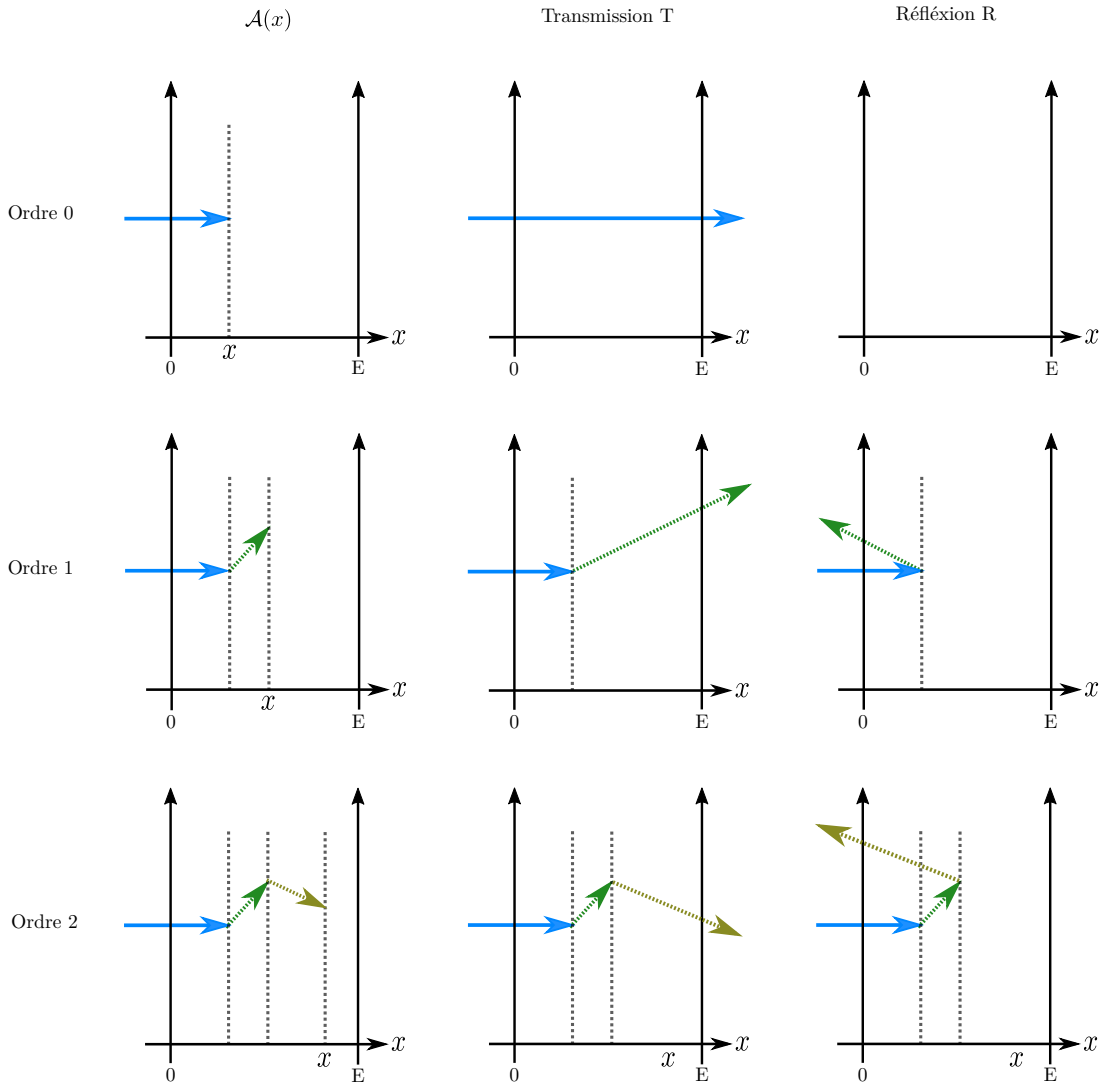


FIGURE 3.9 – Représentation schématique en une dimension dans une lame infinie d'épaisseur E dans le cas inélastique de l'ordre 0, 1 et 2 du développement en ordre de diffusion sur la vitesse locale d'absorption du rayonnement $\mathcal{A}(x)$, la transmittivité T et la réflectivité R. Nous avons représenté en bleu les chemins optiques des photons incidents, en vert les chemins optiques des photons diffus où la longueur d'onde peut changer à chaque événement de diffusion redistribuant les longueurs d'onde λ selon $p^F(\lambda)$. Notons que lorsque la diffusion est élastique, toutes les flèches auraient été de la même couleur que la flèche représentant les photons incidents.

différents chemins optiques que les photons peuvent emprunter comme nous le présenterons dans les chapitres 4 et 5,

— un algorithme de Monte Carlo développé dans une géométrie type lame infinie peut facilement être extrapolé à une géométrie complexe grâce au concept d'orthogonalité entre algorithme et donnée géométrique développé récemment par la communauté de la synthèse d'images [153, 154].

Nous avons présenté dans cette section le modèle radiatif rigoureux pour obtenir $\mathcal{A}(x)$ et/ou $\langle\mathcal{A}\rangle$. Il peut parfois être intéressant de se rapprocher des valeurs de référence par l'intermédiaire d'approximations dont la résolution permet souvent d'obtenir une solution analytique beaucoup plus commode à utiliser.

3.2.4.4 Résolution de l'Équation du Transfert Radiatif : approximations

Cette section est dédiée à une brève présentation des différentes approximations que nous appliquerons dans ce manuscrit pour résoudre l'Équation du Transfert Radiatif. Introduisons tout d'abord une nouvelle écriture où nous considérons que la contribution des photons à la luminance totale $L_\lambda(x,\mu)$ peut être divisée en deux populations :

— la contribution des photons balistiques $L_\lambda^{(0)}(x,\mu)$,

— $L_\lambda^{(D)}(x,\mu)$ la contribution totale des photons diffusés d'ordre $j \geqslant 1$,

telle que la luminance totale peut s'écrire comme :

$$L_\lambda(x,\mu) = L_\lambda^{(0)}(x,\mu) + L_\lambda^{(D)}(x,\mu) \tag{3.85}$$

L'ordre $j = 0$ est décrit par l'équation du transfert radiatif 3.78 et celle associée à la description de $L_\lambda^{(D)}(x,\mu)$ est simplement la somme de toutes les ETR d'ordre $j > 0$. Lorsque l'on considère la diffusion inélastique, la complexité du modèle complet provient de la redistribution des longueurs d'onde, selon la densité de probabilité d'émission de la molécule fluorescente (ou luminescente) dans notre cas, à chaque événement de diffusion. Nous cherchons ici à introduire un nouveau modèle où nous dégradons le phénomène de diffusion inélastique en diffusion élastique (donc uniquement sur les photons diffus) afin de vérifier si la dimension spectrale doit nécessairement être prise en compte pour décrire rigoureusement la totalité des photons dans cette situation (voir figure 3.10). Dans ce but, nous remplacerons les propriétés radiatives définies spectralement par les propriétés radiatives grises seulement sur les ordres $j \geqslant 1$ permettant de supprimer la dépendance spectrale sur les photons diffus. On dit alors que le phénomène de diffusion est gris et élastique sur les photons diffus (la première diffusion est nécessairement inélastique). En pratique, il s'agit de déterminer la valeur de la section efficace d'extinction moyenne sur la densité de probabilité d'émission de la molécule fluorescente (ou luminescente) comme présenté dans la section 3.2.3.5 ainsi que la fonction de phase grise $\bar{p}(\mu|\mu')$ qui ne sera pas détaillée dans ce manuscrit car nous travaillerons à partir d'une fonction

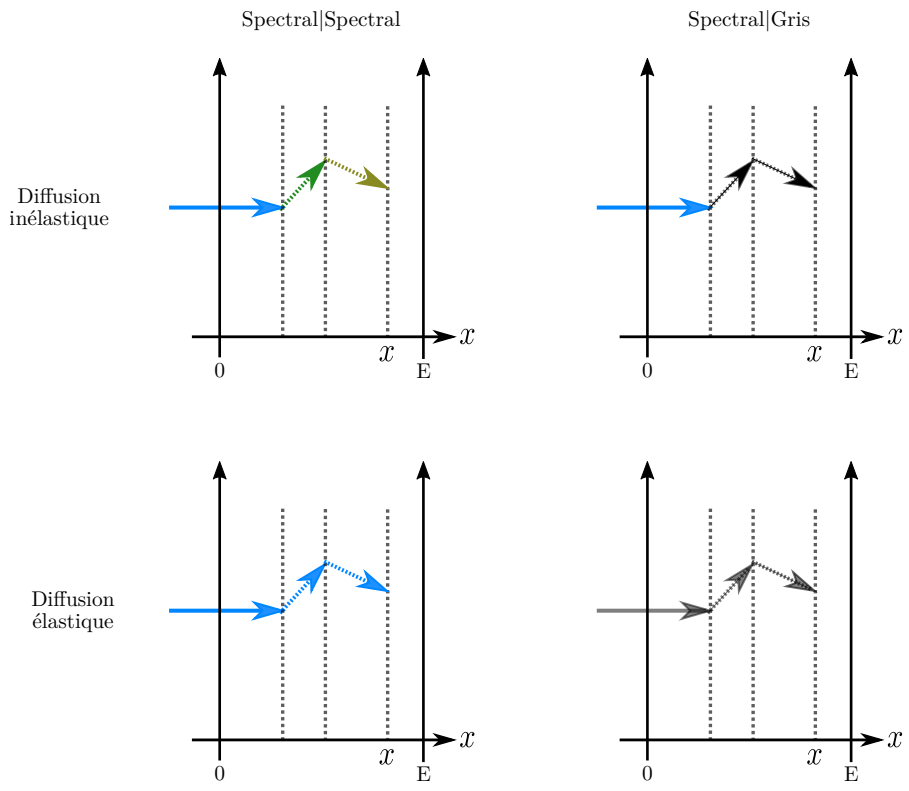


FIGURE 3.10 – Représentation schématique du modèle où les photons diffus sont "gris" dans le cas de la diffusion inélastique et élastique. La dimension spectrale sur les photons incidents est quant à elle conservée.

de phase isotrope dans le chapitre 4 et du paramètre d'asymétrie g dans le chapitre 5. Notons que ce modèle peut très bien être dégradé à nouveau en considérant de la diffusion élastique, où cette fois il implique de considérer un modèle gris également sur les photons incidents (voir figure 3.10).

Nous présenterons alors dans cette partie uniquement le modèle dégradé de la diffusion inélastique qui est par essence plus général. Finalement, l'expression de la luminance totale [5] $\bar{L}(x,\mu)$ peut s'écrire de la façon suivante :

$$\bar{L}(x,\mu) = L_{\lambda}^{(0)}(x,\mu) + \bar{L}^{(D)}(x,\mu) \tag{3.86}$$

5. A partir du moment où le coefficient moyen d'extinction est utilisé, nous adopterons la notation $\bar{X}$ pour chaque grandeur radiative X.

L'équation du transfert radiatif associée aux photons diffus peut s'exprimer comme suit :

$$\begin{aligned}\mu\frac{d\bar{L}^{(D)}(x,\mu)}{dx} &= -\bar{k}\bar{L}^{(D)}(x,\mu)\\ &+ \bar{k}\int_{-1}^{1} d\mu'\,\bar{p}(\mu|\mu')\bar{L}^{(D)}(x,\mu')\\ &+ \int_{0}^{+\infty} d\lambda' \int_{-1}^{1} d\mu'\,k_{d,\lambda'}p_{\lambda'}(\mu|\mu')\,L^{(0)}_{\lambda'}(x,\mu')\end{aligned} \tag{3.87}$$

où nous pouvons voir que la redistribution spectrale sur la densité de probabilité d'émission de la molécule fluorescente n'est pas prise en compte dans le terme collisionel associé à l'ordre $j = 0$ puisque le milieu est gris pour les photons diffus. Les conditions aux limites quasi collimatées normales pour l'ordre $j = 0$ sont les mêmes que celles présentées dans la section 3.2.4.3 et si l'on considère qu'il n'y a pas de photons diffus qui partent des parois du photoréacteur, les conditions aux limites pour l'ETR 3.87 sont :

— en $x = 0$: $\bar{L}^{(D)}(0,\mu) = 0$,

— en $x = E$: $\bar{L}^{(D)}(E,\mu) = 0$.

Puisque les vitesses locales et moyennes d'absorption du rayonnement (et nous utiliserons les notations volumétriques ici mais l'équivalence en massique est exactement la même) $\mathcal{A}(x)$ et/ou $\langle\mathcal{A}\rangle$ sont des fonctions de la luminance (voir équations 3.62 et 3.64 où l'on prendra le coefficient d'absorption moyen ou la section efficace moyenne d'absorption sur les photons diffus pour le calcul de l'intégrale sur les directions), elles peuvent également être développées de la même façon :

$$\bar{\mathcal{A}}(x) = \mathcal{A}^{(0)}(x) + \bar{\mathcal{A}}^{(D)}(x) \tag{3.88}$$

Avec $\mathcal{A}^{(0)}(x)$ la contribution à $\bar{\mathcal{A}}(x)$ des photons balistiques absorbés localement et $\bar{\mathcal{A}}^{(D)}(x)$ la contribution à $\bar{\mathcal{A}}(x)$ de tous les photons absorbés localement après avoir vécu au moins une diffusion et :

$$\langle\bar{\mathcal{A}}\rangle = \langle\mathcal{A}\rangle^{(0)} + \langle\bar{\mathcal{A}}\rangle^{(D)} \tag{3.89}$$

Avec $\langle\mathcal{A}\rangle^{(0)}$ la contribution à $\langle\bar{\mathcal{A}}\rangle$ des photons balistiques absorbés décrit exactement de la même façon que dans la partie 4.3.3.1 et $\langle\bar{\mathcal{A}}\rangle^{(D)}$ la contribution à $\langle\bar{\mathcal{A}}\rangle$ de tous les photons absorbés après avoir vécu au moins une diffusion.

Ce modèle nous permettra d'étudier dans le cas de la diffusion multiple inélastique, comme la fluorescence présentée dans le chapitre 4, la sensibilité de ce phénomène au caractère inélastique. Il s'agit alors de comparer le modèle complet de référence à l'approximation que nous venons de présenter. Dans la suite, nous dégraderons à nouveau le modèle que nous venons de présenter afin de présenter l'approximation de la diffusion simple.

- **Approximation de la diffusion simple (DS) :**

L'approximation de la diffusion simple (DS) consiste à ne décrire que l'ordre $j = 0$ (spectral) et l'ordre $j = 1$ de la somme des photons diffus $\bar{L}^{(D)}$ (gris). La luminance du modèle complet de référence peut donc se simplifier comme la luminance $\bar{L}^{(DS)}$ qui s'exprime comme suit [132, 148] :

$$L_\lambda(x,\mu) \simeq \bar{L}^{(DS)}(x,\mu) = L_\lambda^{(0)}(x,\mu) + \bar{L}^{(1)}(x,\mu) \tag{3.90}$$

auquel est associé le système d'ETR suivant :

$$\mu \frac{dL_\lambda^{(0)}(x,\mu)}{dx} = -k_\lambda L_\lambda^{(0)}(x,\mu) \tag{3.91}$$

$$\mu \frac{d\bar{L}^{(1)}(x,\mu)}{dx} = -\bar{k}\bar{L}^{(1)}(x,\mu) + \int_0^{+\infty} d\lambda' \int_{-1}^{1} d\mu' \, k_{d,\lambda'} p_{\lambda'}(\mu|\mu') \, L_{\lambda'}^{(0)}(x,\mu') \tag{3.92}$$

Puisque les vitesses locales et moyennes d'absorption du rayonnement sont des fonctions de la luminance (voir section 3.2.4.1), ces grandeurs peuvent être définies comme suit :

$$\bar{\mathcal{A}}^{(DS)}(x) = \mathcal{A}^{(0)}(x) + \bar{\mathcal{A}}^{(1)}(x) \tag{3.93}$$

$$\langle \mathcal{A} \rangle^{DS} = \langle \mathcal{A} \rangle^{(0)} + \langle \bar{\mathcal{A}} \rangle^{(1)} \tag{3.94}$$

et l'approximation de la diffusion simple peut également s'appliquer à la transmittivité et à la réflectivité :

$$\bar{T}^{(DS)} = T^{(0)} + \bar{T}^{(1)} \tag{3.95}$$

$$\bar{R}^{(DS)} = R^{(0)} + \bar{R}^{(1)} \tag{3.96}$$

Notons que nous retrouverons en annexe B, la mise en équation de manière analogue de l'approximation de la diffusion simple ainsi que le détail des développements mathématiques jusqu'aux expressions analytiques finales pour chacune des grandeurs radiatives présentées dans cette section. Nous développerons cette approximation dans le cas où l'ordre $j = 0$ est spectral et l'ordre $j = 1$ gris que nous utiliserons plus en détails dans le chapitre 4 appliqué à la diffusion inélastique et nous dégraderons à nouveau ce modèle en considérant des définitions équivalentes monochromatiques à partir de l'invariance d'échelle du transport dans le cas de la diffusion élastique.

Alors que nous avons cherché à gagner en connaissance sur le contrôle par le transfert de rayonnement des procédés photoréactifs, nous présenterons dans la section 3.2.5 la façon dont ces derniers peuvent être dimensionnés et optimisés lorsque l'on met en œuvre des systèmes photocatalytiques homogène ou hétérogène pour la production d'hydrogène.

3.2.5 Dimensionnement et optimisation des procédés photoréactifs

Lorsque l'on cherche à industrialiser un procédé, il est d'usage de s'interroger sur le dimensionnement évidemment et sur les grandeurs à optimiser. Ici, nous considérerons une lame infinie d'épaisseur E éclairée par une seule de ses deux faces par une source émettant une densité de flux de photons q_{in} à titre didactique pour expliquer simplement (hors géométrie complexe) les paramètres clés de l'optimisation.

- **Vitesse moyenne d'absorption du rayonnement $\langle \mathcal{A} \rangle$**

Commençons tout d'abord par l'absorption du rayonnement et supposons dans un premier temps qu'une proportion de la densité de flux de photons incidente sort du procédé que l'on notera q_{out} par réflectivité ou transmittivité. Un simple bilan sur la phase photonique nous permet d'écrire que :

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \frac{1}{E}(q_{in} - q_{out}) = a_L(q_{in} - q_{out}) = a_L q_{in}(1 - T - R) \tag{3.97}$$

Optimiser un procédé photoréactif consiste tout d'abord à ne "laisser sortir" aucun photon (la transmittivité et la réflectivité sont égales à zéro). Cela signifie simplement que nous sommes capable d'absorber la totalité du rayonnement incident pour atteindre la vitesse moyenne maximale d'absorption du rayonnement $\langle \mathcal{A} \rangle_{max}$ définie comme :

$$\langle \mathcal{A} \rangle_{max} = a_L q_{in} \tag{3.98}$$

Cette valeur ne peut être atteinte que dans un milieu purement absorbant. Nous verrons dans les chapitres 4 et 5 dans des milieux qui diffusent le rayonnement que cette valeur est nécessairement plus faible car une proportion de photons, fonction de l'albédo de diffusion simple et de la fonction de phase sera perdue. L'objectif sera de minimiser cette quantité perdue que l'on peut atteindre grâce à la modélisation du transfert radiatif. Il faut également noter que lorsque l'on atteint $\langle \mathcal{A} \rangle_{max}$, on obtient également la valeur maximale de la vitesse locale d'absorption du rayonnement $\mathcal{A}(x)_{max}$.

- **Vitesse volumétrique moyenne de production en hydrogène $\langle r_{H_2} \rangle$**

Une grandeur que l'on pourrait souhaiter optimiser est la vitesse volumétrique de production en hydrogène $\langle r_{H_2} \rangle$ mais il est alors nécessaire de considérer les deux cas suivants :

— **Cas d'une loi de couplage linéaire**
La vitesse volumétrique moyenne de production en hydrogène augmentera de façon linéaire avec la vitesse moyenne d'absorption du rayonnement que l'on considérera ici optimisée :

$$\langle r_{H_2} \rangle = \varphi \, \langle \mathcal{A} \rangle_{max} = \varphi \, a_L q_{in} \tag{3.99}$$

Par conséquent, le seul paramètre procédé sur lequel il est possible d'agir est la surface spécifique éclairée a_L et l'on cherchera donc à diminuer au maximum l'épaisseur E du procédé photoréactif.

— **Cas d'une loi de couplage non linéaire**
La vitesse volumétrique moyenne de production en hydrogène augmentera de façon non linéaire avec la vitesse moyenne d'absorption du rayonnement :

$$\langle r_{H_2} \rangle = a_L \int_0^E dx\, \varphi(\mathcal{A}(x)_{max})\mathcal{A}(x)_{max} \tag{3.100}$$

On cherchera ici simplement à travailler au maximum de l'absorptivité et de la surface spécifique éclairée a_L.

• **Efficacité énergétique** $\langle \eta \rangle$

Afin d'estimer les performances énergétiques des procédés photoréactifs, il est possible de définir une efficacité énergétique volumétrique notée $\langle \eta^V \rangle$ définie comme le rapport des puissances produites sur les puissances consommées. Sur la base du rayonnement absorbé sur la gamme spectrale $[\lambda_{min}, \lambda_{max}]$ sans tenir compte de la puissance mécanique à fournir pour l'agitation ou la puissance thermique pour maintenir une température dans le procédé (qu'il faudrait évidemment prendre en compte pour raffiner les calculs), on obtient alors une expression de l'efficacité énergétique $\langle \eta^V \rangle$ définie comme il se doit à partir des grandeurs volumétriques telle que [155] :

$$\langle \eta^V \rangle \simeq \frac{\langle r_{H_2} \rangle \Delta_r G^0}{\chi \langle \mathcal{A} \rangle} \tag{3.101}$$

Avec χ un facteur de conversion permettant de passer des grandeurs cinétiques [$\mathrm{mol}_{h\nu}.\mathrm{m}^{-3}.\mathrm{s}^{-1}$] aux grandeurs énergétiques [$\mathrm{W.m}^{-3}$] :

$$\chi = \frac{\mathcal{N}_a hc}{\bar{\lambda}} = \frac{0,11974}{\bar{\lambda}} \tag{3.102}$$

où pour rappel h est la constante de Planck, c la vitesse de la lumière, $\mathcal{N}_a$ le nombre d'Avogadro et enfin $\bar{\lambda}$ est la longueur d'onde moyenne énergétique définie à partir du spectre d'émission énergétique de la source incidente ε_λ sur la gamme spectrale d'absorption par :

$$\bar{\lambda} = \frac{\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} d\lambda\, \lambda \varepsilon_\lambda}{\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} d\lambda\, \varepsilon_\lambda} \tag{3.103}$$

Cette relation de l'efficacité énergétique volumétrique évalue au plus près des conditions de fonctionnement d'un procédé photoréactif. A partir de l'expression 3.101, il est possible de faire apparaître une autre définition surfacique de l'efficacité énergétique $\langle \eta^S \rangle$. Elle est moins utile à l'analyse fine de la conversion de l'énergie radiante mais plus générale et incontournable pour comparer

les procédés solaires entre eux. Elle peut être définie comme le produit de l'efficacité énergétique volumétrique par une efficacité d'absorption du rayonnement $\langle \eta^R \rangle$ telle que

$$\langle \eta^S \rangle = \langle \eta^V \rangle \times \langle \eta^R \rangle = \frac{\langle s_{H_2} \rangle \Delta_r G^0}{\chi q_{in}} \tag{3.104}$$

avec $\langle s_{H_2} \rangle$ la vitesse surfacique moyenne de production en hydrogène [mol.m^{-2}.s^{-1}] que l'on peut écrire comme le rapport de la vitesse volumétrique moyenne de production en hydrogène sur la surface spécifique éclairée (mais qui devra toujours être calculée à partir d'une intégrale de volume car toute conversion photo-réactive se fait en volume) :

$$\langle s_{H_2} \rangle = \frac{\langle r_{H_2} \rangle}{a_L} \tag{3.105}$$

l'efficacité d'absorption du rayonnement $\langle \eta^R \rangle$ définie par :

$$\langle \eta^R \rangle = \frac{\langle \mathcal{A} \rangle}{\langle \mathcal{A} \rangle_{max}} \tag{3.106}$$

$\Delta_r G^0$ l'enthalpie libre de la réaction mise en jeu et q_{in}, la densité de flux de photons incidente définie ici en W.m^{-2} grâce au facteur de conversion χ.

Pour décrire l'impact sur le dimensionnement et l'optimisation d'un procédé, il est nécessaire de considérer les deux types de loi de couplage que nous avons présentées dans la section 3.2.1 et dans le paragraphe précédent :

— **Cas d'une loi couplage thermocinétique linéaire**
Dans une situation où le couplage est linéaire et que l'on considère que l'on a optimisé l'absorptivité, les efficacités énergétiques sont des constantes. L'optimisation énergétique passe par une optimisation de la catalyse seulement dont nous donnerons des détails dans le chapitre 4.

— **Cas d'une loi de couplage thermocinétique non linéaire**
Lorsque la loi de couplage est non linéaire, il n'y a pas de simplifications possibles des expressions des efficacités énergétiques qui diminuent avec la densité de flux de photons incidente q_{in} comme nous le démontrerons dans le chapitre 5. Afin de dimensionner et optimiser un procédé photoréactif dans cette situation, l'efficacité énergétique surfacique est le paramètre clé et il est alors nécessaire de développer un procédé basé sur le concept de dilution du rayonnement incident [155]. On introduit alors le facteur de dilution D défini comme le rapport de la surface de captation sur la surface de dilution. L'efficacité énergétique s'écrit donc :

$$\langle \eta^S \rangle = \frac{\langle s_{H_2} \rangle \Delta_r G^0 D}{\chi q_{in}} \tag{3.107}$$

Avec q_{in} définie par rapport à la surface de captation et $\langle s_{H_2} \rangle$ obtenu à partir de l'équation

3.105 (modèle ou expérience) après dilution. Il est évident que pour ce type de système, la vitesse de production surfacique et volumique en hydrogène sera moindre, bien que pour diluer, la surface de distribution du rayonnement aura été agencée, dans un subtil exercice d'ingénierie, de façon à créer une surface spécifique a_L très élevée qui compensera significativement les pertes en vitesse volumétrique de production d'hydrogène. Nous retiendrons que de tels dispositifs pourraient permettre d'atteindre des efficacités énergétiques bien supérieures à 10%, objectif minimum de tout procédé solaire.

L'efficacité énergétique surfacique est calculée sur la gamme spectrale d'intérêt $[\lambda_{min},\ \lambda_{max}]$ utilisée par la photosynthèse artificielle. Dans une vision solaire, il faudrait multiplier l'efficacité énergétique surfacique par un rendement d'efficacité énergétique solaire $\langle \eta_{sun} \rangle$ qui représente l'efficacité par rapport au spectre solaire complet défini comme suit :

$$\langle \eta_{sun} \rangle = \frac{\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} d\lambda\ \varepsilon_\lambda}{\int_0^{+\infty} d\lambda\ \varepsilon_\lambda} \tag{3.108}$$

pour obtenir l'efficacité énergétique totale $\langle \eta_{tot} \rangle$ du procédé :

$$\langle \eta_{tot} \rangle = \langle \eta^S \rangle \langle \eta_{sun} \rangle \tag{3.109}$$

Le rendement $\langle \eta_{sun} \rangle$ vaut environ 0,5 si le système photocatalytique utilisé fonctionne à partir du rayonnement UV-visible complet. Un procédé innovant dit "hybride" permettant de valoriser la partie infra-rouge du rayonnement solaire en électricité pour l'agitation par exemple ou diverses utilités liées au procédé est en cours de développement au laboratoire.

3.2.6 Conclusions

Dans cette partie du chapitre, nous venons de présenter un modèle prédictif et générique dont l'objectif est de dimensionner et optimiser les procédés solaires photoréactifs. Ce modèle permet d'estimer les trois principales grandeurs sur lesquels nous nous concentrerons : l'efficacité énergétique surfacique, la vitesse de production en hydrogène et de la vitesse d'absorption du rayonnement. Nous avons pu voir que $\langle r_{H_2} \rangle$ peut s'exprimer de deux façons selon le système photocatalytique mis en œuvre : soit le couplage thermocinétique conduit à une loi linéaire ou à une loi non linéaire dépendant de $\mathcal{A}(x)$ et/ou $\langle \mathcal{A} \rangle$. La connaissance des propriétés optiques puis des propriétés radiatives, permet de résoudre l'équation du transfert radiatif pour obtenir $\mathcal{A}(x)$ et/ou $\langle \mathcal{A} \rangle$. En fonction du type de loi de couplage, nous avons également pu voir vers quelle grandeur s'orienter pour dimensionner un procédé photoréactif.

A l'heure actuelle, le modèle est en cours d'élaboration et il nécessite encore des étapes de validation et de compréhension. Pour cela, un dispositif expérimental spécialement dédié, objet de

description de la partie suivante 3.3, a été développé. Nous noterons donc que ce dispositif a été conçu pour obtenir des mesures précises et en faciliter l'analyse théorique mais pas pour atteindre des performances élevées. De plus, le modèle nécessite également en entrée, des données expérimentales dont les méthodes de détermination seront également détaillées dans la partie 3.3.

3.3 Description d'un dispositif expérimental dédié à la validation du modèle et à la caractérisation des systèmes photocatalytiques

Cette partie est dédiée à la présentation du matériel nécessaire à la validation expérimentale des résultats obtenus aux différentes étapes de notre modèle multi-échelle et à la détermination des données expérimentales nécessaires à la résolution du modèle comme représenté sur la figure 3.1.

3.3.1 Présentation du banc optique pour la validation des propriétés radiatives

La détermination prédictive des propriétés radiatives est une des premières étapes de notre modèle (voir figure 3.1). L'estimation des vitesses d'absorption du rayonnement en découlent directement. Par conséquent, il est impératif de valider le modèle sélectionné et les valeurs obtenues en fixant un premier échelon expérimental au niveau du corpus de l'électromagnétisme. Malheureusement, il est difficilement envisageable de mesurer directement les propriétés radiatives, bien que des dispositifs expérimentaux existent comme nous les avons présentés dans la section 3.2.3, ils constituent des sujets de recherche à part entière. Nous nous concentrerons alors sur une mesure de la transmittivité fonction des propriétés radiatives de l'échantillon ou plus généralement de l'épaisseur optique. Le principe pour réaliser une mesure de la transmittivité est le suivant : une source émet un faisceau à la longueur d'onde spécifiée par l'utilisateur, le faisceau collimaté normal monochromatique traverse une cuve d'épaisseur connue qui contient l'échantillon. Derrière l'échantillon, un détecteur comptabilise les photons, déterminant ainsi la fraction de photons transmis ou transmittivité (voir figure 3.11).

Dans le cas où l'échantillon correspond à un milieu purement absorbant (il n'y a pas de diffusion), la mesure de la transmittivité normale est simple car les photons transmis se propagent selon la même direction que le faisceau incident (voir figure 3.11a). La différence entre les photons détectés et les photons incidents correspond directement au phénomène d'absorption et une mesure de la transmittivité permet d'accéder directement à la section efficace d'absorption selon (voir chapitre

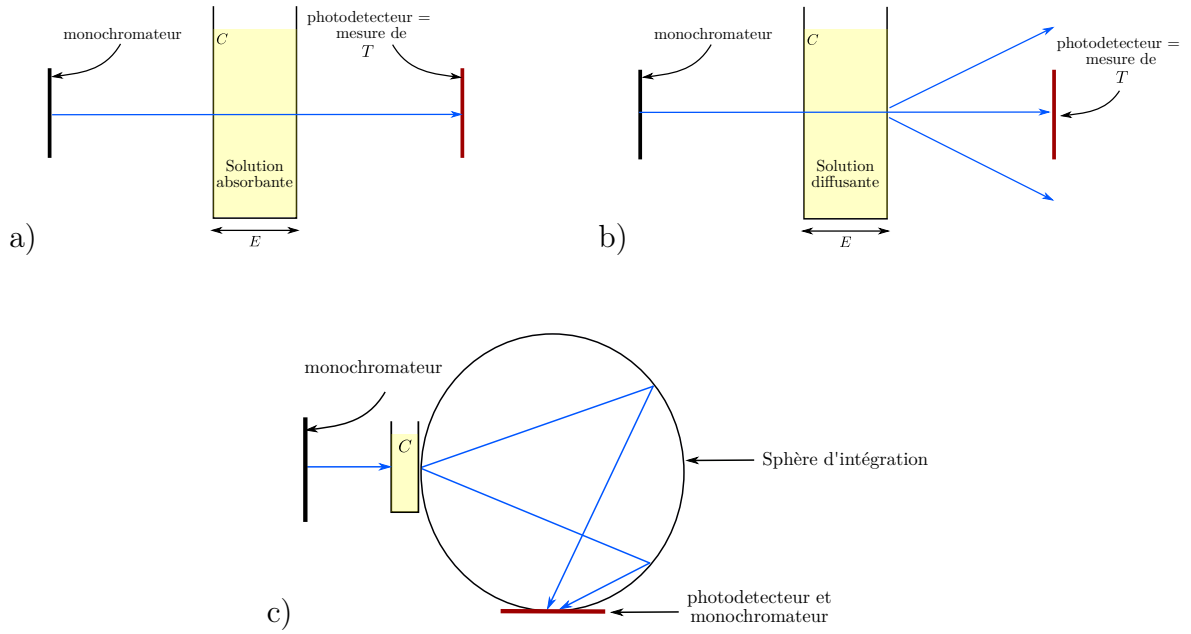


FIGURE 3.11 – Représentation schématique de différents dispositifs de spectroscopie : a) Spectrophotomètre "classique" muni d'un monochromateur (en noir) pour la génération du faisceau incident et d'un photodetecteur (en rouge) : lorsque l'échantillon (en jaune) est purement absorbant (pas de diffusion) les photons transmis se propagent selon la même direction que le faisceau incident (trait bleu). b) Spectrophotomètre "classique" muni d'un monochromateur (en noir) pour le faisceau incident et d'un photodetecteur (en rouge) : lorsque l'échantillon est absorbant et diffusant, il est impossible de distinguer les photons perdus car absorbés et ceux perdus car diffusés. c) Spectrophotomètre (spectrofluorimètre) muni d'une sphère d'intégration (cercle noir) qui permet de collecter les photons diffusés et de les rediriger vers le capteur. Ainsi la fraction des photons effectivement absorbés est mesurée.

4) :

$$T_\lambda = e^{-\sigma_{a,\lambda} CE} \tag{3.110}$$

Notons que la distance entre le capteur et la cuve n'influence pas la mesure, les appareils donnent tous le même résultat, à la précision de mesure près.

Dès que des phénomènes de diffusion apparaissent, la direction de propagation d'une partie des photons à la sortie de la cuve est différente de la direction du faisceau incident (voir figure 3.11b). Les mesures effectuées sur des spectrophotomètres classiques sont difficilement interprétables pour plusieurs raisons :

— il n'est pas possible de mesurer la proportion totale de photons transmis par diffusion dans toutes les directions et donc d'être capable de distinguer les photons "perdus" par absorption ou diffusion,

— il n'est pas possible de distinguer les photons balistiques des photons diffus (dans le cas élastique il est tout simplement physiquement impossible de les distinguer et dans le cas inélastique il n'y a pas de monochromateur au détecteur) à la détection,

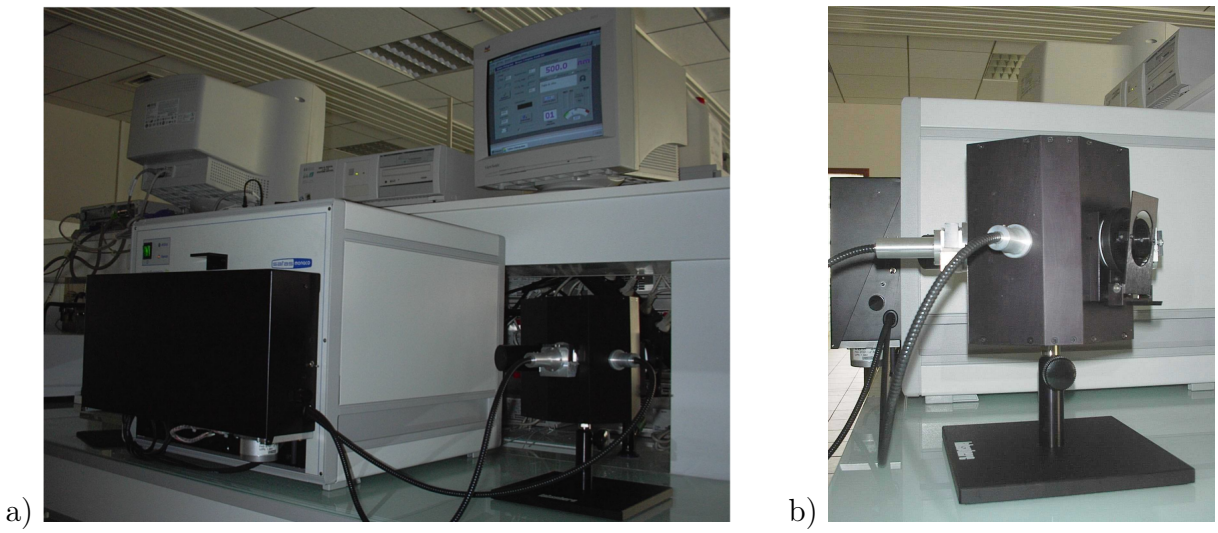
— la mesure dépend de l'angle solide perçu par le capteur, qui dépend de la configuration de l'appareil, notamment de la distance entre la cuve et le capteur et de la taille du capteur (photomultiplicateur) et les mesures ne sont pas reproductibles entre deux appareils différents,

Notons néanmoins que dans certaines conditions expérimentales bien contrôlées, comme un échantillon dilué par exemple, où la diffusion est suffisamment faible pour ne pas perturber la mesure de la transmittivité des photons balistiques, il est possible de se rapprocher d'une mesure de la section efficace d'extinction selon (voir chapitre 4) :

$$T_\lambda = e^{-\sigma_\lambda CE} \tag{3.111}$$

Afin de valider expérimentalement les propriétés radiatives modélisées notamment dans le chapitre 5, nous préférerons utiliser un spectrofluorimètre FLX-Xenius (Safas) relié à une sphère d'intégration de 152 mm de diamètre interne (Labsphere). La figure 3.12 présente une photographie du banc optique. 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 contenu dans une cuve en quartz. Un monochromateur permet à l'utilisateur de sélectionner la longueur d'onde de travail. 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). Une fibre optique permet d'amener le rayonnement transmis vers un photodétecteur muni d'un monochromateur. Notons qu'une mise à niveau de l'appareil a été effectuée pour être capable de réaliser des mesures de réflectivité.

En supposant que le faisceau incident est très petit devant la largeur de la cuve, l'avantage de ce type d'appareil est qu'il est possible dans des expériences de diffusion simple de se ramener



a) b)

FIGURE 3.12 – a) Photographie du banc optique avec le spectrofluorimètre et la sphère d'intégration connecté par une fibre optique et b) la sphère d'intégration.

à une mesure de la section efficace d'absorption comme présenté par l'équation 3.111 en contrôlant la concentration de l'échantillon. En effet puisque la sphère d'intégration permet de diriger le rayonnement diffus vers le capteur alors seuls les photons absorbés contribuent à l'atténuation du rayonnement incident. Il est également possible de travailler dans des milieux optiquement plus épais où la diffusion devient multiple. Il s'agit de résoudre rigoureusement l'équation du transfert radiatif avec les conditions aux limites du banc optique pour obtenir une valeur de transmittivité modélisée que l'on compare à la transmittivité expérimentale. Il ne s'agit que d'une validation globale de calculs prédictifs de toutes les propriétés radiatives (on ne fait pas de l'inversion mais du direct). Nous verrons en détails cette méthode dans le chapitre 5 de ce manuscrit.

Une fois l'étape de validation expérimentale "propriétés radiatives" terminé, nous nous intéressons à la validation expérimentale de grandeurs moyennes (rayonnement et cinétique) dans un banc expérimental et à la détermination des conditions aux limites que nous présentons dans la section suivante.

3.3.2 Description du banc expérimental pour la production d'hydrogène

Notre banc d'étude expérimental a été conçu pour déduire des mesures réalisées à partir de ce dispositif : la vitesse de production en hydrogène expérimentale $\langle r_{H_2} \rangle_{\mathrm{XP}}$, la transmittivité T_{XP} (de façon moins précise qu'avec le banc optique) ainsi que la vitesse moyenne d'absorption du rayonne-

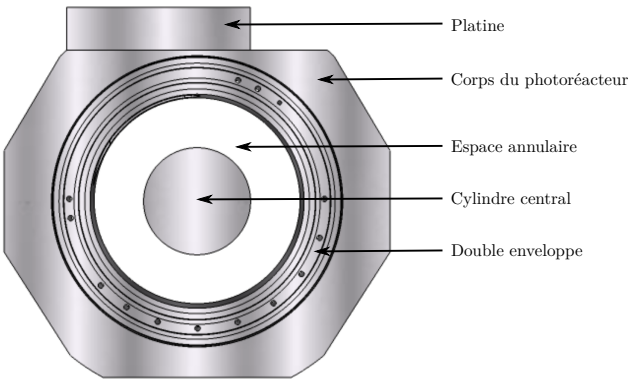


FIGURE 3.13 – Schéma de la géométrie torique utilisée dans ce travail obtenue en insérant une pièce cylindrique au milieu du bloc inox.

ment $\langle \mathcal{A} \rangle_{\mathrm{XP}}$ (dans certaines conditions). Nous présenterons dans cette partie les différents éléments constitutifs du banc d'étude expérimental. Globalement, ce dispositif est composé d'un photoréacteur d'étude, éclairé par un panneau de LEDs et équipé de différents systèmes de contrôle et de commande. Les méthodes utilisées pour caractériser notre dispositif expérimental et les résultats associés seront également présentés.

3.3.2.1 Les photoréacteurs d'étude : nos deux générations

Dans cette section nous nous attarderons sur la description des deux photoréacteurs utilisés pour l'étude des réactions photocatalytiques détaillées dans ce manuscrit. Un photoréacteur de première génération (noté PR1) a été développé dans le cadre de projets étudiants en génie physique en 2011. La conception de ce dernier a ensuite été améliorée dans le même cadre en 2018 pour répondre aux futurs besoins expérimentaux de notre équipe de recherche avec un nouveau photoréacteur de deuxième génération (noté PR2). Ce sont tous les deux des photoréacteurs toriques plans inspirés des travaux présentés dans la publication [156], de 2,5 cm d'épaisseur (largeur de la veine fluide) usinés dans des blocs en acier inoxydable 316L comme schématisé sur la figure 3.13.

Les deux photoréacteurs sont composés de deux faces translucides en verre (ou en quartz, dans le cas d'une éventuelle utilisation d'une source UV) de 5 mm d'épaisseur. Elles permettent la fermeture latérale du corps du photoréacteur 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. La géométrie torique est obtenue en intégrant un cylindre de 5 cm de diamètre au centre du réacteur collé au centre de la vitre arrière (grâce à une colle rapide epoxy multi-surfaces). Cette insertion crée un espace annulaire pour la circulation du milieu réactionnel.

Le volume total pour chacun des photoréacteurs est estimé à 190 mL et dans les conditions standards d'utilisation, il peut contenir environ 160 mL de phase liquide et 30 mL de gaz. La méthode expérimentale de détermination de ces volumes sera présentée dans la section 3.3.3.1. Une surface d'échange au sommet de l'espace annulaire d'environ 7,2 cm^2 permet de transférer la matière entre les phases liquide et gaz.

Un système de circulation de liquide (double enveloppe) est usiné dans la masse, parallèlement au canal d'écoulement du milieu réactionnel dans l'espace annulaire. Il permet ainsi la circulation d'un fluide caloporteur afin de contrôler la température de la solution contenue dans le photoréacteur.

Une platine amovible positionnée au dessus du corps du photoréacteur permet de supporter le moteur d'agitation que nous présenterons dans la section 3.3.2.2 :

— En ce qui concerne le PR1, cette platine est également utilisée comme support du capteur de pression (présenté également dans la section 3.3.2.2) positionné perpendiculairement au photoréacteur ;

— Le rôle de la platine pour le PR2 a été limité uniquement au support du moteur, le capteur de pression est situé parallèlement au moteur d'agitation sur un des piquages prévu à cet effet.

Quatre types de joints toriques assurent l'étanchéité du photoréacteur comme représenté sur la figure 3.14 :

— le joint 1 assure l'étanchéité entre le fluide caloporteur et le milieu extérieur ;

— le joint 2 assure l'étanchéité entre le fluide caloporteur et l'espace annulaire où s'écoule le milieu réactionnel ;

— le joint 3 est positionné sur le cylindre central, il permet d'éviter une accumulation de matière entre le cylindre et la vitre avant du photoréacteur ;

— le joint 4 assure l'étanchéité entre la platine supportant le moteur d'agitation et le corps du photoréacteur.

Les photoréacteurs sont également équipés de raccords pour la connexion aux différents systèmes de contrôle et commande (que nous présenterons dans la section 3.3.2.2). Une des amélioration du PR2 a été la mise en place de nouveaux raccords plus solides et résistants aux nombreuses phases de montage et démontage du photoréacteur. Les références associées aux joints et aux raccords sont récapitulées dans le tableau 3.6.

Plusieurs piquages ont été réalisés sur le haut du photoréacteur afin d'ajouter par exemple une sonde de pH, une sonde de mesure d'oxygène ou de dioxyde de carbone (CO_2) dissous ou encore simplement afin de prélever dans le milieu réactionnel.

Un système de bullage de gaz dans la phase liquide a été ajouté au PR2 dans la perspective de futurs travaux sur la réduction du CO_2. Ce système de bullage correspond à une vis creuse sur

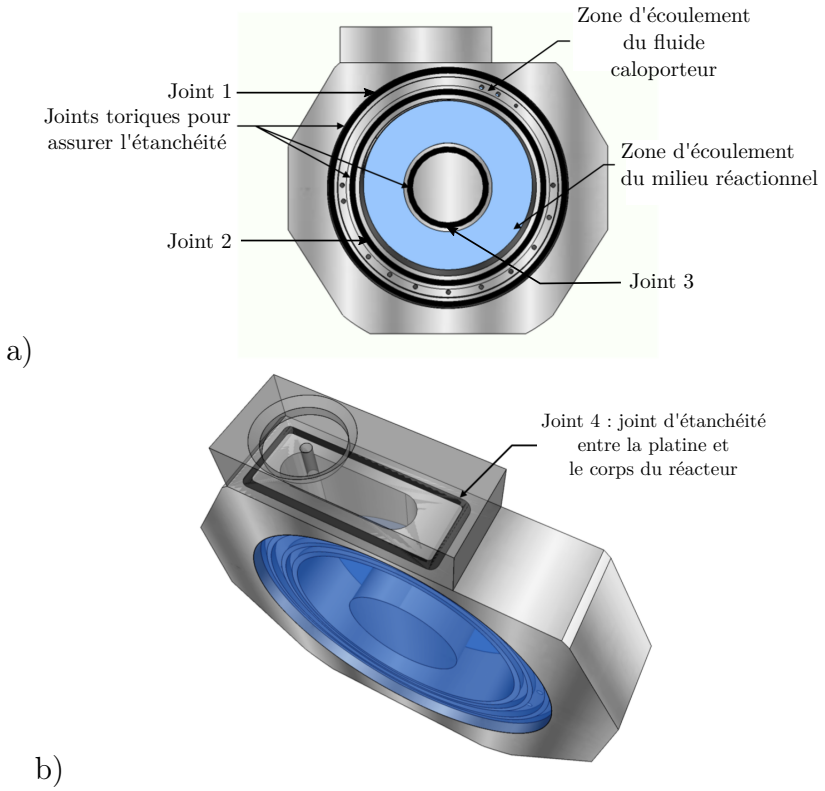


FIGURE 3.14 – Le réacteur dispose de trois joints (en noir sur cette figure), deux à l'extérieur du canal d'écoulement, pour séparer le compartiment du fluide caloporteur et celui du milieu réactionnel, et un joint sur le noyau central, pour éviter toute accumulation de matière entre la vitre et ce cylindre - a) Positionnement des joints d'étanchéité des vitres - b) Positionnement du joint d'étanchéité entre la platine et le corps du photoréacteur. *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.*

	PR1	**PR2**
Joint 1	OR150 × 3/70NBR	OR128 × 3 N70
Joint 2	OR128 × 3/70NBR	OR104,5 × 3 N70
Joint 3	OR42 × 2/70NBR	OR40 × 2,5 N70
Joint 4	OR104.5 × 3/70NBR	OR20 × 3 N70
Raccord entrée	1/4" NPT mâle	1/8" VCR mâle
Raccord sortie	1/4" VCR mâle	1/4" VCR mâle

TABLE 3.6 – Tableau récapitulatif des systèmes de raccordement et des joints d'étanchéité des photoréacteurs PR1 et PR2.

laquelle est montée un fritté métallique choisi afin d'optimiser le transfert de CO_2 en diminuant la coalescence et la taille des bulles.

Dans la suite du manuscrit, il est important de noter que nous préciserons dans quel photoréacteur les expériences ont été réalisées. Nous retiendrons également que les deux photoréacteurs sont adaptables à l'unique système de contrôle et de commande disponible pour nos expériences.

3.3.2.2 Système de contrôle et commande

L'objet de cette section est de décrire les systèmes de contrôle et de commande des photoréacteurs. Elle reprend en partie les termes utilisés dans la thèse de Ghiles Dahi où le banc expérimental a été présenté de façon détaillée [4].

Le mélange dans l'espace annulaire est assuré par un système d'agitation constitué d'une hélice, inspirée des hélices de bateaux [156], 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 corps des photoréacteurs, un capteur de pression (Keller PA 33 X) relié à un convertisseur K107 est utilisé pour mesurer les variations de pression de l'espace annulaire. 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 3.3.5 de ce chapitre.

Deux vannes pneumatiques à membrane normalement fermées (Carten CMDA250 pour le PR1 et Swagelok 6LW-DPFR4-P1-C pour le PR2) sont disposées à l'entrée et à la sortie du réacteur. Elles sont commandées par deux électrovannes à action directe Versa serie E. L'application d'une tension de 24 V actionne l'ouverture des vannes. Les deux vannes sont reliées au photoréacteur :

— PR1 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 ;

— PR2 grâce à : deux adaptateurs 1/8" VCR mâle - 1/4" VCR mâle et deux joints 1/4" et 1/8" VCR en inox 316L toujours pour assurer l'étanchéité aux gaz.

Un micro-chromatographe en phase gazeuse (Agilent 3000A Micro GC) connecté en aval de la vanne de sortie du réacteur permet d'analyser en ligne le gaz produit. Il est équipé d'un tamis moléculaire (MS-5A14m) 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 ces périphériques.

Un bain thermostatique (Lauda eco RE 415) est relié au photoréacteur *via* les deux entrée et sortie latérales ; il est également connecté à une sonde de température RTD PT100 (TCDirect) immergée dans le milieu réactionnel permettant de contrôler et d'ajuster la température du bain à la valeur désirée.

La figure 3.16 est un schéma de principe récapitulatif de tous les éléments du banc d'étude expérimental que nous venons de présenter pour le PR1.

En plus de ces systèmes de contrôle et commande, un programme pour l'automatisation de plusieurs étapes expérimentales a été développé à partir du logiciel Labview. Typiquement, une expérience se déroule selon les étapes détaillées ci dessous. Elles sont identiques quel que soit le photoréacteur et présentées en italique lorsqu'elles ont été automatisées.

1. Le photoréacteur muni de l'agitateur monté sur le bras du moteur d'agitation et des deux vitres en verre est rempli de 160 mL de milieu réactionnel (dont les détails de préparation seront présentés dans chacune des sections associées à nos cas d'étude) grâce à une pipette graduée de 25 mL par l'intermédiaire du raccord d'entrée du PR1 ou de sortie du PR2 ;
2. Le photoréacteur est connecté aux vannes d'entrée et de sortie. Nous démarrons ensuite l'agitation et la circulation du fluide caloporteur dans la double enveloppe (la température de travail sera précisée dans les chapitres associés aux cas d'étude) ;
3. *L'inertage du photoréacteur à l'argon est réalisé en amont de l'irradiation. Pour cela, les deux vannes sont en position ouverte pour la circulation en continu (pendant environ une heure) du gaz inerte. Sous agitation et par l'intermédiaire de la surface d'échange entre la phase liquide et la phase gaz, l'oxygène dissous est éliminé,*
4. *Nous nous assurons ensuite de l'étanchéité du photoréacteur en réalisant un test de fuite par suivi de l'évolution temporelle de la pression dans le réacteur fermé en absence de réaction (pas d'éclairage) 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 Pa.h^{-1} au maximum).*
5. *Le photoréacteur est ensuite irradié par une source lumineuse que nous présenterons dans la section 3.3.2.3 à une première valeur de densité de flux de photons. Sous éclairage et puisque le photoréacteur est étanche, le système photocatalytique commence à produire de l'hydrogène et nous mesurons l'augmentation de la pression au sein du photoréacteur en fonction du temps. Sur la base d'un modèle de transfert de masse complet que nous présenterons dans la section 3.3.5, on attend environ 1h pour pouvoir travailler avec un traitement simple, linéaire de la variation temporelle de la pression.* Nous mesurons également la densité de flux de photon

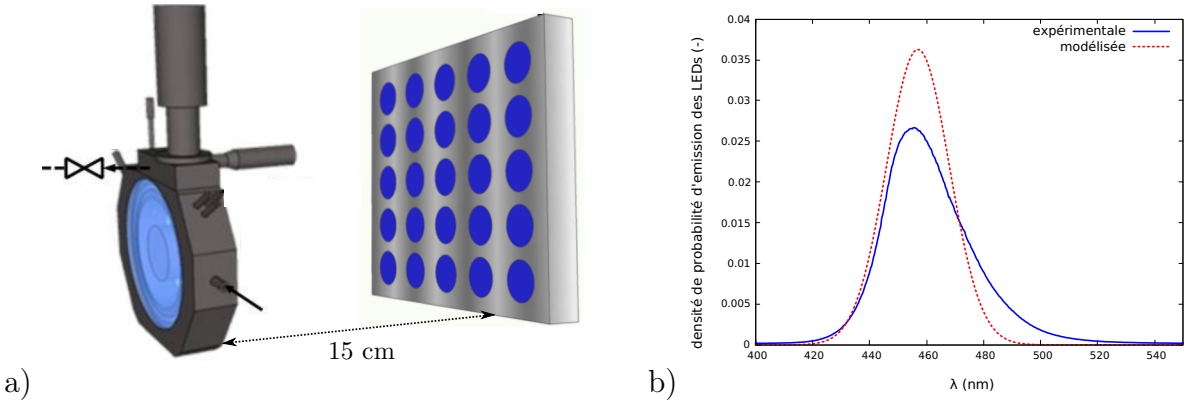


FIGURE 3.15 – a) Représentation schématique du photoréacteur éclairé par le panneau de LEDs où le photoréacteur est positionné à 15 cm exactement du panneau de LED et b) Densité de probabilité d'émission (pdf) $p^i(\lambda)$ expérimentale et modélisée du panneau de LEDs.

sortant à l'arrière du photoréacteur q_{out}^T et sa distribution spectrale $p^{out}(\lambda)$. Les détails et le matériel nécessaire à cette étape sera présenté dans la section 3.3.4.

6. *L'excès de gaz est évacué puis analysé afin de réaliser une nouvelle mesure à une nouvelle valeur de densité de flux de photons q_{in}.*
7. Après avoir réalisé les mesures souhaitées, le photoréacteur est isolé de la lumière pendant une nuit et l'on suit la variation de pression au cours du temps pour la détermination du coefficient de transfert de masse k_La présenté dans la section 3.3.5.

3.3.2.3 Source de lumière

La source de lumière utilisée pour éclairer nos photoréacteurs est un panneau de LEDs fabriqué par l'entreprise Sibylux (voir figure 3.15a). Il est composé de 25 LEDs (Royal blue D42180, Seoul Semiconductor) équipées de lentilles et disposées sur une surface de 12,5×12, 5 cm. Elles produisent une lumière bleue quasi-collimatée normale (les rayons lumineux sont paralléles et se propagent dans une direction) émise sur une étroite bande spectrale centrée sur une longueur d'onde de 457 nm. La densité de probabilité d'émission du panneau de LED correspond à la normalisation de la distribution spectrale obtenue par une mesure à partir d'un spectrophotomètre (Ocean Optics USB 2000+) équipé d'une fibre optique (QP 400-2-SR) couplée à un correcteur cosinus permettant de mesurer une densité de flux hémisphérique (Ocean Optics CC-3). Pour la modélisation du transfert de rayonnement, le spectre d'émission des LEDs sera représenté par une fonction gaussienne de moyenne de 457 nm et d'écart type de 11 nm notée $p^i(\lambda)$ comme présenté sur la figure 3.15b.

La densité de flux de photons incidente q_{in} (μmol.m^{-2}.s^{-1}) 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. Afin de connaître précisément la valeur de la densité de flux émise par le panneau de LEDs (en fonction du cran utilisé) nous présenterons dans la section 3.3.3.2 les méthodes d'estimation de q_{in}. Nous retiendrons que les photoréacteurs éclairés par le panneau de LEDs ont été conçus afin de pouvoir réaliser des mesures sur la phase photonique et sur la phase matérielle (pour en déduire la vitesse de production en hydrogène). La partie suivante est dédiée à la présentation des méthodes mises en œuvres pour la caractérisation du banc d'étude expérimental et des résultats obtenus.

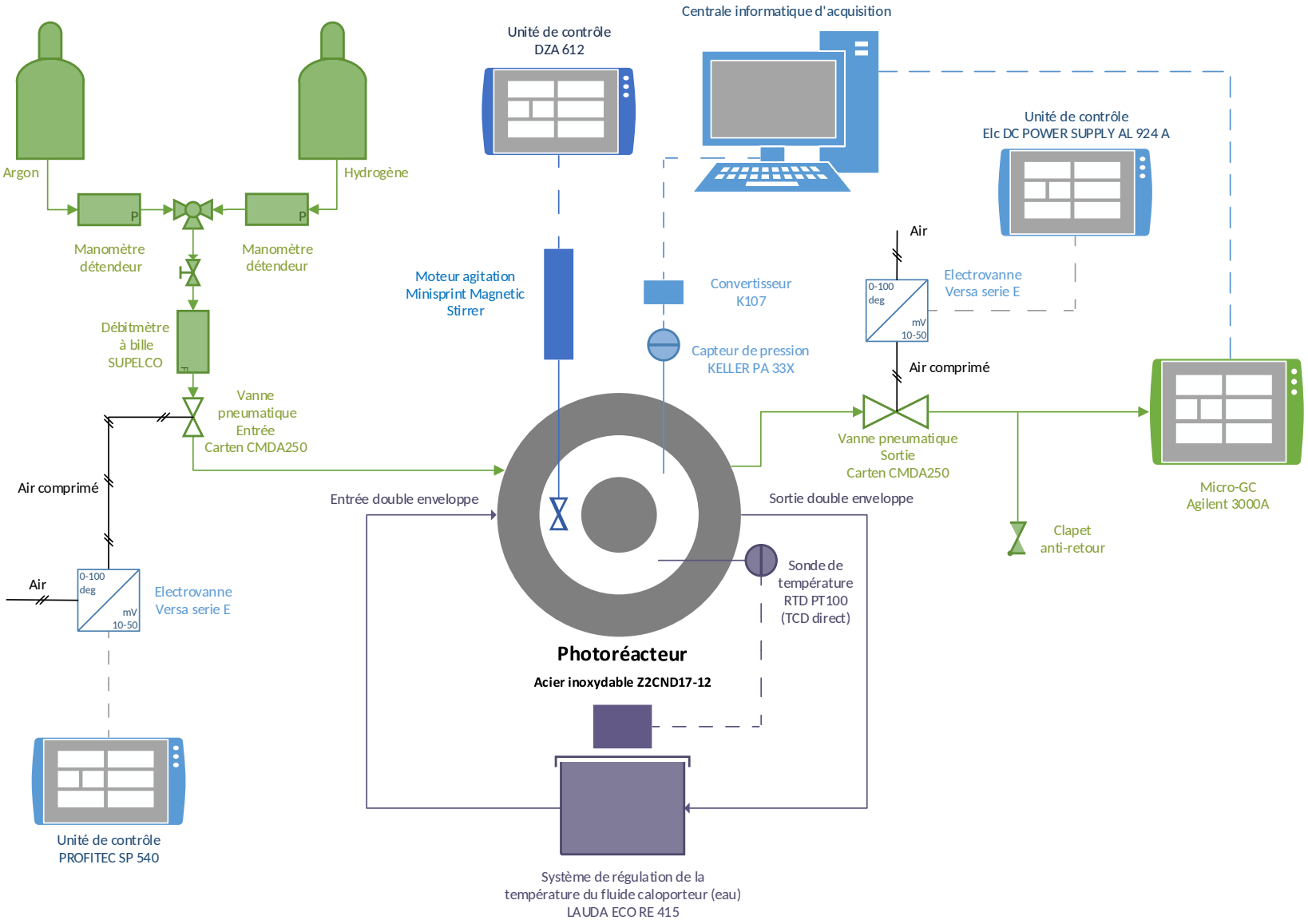


FIGURE 3.16 – Schéma de principe du banc d'étude expérimental

3.3.3 Caractérisation du banc d'étude

La caractérisation de notre banc expérimental pour l'étude des réactions photocatalytiques est nécessaire puisque :

— C'est à partir de mesures obtenues lors de nos expériences et de la caractérisation du photoréacteur, que nous pouvons en déduire les grandeurs d'intérêt comparables aux grandeurs modélisées,

— Le modèle développé par l'équipe nécessite une parfaite connaissance de la source lumineuse incidente et les données géométriques du photoréacteur.

Il est donc primordial de se baser sur une caractérisation et des mesures fiables pour mener à bien notre étude que nous présenterons dans les sections suivantes.

Nous noterons qu'une étude de la distribution du temps de séjour en phase liquide avait été précédemment réalisée dans le but de déterminer le comportement hydrodynamique du photoréacteur torique dans l'espace annulaire. Cette étude est nécessaire pour connaître l'état de mélange dans le réacteur ainsi que les différents temps caractéristiques (temps de passage, temps de mélange). Il a été démontré par l'injection d'un traceur comme NaCl et une mesure de conductivité que le temps de mélange pour répartir le sel de façon homogène est inférieur à 30 s (pour une vitesse d'agitation de 1100 tr/min - modèle piston à recirculation) [4].

3.3.3.1 Détermination du volume de l'espace annulaire

Le volume total V_{tot} de l'espace annulaire du photoréacteur correspond simplement à la somme du volume de liquide contenu V_L et du volume du ciel gazeux V_G. L'évaluation de ces deux volumes est nécessaire car la détermination des vitesses moyennes de production d'hydrogène en dépend comme nous le démontrerons dans la section 3.3.5.

Le volume de liquide V_L contenu dans le photoréacteur est très simple à déterminer car il est obtenu après introduction à l'aide d'une pipette graduée de 25 mL.

La méthode d'estimation du volume du ciel gazeux est basée sur la mesure de l'élévation de la pression interne dans le photoréacteur étanche (rempli d'un volume V_L d'eau) après l'injection d'un volume connu d'air. Cette variation de pression peut être reliée au volume de gaz et à la quantité de matière injectée par la loi des gaz parfaits (voir équation 3.112 et 3.113). Nous assumerons 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).

$$\Delta P = \frac{n_{inj}}{V_G}\mathcal{RT} \tag{3.112}$$

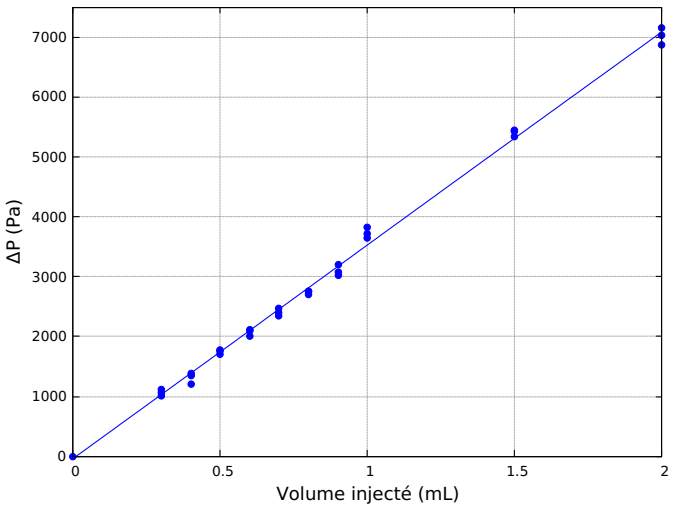


FIGURE 3.17 – Évolution de la pression dans le réacteur en fonction du volume d'air injecté pour le PR2. *Remarque : le volume d'eau dans le réacteur lors de cette expérience était égal à 161,2 mL. Le volume de gaz est alors égal à 28,7 mL*

avec

$$n_{inj} = \frac{V_{inj}}{\mathcal{RT}} P_{atm} \tag{3.113}$$

En injectant l'expression 3.113 dans l'expression 3.112, nous obtenons l'équation suivante :

$$\Delta P = \frac{P_{atm}}{V_G} V_{inj} \tag{3.114}$$

où l'on voit qu'en traçant la variation de pression en fonction du volume injecté dans le photoréacteur, la pente de cette fonction linéaire dépend du volume du ciel gazeux V_G. Différents volumes d'air (à pression atmosphérique et à température ambiante) variant de 0,5 à 2 mL ont été injectés et ont conduit à une élévation de la pression interne du photoréacteur mesurée grâce au capteur de pression. La figure 3.17 représente l'augmentation de cette pression ΔP en fonction du volume d'air injecté V_{inj}.

Ainsi, les travaux de Ghiles Dahi ont permis d'estimer le volume du ciel gazeux V_G à 35,2 mL pour un volume d'eau[6] V_L de 155 mL dans le PR1. 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% [4]. Dans le cas du PR2, le volume de liquide a été estimé à 161,2 mL (avec une incertitude relative de 0,1%) et celui du volume du ciel gazeux à de 28,7 mL (avec une incertitude relative de 1%).

6. Nous noterons que la méthode de calcul du volume de liquide V_L diffère de ce manuscrit. Il est obtenu par différence entre la pesée avant et après introduction du liquide dans le photoréacteur.

Dans les deux cas le volume total V_{tot} de l'espace annulaire correspond donc à 190 mL avec une incertitude relative de 2%. Il sera alors très simple de déduire, une fois le volume de liquide V_L introduit connu, à partir de V_{tot} le volume du ciel gazeux V_G. Dans ce manuscrit les expériences ont toutes été réalisées avec un volume de liquide $V_L = 160$ mL et donc avec un volume de gaz $V_G = 30$ mL.

3.3.3.2 Caractérisation de la source de lumière

La source de lumière est caractérisée par sa distribution spectrale que nous avons présentée dans le paragraphe dédié à la description de la source lumineuse dans la section 3.3.2.3 et par sa densité de flux de photons incidente q_{in} émise par le panneau de LEDs. Ce sont des paramètres primordiaux pour le calcul de la vitesse moyenne d'absorption du rayonnement et la transmittivité expérimentale comme nous le montrerons dans la section 3.2.4.2. Ces paramètres sont également fondamentaux pour la modélisation du transfert radiatif puisqu'ils correspondent aux conditions aux limites nécessaires à la résolution de l'équation du transfert radiatif. Deux méthodes ont été utilisées et seront détaillées dans les paragraphes suivants pour déterminer rigoureusement la densité de flux de photons q_{in}.

• Détermination de la densité de flux de photons incidente par une méthode physique : la cartographie de surface

Cette méthode de détermination de la densité de flux de photons émise par le panneau de LEDs consiste à réaliser une cartographie de surface éclairée. Pour cela, un capteur de densité de flux de photons incidente (LiCOR, LI-190) connecté à un afficheur (LI-189) a été utilisé. 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. Après un préchauffage des LEDs, pendant environ 30 minutes, le cache en bois est placé à une distance de 15 cm du panneau comme présenté sur la figure 3.18. Il a été démontré dans les travaux de Ghiles Dahi que cette distance permet d'obtenir une répartition relativement homogène de la densité de flux de photons [4]. Le capteur est placé en regard de chaque trou pour mesurer la densité de flux de photons incidente (ponctuelle). A partir de ces 16 valeurs, il est possible alors de calculer une moyenne et un écart type associé. Cette opération est réitérée pour différents réglages du logiciel Easy Stand Alone, ce qui permet d'avoir une courbe de l'évolution de la densité moyenne de flux de photons incidente en fonction du cran du logiciel.

Les densités de flux de photons moyennes estimées 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 densité de flux de photons. Or, avant d'entrer dans le milieu réactionnel, les photons traversent deux interfaces : une interface air/verre et une interface verre/eau.

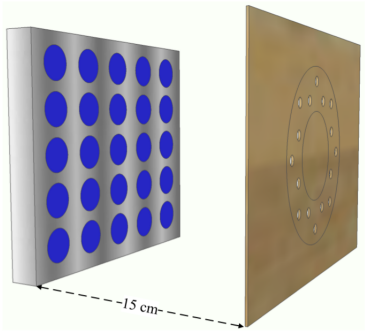


FIGURE 3.18 – Utilisation d'un cache en bois troué pour la mesure. Mise en place du panneau de LEDs et du cache à 15 cm l'un de l'autre pour la mesure ponctuelle de la densité de flux de photons *via* le capteur.

Pour tenir compte de l'effet des interfaces et de l'absorption du verre, nous avons utilisé les relations de l'optique géométrique dont nous présenterons les détails en annexe A. La valeur estimée de la transmittivité est égale à 0,935 et corrigera les mesures obtenues par capteur de densité de flux de photons.

• Détermination de la densité de flux de photons incidente par méthode chimique : l'actinométrie

Une méthode alternative à la caractérisation physique pour déterminer la densité de flux de photons incidente est une méthode d'identification par voie chimique : l'actinométrie. Elle est basée sur la mise en œuvre d'une réaction photochimique dont le rendement quantique apparent de la réaction φ est parfaitement connu avec une simplification du traitement du transfert radiatif par un modèle de milieu purement absorbant. Un actinomètre noté A réagit sous l'effet de l'irradiation à des longueurs d'onde données (en fonction de l'actinomètre) pour former un produit B et éventuellement un co-produit C selon la réaction chimique générale :

$$\mathrm{A} \xrightarrow{\mathrm{h}\nu} \mathrm{B} + \mathrm{C} \tag{3.115}$$

Le suivi expérimental de la concentration de B au cours du temps permet d'identifier la densité de flux de photons incidente q_{in} par minimisation de l'écart entre un modèle (équation 3.116) résolue par un algorithme de Runge Kutta et les résultats expérimentaux de l'actinométrie. Le développement du modèle ne sera pas présenté dans ce manuscrit mais a largement été détaillé dans la thèse de Ghiles Dahi [4] et dans une publication dédiée à la caractérisation des sources lumineuses des dispositifs expérimentaux de notre équipe de recherche [153]. Ce modèle est une amélioration du

modèle classiquement utilisé dans la littérature car il prend en compte l'absorption du rayonnement par le produit A et le coproduit C et se présente de la façon suivante :

$$\frac{dC_B}{dt} = \varphi a_L q_{in} \frac{\bar{\sigma}_a^A[A]}{\bar{\sigma}_a^A[A] + \bar{\sigma}_a^C[C]}(1 - e^{-(\bar{\sigma}_a^A[A]+\bar{\sigma}_a^C[C])E}) \tag{3.116}$$

Avec $\bar{\sigma}_a^A$ la section efficace d'absorption moyenne de l'espèce A [$m^2.mol^{-1}$], $\bar{\sigma}_a^C$ la section efficace d'absorption moyenne de l'espèce C [$m^2.mol^{-1}$], $[A]$ la concentration dans le milieu de l'espèce A ($mol.m^{-3}$), $[C]$ la concentration dans le milieu de l'espèce C [$mol.m^{-3}$], E l'épaisseur du photoréacteur [m] et enfin a_L la surface spécifique éclairée [m^{-1}] dont le calcul sera détaillé dans la section 3.3.4. Notons que les sections efficaces d'absorption ont été calculées à partir de l'équation 3.53.

Dans notre laboratoire, le sel de Reinecke est un actinomètre régulièrement utilisé pour l'estimation de la densité de flux de photons. Le rendement quantique du sel de Reinecke est quasi-constant (0,29 ± 0,02) sur un large intervalle de longueur d'onde (316 à 750 nm) [157]. Cet actinomètre a été utilisé pour l'estimation de la densité de flux de photons émise par notre panneau de LEDs dans notre photoréacteur d'étude (PR1 et PR2) dont la réaction de décomposition est décrite par l'équation chimique suivante :

$$Cr(NH_3)_2(SCN)_4^- \xrightarrow{h\nu, H_2O} SCN^- + Cr(NH_3)_2(SCN)_3H_2O \tag{3.117}$$

Dès le moment où l'on met en marche le panneau de LEDs (à un réglage du logiciel et donc à une densité de flux de photons que l'on cherche à déterminer), la photodécomposition du sel de Reinecke est initiée. A des intervalles de temps réguliers, des prélèvements dans le milieu réactionnel sont réalisés et dilués avec un réactif composé de nitrate de fer ($Fe(NO_3)_3$) et classiquement une solution d'acide perchlorique ($HClO_4$). L'espèce absorbante $Fe(SCN)^{2+}$ est ainsi formée. En mesurant la différence d'absorbance entre une solution de référence (solution initiale qui n'a pas été éclairée) et celle du milieu réactionnel à 450 nm, nous pouvons remonter à la concentration en ions SCN^- produits par la réaction à partir de la connaissance du coefficient d'extinction molaire ϵ du complexe $Fe(SCN)^{2+}$. Les détails du protocole expérimental de préparation des solutions ont largement été présentés dans la littérature [2, 4, 153, 158].

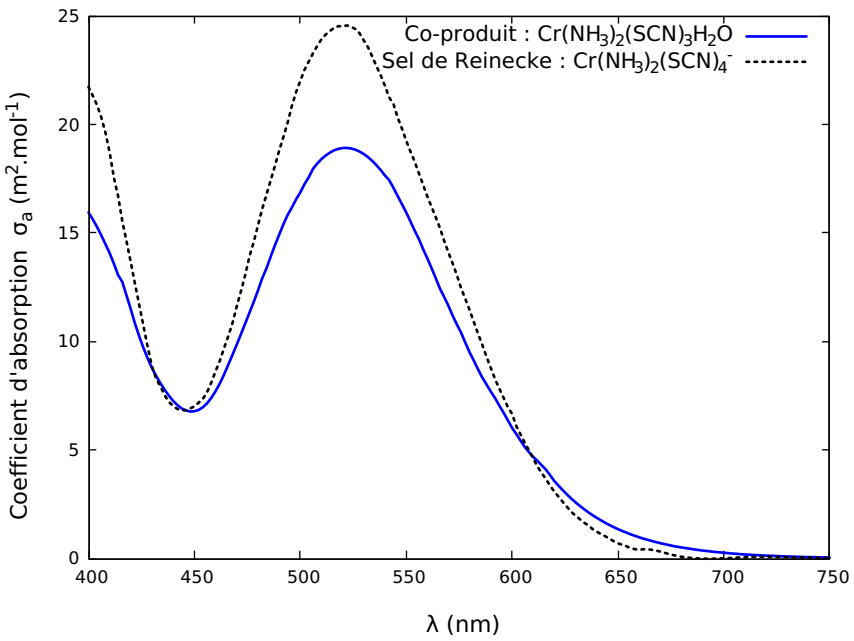


FIGURE 3.19 – Spectres d'absorption du sel de Reinecke [159] et du co-produit $Cr(NH_3)_2(SCN)_3H_2O$ [4].

Ainsi, nous obtenons une courbe expérimentale d'évolution de la concentration en fonction du temps pour une densité de flux de photons incidente dont nous cherchons à minimiser les écarts avec le modèle (équation 3.116). Nous noterons que les spectres d'absorption des espèces $Cr(NH_3)_2(SCN)_4^-$ et $Cr(NH_3)_2(SCN)_3H_2O$ nécessaire à la modélisation sont présentés sur la figure 3.19.

Un travail de substitution de l'acide perchlorique, un acide instable nécessitant de prendre des mesures de sécurité particulières, par de l'acide nitrique HNO_3 (concentré à 67%) a été réalisé. Ce travail, en collaboration avec une équipe de recherche du Laboratoire de Génie Chimie de Toulouse a fait l'objet d'une publication [160] et nous en présenterons les principaux résultats dans le paragraphe suivant.

• Comparaison entre la méthode physique de cartographie de surface et la méthode chimique d'actinométrie

Dans ce paragraphe nous présenterons les résultats issus des méthodes de caractérisation physique et chimique de la densité de flux de photons incidente q_{in}. Les résultats de densité de flux de photons obtenus par la méthode "actinométrie" ont été tracés en fonction des résultats obtenus par la méthode "capteur" et sont récapitulés sur la figure 3.20.

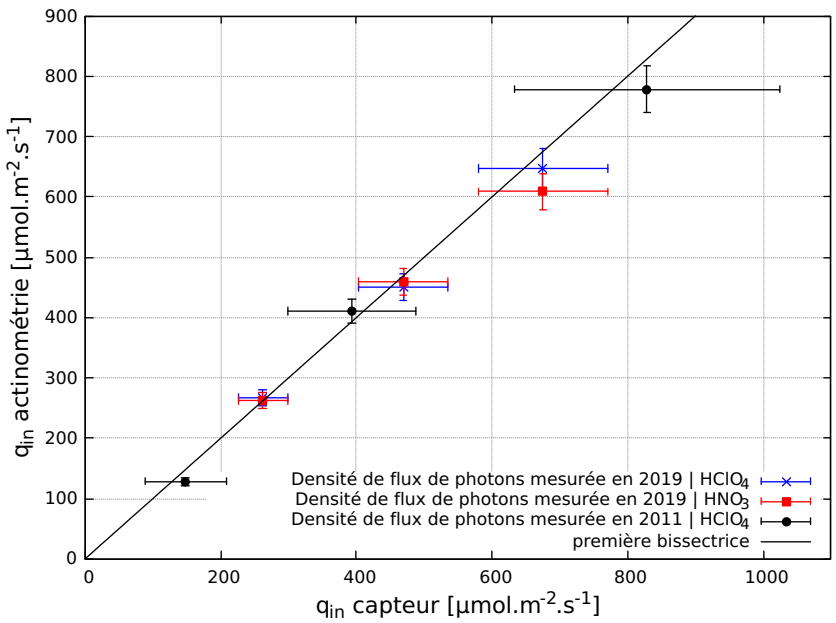


FIGURE 3.20 – Représentation des densités de flux de photons obtenues par la méthode chimique (actinométrie) en fonction des densités de flux de photons obtenues par la méthode physique (capteur).

La première bissectrice symbolise la ligne de parfaite accord entre les résultats et nous pouvons voir que tous les points expérimentaux appartiennent à cette droite faisant des deux méthodes, des techniques pertinentes et complémentaires à la détermination de la densité de flux de photons d'une source incidente. La densité de flux de photons incidente par l'actinométrie est une démarche rigoureuse qui permet l'identification de la valeur de q_{in} avec une précision de $\pm$ 5% que nous utiliserons lorsque nous présenterons nos résultats expérimentaux. Nous pouvons souligner que la substitution de l'acide perchlorique $HClO_4$ par de l'acide nitrique HNO_3 ne présente pas de différence significative à l'identification de q_{in}. Les résultats obtenus entre 2011 et 2019 nous ont permis de renforcer notre confiance sur les valeurs obtenues en 2011 et de vérifier la fiabilité du panneau de LEDs dans le temps. Nous noterons que les méthodes nous ont permis de lier les positions du logiciel (cran) à la densité de flux de photon émise par le panneau de LEDs.

3.3.4 Mise en œuvre d'un bilan sur la phase photonique

Dans cette section, nous présenterons la méthodologie d'estimation expérimentale de la vitesse moyenne d'absorption du rayonnement et de la transmittivité. Pour cela, considérons que notre photoréacteur est une lame infinie d'épaisseur E, rempli d'une solution photocatalytique participante

(absorbant et diffusant). Le photoréacteur est éclairé par la face avant par le panneau de LEDs. Comme nous l'avons précédemment présenté dans la section 3.3.3.2, la densité de flux de photons entrante q_{in} à l'intérieur du photoréacteur est parfaitement connue et contrôlée tout comme sa densité de probabilité d'émission $p^i(\lambda)$.

Les photons du panneau de LEDs entrant (à une densité de flux de photons q_{in}) dans le photoréacteur vont donc interagir avec le milieu réactionnel : ils seront soit absorbés, soit directement transmis (ces photons sont représentés sur chacun des schémas de la figure 3.21 par $q_{out}^{T,(0)}$) ou encore diffusés par le milieu. Il existe deux types de diffusion que nous détaillerons dans les chapitres suivant de ce manuscrit :

— soit la diffusion est inélastique, c'est à dire que la longueur d'onde des photons du panneau de LEDs va changer après une diffusion (figure 3.21a),

— soit la diffusion est élastique et la longueur d'onde des photons du panneau de LEDs ne changera pas après chaque événement de diffusion (figure 3.21b).

Un photon ayant subi une diffusion pourra alors être absorbé, subir une nouvelle diffusion, être transmis (ces photons sont représentés par $q_{out}^{T,(D)}$ sur les schémas de la figure 3.21) ou encore réfléchis (représentés par $q_{out}^{R,D}$ sur la figure 3.21). La population totale de photons réfléchis ne peut que correspondre à la diffusion des photons dans le milieu réactionnel et nous retiendrons pour la suite du manuscrit qu'il est expérimentalement très difficile de réaliser une mesure de la densité de flux de photons réfléchie $q_{out}^{R,(D)}$.

La densité de flux de photons sortante à l'arrière du photoréacteur q_{out}^{T} correspond à la somme des photons ayant vécu au moins une diffusion $q_{out}^{T,(D)}$ et des photons du panneau de LED n'ayant jamais interagi avec le milieu réactionnel $q_{out}^{T,(0)}$. La densité de flux de photons sortants à l'arrière du photoréacteur est une moyenne de 10 mesures réalisées avec le capteur LiCOR et une mesure de la distribution spectrale $p^{out}(\lambda)$ à l'aide du spectrophotomètre Ocean Optics. Il est donc possible de différencier par leur longueur d'onde les photons diffus des photons directement transmis uniquement dans le cas de la diffusion inélastique et de connaître dans les deux cas, la densité de flux de photons monochromatique sortant à l'arrière du photoréacteur $q_{\lambda,out}^{T} = q_{out}^{T} \times p^{out}(\lambda)$.

3.3.4.1 Détermination expérimentale de la transmittivité

Cette section est dédiée à la présentation de la méthode de calcul de la transmittivité au sein du banc d'étude expérimental. Il est bien connu que la transmittivité totale d'une lame infinie est définie comme suit :

$$T_{\mathrm{XP}} = \frac{q_{out}^{T}}{q_{in}} \tag{3.118}$$

Lorsqu'il est possible de discriminer les photons balistiques des photons diffus (par leur longueur

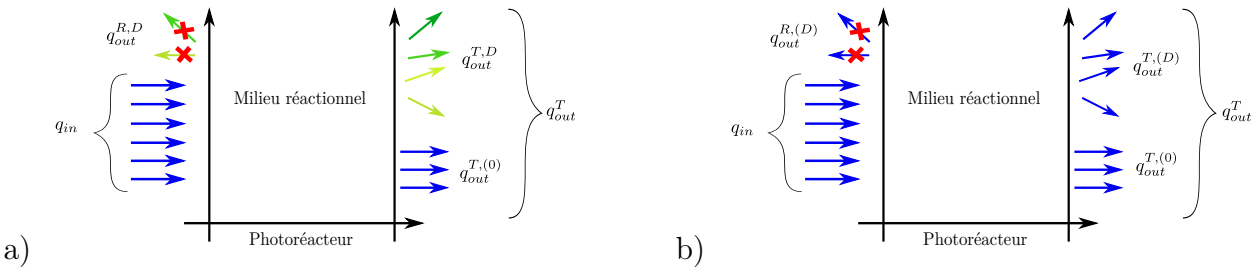


FIGURE 3.21 – Représentation schématique des densités de flux de photon des différentes populations de photons entrant et sortant du photoréacteur - a) Dans le cas d'une diffusion inélastique et b) dans la cas d'une diffusion élastique.

d'onde), il est possible de définir la transmittivité totale comme la somme de la transmittivité sur les photons balistiques notée $T_{\mathrm{XP}}^{(0)}$ et de la transmittivité sur les photons diffus notée $T_{\mathrm{XP}}^{(D)}$:

$$T_{\mathrm{XP}} = T_{\mathrm{XP}}^{(0)} + T_{\mathrm{XP}}^{(D)} \tag{3.119}$$

avec la transmittivité sur les photons balistiques définies comme suit :

$$T_{\mathrm{XP}}^{(0)} = \frac{q_{out}^{T,(0)}}{q_{in}} \tag{3.120}$$

Et la transmittivité sur les photons diffus comme suit :

$$T_{\mathrm{XP}}^{(D)} = \frac{q_{out}^{T,(D)}}{q_{in}} \tag{3.121}$$

3.3.4.2 Détermination expérimentale de la vitesse moyenne d'absorption du rayonnement

Par un bilan sur la phase photonique et sur la lame infinie d'épaisseur E, la vitesse volumétrique moyenne d'absorption du rayonnement $\langle \mathcal{A} \rangle_{\mathrm{XP}}$ s'écrit de la façon suivante :

$$\langle \mathcal{A} \rangle_{\mathrm{XP}} = a_L \int_0^{+\infty} d\lambda \, (q_{\lambda,in} - q_{\lambda,out}^{R} - q_{\lambda,out}^{T}) \tag{3.122}$$

avec a_L la surface spécifique éclairée, égale à environ 37 m^{-1} définie dans notre cas comme l'inverse de l'épaisseur du réacteur E multiplié par la fraction éclairée $f_L = (1 - f_d)$ avec f_d la fraction non éclairée évaluée à environ 8%

$$a_L = \frac{1}{E} \times f_L \tag{3.123}$$

La configuration du photoréacteur est telle que nous ne pouvons pas mesurer les photons réfléchis comme nous l'avons présenté précédemment. L'expression de la vitesse moyenne d'absorption du rayonnement se simplifie donc de la façon suivante :

$$\langle \mathcal{A} \rangle_{\mathrm{XP}} = a_L \int_0^{+\infty} d\lambda \, (q_{\lambda,in} - q^T_{\lambda,out}) \tag{3.124}$$

Dans cette situation, soit les photons réfléchis représentent une faible proportion des photons sortant du photoréacteur comme dans des applications en diffusion élastique que nous présenterons dans le chapitre 5, ce qui permet d'avoir une estimation expérimentale de la vitesse moyenne d'absorption du rayonnement, soit ils ne sont pas négligeables comme dans des applications où le phénomène de diffusion est inélastique (fluorescence, voir chapitre 4) et il faut modéliser le transfert radiatif pour pouvoir obtenir une valeur de la vitesse volumétrique moyenne d'absorption du rayonnement sans approximations.

Le paragraphe suivant est dédié à la détermination de la vitesse moyenne de production en hydrogène $\langle r_{H_2} \rangle_{\mathrm{XP}}$ à partir de nos mesures expérimentales de pression.

3.3.5 Bilan matière sur la molécule hydrogène : estimation des vitesses de production d'hydrogène

L'estimation de la vitesse de production en hydrogène $\langle r_{H_2} \rangle_{\mathrm{XP}}$ est basée sur le suivi de l'évolution temporelle de la pression dans le photoréacteur mesurée expérimentalement par notre capteur de pression.

La figure 3.22 représente un résultat typique d'une expérience de production d'hydrogène de la variation temporelle de la pression composée d'un régime transitoire et d'un régime pseudo-permanent.

Afin de développer notre modèle, considérons notre photoréacteur parfaitement étanche rempli d'une solution photocatalytique productrice d'hydrogène dans lequel nous supposerons que la réaction a lieu uniquement dans la phase liquide. Le bilan sur l'hydrogène s'écrit :

$$\frac{d}{dt} \left([H_2]_G V_G + [H_2]_L V_L \right) = \langle r_{H_2} \rangle_{\mathrm{XP}} V_L \tag{3.125}$$

avec $[H_2]_G$ la concentration en hydrogène dans la phase gaz et $[H_2]_L$ la concentration en hydrogène dans la phase liquide. Cette expression traduit simplement que la variation de la quantité totale d'hydrogène dans le photoréacteur est liée à sa vitesse de production.

Dans la phase gaz, nous pouvons considérer que l'augmentation de pression dans cette dernière est uniquement due à l'évolution de la concentration en hydrogène après un phénomène de transfert

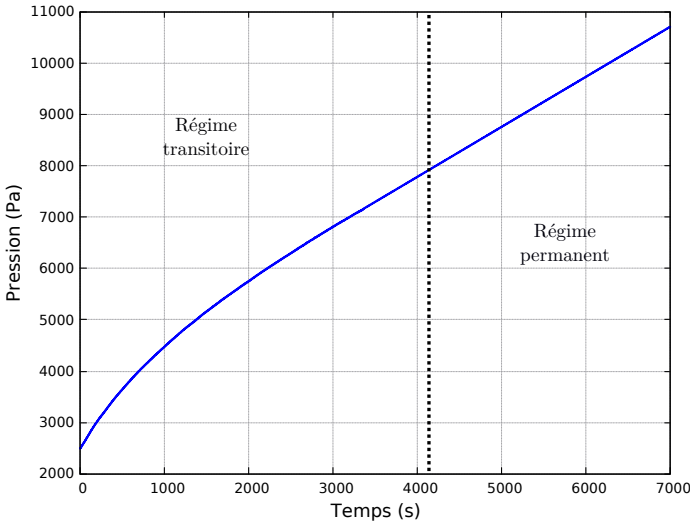


FIGURE 3.22 – Exemple d'un résultat expérimental de la variation de pression en fonction du temps où le régime transitoire et permanent ont été détaillés dans le cas de la production d'hydrogène à partir du système photocatalytique semi-conducteur CdS.

de matière de la phase liquide vers la phase gaz. L'hydrogène étant un composé peu soluble en phase aqueuse, nous considérerons que la résistance au transfert est située coté liquide et ainsi nous pouvons écrire que :

$$\frac{d}{dt}\left([H_2]_G V_G\right) = k_L a V_L([H_2]_L - [H_2]_L^*) \tag{3.126}$$

Avec $k_L a$ le coefficient volumétrique de transfert de masse (s^{-1}). Dans les équations 3.125 et 3.126, la concentration en hydrogène dans la phase gaz $[H_2]_G$ est liée à la pression partielle en hydrogène notée P_{H_2} par l'intermédiaire de la loi des gaz parfaits telle que :

$$[H_2]_G = \frac{P_{H_2}}{\mathcal{RT}} \tag{3.127}$$

La concentration en hydrogène à l'équilibre dans la phase liquide $[H_2]_L^*$ (c'est la concentration à laquelle la solution est saturée en hydrogène) s'écrit à partir de la loi de Henry comme :

$$[H_2]_L^* = \frac{P_{H_2}}{H_{H_2|m}} \tag{3.128}$$

Avec $H_{H_2|m}$ la constante de Henry dans le mélange réactionnel [$Pa.m^{-3}.mol^{-1}$]. L'estimation de cette valeur sera détaillée pour chacun de nos cas d'étude dans les chapitres associés (chapitres 4 et

5). Finalement le bilan global et le bilan sur la phase gaz peuvent s'écrire de la façon suivante :

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{P_{H_2}V_G}{\mathcal{RT}} + [H_2]_L V_L\right) = \langle r_{H_2}\rangle_{\mathrm{XP}}\ V_L \tag{3.129}$$

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{P_{H_2}V_G}{\mathcal{RT}}\right) = k_L a V_L \left([H_2]_L - \frac{P_{H_2}}{H_{H_2|m}}\right) \tag{3.130}$$

L'intégration de l'équation 3.129 permet d'obtenir une solution analytique de $[H_2]_L$ fonction de $\langle r_{H_2}\rangle_{\mathrm{XP}}$, du temps t et de la pression partielle en hydrogène P_{H_2}. Cette expression analytique est ensuite injectée dans l'expression 3.130 et l'on obtient finalement une équation différentielle d'ordre 1 linéaire telle que :

$$\begin{aligned}\frac{dP_{H_2}}{dt} + \Upsilon P_{H_2} \quad &= \\ & k_L a \mathcal{RT}\frac{V_L}{V_G}\langle r_{H_2}\rangle_{\mathrm{XP}}\ t + k_L a \mathcal{RT}\frac{V_L}{V_G}\left([H_2]_0 + \frac{P_0 V_G}{\mathcal{RT}V_L}\right)\end{aligned} \tag{3.131}$$

Avec $[H_2]_0$ la concentration initiale en hydrogène dans la phase liquide, P_0 la pression initiale dans le ciel gazeux et Υ défini comme :

$$\Upsilon = k_L a \mathcal{RT}\frac{V_L}{V_G}\left(\frac{V_G}{\mathcal{RT}V_L} + \frac{1}{H_{H_2}}\right) \tag{3.132}$$

La résolution de l'équation différentielle 3.131 donne :

$$\begin{aligned}P_{H_2} = \frac{k_L a R T V_L}{\Upsilon V_G}\langle r_{H_2}\rangle_{\mathrm{XP}}\ t & \\ + \quad \frac{k_L a}{\Upsilon}\left(\mathcal{RT}\frac{V_L}{V_G}\left([H_2]_0 - \frac{\langle r_{H_2}\rangle_{\mathrm{XP}}}{\Upsilon}\right) + P_0\right)(1 - e^{-\Upsilon t}) + P_0 e^{-\Upsilon t}\end{aligned} \tag{3.133}$$

Après dérivation de l'équation 3.133 et en considérant des temps suffisamment long dont nous détaillerons la signification par la suite, les termes en exponentielle de la dérivée de l'expression 3.133 tendent vers 0 et nous obtenons une expression simplifiée :

$$\frac{dP_{H_2}}{dt} = \frac{k_L a \mathcal{RT} V_L}{\Upsilon V_G}\langle r_{H_2}\rangle_{\mathrm{XP}} \tag{3.134}$$

Nous retiendrons donc que la pente $\frac{dP_{H_2}}{dt}$ de l'expression 3.134 permet d'obtenir directement la vitesse de production en hydrogène $\langle r_{H_2}\rangle_{\mathrm{XP}}$ définie de la façon suivante :

$$\langle r_{H_2}\rangle_{\mathrm{XP}} = \left(\frac{V_G}{V_L\mathcal{RT}} + \frac{1}{H_{H_2|m}}\right)\frac{dP_{H_2}}{dt} \tag{3.135}$$

Nous noterons que l'expression 3.135 peut être obtenue plus simplement. En effet si l'on considère que nous sommes à l'équilibre thermodynamique, c'est à dire que la phase liquide est saturée en

hydrogène, alors le bilan global (équation 3.129) peut s'écrire comme :

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{P_{H_2}V_G}{\mathcal{RT}} + [H_2]_L^* V_L\right) = \langle r_{H_2}\rangle_{\mathrm{XP}}\ V_L \tag{3.136}$$

En remplaçant $[H_2]_L^*$ par son expression (voir équation 3.128), il est alors simple de retrouver l'expression 3.135.

Lorsque le temps est long, nous obtenons une expression simple de la vitesse de production en hydrogène à partir de la pente de la variation temporelle de la pression $\frac{dP_{H_2}}{dt}$. Plus concrètement, nous allons chercher expérimentalement à partir de quel moment cette pente peut être calculée. Mathématiquement, il est clairement admis que ce temps pour une équation linéaire autonome dont la solution s'exprime en exponentielle correspond à atteindre 95% du régime permanent défini comme 3 fois la constante de temps τ elle même définie comme $\frac{1}{\Upsilon}$. L'expression Υ dépend de paramètres dont les valeurs sont connues (comme V_G et V_L) mais également du coefficient volumétrique de transfert de masse k_La.

Les travaux de Ghiles Dahi ont permis de mettre en place une méthode permettant de déterminer la valeur de k_La à partir d'expériences qui consistent à mesurer l'évolution de la pression dans le photoréacteur en l'absence de réaction après plusieurs heures de production d'hydrogène (étape 7 de la description présentée dans la section 3.3.2.2) [4]. 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 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. Dans le cas du premier système photocatalytique moléculaire étudié dans le chapitre 4, k_La a été identifié a environ 3,9 h^{-1} permettant d'estimer la valeur de 3τ à environ 45 minutes. Dans le cas du système photocatalytique particulaire présenté dans le chapitre 5, k_La a été identifié à environ 2,4 h^{-1} avec 3τ approximativement égale à 69 minutes. Nous noterons que puisque la figure 3.22 correspond à la variation temporelle de la pression pour le système étudié dans le chapitre 4, nous avons représenté le passage du régime transitoire au régime permanent à environ 4100 secondes (69 minutes).

Pour conclure, la vitesse de production que nous calculons est obtenue à partir de la variation temporelle de la pression $\frac{dP_{H_2}}{dt}$ à des temps suffisamment importants pour que la phase liquide soit saturée en hydrogène et que le transfert de matière de la phase liquide vers la phase gaz ne soit plus pris en compte.

3.3.6 Conclusions

Nous venons de présenter deux dispositifs expérimentaux. Le premier est un banc optique qui nous permet de valider les propriétés radiatives modélisées comme nous le verrons principalement

dans la chapitre 5. Le deuxième est un banc expérimental composé d'un panneau de LEDs, dont la densité de flux de photons incidente q_{in} et la distribution spectrale sont parfaitement connues et d'un photoréacteur dont la géométrie a été pensée pour comparer facilement les résultats expérimentaux (la vitesse volumétrique moyenne de production d'hydrogène expérimentale $\langle r_{H_2} \rangle_{\mathrm{XP}}$, la vitesse volumétrique moyenne d'absorption du rayonnement $\langle \mathcal{A} \rangle_{\mathrm{XP}}$ et la transmittivité T_{XP}) au modèle résolu dans une géométrie 1D cartésienne (lame infinie d'épaisseur E).

3.4 Conclusions du chapitre

Dans le but de concevoir et dimensionner les procédés photoréactifs solaires mettant en œuvre la photosynthèse artificielle pour la production d'hydrogène, il est nécessaire de développer un modèle **prédictif et générique** et de gagner en connaissance sur les phénomènes physiques qui **limitent et contrôlent** le procédé.

Dans ce chapitre, nous avons pu établir une expression de la vitesse volumétrique locale de production d'hydrogène, $r_{H_2}(x)$, grâce à un couplage dit thermocinétique entre les cinétiques de réaction et les vitesses locales d'absorption du rayonnement, $\mathcal{A}(x)$, pour des systèmes photocatalytiques homogène et hétérogène. Nous avons vu que la loi, issue du couplage, pouvait être une fonction linéaire ou non linéaire de la vitesse locale d'absorption du rayonnement qui contrôle les procédés photoréactifs nécessitant de modéliser cette dernière.

Les systèmes chimiques que nous étudions dans ce manuscrit, nous impose de considérer des phénomènes de diffusion, qu'ils soient élastiques (particules en suspension) ou inélastiques (molécules fluorescentes), et qui complexifient significativement les expressions des grandeurs radiatives par rapport à un milieu où il n'y a que de l'absorption. Cette complexité due au couplage avec la lumière des procédés photoréactifs, qui en plus de cela les rendent sensibles aux conditions aux limites et à la géométrie, nous impose de développer un modèle prédictif adaptable à la plupart des systèmes photocatalytiques pour être capable de les optimiser et de les dimensionner.

L'estimation de la vitesse locale ou moyenne d'absorption du rayonnement passe par la résolution de l'Équation du Transfert Radiatif, qu'elle soit rigoureuse ou réalisée par l'intermédiaire d'approximations méticuleusement sélectionnées, avec un terme collisionnel descriptif de la diffusion dans une géométrie (1D cartésienne dans ce manuscrit) et aux conditions aux limites données. Nous avons également pu détailler les corpus physiques pour déterminer les propriétés optiques d'un milieu, données d'entrée du corpus physique de l'électromagnétisme pour déterminer les propriétés radiatives, que nous avons pris soin de présenter le plus didactiquement possible qui sont ensuite utilisées comme paramètres d'entrée de l'Équation du Transfert Radiatif.

Nous nous sommes concentrés également sur une présentation de la méthode de dimensionnement et d'optimisation d'un procédé photoréactif fonction de la forme de la loi de couplage

thermocinétique. Nous avons pu voir que quelle que soit la loi de couplage, il faut optimiser la vitesse locale ou moyenne d'absorption du rayonnement. Il s'agit d'absorber tous les photons incidents pour atteindre $\langle \mathcal{A} \rangle_{max}$ et/ou $\mathcal{A}(x)_{max}$. Nous avons également démontré que la vitesse volumétrique de production d'hydrogène et l'efficacité énergétique $\langle \eta \rangle$ sont les paramètres sur lesquels il faut se concentrer pour dimensionner et optimiser un procédé photoréactif.

Nous avons pu ensuite présenter un banc optique équipé d'un spectrofluorimètre et d'une sphère d'intégration pour la mesure de transmittivités de solutions ou suspensions dédié à la validation expérimentale des propriétés radiatives. Un banc d'étude composé principalement d'un photoréacteur conçu dans une géométrie 1D cartésienne d'épaisseur E, de surface spécifique a_L et d'un panneau de LEDs bleu dont la densité de flux de photons incidente q_{in} et la distribution spectrale sont parfaitement connues et contrôlées a également été présenté. Ce dispositif permet d'obtenir expérimentalement la transmittivité, la vitesse moyenne d'absorption du rayonnement (dans certaines conditions) et la vitesse volumétrique moyenne de production d'hydrogène lorsqu'un système photocatalytique est mise en oeuvre. Il est ainsi possible de comparer ces grandeurs expérimentales aux grandeurs modélisées (dans une géométrie 1D cartésienne et aux conditions aux limites expérimentales) pour gagner en connaissance et valider notre modèle.

Dans les chapitres suivants, nous nous concentrerons sur la compréhension, la validation et le développement du modèle prédictif que nous avons développé dans ce chapitre appliqué à deux systèmes photocatalytiques que nous utilisons comme "modèle" dans le cadre de nos travaux de recherche. D'une part, un système photocatalytique homogène présentant un photosensibilisateur fluorescent dont la loi de couplage est linéaire sera présenté et mis en œuvre dans le chapitre 4. Nous prêterons une attention particulière à l'influence de la fluorescence sur la modélisation du transfert radiatif. D'autre part, un système photocatalytique hétérogène composé de particules de sulfure de cadmium en suspension dans un milieu électrolytique (donneurs sacrificiels) qui suit une loi de couplage thermocinétique non linéaire sera présenté dans le chapitre 5.

CHAPITRE 4

Exemple n°1 : Étude d'un système photocatalytique homogène bio-inspiré et de l'impact de la fluorescence

4.1 Introduction **108**

4.2 Mise en œuvre dans le photoréacteur d'étude **109**

4.2.1 Présentation du système photocatalytique homogène 109

4.2.2 Préparation de la solution pour la mise en œuvre en photoréacteur 112

4.2.3 Bilan matière sur l'hydrogène : vitesses volumétriques moyennes de production en hydrogène expérimentales 113

4.2.4 Bilan sur la phase photonique : vitesses volumétriques moyennes d'absorption du rayonnement 115

4.2.4.1 Mesures et traitement des données 115

4.2.4.2 Vitesses volumétriques moyennes d'absorption du rayonnement expérimentales 117

4.3 Modélisation et détermination des grandeurs radiatives d'intérêt 119

4.3.1 Propriétés radiatives du milieu réactionnel 119

4.3.1.1 Détermination des propriétés radiatives du milieu par spectroscopie 120

4.3.1.2 Identification du rendement quantique de fluorescence . . 124

4.3.1.3 Obtention des propriétés radiatives du milieu par DFT . 126
4.3.2 Équation du Transfert Radiatif 128
4.3.3 Vitesses volumétriques moyennes d'absorption du rayonnement : solution de référence 129
4.3.3.1 Développement en ordre de diffusion 130
4.3.3.2 Algorithme de Monte Carlo 133
4.3.3.3 Définition des épaisseurs optiques 136
4.3.3.4 Analyse radiative 136
4.3.3.5 Étude de la sensibilité au caractère inélastique de la fluorescence 141
4.4 Approximations analytiques de la vitesse moyenne d'absorption du rayonnement de référence 143
4.4.1 Développement en ordre de diffusion tronqué à l'ordre $j = 0$ 144
4.4.2 Diffusion simple élastique sur la partie fluorescente : Spectral|Gris 145
4.5 Conclusions sur l'analyse radiative et l'application des approximations 148
4.6 Application à nos cas d'étude : Étude de l'influence du modèle 149
4.6.1 Impact de la fluorescence 150
4.6.2 Mise en œuvre des approximations 150
4.7 Formulation d'une loi couplage thermocinétique 153
4.7.1 Développement et présentation d'un premier modèle de couplage . 153
4.7.2 Identification du rendement quantique global de la réaction 159
4.8 Efficacité énergétique 162
4.9 Utilisation préliminaire du modèle pour l'analyse de photosensibilisateurs utilisés en photosynthèse artificielle et pour l'optimisation d'un procédé solaire photoréactif 163
4.9.1 Analyse du système photocatalytique homogène étendue au spectre solaire 164
4.9.2 Analyse radiative étendue à d'autres photosensibilisateurs luminescents 167
4.9.2.1 Impact de la luminescence 170
4.9.2.2 Analyse du développement en ordre de diffusion 171
4.9.2.3 Mise en œuvre des approximations analytiques 174
4.9.2.4 Conclusions de l'analyse radiative 177
4.9.3 Vers une optimisation d'un procédé solaire photoréactif 178
4.9.3.1 Effets spectraux 178

4.9.3.2 Étude du système photocatalytique bioinspiré 179
4.10 Conclusions et perspectives 181

4.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à la mise en œuvre dans le photoréacteur d'étude, présenté dans le chapitre 3, et à l'étude radiative d'un système photocatalytique homogène moléculaire modèle, composé d'un catalyseur bioinspiré des hydrogénases et d'un photosensibilisateur fluorescent. Le développement du système photocatalytique a été réalisé par l'équipe de Frédéric Gloaguen du LCEMCA de Brest.

L'un de nos objectifs est d'obtenir de façon prédictive les grandeurs finales d'intérêt comme la vitesse volumétrique de production d'hydrogène et l'efficacité énergétique grâce au modèle multi-échelle développé dans notre équipe de recherche présenté dans le chapitre 3 pour *in fine* développer et optimiser des procédés photoréactifs solaires. Nous cherchons à gagner en compréhension sur les phénomènes d'interaction lumière-matière et valider notre modèle grâce à notre banc expérimental présenté dans le chapitre 3 en comparant nos grandeurs d'intérêt modélisées aux valeurs expérimentales. Avant de valider ces grandeurs finales, différents échelons en amont sont nécessaires. A l'heure actuelle, le degré de maturité sur les différents corpus physiques, notamment sur les propriétés radiatives et les cinétiques de réaction, est encore trop faible pour développer le modèle complet et obtenir de façon prédictive la vitesse volumétrique moyenne de production en hydrogène ou l'efficacité énergétique pour ce système.

Néanmoins, nous avons démontré dans le chapitre 3 que de tels systèmes photocatalytiques homogènes en présence d'un photosensibilisateur fluorescent peuvent suivre une loi de couplage thermocinétique linéaire. Nous le démontrerons également dans le cas particulier du système photocatalytique étudié dans ce chapitre dans la section 4.7. La vitesse moyenne de production d'hydrogène est donc une fonction linéaire de la vitesse moyenne d'absorption du rayonnement $\langle \mathcal{A} \rangle$ telle que :

$$\langle r_{H_2} \rangle = \varphi \langle \mathcal{A} \rangle \tag{4.1}$$

avec φ le rendement quantique global de la réaction.

Grâce à la détermination expérimentale des vitesses moyennes de production en hydrogène, dont nous attacherons une attention particulière à présenter les conditions dans lesquelles elles ont été obtenues dans la section 4.2, et des vitesses volumétriques moyennes d'absorption du rayonnement $\langle \mathcal{A} \rangle$, il est possible de déterminer le rendement quantique global φ de la réaction. Nous prendrons soin dans ce chapitre à détailler les différentes façons d'obtenir la vitesse volumétrique moyenne d'absorption du rayonnement $\langle \mathcal{A} \rangle$ qui peut être :

1. modélisée rigoureusement en prenant en compte la fluorescence du photosensibilisateur (voir section 4.3.3) à partir de propriétés radiatives déterminées expérimentalement (voir section 3.2.3),
2. exprimée selon différentes approximations analytiques comme l'ordre $j = 0$, la diffusion simple

ou le milieu purement absorbant (voir section 4.4),

3. obtenue expérimentalement en considérant un milieu réactionnel purement absorbant, c'est à dire en négligeant la fluorescence du photosensibilisateur.

Nous conduirons ainsi une analyse radiative en fonction de ces différents modèles pour étudier l'impact de la fluorescence et des approximations considérées sur la vitesse volumétrique moyenne d'absorption du rayonnement et par conséquent sur l'estimation du rendement quantique global (voir section 4.7.2).

Enfin, dans le but d'argumenter sur le caractère prédictif et générique de notre modèle pour développer et optimiser des procédés solaire photoréactifs comme présenté dans les chapitres 2 et 3, nous étendrons notre analyse sur la vitesse volumétrique d'absorption du rayonnement $\langle \mathcal{A} \rangle$ en considérant une source solaire AM 1.5 avec le système photocatalytique présenté dans ce chapitre. Nous élargirons ensuite notre étude de $\langle \mathcal{A} \rangle$ à une large gamme de photosensibilisateurs luminescents (fluorescents et phosphorescents) représentatifs, sélectionnés dans la littérature. Nous terminerons ce chapitre par une présentation des différentes grandeurs clés et de la méthode pour le développement et l'optimisation de procédés solaires photoréactifs dans le cas d'un couplage thermocinétique linéaire (voir section 4.8 et 4.9.3).

Tout d'abord, nous commencerons dans la section 4.2 par introduire le système photocatalytique étudié dans ce chapitre et détailler sa mise en œuvre dans le photoréacteur d'étude.

4.2 Mise en œuvre dans le photoréacteur d'étude

4.2.1 Présentation du système photocatalytique homogène

Le système photocatalytique moléculaire utilisé dans le photoréacteur d'étude est une solution aqueuse homogène composée [81] :

— d'un complexe organo-métallique fer-thiolate noté $Fe^{I}Fe^{I}$ qui est un catalyseur de réduction des protons dont la structure chimique (voir figure 4.1) est basée sur l'architecture des sites actifs des hydrogénases fer-fer présentes chez certains micro-organismes [161]. Ce complexe étant peu soluble dans l'eau, du Sodium Dodecyl Sulfate (SDS), un tensioactif utilisé à sa concentration micellaire critique (CMC) est introduit dans la solution afin d'augmenter la solubilité de ce dernier ;

— d'un photosensibilisateur, l'éosine Y (voir figure 4.1 pour la structure chimique) notée EY^{2-}, qui interagit avec le rayonnement et fournit les électrons (par des mécanismes qui seront détaillés ci-dessous) au catalyseur nécessaire à la réduction des protons ;

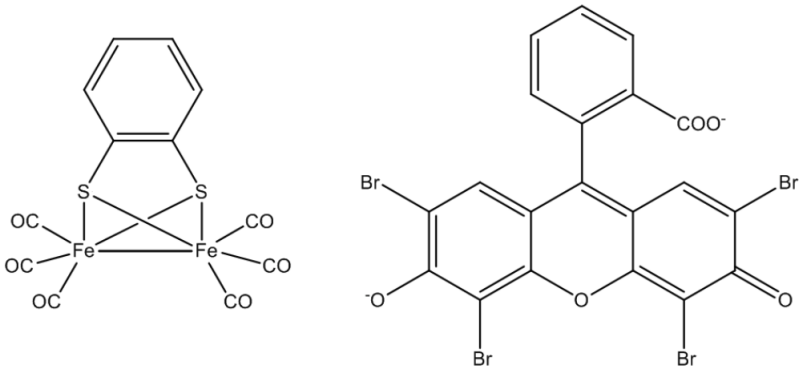


FIGURE 4.1 – Structure chimique du complexe catalytique Fe^IFe^I (à gauche) et de l'éosine Y (EY^{2-}, à droite).

— d'un donneur sacrificiel d'électrons, la triéthylamine (notée Et_3N) qui fournit les électrons à l'éosine Y oxydée permettant au cycle photocatalytique de fonctionner en continu.

Lorsque cette solution aqueuse (contenant Fe^IFe^I, EY^{2-}, Et_3N, SDS) est irradiée, à partir du moment où le rayonnement incident peut être absorbé par l'éosine Y, le mécanisme (représentation schématique présenté sur la figure 4.2) permettant de produire de l'hydrogène est le suivant [81] :

1) L'éosine Y dans son état fondamental EY^{2-} passe dans des états excités de plus hautes énergies. A la suite de mécanismes de relaxations vibrationnelles et de conversions internes (CI), les molécules dans des états excités supérieurs se relaxent vers le niveau électronique du premier état excité singulet $^{1*}EY^{2-}$.
2) A partir du premier état excité $^{1*}EY^{2-}$, un mécanisme de conversion inter-système (CIS) où le moment magnétique de spin de l'électron change va permettre de former un état excité triplet $^{3*}EY^{2-}$,
3) C'est à partir de l'état triplet et puisque le potentiel du couple $EY^-/^{3*}EY^{2-}$ (-0.87 V) est plus réducteur que celui du complexe catalytique $[Fe^IFe^I]/[Fe^IFe^0]$ (-0,74 V vs SHE à pH = 7) qu'il est thermodynamiquement possible qu'un électron soit transféré.
4) S'ensuit alors plusieurs réactions chimiques entre catalyseur réduit et/ou protoné qui après relargage d'une molécule d'hydrogène vont permettre de retrouver la forme initiale du complexe catalytique Fe^IFe^I. Un paragraphe dans cette section sera dédié à une description plus détaillée du mécanisme catalytique.
5) La triéthylamine (Et_3N) qui joue le rôle de donneur sacrificiel d'électrons permet à l'éosine oxydée EY^- de retrouver son état initial EY^{2-}.

Si maintenant nous nous intéressons plus particulièrement au cycle catalytique nous pouvons décrire les différentes étapes d'oxydoréduction et de protonation comme suit [81, 162–164] :

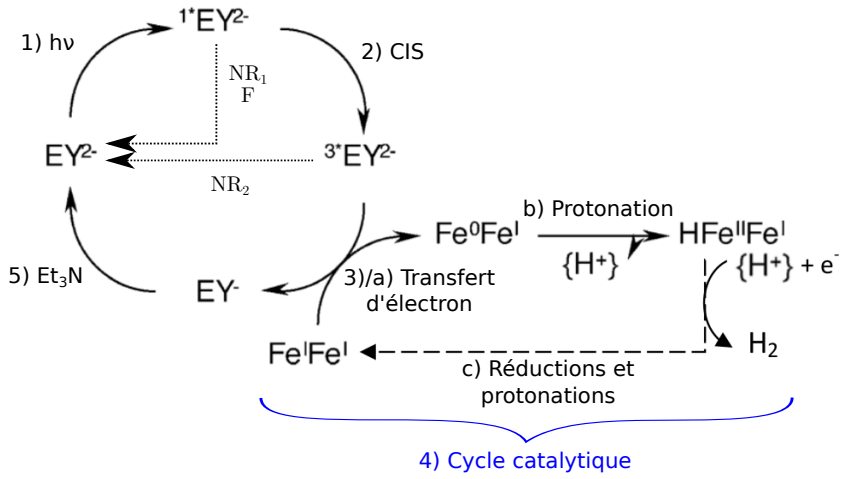


FIGURE 4.2 – Proposition d'un mécanisme réactionnel pour le système photocatalytique moléculaire composé d'un catalyseur de type $Fe^{I}Fe^{I}$, d'un photosensibilisateur : EY^{2-} et d'un donneur sacrificiel d'électron : Et_3N pour la production d'hydrogène [81].

a) Un électron est transféré au catalyseur pour former l'espèce réduite $Fe^{0}Fe^{I}$, comme nous l'avons précisé à l'étape 4) du paragraphe précédent,

b) La deuxième étape de ce cycle catalytique correspond à la protonation du composé $Fe^{I}Fe^{0}$ formant l'espèce $HFe^{II}Fe^{I}$ qui semblerait être un intermédiaire réactionnel clé pour la production d'hydrogène. Bien que dans la littérature il ait été démontré que la source de protons pourrait être de l'Et_3N avec d'autres systèmes photocatalytiques moléculaires basés sur les hydrogènase fer-fer [92], ceci n'a pas encore été clairement prouvé pour ce système photocatalytique,

c) Pour clôturer le cycle, la production d'hydrogène pourrait provenir d'une réduction suivie d'une protonation de l'espèce $HFe^{II}Fe^{I}$ dont les détails mécanistiques n'ont pas encore été discutés dans la littérature.

Intéressons nous à d'autres mécanismes que nous appellerons mécanismes de perte, propres aux molécules organiques comme l'éosine Y et qui par conséquent ne permettent pas, *a priori*, au système de produire de l'hydrogène [94] :

— A partir de l'état singulet $^{1*}EY^{2-}$ l'éosine Y retourne vers son état fondamental par des mécanismes de relaxation vibrationnelle (NR_1) ou par fluorescence (F). Expérimentalement, ce phénomène a clairement été observé comme nous pouvons le voir sur une photographie présentée sur la figure 4.3 du photoréacteur avec ce système photocatalytique mis en œuvre. Ces deux mécanismes (NR_1 et F) sont directement en compétition avec la formation du triplet et diminuent donc le rendement de formation de cet état.

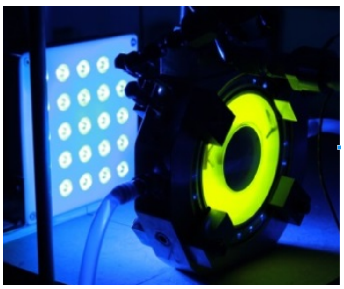


FIGURE 4.3 – Photographie du photoréacteur d'étude avec à l'intérieur le système photocatalytique étudié dans ce chapitre où l'on voit une coloration jaunâtre due à la fluorescence de l'éosine Y.

— Une fois la molécule dans l'état triplet $^{3*}EY^{2-}$, le retour à l'état fondamental peut se faire par relaxations vibrationnelles jusqu'à l'état fondamental (NR_2) ou par un mécanisme d'émission radiatif appelé phosphorescence, rarement observé à température ambiante. Expérimentalement, ce phénomène d'émission n'a pas été observé et nous ne le décrirons pas ici. Le mécanisme NR_2 est en compétition directe avec l'oxydation de l'éosine Y par le catalyseur.

Nous pouvons noter que des mécanismes de photoinhibition (voir chapitre 2) que nous ne détaillerons pas ici mais que nous évoquerons à nouveau dans la section 4.7 peuvent potentiellement exister et diminuer la concentration des espèces singulet ou triplet.

D'après les différents mécanismes que nous venons de présenter, l'hydrogène est produit à la suite de nombreuses et complexes réactions. A chaque étape sont associés des mécanismes secondaires ou mécanismes de pertes qui diminuent clairement le rendement quantique de la réaction. L'enjeu de la communauté de la chimie de la photosynthèse artificielle est de comprendre ces mécanismes de perte pour en diminuer les effets et améliorer les rendements quantiques.

Ce système photocatalytique a été mis en œuvre dans notre photoréacteur d'étude et les conditions de préparation du milieu réactionnel sont détaillées dans la partie 4.2.2.

4.2.2 Préparation de la solution pour la mise en œuvre en photoréacteur

Le solvant utilisé est un mélange d'Et_3N (Sigma Aldrich) et d'eau ultra pure à 10% volumique en Et_3N dont le pH a été ajusté à 10,5 avec de l'acide chlorhydrique concentré.

Trois solutions mères ont été préparées au préalable : une solution aqueuse à 0,5 M de SDS (Sigma Aldrich), une solution à 6 mM d'éosine Y (solide - Sigma Aldrich) dans du méthanol ainsi

Expériences	1	2	3	4	5
[C] (mM)	0,1	0,075	0,1	0,044	0,1
[EY^{2-}] (mM)	0,07	0,05	0,2	0,2	0,45
Rapport $\frac{[C]}{[EY^{2-}]}$	1,5	1,5	0,5	0,2	0,2

TABLE 4.1 – Récapitulatif des concentrations en catalyseur [C], en éosine Y [EY^{2-}] et du rapport $\frac{[C]}{[EY^{2-}]}$ pour les différentes expériences réalisées.

qu'une solution à 6 mM de complexe catalytique (synthétisé par Frédéric Gloaguen du LCEMA de Brest) dans du méthanol. Il peut être nécessaire de passer ces solutions dans un bain à ultrasons afin de dissoudre complètement les poudres pendant environ 15 min.

Une solution intermédiaire de 200 mL contenant $1{,}0\times10^{-2}$ M de SDS (quelle que soit l'expérience) et le complexe catalytique dans le mélange triéthylamine|eau où la concentration a été ajustée en fonction du besoin final a été préparée.

En fonction des concentrations finales souhaitées de chaque espèce, notées [EY^{2-}] pour la concentration en éosine Y et [C] pour la concentration en catalyseur, un volume de la solution intermédiaire ainsi qu'un volume de la solution mère d'éosine Y ont été introduit dans le photoréacteur pour obtenir un volume final de 160 mL. La solution est inertée à l'argon pendant 1 h avant irradiation pour éliminer toute présence de dioxygène (ce composé pouvant interagir avec l'éosine Y).

Le tableau 4.1 récapitule les différentes concentrations utilisées lors de l'étude du système photocatalytique moléculaire. Nous noterons que l'expérience 3 correspond aux conditions nominales présentées dans la publication [81]. Les concentrations ont ensuite été choisies afin de faire varier le rapport des concentrations et la transmittivité (donc la vitesse moyenne d'absorption du rayonnement) pour en étudier l'impact sur la vitesse de production en hydrogène $\langle r_{H_2}\rangle_{\mathrm{XP}}$ dont nous détaillerons dans la partie 4.2.3 la méthode d'obtention.

4.2.3 Bilan matière sur l'hydrogène : vitesses volumétriques moyennes de production en hydrogène expérimentales

La vitesse de production expérimentale $\langle r_{H_2}\rangle_{\mathrm{XP}}$ a été calculée à partir de l'évolution temporelle de la pression liée par l'équation présentée dans le chapitre 3 qui pour rappel se définit comme suit :

$$\langle r_{H_2}\rangle_{\mathrm{XP}} = \left(\frac{V_G}{V_L\mathcal{RT}} + \frac{1}{H_{H_2|m}}\right)\frac{dP_{H_2}}{dt} \tag{4.2}$$

en sachant que : toutes les expériences ont été réalisées à 25°C, V_G = 30 mL, V_L = 160 mL et que la constante de Henry, $H_{H_2|m}$, de l'hydrogène dans le mélange m à 10% volumique en $Et_3N|H_2O$ se calcule comme suit [165, 166] :

$$ln\left(H_{H_2|m}\right) = \sum_i x_i \, ln\left(H_{H_2|i}\right) \tag{4.3}$$

Avec x_i la fraction molaire de chacun des deux solvants [-], $H_{H_2|i}$ la constante de Henry de l'hydrogène dans le solvant i [atm] ($H_{H_2|Et_3N}$ = 1 720 atm [167] et $H_{H_2|H_2O}$ = 69 900 atm [168] à 25°C). Après calcul $H_{H_2|m}$ = 66 325 atm convertie dans les unités du système international donne $H_{H_2|m}$ = 130 769 Pa.m^{-3}.mol^{-1}. Nous noterons que toutes les expériences présentées dans ce chapitre ont été réalisées dans le photoréacteur n°1, PR1.

Pour chaque expérience, à [EY^{2-}] et [C] données, nous faisons varier la densité de flux de photons incidente entrant à l'avant du photoréacteur q_{in} et nous mesurons pour chaque valeur les pentes $\frac{dP_{H_2}}{dt}$. Les résultats de vitesses moyennes de production en hydrogène $\langle r_{H_2}\rangle_{\mathrm{XP}}$ seront présentés dans la section 4.3.1.2 dédiée à l'identification du rendement quantique global de la réaction.

La loi de couplage thermocinétique lie linéairement la vitesse de production en hydrogène à la vitesse moyenne d'absorption du rayonnement $\langle\mathcal{A}\rangle$ par l'intermédiaire d'un rendement quantique global φ pour rappel comme suit :

$$\langle r_{H_2}\rangle = \varphi \, \langle\mathcal{A}\rangle \tag{4.4}$$

Nous aurons l'occasion dans la partie 4.7 d'établir une expression plus détaillée de cette loi de couplage pour ce cas d'étude. Retenons pour le moment qu'à partir de nos résultats de $\langle r_{H_2}\rangle_{\mathrm{XP}}$, la pente de la fonction $\langle r_{H_2}\rangle_{\mathrm{XP}}$ en fonction de la vitesse d'absorption du rayonnement $\langle\mathcal{A}\rangle$ permet d'identifier directement le rendement quantique global φ de la réaction :

$$\varphi = \frac{\langle r_{H_2}\rangle_{\mathrm{XP}}}{\langle\mathcal{A}\rangle} \tag{4.5}$$

et nous prêterons une attention toute particulière à l'établissement de $\langle\mathcal{A}\rangle$:

1. Elle sera dans un premier temps obtenue à partir de mesures expérimentales où nous montrerons dans la partie 4.2.4.2 que notre dispositif nous oblige à approximer le milieu comme purement absorbant et à négliger la fluorescence de l'éosine Y ($\langle\mathcal{A}\rangle_{\mathrm{XP}}^{(\Phi_{\mathrm{F}}=0)}$) :

$$\varphi_{\mathrm{XP}}^{(\Phi_{\mathrm{F}}=0)} = \frac{\langle r_{H_2}\rangle_{\mathrm{XP}}}{\langle\mathcal{A}\rangle_{\mathrm{XP}}^{(\Phi_{\mathrm{F}}=0)}} \tag{4.6}$$

2. Elle sera ensuite modélisée : nous avons choisi de prendre en compte la fluorescence décrite comme un phénomène de diffusion inélastique où nous présenterons les détails dans la partie

4.3 :

$$\varphi^{\mathrm{REF}} = \frac{\langle r_{H_2} \rangle_{\mathrm{XP}}}{\langle \mathcal{A} \rangle^{\mathrm{REF}}} \tag{4.7}$$

La modélisation nous permettra d'obtenir une solution de référence notée ici $\langle \mathcal{A} \rangle^{\mathrm{REF}}$. Nous étudierons ainsi l'impact de la prise en compte de la fluorescence sur l'estimation de la valeur de la vitesse volumétrique moyenne d'absorption du rayonnement et par conséquent sur l'évaluation du rendement quantique global. Dans un deuxième temps nous vérifierons si nous retrouvons une forme linéaire à partir de nos résultats.

Dans la partie suivante 4.2.4, nous établirons la méthodologie de calcul de $\langle \mathcal{A} \rangle_{\mathrm{XP}}^{(\Phi_{\mathrm{F}}=0)}$ à partir des mesures expérimentales réalisées sur notre banc d'étude (voir chapitre 3).

4.2.4 Bilan sur la phase photonique : vitesses volumétriques moyennes d'absorption du rayonnement

4.2.4.1 Mesures et traitement des données

Cette section est dédiée à la présentation des données expérimentales obtenues simplement grâce à notre banc d'étude. Sur le principe, pour le calcul de la vitesse volumétrique moyenne d'absorption du rayonnement nous avons besoin de connaître les densités de flux de photons entrantes et sortantes ainsi que leur distribution spectrale.

La densité de probabilité d'émission des LEDs $p^i(\lambda)$ ainsi que la densité hémisphérique de flux de photons entrante q_{in} à l'avant du photoréacteur sont des informations parfaitement connues et contrôlées comme présenté dans le chapitre 3. Nous mesurons ensuite à l'arrière du photoréacteur la distribution spectrale des photons transmis grâce à un spectrophotomètre Ocean Optics qui après normalisation (voir figure 4.4a), nous permet d'obtenir la densité de probabilité d'émission à l'arrière du photoréacteur que l'on notera $p_{\lambda}^{out}(\lambda)$,

D'après la figure 4.4a, on distingue deux populations de photons transmises à l'arrière du photoréacteur :

— les photons émis par le panneau de LEDs dont on définit la gamme spectrale de $\lambda_1 = 400$ nm à $\lambda_2 = 490$ nm,

— les photons émis par fluorescence de l'éosine Y sur la gamme spectrale $\lambda_2 = 490$ nm à $\lambda_3 = 650$ nm.

La densité de flux de photons hémisphérique mesurée à l'arrière du photoréacteur q_{out}^T est donc composée de ces deux populations (voir le schéma de la figure 4.4b) :

$$q_{out}^T = q_{out}^{T,(0)} + q_{out}^{T,F} \tag{4.8}$$

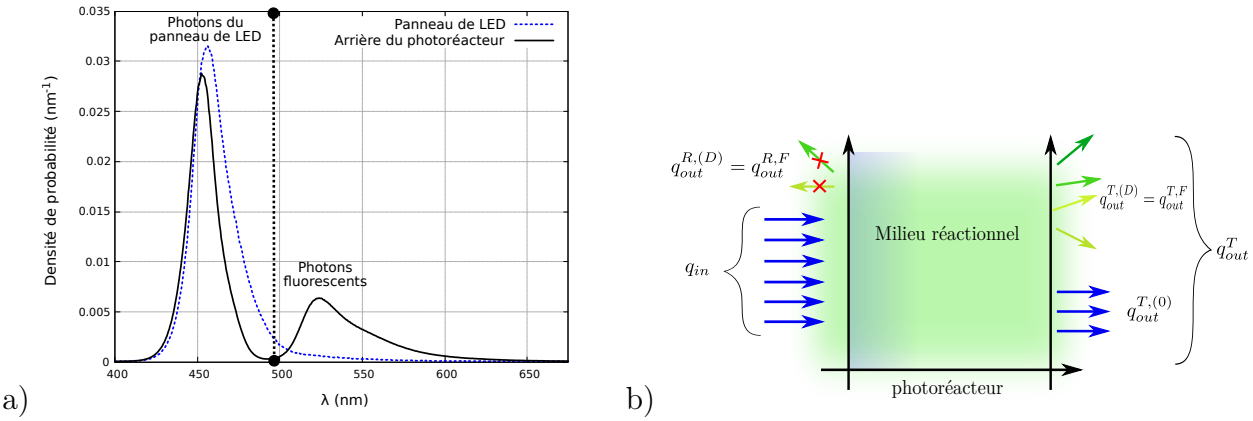


FIGURE 4.4 – a) représentation graphique de la densité de probabilité d'émission du panneau de LED, $p^i(\lambda)$, et de la densité de probabilité d'émission à l'arrière du photoréacteur, $p_\lambda^{out}(\lambda)$, composée des photons appartenant aux longueurs d'onde du panneau de LEDs et des photons fluorescents - b) schéma des différentes populations de photons entrantes et sortantes du photoréacteur.

Avec $q_{out}^{T,(0)}$ la densité de flux de photons issue des LEDs transmise à l'arrière du photoréacteur (photons balistiques) et $q_{out}^{T,F}$ la densité de flux de photons émise par fluorescence transmise à l'arrière du photoréacteur (photons diffus). Nous noterons que l'avantage de travailler avec des LEDs bleues est de pouvoir discriminer les deux populations.

La densité moyenne de flux de photons transmise à l'arrière du photoréacteur $q_{out}^{T,(0)}$ est définie comme :

$$q_{out}^{T,(0)} = q_{out}^{T} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} d\lambda \; p_\lambda^{out}(\lambda) \tag{4.9}$$

où l'intégrale représente la proportion de photons transmis appartenant à la gamme spectrale du panneau de LEDs sur la densité de probabilité d'émission totale $p^{out}(\lambda)$. Nous pouvons également définir la densité de flux de photons monochromatique des photons balistiques : $q_{\lambda,out}^{T} = q_{out}^{T} \; p_\lambda^{out}(\lambda)$ définie sur la gamme spectrale $[\lambda_1, \; \lambda_2]$. La densité de flux de photons émise par fluorescence de l'éosine Y à l'arrière du photoréacteur $q_{out}^{T,F}$ s'exprime comme suit :

$$q_{out}^{T,F} = q_{out}^{T} \int_{\lambda_2}^{\lambda_3} d\lambda \; p_\lambda^{out}(\lambda) \tag{4.10}$$

où l'intégrale correspond à la proportion de photons transmis appartenant à la gamme de longueurs d'onde des photons fluorescents $[\lambda_2, \; \lambda_3]$ sur la densité de probabilité d'émission totale $p^{out}(\lambda)$. Notons qu'il est également possible d'obtenir la densité de flux de photons monochromatique des diffus : $q_{\lambda,out}^{T,F} = q_{out}^{T} \; p_\lambda^{out}(\lambda)$ définie sur la gamme spectrale $[\lambda_2, \; \lambda_3]$.

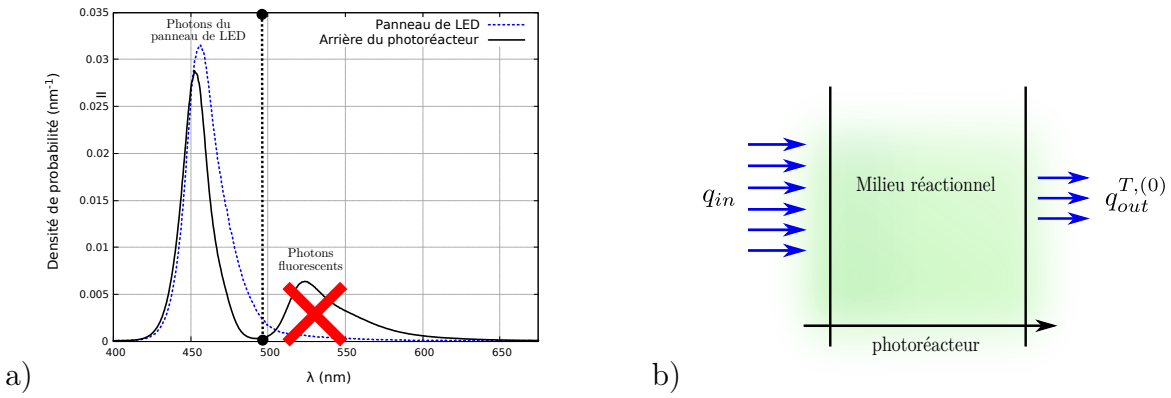


FIGURE 4.5 – a) représentation de la pdf d'émission à l'arrière du photoréacteur dont la partie concernant les photons fluorescents n'est pas prise en compte - b) schéma du photoréacteur en 1D sans prise en compte des photons fluorescents.

Le panneau de LEDs étant considéré comme une source collimatée normale, les photons entrant dans la solution appartenant à ces longueurs d'onde ne peuvent pas être réfléchis. En présence d'une molécule fluorescente (émission isotrope), les photons appartenant aux longueurs d'onde d'émission fluorescentes peuvent être transmis et réfléchis. Cependant, la conception du banc expérimental est telle que nous n'avons pas accès à la densité de flux de photons $q_{out}^{R,F}$ des photons fluorescents sortants à l'avant du photoréacteur comme schématisé sur la figure 4.4b.

4.2.4.2 Vitesses volumétriques moyennes d'absorption du rayonnement expérimentales

En réalisant un bilan sur la phase photonique et sur une lame infinie, la vitesse moyenne d'absorption du rayonnement $\langle \mathcal{A} \rangle_{\mathrm{XP}}$ est rigoureusement définie comme :

$$\langle \mathcal{A} \rangle_{\mathrm{XP}} = a_L \int_{\lambda_1}^{\lambda_3} d\lambda \, (q_{\lambda,in} - q_{\lambda,out}^{R,F} - q_{\lambda,out}^{T,(0)} - q_{\lambda,out}^{T,F}) \tag{4.11}$$

En pratique, la densité de flux de photons sortante du photoréacteur est soustraite de la densité de flux de photons incidente intégrées sur la gamme spectrale de ces photons multiplié par la surface spécifique éclairée a_L (définie dans le chapitre 3).

Dans un premier temps et comme nous n'avons pas accès à toutes les données relatives à la fluorescence (réflectivité), nous avons choisi de la négliger en considérant un milieu purement absorbant (voir figure 4.5).

On obtient alors une expression de la vitesse moyenne d'absorption du rayonnement que l'on

notera dans ce cas $\langle \mathcal{A} \rangle_{\mathrm{XP}}^{(\Phi_{\mathrm{F}}=0)}$ telle que :

$$\langle \mathcal{A} \rangle_{\mathrm{XP}}^{(\Phi_{\mathrm{F}}=0)} = a_L \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} d\lambda \; (q_{\lambda,in} - q_{\lambda,out}^{T,(0)}) \tag{4.12}$$

Cette expression correspond donc à la différence des densités de flux de photons entrante et sortante des photons émis par les LEDs. Il est important de noter que notre solution est composée de deux espèces absorbantes : l'éosine Y et le catalyseur. Puisque seul les photons absorbés par l'éosine Y peuvent permettre de produire de l'hydrogène, nous avons introduit un facteur monochromatique b_λ correspondant à la probabilité qu'un photon absorbé dans le réacteur soit absorbé par l'éosine Y défini comme suit :

$$b_\lambda = \frac{\sigma_\lambda [EY^{2-}]}{\sigma_\lambda [EY^{2-}] + \sigma_{a\lambda}^{C} [C]} \tag{4.13}$$

Avec σ_λ, le spectre d'extinction de l'éosine Y [1] présenté sur la figure 4.6a et $\sigma_{a,\lambda}^{C}$ présenté sur la figure 4.6b, le spectre d'absorption du catalyseur.

La vitesse moyenne d'absorption du rayonnement par la molécule d'éosine Y en milieu purement absorbant $\langle \mathcal{A} \rangle_{\mathrm{XP}}^{(\Phi_{\mathrm{F}}=0)}$ sera calculée à partir de la formule finale suivante :

$$\langle \mathcal{A} \rangle_{\mathrm{XP}}^{(\Phi_{\mathrm{F}}=0)} = a_L \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} d\lambda \; b_\lambda (q_{\lambda,in} - q_{\lambda,out}^{T,(0)}) \tag{4.14}$$

La détermination de la vitesse moyenne d'absorption du rayonnement a été présentée en considérant le milieu réactionnel comme purement absorbant (la fluorescence n'étant pas considérée). Ainsi la valeur du rendement quantique apparent expérimental $\varphi_{\mathrm{XP}}^{(\Phi_{\mathrm{F}}=0)}$ peut être obtenue en utilisant l'équation 4.15 :

$$\varphi_{\mathrm{XP}}^{(\Phi_{\mathrm{F}}=0)} = \frac{\langle r_{H_2} \rangle_{\mathrm{XP}}}{\langle \mathcal{A} \rangle_{\mathrm{XP}}^{(\Phi_{\mathrm{F}}=0)}} \tag{4.15}$$

Nous détaillerons nos résultats dans la section 4.7.

Toute la méthodologie que nous venons de présenter pour calculer $\langle r_{H_2} \rangle_{\mathrm{XP}}$ et $\langle \mathcal{A} \rangle_{\mathrm{XP}}^{(\Phi_{\mathrm{F}}=0)}$ sans prendre en compte la fluorescence et le rendement quantique apparent $\varphi_{\mathrm{XP}}^{(\Phi_{\mathrm{F}}=0)}$ pour les conditions expérimentales présentées dans le tableau 4.1 a fait l'objet d'une publication [169].

1. Dans le cas particulier où le rendement quantique de fluorescence Φ_{F} est égal à zéro, le spectre d'extinction de l'éosine Y σ_λ est strictement égal au spectre d'absorption $\sigma_{a,\lambda}$ de l'éosine Y.

4.3 Modélisation et détermination des grandeurs radiatives d'intérêt

Des contraintes expérimentales nous ont conduit dans un premier temps à considérer le milieu réactionnel comme purement absorbant. Dans cette section, nous chercherons à prendre en compte la fluorescence dans la modélisation de la vitesse volumétrique moyenne d'absorption du rayonnement afin d'en étudier l'impact sur l'évaluation de cette grandeur et l'erreur potentielle que nous faisons en la négligeant.

Pour modéliser la vitesse volumétrique moyenne d'absorption du rayonnement, la première étape consiste à déterminer les propriétés optiques du milieu qui en phase homogène sont équivalentes aux propriétés radiatives. Ces dernières nous servirons de paramètres d'entrée associés à la configuration radiative et aux conditions aux limites présentées dans le chapitre 3 pour résoudre l'équation du transfert radiatif et obtenir la luminance $L_\lambda(x, \mu)$. Elle permet ensuite d'accéder facilement à la vitesse moyenne d'absorption du rayonnement.

En physique du transport, la fluorescence implique une terme collisionel dans l'équation du transfert radiatif qui peut être décrit comme une source d'émission dans le volume ou comme un phénomène de diffusion inélastique où à chaque événement de diffusion la longueur d'onde du photon incident change comme nous le détaillerons dans la partie 3.2.3 (voir chapitre 3 également). Ces deux descriptions conduisent à la même expression mathématique de l'équation du transfert radatif mais les images physiques qui leur sont associées ne sont pas identiques. Nous avons alors pris le parti de décrire la fluorescence comme de la diffusion inélastique car cela permet "de mettre des images" plus simples à penser et plus didactiques.

4.3.1 Propriétés radiatives du milieu réactionnel

Pour résoudre l'équation du transfert radiatif, il est nécessaire de déterminer les propriétés radiatives du milieu. Pour le moment, nous avons obtenu ces propriétés radiatives expérimentalement par spectroscopie comme nous le présenterons dans la partie 4.3.1.1. Une première tentative de modélisation des propriétés radiatives par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été réalisée à l'aide du logiciel Gaussian® et sera présentée dans la partie 4.3.1.3 mais ces résultats ne sont pas assez matures pour être utilisés dans le manuscrit pour l'estimation de la vitesse volumétrique moyenne d'absorption du rayonnement en prenant en compte la fluorescence.

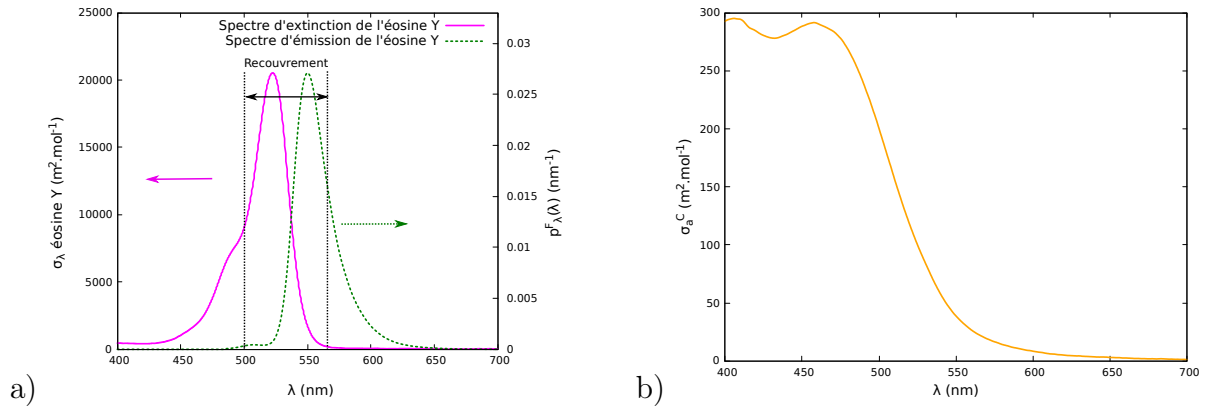


FIGURE 4.6 – a) Spectre d'extinction UV-visible de l'éosine Y σ_λ obtenu à partir d'une solution aqueuse à 0,024 mM en éosine Y contenant 10% volumique en Et_3N à un pH de 10,5 ajusté avec de l'acide chlorhydrique (HCl) concentré (en rose) et spectre d'émission fluorescent normalisé (pdf) de l'éosine Y $p^F(\lambda)$ réalisé à la longueur d'onde d'excitation de 457 nm obtenu à partir d'une solution aqueuse à 0,050 mM en éosine Y en présence du catalyseur à 0,025 mM et de SDS 0,01 M contenant 10% volumique en Et_3N à un pH ajusté à 10,5 avec HCl conc. (en vert). b) Spectre d'absorption UV-Visible $\sigma^C_{a,\lambda}$ du complexe catalytique obtenu à partir d'une solution à 1,66 mM en catalyseur dans du méthanol. Les spectres d'extinction de l'éosine et d'absorption du catalyseur ont été réalisés dans un spectrophotomètre Shimadzu UV-visible UV-160A et le spectre d'émission à partir d'un spectrofluorimètre Shimadzu RF-1501.

4.3.1.1 Détermination des propriétés radiatives du milieu par spectroscopie

Le milieu réactionnel étudié est composé de plusieurs espèces qui interagissent avec le rayonnement.

L'éosine Y est caractérisée par un spectre d'extinction, σ_λ et par un spectre d'émission fluorescent $p^F(\lambda|\lambda')$ présentés sur la figure 4.6a. **Le catalyseur** est caractérisé par son spectre d'absorption $\sigma^C_{a,\lambda}$ présenté sur la figure 4.6b. **Les micelles** formés à partir de SDS présents dans le milieu réactionnel, sont des diffuseurs du rayonnement. Cependant, elles n'ont pas été prises en compte dans notre description du transfert radiatif.

A partir du moment où l'énergie du photon incident correspond à une différence d'énergie entre deux niveaux d'énergie d'une molécule, le photon peut être absorbé :

— **par l'éosine Y** : nous avons vu qu'il existe un mécanisme de retour à l'état fondamental de la molécule excitée qui est la fluorescence. Si l'on raisonne avec une seule molécule, un photon émis par fluorescence sortira du milieu réactionnel et sera définitivement perdu. Cependant, il existe un recouvrement entre le spectre d'extinction de l'éosine Y et le spectre d'émission (voir

figure 4.6a). Si l'on se place à l'échelle de la solution, où il y a de nombreuses molécules, un photon incident à la longueur d'onde λ peut être absorbé par une molécule qui peut diffuser un photon fluorescent à la longueur d'onde λ'. Ce dernier peut être à nouveau absorbé par une molécule d'éosine Y (si λ' appartient à la gamme spectrale de recouvrement) qui peut à nouveau émettre un photon fluorescent à la longueur d'onde λ" et ainsi de suite (voir figure 4.7). Cette description nous a poussé à considérer la fluorescence comme un phénomène de **diffusion multiple inélastique** où la longueur d'onde change à chaque événement de diffusion. Pour présenter les propriétés radiatives, nous utiliserons un vocabulaire emprunté au domaine du transfert de rayonnement pour décrire la fluorescence comme un phénomène de diffusion.

— **par le catalyseur** : une partie du rayonnement incident sera absorbée par le catalyseur, mais selon le mécanisme que nous avons détaillé à la section 4.2.1, ils ne permettront pas au système de produire de l'hydrogène.

Parmi tous les photons interagissant avec le milieu réactionnel, nous nous focaliserons donc sur les photons absorbés par l'éosine Y comme nous le détaillerons dans la section dédiée à l'équation du transfert radiatif (section 4.3.2).

Lorsque l'éosine Y est soumise à un rayonnement incident non polarisé, chaque événement de diffusion redistribue :

— les longueurs d'onde puisque c'est un phénomène inélastique selon la densité de probabilité d'émission fluorescente (pdf) de l'éosine Y $p^F(\lambda|\lambda')$ présentée sur la figure 4.6a. Il est important de noter que la densité de probabilité d'émission ne dépend pas de la longueur d'onde incidente, seulement l'intensité en dépend [86]. La notation de la pdf d'émission sera alors simplifiée par $p^F(\lambda)$.

— les directions selon une fonction de phase isotrope $p(\omega|\omega') = \frac{1}{4\pi}$ [85] simplifiée par $p(\mu|\mu') = \frac{1}{2}$ pour une description du transfert radiatif en une dimension.

A partir du spectre d'extinction σ_λ de l'éosine Y, les sections efficaces d'absorption $\sigma_{a,\lambda}$ et de diffusion $\sigma_{d,\lambda}$ peuvent être définies comme suit :

$$\sigma_{a,\lambda} = \sigma_\lambda(1 - \Phi_\mathrm{F}) \tag{4.16}$$

$$\sigma_{d,\lambda} = \sigma_\lambda \Phi_\mathrm{F} \tag{4.17}$$

avec Φ_F, le rendement quantique de fluorescence défini dans le paragraphe suivant. Nous noterons que lorsque le rendement quantique de fluorescence Φ_F est égal à zéro, il n'y a pas de diffusion et la section efficace d'extinction σ_λ est donc égale à la section efficace d'absorption $\sigma_{a,\lambda}$. Pour obtenir les coefficients d'extinction k_λ, d'absorption $\mathrm{k}_{a,\lambda}$ et de diffusion $k_{d,\lambda}$, il suffit de multiplier par la concentration en éosine $[\mathrm{EY}^{2-}]$ la section efficace associée. Nous retiendrons que l'encart 4.1 est dédié à la présentation de la méthode et des hypothèses associées à la détermination des sections efficaces d'absorption (coefficient d'extinction molaire ϵ) en photochimie.

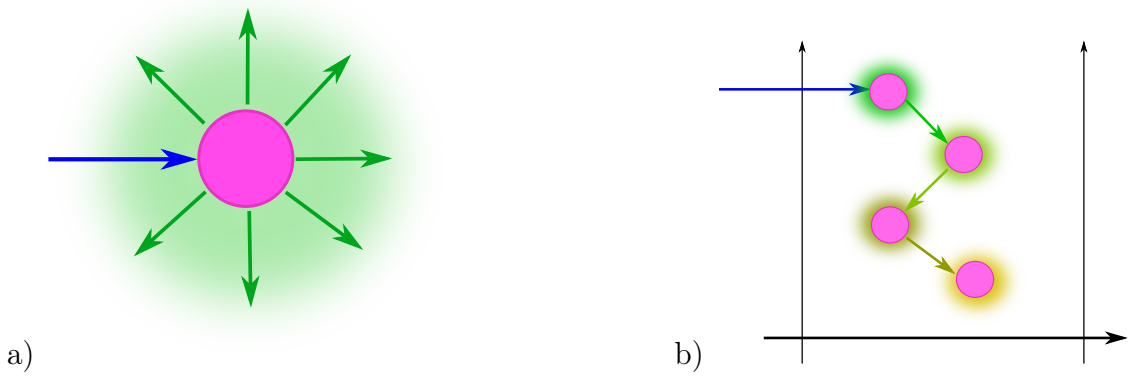


FIGURE 4.7 – a) Représentation de la fluorescence à l'échelle d'une seule molécule b) Représentation de la fluorescence (où la diffusion multiple inélastique est représentée par le changement de couleur des flèches) dans un photoréacteur 1D.

Le rendement quantique de fluorescence Φ_{F} (défini en cinétique dans le chapitre 3) correspond à l'albédo de diffusion simple dont nous ferons l'hypothèse qu'il est indépendant de la longueur d'onde [170, 171] et qui représente la probabilité de diffusion sur l'ensemble des événements d'interaction :

$$\Phi_{\mathrm{F}} = \frac{\sigma_{d,\lambda}}{\sigma_{\lambda}} = \frac{k_{d,\lambda}}{k_{\lambda}} \tag{4.18}$$

Le complémentaire (1 - Φ_{F}) correspond à la probabilité que l'interaction soit une absorption. En photochimie, le rendement quantique de fluorescence est défini comme le rapport du nombre de photons émis N_d sur le nombre de photons absorbés N_a [94] :

$$\Phi_{\mathrm{F}} = \frac{N_d}{N_a} \tag{4.19}$$

bien équivalent à notre définition, où les photons émis correspondent aux photons diffusés et les photons absorbés (définition de l'absorption avec source d'émission dans le volume) correspondent aux photons qui interagissent avec l'éosine Y.

Il est difficile de trouver dans la littérature des valeurs de rendement quantique de fluorescence dans les conditions expérimentales précises que nous avons mises en œuvre. Nous proposons dans la section 4.3.1.2 une méthode d'identification du rendement quantique Φ_{F} à partir de nos mesures expérimentales de transmittivité dans le photoréacteur d'étude des photons fluorescents T^{F}_{XP}.

Encart 4.1: Les propriétés radiatives en photochimie

Pour déterminer les propriétés radiatives en photochimie, il est d'usage d'utiliser des dispositifs de spectrophotométrie classique où le rayonnement incident est monochromatique et collimaté normal, la géométrie considérée est 1D (cuve spectroscopique), le milieu est purement absorbant et optiquement mince (voir figure 4.8). Dans ce cas, l'absorbance $\mathcal{A}$ (ou la densité optique DO) est définie comme suit (voir encart 4.2 pour l'établissement des expressions dans les conditions précisées dans cet encart) :

$$\mathcal{A} = \epsilon CE = -log\left(\frac{I}{I_0}\right) = -log(T) \tag{4.20}$$

avec C la concentration de l'espèce absorbance [mol.L^{-1}], E l'épaisseur de la cuve spectroscopique, I_0 l'intensité incidente, I l'intensité transmise et enfin ϵ le coefficient d'extinction molaire [L.mol^{-1}.cm^{-1}] qui caractérise la capacité d'une molécule à absorber le rayonnement.
Notons qu'en transfert radiatif, on parle plutôt d'absorptivité que nous avons noté $\mathcal{P}_A^{(\Phi_F=0)}$ dans le corps du manuscrit. Elle s'écrit comme :

$$\mathcal{P}_A^{(\Phi_F=0)} = 1 - e^{-\sigma_a CE} = 1 - T = 1 - \frac{I}{I_0} \tag{4.21}$$

où chacun des paramètres de l'équation 4.21 est défini dans les unités du système international. Une mesure de la transmittivité T permet donc d'accéder à ϵ ou à la section efficace d'absorption σ_a selon : $T = \frac{I}{I_0} = e^{-\sigma_a CE} = 10^{-\epsilon CE}$ où ϵ et σ_a sont reliées par $\sigma_a \simeq 0,23\,\epsilon$.

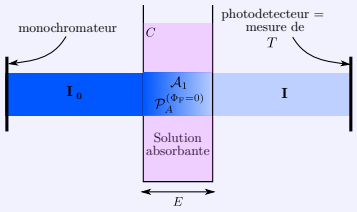


FIGURE 4.8 – Représentation schématique de la transmittivité mesurée dans un spectrophotomètre UV-visible dans le cas d'un milieu purement absorbant.

Cette méthode de détermination des propriétés radiatives, n'est valable que dans les conditions citées dans cet encart. Lorsque l'on utilise ces dispositifs sur des milieux diffusants (voir chapitre 3), on ne sait pas mesurer la proportion de photons diffusés et il n'y a plus de relations simples reliant les propriétés du diffuseur à la mesure. Néanmoins dans des situations contrôlées, optiquement mince où la diffusion ne perturbe pas la mesure de la transmittivité, il est possible d'estimer la section efficace d'extinction (voir figure 4.6).

Nota : Pour mesurer un spectre d'émission fluorescent, il faut également trouver des conditions de travail optiquement mince pour éviter les phénomènes de diffusion multiple qui pourraient atténuer certaines longueurs d'onde.

4.3.1.2 Identification du rendement quantique de fluorescence

Cette section est consacrée à l'identification du rendement quantique de fluorescence. Dans le cas d'une solution composée d'une molécule fluorescente, nous avons pu observer expérimentalement que les photons transmis à l'arrière du photoréacteur sont composés d'une population de photons émis par le panneau de LEDs et d'une population de photons émis par fluorescence de l'éosine Y (voir figure 4.4). La transmittivité totale T_{XP} peut alors être décomposée de la même façon et définie comme suit :

$$T_{\mathrm{XP}} = T_{\mathrm{XP}}^{(0)} + T_{\mathrm{XP}}^{F} \tag{4.22}$$

avec la transmittivité des photons du panneau de LEDs $T_{\mathrm{XP}}^{(0)} = \frac{q_{out}^{T,(0)}}{q_{in}}$ et la transmittivité des photons émis par fluorescence de l'éosine Y $T_{\mathrm{XP}}^{F} = \frac{q_{out}^{T,F}}{q_{in}}$.

Pour déterminer le rendement quantique de fluorescence, nous travaillerons avec les données expérimentales relatives à la transmittivité des photons fluorescents T_{XP}^{F} et nous calculerons T^{F}, à partir d'un algorithme de Monte Carlo en diffusion multiple inélastique présenté dans la section 4.3.3.2. L'algorithme fait intervenir le rendement quantique de fluorescence Φ_{F}, le spectre d'extinction de l'éosine Y et le spectre d'absorption du catalyseur. La transmittivité T^{F} a été calculée en fixant [EY^{2-}] et [C] aux mêmes valeurs que celles utilisées expérimentalement en faisant varier Φ_{F}.

Ainsi, il est possible d'estimer la valeur du rendement quantique de fluorescence Φ_{F} qui minimise les écarts entre valeurs expérimentales et valeurs de référence (déterminée par l'algorithme de Monte Carlo). Pour cela, la méthode des moindres carrés et la méthode du khi-deux ont été utilisées. La méthode des moindres carrés permet de déterminer la valeur minimale de $S(\Phi_{\mathrm{F}})$ définie comme la somme des écarts au carré entre les transmittivités de référence et les transmittivités fluorescentes expérimentales définie par :

$$S(\Phi_{\mathrm{F}}) = \sum_{i=1}^{N=5} \left(T_{i,\mathrm{XP}}^{F} - T_{i}^{F}(\Phi_{\mathrm{F}})\right)^{2} \tag{4.23}$$

Comme c'est généralement le cas, on dispose d'une estimation sur la mesure de l'écart-type $\sigma_{\mathrm{i,XP}}$ témoin de la dispersion qui affecte chaque mesure utilisée pour « peser » la contribution de la mesure à la méthode de minimisation. On supposera que les écart-types sur les transmittivités de référence sont strictement négligeables devant ceux des mesures expérimentales permettant de définir une seconde méthode de minimisation : la méthode du khi-deux $\chi^{2}(\Phi_{F})$.

$$\chi^{2}(\Phi_{F}) = \sum_{i=1}^{N=5} \left(\frac{T_{i,\mathrm{XP}}^{F} - T_{i}^{F}(\Phi_{\mathrm{F}})}{\sigma_{\mathrm{i,XP}}}\right)^{2} \tag{4.24}$$

La figure 4.9a indique la valeur de chacune de ces grandeurs, $S(\Phi_\mathrm{F})$ et $\chi^2(\Phi_F)$ en fonction de Φ_F. Pour réaliser cette étude nous faisons l'hypothèse que le rendement quantique de fluorescence est constant quelle que soit la concentration de chacune des espèces dans la solution.

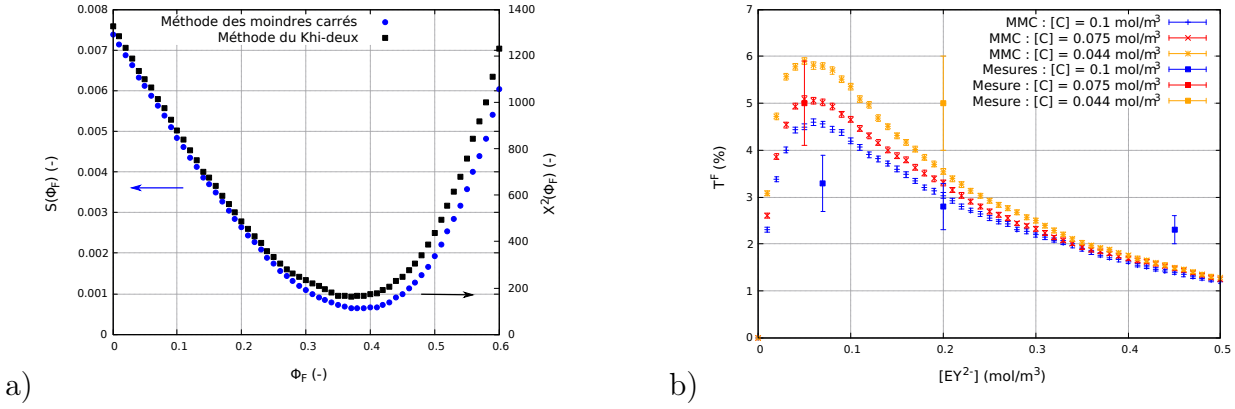


FIGURE 4.9 – a) Évolution de S et χ^2 en fonction du rendement quantique de fluorescence Φ_F - b) Résultats issus de l'algorithme de Monte Carlo de la transmittivité T^F en fonction de la concentration en éosine Y pour trois concentrations en catalyseurs à un rendement de fluorescence de 0.38 et comparaison avec les mesures de transmittivités expérimentales T^F_XP.

Un minimum est atteint par ces deux méthodes pour $\Phi_\mathrm{F} = 0{,}38$. D'après la littérature, le rendement quantique de fluorescence de l'éosine Y dans l'eau à pH basique est d'en moyenne 0,20 $\pm$ 0,04 [87, 172–175] et l'ajout d'un tensioactif comme le SDS ne modifie pas significativement le rendement quantique de fluorescence qui est alors d'environ 0,23 [176]. Dans l'éthanol, le rendement quantique de fluorescence de l'éosine Y, plus important dans un solvant organique, est 0,6 $\pm$ 0,1 [172, 175]. A notre connaissance, il n'existe pas d'informations sur le rendement quantique de fluorescence de l'éosine Y dans l'Et_3N, mais nous pouvons imaginer que ce dernier est plus important dans l'Et_3N que dans l'eau. Dans un mélange de solvants organique-eau, le rendement quantique de fluorescence pourrait tendre vers une valeur intermédiaire, fonction des fractions volumiques de chacun des solvants, de Φ_F dans les solvants purs ce qui pourrait expliquer la valeur de Φ_F identifiée [172, 177].

Les valeurs de transmittivités expérimentales T^F_XP ont été représentées sur le même graphique que les valeurs de T^F modélisée pour $\Phi_\mathrm{F} = 0{,}38$ (voir figure 4.9b). Grâce aux résultats numériques issus de l'algorithme de Monte Carlo, nous pouvons voir que la transmittivité des photons fluorescents passe par un maximum en fonction de la concentration en éosine Y et que l'on tend ensuite vers une asymptote ($T^F_\mathrm{XP} \approx 1\%$). En effet, on peut aisément imaginer que les photons fluorescents n'appartenant pas au recouvrement entre le spectre d'extinction de l'éosine Y et le spectre d'émission, sortiront du réacteur et cela quelle que soit la concentration en éosine Y [EY^{2-}]. Nous avons également pris en compte dans le modèle la concentration en catalyseur [C] puisqu'une partie des

photons incidents peut être absorbées par cette espèce, ce qui a un impact sur la proportion de photons fluorescents transmis comme nous pouvons le voir sur la figure 4.9.

Nous pouvons noter qu'expérimentalement, nous avons observé une augmentation temporelle de la transmittivité. Un photoblanchissement, défini comme la perte de l'émission par fluorescence d'une molécule [178–182], a été observé. Afin de mettre en évidence ce phénomène, nous avons suivi la transmittivité et les densités de probabilité d'émission à l'arrière du photoréacteur en fonction du temps comme présenté sur la figure 4.10a pour l'expérience 3. La transmittivité totale a également été suivie en fonction du temps pour une solution nominale (c'est à dire $[EY^{2-}] = 0.2$ mM) sans catalyseur 4.10b.

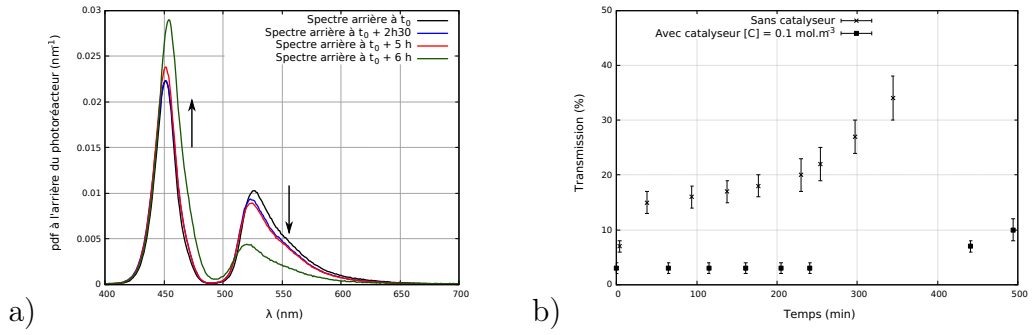


FIGURE 4.10 – a) Évolution temporelle de $p^{\text{out}}(\lambda)$ à l'arrière du photoréacteur pour une concentration en éosine Y à 0,2 mM et une concentration en catalyseur à 0,1 mM (expérience 3) - b) évolution temporelle de la transmittivité totale à l'arrière du photoréacteur pour une concentration en éosine Y à 0,2 mM dans les conditions expérimentales présentées sans et avec le catalyseur (expérience 3).

La transmittivité totale augmente au cours du temps plus rapidement sans catalyseur qu'avec et la proportion de photons provenant du panneau de LED émis à l'arrière du photoréacteur augmente tandis que la proportion de photons fluorescents diminue. On peut conclure que l'éosine Y se dégrade au cours du temps plus rapidement sans catalyseur.

4.3.1.3 Obtention des propriétés radiatives du milieu par DFT

Une contribution très modeste de tentative d'obtention du spectre d'extinction de l'éosine Y dans l'eau et la triéthylamine par la théorie de la fonctionnelle de la densité mise en œuvre à partir du logiciel Gaussian a été réalisée. L'objectif était de réussir à reproduire à partir de ce logiciel, le spectre d'extinction expérimental de l'éosine Y (dans l'eau et la triéthylamine à pH basique).

Aucunes des simulations réalisées ne nous a permis d'atteindre notre objectif et nous en présentons un exemple sur la figure 4.11.

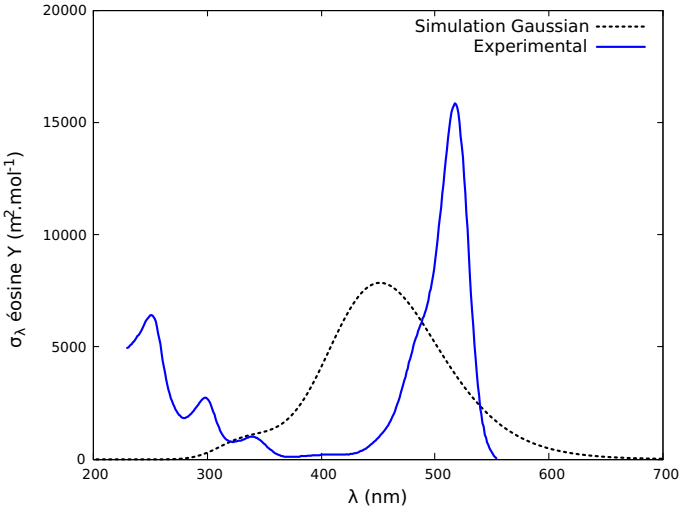


FIGURE 4.11 – Spectre d'extinction de l'éosine Y - en bleu : spectre expérimental de l'eosine Y - en noir : Simulation du spectre de l'éosine Y (Ground state | DFT | Restricted | B3LYP | 6-31G | +(d) | solvatation H_2O | -2 | singlet)

Nous pouvons proposer ici plusieurs pistes de travail pour améliorer les résultats :

— les interactions avec le solvant pourraient être prises en compte :

1. des simulations pourraient être réalisées en apportant des corrections dites "long-range" lorsqu'il faut sélectionner la base de travail,
2. en ajoutant des molécules d'eau et de triéthylamine autour de l'éosine Y de façon dite "explicite", c'est à dire que la structure chimique des molécules composant le solvant est clairement représentée,

— d'autres bases de résolution de la théorie de la fonctionnelle de la densité, plus complexes, pourraient être utilisées. Nous pouvons citer par exemple la base wB97XD permettant d'introduire une polarisation au niveau des atomes d'hydrogène,

— l'éosine Y sous sa forme di-anionique est celle que nous avons privilégiée dans cette étude puisque nous travaillons à un pH fortement basique. Cependant, il semblerait que la forme "lactone" représente une proportion non négligeable des différentes structures chimiques que l'éosine Y peut adopter à ce pH [183].

Nous pouvons tout de même nous demander si la précision atteinte par le logiciel est suffisante par rapport aux besoins du modèle. En effet, nous cherchons à être prédictif sur la gamme spectrale

et sur les valeurs des sections efficaces. L'obtention des propriétés radiatives par cette méthode nécessite un travail à part entière, car la prise en main et la compréhension des différents modèles proposés par le logiciel demande un temps d'investissement et des connaissances en chimie quantique importantes. Aucun des résultats obtenus par cette méthode ne sera utilisé dans ce manuscrit.

Les propriétés radiatives déterminées expérimentalement peuvent maintenant être utilisées comme données d'entrée pour l'établissement et la résolution de l'Équation du Transfert Radiatif.

4.3.2 Équation du Transfert Radiatif

La conception du banc expérimental est telle que la modélisation du transfert radiatif dans la géométrie de ce dernier peut être réalisée en une dimension comme nous l'avons présenté dans le chapitre 3. La luminance est obtenue par résolution de l'équation du transfert radiatif en 1D qui prend en compte la fluorescence décrite comme un phénomène de diffusion isotrope et inélastique et qui prend en données d'entrée les propriétés radiatives du milieu (contenant de l'éosine Y et catalyseur) présentées dans la section précédente.

L'évolution de la luminance dans l'espace des phases $dxd\mu$ à la longueur d'onde λ s'écrit en simplifiant l'expression générale présentée dans le chapitre 3, en considérant que :

— l'albédo de diffusion simple ou autrement dit le rendement quantique de fluorescence Φ_{F} est indépendant de la longueur d'onde ;

— la fonction de phase en 1D est isotrope : $p(\mu|\mu') = \frac{1}{2}$;

— la densité de probabilité d'émission fluorescente de l'éosine Y ne dépend pas de la longueur d'onde incidente : $p^F(\lambda)$;

— le catalyseur est une deuxième espèce absorbante.

L'équation du transfert radiatif dans ces conditions s'écrit donc de la façon suivante :

$$\mu \frac{dL_\lambda(x,\mu)}{dx} = -(k_\lambda + k^C_{a,\lambda})L_\lambda(x,\mu) + \ p^F(\lambda)\frac{\Phi_{\mathrm{F}}}{2}\int_0^{+\infty} d\lambda' k_{\lambda'} \int_{-1}^{1} d\mu' L_{\lambda'}(x,\mu') \tag{4.25}$$

L'équation est composée d'un terme de transport $\mu\frac{dL_\lambda(x,\mu)}{dx}$, d'un terme puits $(k_\lambda + k^C_{a,\lambda})L_\lambda(x,\mu)$ où les photons à la longueur d'onde λ disparaissent de l'élément $dxd\mu$ suite à l'extinction de l'éosine Y ou à l'absorption par le catalyseur et d'un terme source qui représente l'arrivée des photons dans $dxd\mu$ à la longueur d'onde λ suite à une diffusion dans la direction μ. Ce terme source comporte :

— $p^F(\lambda)\frac{\Phi_{\mathrm{F}}}{2}k_{\lambda'}L_{\lambda'}(x,\mu')$ correspond à la luminance due aux photons à la position x qui évoluent dans la direction μ' à la longueur d'onde λ' qui subissent une diffusion changeant leur direction vers μ selon la densité de probabilité $p(\mu|\mu') = \frac{1}{2}$ et leur longueur d'onde en λ selon la densité de probabilité $p^F(\lambda)$;

— l'intégrale sur les directions permet de prendre en compte les photons venant de toutes les directions et l'intégrale sur les longueurs d'onde λ' permet de prendre en compte tous les photons appartenant à la densité de probabilité d'émission fluorescente.

Cette équation est associée aux conditions aux limites où en $x = 0$, la luminance correspond à la densité de flux de photons incidente quasi collimatée normale, $L_\lambda(0, \mu) = q_{in,\lambda}$ et en $x = E$, il n'y a pas de photons émis à la paroi et $L_\lambda(E, \mu) = 0$ dont les détails ont été donnés dans le chapitre 3.

Résoudre l'équation du transfert radiatif permet d'obtenir la luminance $L_\lambda(x, \mu)$ utilisée directement dans l'expression de la vitesse moyenne d'absorption du rayonnement de référence que nous noterons $\langle \mathcal{A} \rangle^{\mathrm{REF}}$ définie dans notre cas particulier comme suit :

$$\langle \mathcal{A} \rangle^{\mathrm{REF}} = \frac{1}{E} \int_0^{+\infty} d\lambda \int_0^E dx \int_{-1}^1 d\mu \; k_{a,\lambda} L_\lambda(x, \mu) \tag{4.26}$$

Il s'agit de l'intégration de la luminance sur toutes les directions, sur toutes les positions comprise entre 0 et l'épaisseur du photoréacteur E et enfin sur toutes les longueurs d'onde de la source incidente. La luminance $L_\lambda(x, \mu)$ est multipliée par $k_{a,\lambda}$ qui est le coefficient d'absorption de l'éosine Y. Dans cette situation nous ne prenons en compte parmi tous les photons absorbés dans le photoréacteur, que les photons absorbés par l'éosine Y et donc les photons susceptibles de permettre de produire de l'hydrogène.

Nous avons pu décrire la fluorescence comme un phénomène de diffusion inélastique dans cette section. Puisqu'à l'échelle du procédé photoréactif, un photon peut avoir vécu j événements de diffusion avant d'être absorbé (diffusion multiple), nous avons pris le parti de développer l'expression de la vitesse volumétrique moyenne de référence en ordre de diffusion qui nous permettra de comprendre et d'analyser le phénomène de diffusion multiple.

4.3.3 Vitesses volumétriques moyennes d'absorption du rayonnement : solution de référence

Dans cette section, nous présenterons les expressions de la luminance et et de la vitesse volumétrique moyenne d'absorption du rayonnement développé en ordre de diffusion que nous avons présenté dans le chapitre 3. Nous pourrons ainsi mettre des images physiques très intuitives sur le phénomène de diffusion multiple inélastique utilisé pour décrire la fluorescence de l'éosine Y dans le processus photo-réactif global.

4.3.3.1 Développement en ordre de diffusion

La luminance peut être formulée comme la somme des luminances $L^{(j)}$ des photons ayant subi j diffusions qui s'écrit pour rappel comme suit [132] :

$$L_\lambda(x,\mu) = \sum_{j=0}^{+\infty} L_\lambda^{(j)}(x,\mu) = L_\lambda^{(0)}(x,\mu) + L_\lambda^{(1)}(x,\mu) + L_\lambda^{(2)}(x,\mu) + L_\lambda^{(3)}(x,\mu) + ... \tag{4.27}$$

La contribution de chacune des populations $L^{(j)}$ obéit à sa propre équation du transfert radiatif :

$$\mu \frac{dL_\lambda^{(j)}(x,\mu)}{dx} = -(k_\lambda + k_{a,\lambda}^C) L_\lambda^{(j)}(x,\mu) + p^F(\lambda) \frac{\Phi_F}{2} \int_0^{+\infty} d\lambda' k_{\lambda'} \int_{-1}^{1} d\mu' L_{\lambda'}^{(j-1)}(x,\mu') \tag{4.28}$$

associée aux conditions aux limites en $x = 0$, $L_\lambda^{(j)}(0,\mu) = 0$ et en $x = E$, $L_\lambda^{(j)}(E,\mu) = 0$. Après résolution de l'ETR (voir équation 4.28), on obtient l'expression de la luminance associée à la population (j), $L_\lambda^{(j)}(x,\mu)$ définie par 4.29 qui dépend bien de l'ordre $(j-1)$.

$$L_\lambda^{(j)}(x,\mu) = \int_0^E \frac{dx'}{\mid \mu \mid} e^{-(k_\lambda + k_{a,\lambda}^C)\frac{|x-x'|}{|\mu|}} p^F(\lambda) \frac{\Phi_F}{2} \int_0^{+\infty} d\lambda' k_{\lambda'} \int_{-1}^{1} d\mu' L_{\lambda'}^{(j-1)}(x',\mu') \tag{4.29}$$

L'ETR à l'ordre $j = 0$ est indépendante des autres équations (car il n'y a pas de terme source) et le système d'équations est fermé à l'ordre $j = 0$:

$$\mu \frac{dL_\lambda^{(0)}(x,\mu)}{dx} = -(k_\lambda + k_{a,\lambda}^C) L_\lambda^{(0)}(x,\mu) \tag{4.30}$$

En considérant les conditions aux limites telles que en $x = 0$: $L_\lambda^{(0)}(0,\mu = 1) = q_{in,\lambda}$ et en $x = E$: $L_\lambda^{(0)}(E, 0 \leq \mu < 1) = 0$, on obtient finalement la solution triviale de l'ordre $j = 0$, $L_\lambda^{(0)}(x,\mu)$:

$$L_\lambda^{(0)}(x,\mu) = q_{\lambda,in} e^{-(k_\lambda + k_{a,\lambda}^C)x} \tag{4.31}$$

Dans ce chapitre, seules les grandeurs moyennes sur la vitesse volumétrique d'absorption du rayonnement nous intéressent puisque le couplage est linéaire comme nous le prouverons ultérieurement. La vitesse volumétrique d'absorption du rayonnement de référence $\langle \mathcal{A} \rangle^{\text{REF}}$, fonction de la luminance (voir équation 4.26), peut également être développée en ordre de diffusions et correspond à la somme des vitesses moyennes d'absorption par l'éosine Y après 0, 1, 2, 3 ... diffusions qui pour rappel s'exprime de la façon suivante :

$$\langle \mathcal{A} \rangle^{\text{REF}} = \sum_{j=0}^{+\infty} \langle \mathcal{A} \rangle^{(j)} = \langle \mathcal{A} \rangle^{(0)} + \langle \mathcal{A} \rangle^{(1)} + \langle \mathcal{A} \rangle^{(2)} + \langle \mathcal{A} \rangle^{(3)} + ... \tag{4.32}$$

Où $\langle\mathcal{A}\rangle^{(0)}$ représente les photons balistiques dont l'expression peut être détaillée comme suit :

$$\langle\mathcal{A}\rangle^{(0)} = (1-\Phi_{\mathrm{F}})\langle\mathcal{A}\rangle^{(\Phi_{\mathrm{F}}=0)} \tag{4.33}$$

qui traduit que parmi tous les photons appartenant aux longueurs d'onde de la source incidente (panneau de LED) absorbés par l'éosine Y, c'est à dire $\langle\mathcal{A}\rangle^{(\Phi_{\mathrm{F}}=0)}$ (modèle d'un milieu purement absorbant sans fluorescence) :

$$\langle\mathcal{A}\rangle^{(\Phi_{\mathrm{F}}=0)} = \frac{q_{in}}{E}\int_0^{+\infty} d\lambda\; p^i(\lambda)\, b_\lambda\; (1-e^{-(k_\lambda+k^C_{a,\lambda})E}) \tag{4.34}$$

ceux ayant subi une diffusion après absorption sont soustraits ($\Phi_{\mathrm{F}}\langle\mathcal{A}\rangle^{(\Phi_{\mathrm{F}}=0)}$), et avec $\langle\mathcal{A}\rangle^{(1)}$ les photons absorbés après avoir subi une diffusion et ainsi de suite.

L'expression[2] 4.34 correspond au modèle de vitesse volumétrique moyenne d'absorption du rayonnement d'un milieu purement absorbant qui peut directement être comparée aux valeurs de $\langle\mathcal{A}\rangle_{\mathrm{XP}}^{(\Phi_{\mathrm{F}}=0)}$ comme nous le présenterons dans la section 4.6. Pour chacune de nos conditions expérimentales (voir tableau 4.1), nous calculerons également $\langle\mathcal{A}\rangle^{\mathrm{REF}}$ et nous estimerons l'erreur commise lorsque nous avons négligé la fluorescence en calculant $\langle\mathcal{A}\rangle_{\mathrm{XP}}^{(\Phi_{\mathrm{F}}=0)}$ et ces résultats seront également présentés dans la section 4.6.

La résolution de $\langle\mathcal{A}\rangle^{\mathrm{REF}}$ n'est pas analytique. Un algorithme de Monte Carlo à partir duquel la valeur de l'absorptivité $\mathcal{P}_A$ est estimée a été développé. Cette grandeur radiative est plus générale que $\langle\mathcal{A}\rangle^{\mathrm{REF}}$ puisqu'elle est indépendante de la densité de flux de photons incidente q_{in}. $\mathcal{P}_A$ représente la probabilité que les photons soient absorbés par l'éosine Y dans le réacteur et est liée à $\langle\mathcal{A}\rangle^{\mathrm{REF}}$ par l'équation suivante :

$$\mathcal{P}_A = \frac{E}{q_{in}}\langle\mathcal{A}\rangle^{\mathrm{REF}} = \frac{\langle\mathcal{A}\rangle^{\mathrm{REF}}}{a_L q_{in}} \tag{4.35}$$

Puisque l'expression de $\mathcal{P}_A$ est une fonction linéaire de $\langle\mathcal{A}\rangle$, cette grandeur peut également être développée en ordre de diffusion comme suit :

$$\mathcal{P}_A = \sum_{j=0}^{+\infty}\mathcal{P}_A^{(j)} = \mathcal{P}_A^{(0)} + \mathcal{P}_A^{(1)} + \mathcal{P}_A^{(2)} + \mathcal{P}_A^{(3)} + ... \tag{4.36}$$

Avec $\mathcal{P}_A^{(0)}$ la probabilité que les photons balistiques soient absorbés par l'éosine Y, $\mathcal{P}_A^{(1)}$ la probabilité que les photons soient absorbés par l'éosine Y après avoir subi une diffusion et ainsi de suite. En considérant que chacun des ordres de diffusion est décrit par l'expression suivante :

$$\mathcal{P}_A^{(j)} = \frac{E}{q_{in}}\langle\mathcal{A}\rangle^{(j)} \tag{4.37}$$

2. Ici, le spectre d'extinction de l'éosine Y correspond au spectre d'absorption puisque dans ces conditions $\Phi_{\mathrm{F}} = 0$ et le facteur b_λ est défini comme nous l'avons présenté par l'équation 4.13 et dans l'encart 4.1

De la même façon que pour $\langle \mathcal{A} \rangle^{\mathrm{REF}}$, si l'on néglige la fluorescence (voir les equations 4.34 et 4.35), l'expression de l'absorptivité $\mathcal{P}_A$ devient simplement l'expression correspondant à un modèle de milieu purement absorbant $\mathcal{P}_A^{(\Phi_{\mathrm{F}}=0)}$:

$$\mathcal{P}_A^{(\Phi_{\mathrm{F}}=0)} = \int_0^{+\infty} d\lambda \, p^i(\lambda) \, b_\lambda \, (1 - e^{-(k_\lambda + k_{a,\lambda}^C)E}) \tag{4.38}$$

et nous noterons que l'expression de l'ordre $j = 0$ s'écrit en fonction de l'équation 4.38 :

$$\mathcal{P}_A^{(0)} = (1 - \Phi_{\mathrm{F}}) \mathcal{P}_A^{(\Phi_{\mathrm{F}}=0)} \tag{4.39}$$

L'encart 4.2 est dédié à la façon dont est développé le transfert radiatif dans le domaine de la photochimie/chimie (en milieu purement absorbant).

Notons que la proportion de photons absorbés P parmi tous les photons absorbés (qui peut également être interprété comme la probabilité qu'un photon absorbé le soit après j événements de diffusion) pour chacun des ordres de diffusion j peut être obtenu en divisant l'expression 4.36 par l'absorptivité totale $\mathcal{P}_A$:

$$P(j=0) + P(j=1) + P(j=2) + P(j=3) + ... = \sum_{j=0}^{+\infty} P(j=q) = 1 \tag{4.40}$$

avec $P(j = 0)$ la proportion de photons balistiques absorbés, $P(j = 1)$ la proportion de photons absorbés après une diffusion et ainsi de suite. La proportion de photons absorbés après avoir subi au moins un événement de diffusion (fluorescents) correspond à : $\sum_{j=1}^{+\infty} P(j = q)$ que nous noterons $P(j > 0)$ où $P(j = 0) + P(j > 0) = 1$. La somme des contributions $P(j \leqslant q) = \sum_{j=0}^{q} P(j = q)$ est le q-ième ordre du développement en ordre de diffusion et $P(j > q) = 1 - P(j \leqslant q)$ est le complémentaire. Les modèles développés pour chacune des grandeurs radiatives d'intérêt ont été présentés et nous nous attarderons dans la section suivante 4.3.3.2 à la présentation de l'algorithme de Monte Carlo utilisé pour résoudre ces différents modèles.

Encart 4.2: Le transfert radiatif en photochimie : la loi de Bouguer (Beer-Lambert)

L'objectif de cet encart est de réconcilier les notations de la chimie/photochimie avec celles du transfert radiatif. Pour cela, nous nous limiterons aux hypothèses suivantes, valables dans un spectrophotomètre UV-visible par exemple : le milieu est purement absorbant et ne contient qu'une seule espèce absorbante, la source incidente est monochromatique et collimatée normale et la géométrie dans laquelle nous travaillerons est 1D (une lame infinie d'épaisseur E). L'Équation du Transfert Radiatif est donc définie de la façon suivante :

$$\frac{dL(x)}{dx} = -k_a L(x) \tag{4.41}$$

La résolution triviale de l'ETR avec pour condition à la limite en $x = 0$: $L(x = 0) = L_0$ donne

$$ln\left(\frac{L(x)}{L_0}\right) = -k_a x = -\sigma_a C x \tag{4.42}$$

Sous les hypothèses présentées dans cet encart, il est d'usage en chimie de remplacer la luminance L par l'intensité I en divisant l'équation 4.42 par $ln(10)$:

$$log_{10}\left(\frac{I(x)}{I_0}\right) = -ax = -\epsilon C x \tag{4.43}$$

avec a défini comme le produit du coefficient d'extinction molaire ϵ par la concentration C en mol.L^{-1} (dans ce cas x est en cm). Notons simplement que $\frac{\sigma_a}{ln(10)} = 0{,}1\epsilon$ (0,1 pour la conversion des unités) et l'on obtient bien l'expression présentée dans l'encart 4.1 : $\sigma_a = 0,23\epsilon$.

En transfert radiatif, l'absorptivité (proportion de photons absorbés en E) pour une milieu purement absorbant (pour une seule espèce absorbante) notée $\mathcal{P}_A^{(\Phi_F=0)}$ dans ce manuscrit est définie comme :

$$\mathcal{P}_A^{(\Phi_F=0)} = \int_0^E dx\, k_a \frac{L(x)}{L_0} \tag{4.44}$$

l'expression de $\mathcal{P}_A^{(\Phi_F=0)}$ est égale à $1 - e^{-k_a E}$ avec pour équivalent d'après les définitions de la chimie que $\mathcal{A} = 1 - 10^{-\epsilon C E}$ toutes deux égales à $1 - T$. En chimie, on considère que la densité optique est faible (Beer), alors un développement limité conduit à une expression telle que :

$$\mathcal{A} = \epsilon C E \tag{4.45}$$

permettant d'obtenir les principales grandeurs couramment utilisées pour des analyses spectroscopiques (en considérant une cuve d'épaisseur E) récapitulées dans le tableau suivant :

Grandeurs	**Absorbance $\mathcal{A}$ - DO**	**Transmittance T**
Expressions	$-log_{10}(T) = \epsilon C E$	$\frac{I}{I_0}$

4.3.3.2 Algorithme de Monte Carlo

L'algorithme de Monte Carlo présenté ici a été développé pour traiter rigoureusement de la façon la plus générale possible le problème radiatif quelle que soit la source incidente, le spectre d'émission du photosensibilisateur, les sections efficaces d'extinction du photosensibilisateur, le rendement quantique de luminescence Φ_L (fluorescence ou phosphorescence) et la présence d'une seconde molécule dans le milieu uniquement absorbante afin d'estimer : l'absorptivité totale $\mathcal{P}_A$, chacun des ordres de diffusion de l'absorptivité totale $\mathcal{P}_A^{(j)}$ et la transmission due aux photons luminescents (fluorescence ou phosphorescence) T^L, nécessaire à l'estimation du rendement quantique de fluorescence Φ_F comme présenté dans la section 4.3.1.2. Le formalisme utilisé pour développer l'algorithme

de Monte Carlo présenté dans cette section est celui détaillé sur la figure 4.12

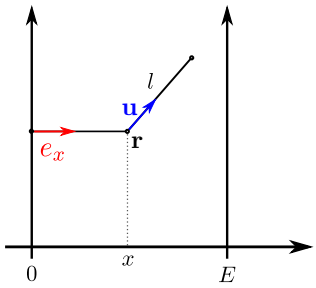


FIGURE 4.12 – Représentation du formalisme utilisé pour la présentation de l'algorithme de Monte Carlo en diffusion multiple inélastique.

L'algorithme de Monte Carlo consiste à réaliser la procédure suivante répétée N fois :

Algorithme 4.1: diffusion multiple inélastique pour l'estimation de $\mathcal{P}_A$ des ordres de $\mathcal{P}_A^{(j)}$ et de la transmittivité T^L

Entrées : concentration en photosensibilisateur $[PS]$, concentration en catalyseur [C], épaisseur du slab E, rendement quantique de luminescence Φ_L, spectre de la source $p^i(\lambda)$, spectre d'extinction du photosensibilisateur σ_λ et spectre d'absorption du catalyseur $\sigma_{a,\lambda}^C$.

- **Étape 1** : Initialisation : les poids $w_i = 0$, $w_i^{(q)} = 0$ pour $q \in \mathbb{N}$, $w_i^{T^L} = 0$ de l'algorithme, le compteur de diffusion $j = 0$, la position d'émission $\mathbf{r} = \mathbf{0}$ et la direction d'émission $\mathbf{u} = \mathbf{e}_x$ (collimatée normale) sont initialisés.
- **Étape 2** : une longueur d'onde λ est échantillonnée selon la densité de probabilité d'émission de la source incidente $p^i(\lambda)$. Le coefficient d'extinction du photosensibilisateur (PS) $k_\lambda = [PS]\sigma_\lambda$ et le coefficient d'une seconde espèce purement absorbante (C) $k_{a,\lambda} = [C]\sigma_{a,\lambda}^C$ sont interpolés selon leur spectre respectif. Un coefficient d'extinction total k_λ^{tot} égal à $k_\lambda + k_{a,\lambda}$ est calculé ainsi que $b_\lambda = \frac{k_\lambda}{k_\lambda^{tot}}$ (voir équation 4.13) la probabilité d'interagir avec le photosensibilisateur sachant que l'on interagit avec le milieu.
- **Étape 3** : une première longueur d'extinction l est échantillonnée sur $[0, +\infty[$ selon la densité de probabilité $p_L(l) = k_\lambda^{tot} e^{-k_\lambda^{tot} l}$. Une nouvelle position est calculée selon $\mathbf{r} = \mathbf{r} + l\,\mathbf{u}$.
- **Tant que** $0 \leq \mathbf{r} \cdot \mathbf{e}_x \leq E$ (la position est dans la lame infinie d'épaisseur E)
  Test de Bernoulli 1 : une valeur ξ_1 est échantillonnée uniformément sur $[0, 1]$
  - **Si** $\xi_1 < b_\lambda$ (interaction avec le photosensibilisateur)
    Test de Bernoulli 2 : une valeur ξ_2 est échantillonnée uniformément sur $[0, 1]$

- **Si** $\xi_2 < \Phi_L$ (un événement de diffusion se produit)
  Le compteur de diffusion est incrémenté : $j = j+1$. La direction de diffusion $\mathbf{u}$ est échantillonnée selon une fonction de phase isotrope. Une nouvelle longueur d'onde λ est échantillonnée selon le spectre d'émission du photosensibilisateur $p^L(\lambda)$ puis k_λ^{tot} et b_λ sont interpolés (voir étape 2). Une longueur d'extinction est échantillonnée (voir étape 3) et une nouvelle position est calculée selon $\mathbf{r} = \mathbf{r} + l\,\mathbf{u}$. L'algorithme continue.
- **Sinon** l'échantillonnage des chemins optiques est terminé puisqu'il y a absorption. Les poids sont retenus : $w_i^{(j)} = 1$ et $w_i = 1$ et l'algorithme est terminé

- **Sinon** l'algorithme est terminé.

- **Si** $\mathbf{r}\cdot\mathbf{e}_x > E$ et $j \geqslant 1$ (un photon luminescent est transmis à l'arrière du photoréacteur) le poids $w_i^{T^L} = 1$ est retenu et l'algorithme est terminé.

Chaque ordre de diffusion de l'absorptivité total $\mathcal{P}_A^{(j)}$ est estimé selon :

$$\mathcal{P}_A^{(j)} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} w_i^{(j)} \tag{4.46}$$

associé à l'écart type suivant :

$$\sigma(\mathcal{P}_A^{(j)}) = \frac{1}{\sqrt{N-1}}\sqrt{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} {w_i^{(j)}}^2 - (\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} w_i^{(j)})^2} \tag{4.47}$$

Nous obtenons ainsi l'incertitude sur la moyenne de $\mathcal{P}_A^{(j)}$ défini comme $\Delta\mathcal{P}_A^{(j)} = t \times \sigma(\mathcal{P}_A^{(j)})$. En considérant un intervalle de confiance de 0,95 et un grand nombre de réalisations (cas d'un algorithme de Monte Carlo), le facteur de Student t est égal à 2. Le nombre de réalisations a été ajusté dans ce chapitre pour obtenir des incertitudes relatives inférieures à 1%. Les définitions pour estimer $\mathcal{P}_A$ et la transmittivité T^L ainsi que les incertitudes associées sont identiques à celles présentées pour $\mathcal{P}_A^{(j)}$ sauf que l'on remplace $w_i^{(j)}$ par w_i ou $w_i^{T^L}$.

Cet algorithme a donc été utilisé pour identifier le rendement quantique de fluorescence Φ_F (voir section 4.3.1.2) et pour calculer l'absorptivité et $\langle\mathcal{A}\rangle^{\mathrm{REF}}$ dans nos conditions expérimentales de densité de flux de photon, de concentration et dans la géométrie 1D cartésienne de notre photoréacteur d'étude. Nous avons également souhaité réaliser une analyse radiative des résultats issus de cet algorithme (ordres de diffusion et impact de la fluorescence) plus générale en fonction de grandeurs adimensionnelles : les épaisseurs optiques.

Source de photons	Absorption	Diffusion
$p^i(\lambda)$ (LED)	$\tau_A^{LED} = (1-\Phi_\mathrm{F})[EY^{2-}]E\bar{\sigma}^{LED}$	$\tau_D^{LED} = \Phi_\mathrm{F}[EY^{2-}]E\bar{\sigma}^{LED}$
$p^F(\lambda)$	$\tau_A^F = (1-\Phi_\mathrm{F})[EY^{2-}]E\bar{\sigma}^F$	$\tau_D^F = \Phi_\mathrm{F}[EY^{2-}]E\bar{\sigma}^F$

TABLE 4.2 – Récapitulatif des épaisseurs optiques monochromatiques d'extinction, d'absorption et de diffusion.

4.3.3.3 Définition des épaisseurs optiques

Dans le milieu réactionnel étudié dans ce chapitre, deux types d'épaisseurs optiques peuvent être définies puisqu'il y a deux sources de photons : la source incidente $p^i(\lambda)$ (panneau de LED) et la source fluorescente $p^F(\lambda)$. Elle dépendent des sections efficaces moyennes d'extinction calculées de la façon suivante :

— La section efficace moyenne sur la source incidente (équation 3.53) s'écrit dans notre cas comme :

$$\bar{\sigma}^i = \int_0^{+\infty} d\lambda\, \sigma_\lambda p^i(\lambda) \tag{4.48}$$

Lorsque le panneau de LED sera considéré comme source incidente, nous adopterons la notation $i = \mathrm{LED}$ et la valeur de $\bar{\sigma}^{\mathrm{LED}}$ correspondante est de 2556 $\mathrm{m^2.mol^{-1}}$.

— La section efficace moyenne sur la source fluorescente (équation 3.53) dans notre situation se définie comme :

$$\bar{\sigma}^F = \int_0^{+\infty} d\lambda\, \sigma_\lambda p^F(\lambda) \tag{4.49}$$

correspondant à une valeur de 2728 $\mathrm{m^2.mol^{-1}}$.

Les définitions des épaisseurs optiques que nous utiliserons dans l'analyse radiative sont regroupées dans le tableau 4.2 et ont été formulées à partir des définitions présentées dans le chapitre 3.

Nous noterons que plus ces épaisseurs optiques sont grandes, plus le phénomène d'absorption et/ou de diffusion est important. Pour faire un lien avec les expériences que nous avons réalisées, en considérant l'épaisseur du photoréacteur E = 2,5 cm et chaque concentration en éosine Y (0,05 - 0,07 - 0,2 - 0,45 mM), les épaisseurs optiques de diffusion sont comprises entre 1,2 à 11,7 qualifiées de fortes (supérieures à 1 que ce soit sur la source LED ou fluorescente) et sont suffisamment élevées pour que la diffusion joue un rôle significatif sur le transfert radiatif.

4.3.3.4 Analyse radiative

Dans cette section, une analyse radiative sera dédiée à l'étude de :

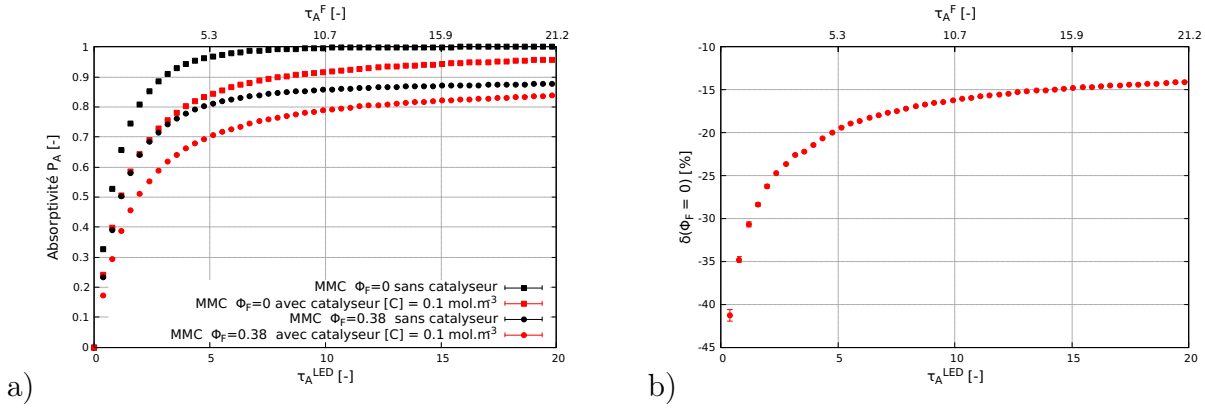


FIGURE 4.13 – a) Représentation de l'absorptivité $\mathcal{P}_A$ pour $\Phi_\mathrm{F} = 0$ et $\Phi_\mathrm{F} = 0{,}38$ en fonction des épaisseurs optiques d'absorption τ_A^{LED} et τ_A^F pour [C] = 0 mol.m^{-3} et 0,1 mol.m^{-3} - b) Représentation de $\delta(\Phi_\mathrm{F} = 0) = \frac{\mathcal{P}_A - \mathcal{P}_A^{(\Phi_\mathrm{F}=0)}}{\mathcal{P}_A}$ en fonction des épaisseurs optiques d'absorption τ_A^{LED} et τ_A^F pour [C] = 0 mol.m^{-3} .

— l'impact de la fluorescence sur l'absorptivité en fonction de l'épaisseur optique d'absorption couvrant une large gamme pour les photons incidents allant de 0 à 20,

— l'effet de l'épaisseur optique de diffusion sur le poids de chaque ordre du développement en ordre de diffusion sur l'absorptivité sur une large gamme allant de 0 à 20.

Le catalyseur ne sera pas pris en compte dans l'étude ([C] = 0) afin de faciliter la discussion et se concentrer uniquement sur la fluorescence. Notons néanmoins comme nous pouvons le voir sur la figure 4.13a que le catalyseur joue un rôle significatif, que la fluorescence soit prise en compte ou non, sur la valeur maximale du rayonnement absorbé. En effet une proportion de photons présents dans le système ne pourra jamais être utilisée pour produire de l'hydrogène et constituera une perte.

• Impact de la fluorescence

Ce paragraphe est consacré à l'étude de l'impact de la fluorescence sur l'absorptivité. Dans un premier temps nous avons tracé les valeurs de $\mathcal{P}_A^{(\Phi_\mathrm{F}=0)}$ et de $\mathcal{P}_A$ en fonction des épaisseurs optiques d'absorption (voir figure 4.13a) ainsi que l'erreur relative $\frac{\mathcal{P}_A - \mathcal{P}_A^{(\Phi_\mathrm{F}=0)}}{\mathcal{P}_A}$ notée $\delta(\Phi_\mathrm{F} = 0)$ si l'on considère un modèle de milieu purement absorbant pour une solution fluorescente (voir figure 4.13b).

Nous pouvons constater que l'absorptivité de l'éosine Y en milieu purement absorbant $\mathcal{P}_A^{(\Phi_\mathrm{F}=0)}$, si elle est la seule espèce absorbante dans le milieu, peut atteindre la valeur maximale de 1. Si maintenant, nous ajoutons le phénomène de diffusion inélastique, $\mathcal{P}_A^{(\Phi_\mathrm{F}=0)}$ sera toujours plus grande que l'absorptivité avec la fluorescence $\mathcal{P}_A$ (voir figure 4.13a) ce qui se traduit par une erreur $\delta(\Phi_\mathrm{F} = 0)$

toujours négative en fonction de l'épaisseur optique d'absorption (voir figure 4.13b).

Lorsque l'on considère un milieu purement absorbant, les photons diffusés ne sont pas pris en compte. Pourtant lorsque nous envisageons de les décrire :

1. A faible épaisseur optique d'absorption et si les photons diffusés appartiennent à la gamme spectrale de recouvrement : l'épaisseur optique d'absorption n'est pas optimisée pour pouvoir absorber tous ces photons. De plus les photons n'appartenant pas à la gamme spectrale de recouvrement ne seront jamais absorbés quelle que soit l'épaisseur optique d'absorption. Une perte par transmission ou réflexion des photons fluorescents s'ajoute donc à la perte des photons incidents transmis. La proportion de photons absorbée est donc plus faible si l'on considère la fluorescence et l'erreur $\delta(\Phi_{\mathrm{F}} = 0)$ importante.
2. En augmentant progressivement l'épaisseur optique d'absorption (sur les photons des LED et sur les fluorescents), les photons fluorescents appartenant à la gamme de recouvrement sont de plus en plus absorbés, tout comme les photons incidents. Ainsi $\mathcal{P}_A$ augmente progressivement et par conséquent $\delta(\Phi_{\mathrm{F}} = 0)$ diminue.

   Néanmoins, les photons n'appartenant pas à la gamme spectrale de recouvrement contribueront toujours à la perte par transmission ou réflexion et ne seront donc jamais absorbés quelle que soit l'épaisseur optique d'absorption. De plus, à cause de l'albédo de diffusion simple (différent de 1), des photons qui appartiennent à la gamme spectrale de recouvrement ont également une probabilité (plus faible que ceux n'appartenant pas au recouvrement) de quitter le photoréacteur. Ce sont ces derniers qui expliquent qu'il est impossible d'atteindre la même valeur maximale de $\mathcal{P}_A^{(\Phi_{\mathrm{F}}=0)}$ pour $\mathcal{P}_A$ et que $\delta(\Phi_{\mathrm{F}} = 0)$ tend vers une valeur asymptotique.

La proportion de photons absorbés en considérant la diffusion est donc toujours inférieure à la proportion de photons absorbés en milieu purement absorbant. Le but est d'optimiser l'épaisseur optique d'absorption afin d'absorber le maximum de photons appartenant à la gamme spectrale de recouvrement en acceptant qu'une proportion des photons fluorescents sera nécessairement perdue comme nous le verrons dans la section 4.8.

Nous pouvons noter que $\delta(\Phi_{\mathrm{F}} = 0)$ est au minimum d'environ -15% pour les fortes épaisseurs optiques d'absorption pour atteindre quasiment -45% pour les faibles épaisseurs optiques d'absorption, ce qui n'est clairement pas négligeable. Nous avons montré que pour décrire rigoureusement le transfert radiatif, il est important de prendre en compte la fluorescence dans notre modèle au risque de faire une erreur significative qui peut se répercuter sur l'estimation de la valeur du rendement quantique global comme nous le verrons dans la section 4.7 et à terme, sur le dimensionnement d'un procédé photoréactif.

- **Analyse du développement en ordre de diffusion**

Lorsqu'un photon est diffusé par l'éosine Y, à partir du moment où la longueur d'onde de ce

photon appartient au recouvrement entre le spectre d'extinction et le spectre d'émission, ce photon peut à nouveau être absorbé puis diffusé et ainsi de suite. Avant d'être absorbé, un photon peut donc avoir vécu j événements de diffusion. Nous étudierons dans ce paragraphe le poids des ordres de diffusion dans le développement en ordre de diffusion en fonction des épaisseurs optiques de diffusion τ_D^{LED} et τ_D^F.

Les résultats seront présentés de la façon suivante :

— la proportion de photons balistiques absorbés $P(j = 0)$ ainsi que la proportion de photons fluorescents $P(j > 0)$ seront tracés en fonction des épaisseurs optiques de diffusion (voir figure 4.14a),

— la proportion de photons fluorescents $P(j \geqslant 0)$ sera détaillée jusqu'à l'ordre $j = 2$ en fonction de l'épaisseur optique de diffusion τ_D^{LED} et τ_D^F (voir figure 4.14b et d),

— la proportion de photons fluorescents diffusés $P(j > 0)$, la proportion de photons absorbés après plus d'une $P(j > 1)$ et deux diffusions $P(j > 2)$ seront détaillées sur une gamme d'épaisseurs optiques de diffusion restreinte de 0 à 1 (voir figure 4.14c),

La contribution des photons balistiques $j = 0$ à la proportion totale de photons absorbés diminue avec l'épaisseur optique de diffusion comme présenté sur la figure 4.14a. Nous pouvons retenir que la proportion de photons balistiques tend vers un minimum de 70%.

La contribution de tous les photons diffusés $j > 0$ augmente en fonction de l'épaisseur optique de diffusion (voir figure 4.14a). Le rapide calcul des épaisseurs optiques de diffusion (réalisé dans la section 4.3.3.3) démontrait que le phénomène de diffusion avait un impact significatif sur le transfert radiatif. En effet la proportion de photons diffusés puis absorbés tend vers un maximum de 30% (voir figure 4.14a).

Retenons tout d'abord que la contribution à l'absorptivité de chacun des ordres de diffusions j où $j > 0$ augmente avec l'épaisseur optique de diffusion (voir figure 4.14b) cependant la contribution d'un ordre j sera toujours supérieure à la contribution de l'ordre $j+1$. Afin d'analyser plus finement les résultats, fixons nous comme critère d'être capable de décrire au minimum 95% des photons absorbés :

— *pour des épaisseurs optiques de diffusion inférieures à environ 1*, il est possible de décrire 95% des photons grâce seulement aux ordres $j = 0$ et $j = 1$ ($P(j = 0) > 80\%$ et $P(j = 1) < 18\%$) puisque $P(j > 1) < 5\%$ (voir figure 4.14c). Le premier ordre de diffusion $j = 1$ représentent au maximum environ 18% de la proportion totale de photons absorbés et la quasi totalité des photons diffusés puisque $P(j > 0) < 21\%$ (voir figure 4.14c et d),

— globalement, il faudrait ajouter un ordre supplémentaire lorsque *l'épaisseur optique de diffusion est supérieure à 1*, cependant l'ordre $j = 1$ permet tout de même au minimum de décrire environ 2/3 des photons diffusés quelque soit l'épaisseur optique puisque $P(j > 0)$ tend vers 30% et $P(j = 1)$ tend vers 20% (voir figure 4.14a et b),

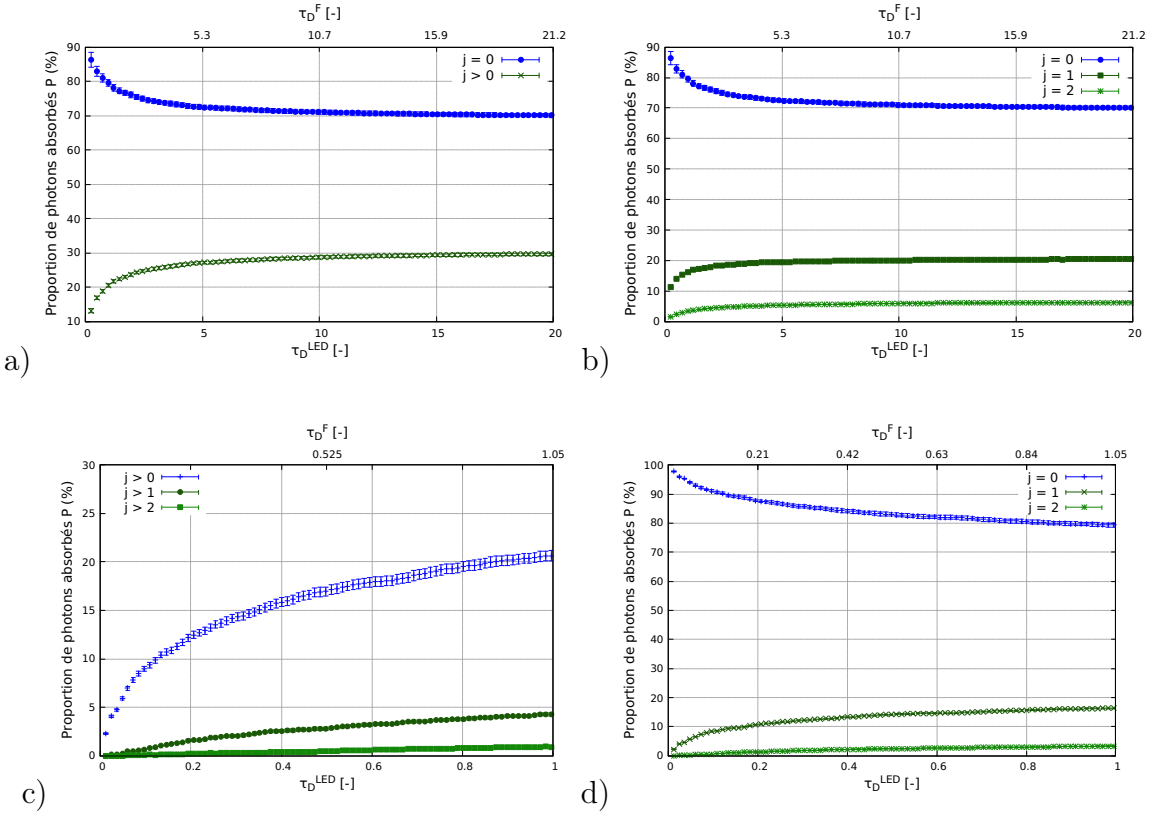


FIGURE 4.14 – a) Représentation graphique de la proportion de photons balistiques absorbés $P(j = 0)$ et de la proportion de photons fluorescents absorbés $P(j > 0)$ en fonction des épaisseurs optiques de diffusion τ_D^{LED} et τ_D^F - b) Représentation graphique de la proportion de photons balistiques absorbés $P(j = 0)$ et détails des proportions de photons absorbés après une diffusion $P(j = 1)$ et deux diffusions $P(j = 2)$ en fonction des épaisseurs optiques de diffusion τ_D^{LED} et τ_D^F - c) Représentation des proportions de photons fluorescents absorbés $P(j > 0)$, après plus d'une diffusion $P(j > 1)$ et après deux diffusions $P(j > 2)$ sur une gamme restreinte d'épaisseur optique de diffusion τ_D^{LED} et τ_D^F allant de 0 à 1 - d) Représentation des ordres $P(j = 0)$, $P(j = 1)$ et $P(j = 2)$ sur une gamme d'épaisseur optique de diffusion restreinte τ_D^{LED} et τ_D^F allant de 0 à 1.

— notons que pour des épaisseurs optiques de diffusion minces, environ inférieures à 0,05, l'ordre $j = 0$ est à lui seul suffisant pour décrire 95% des photons puisque $P(j = 0) > 95\%$ (voir figure 4.14d) ou autrement dit $P(j > 0) < 5\%$ (voir figure 4.14c) .

Par cette analyse, nous montrons que la diffusion n'est pas un phénomène négligeable. La modélisation du transfert radiatif par un milieu purement absorbant, alors qu'une molécule fluorescente est présente dans le milieu peut impliquer des erreurs significatives sur l'estimation de l'absorptivité ainsi que des erreurs dans l'analyse radiative du procédé photo-réactif.

4.3.3.5 Étude de la sensibilité au caractère inélastique de la fluorescence

La diffusion inélastique implique une complexité numérique significative pour décrire la physique du transport puisqu'à chaque événement de diffusion, les longueurs d'onde sont redistribuées. Afin de tenter de s'affranchir de cette difficulté, nous avons développé un modèle de diffusion élastique sur la fluorescence en considérant des propriétés radiatives indépendantes de la longueur d'onde (moyenne pondérée par la densité de probabilité d'émission fluorescente) comme présenté dans le chapitre 3 que nous comparerons par la suite au modèle inélastique.

• Modèle élastique de la fluorescence : spectral sur les balistiques|élastique sur les fluorescents

Ce paragraphe est dédié à la présentation d'un modèle où la fluorescence est décrite comme un phénomène de diffusion élastique. Pour cela nous diviserons la contribution des photons à la luminance totale $L_\lambda(x, \mu)$ en deux populations : la contribution des photons balistiques $L_\lambda^{(0)}(x, \mu)$ et $L_\lambda^{(D)}(x, \mu)$ la contribution totale des photons diffusés d'ordre $j \geqslant 1$. Nous remplacerons le coefficient d'extinction spectral k_λ par le coefficient moyen d'extinction $\bar{k}$ ($\bar{k} = \bar{\sigma}^F[EY^{2-}]$) seulement sur les ordres $j \geqslant 1$ permettant de supprimer la dépendance spectrale sur les photons diffus (le phénomène de diffusion est élastique sauf pour la première diffusion puisque la dimension spectrale est conservée pour les balistiques). A partir du moment où le coefficient moyen d'extinction est utilisé, nous adopterons une notation $\bar{X}$ pour chaque grandeur radiative X. Finalement la luminance totale peut s'écrire comme la somme des contributions de chacune des populations de la façon suivante :

$$\bar{L}_\lambda(x, \mu) = L_\lambda^{(0)}(x, \mu) + \bar{L}^{(D)}(x, \mu) \tag{4.50}$$

L'ordre $j = 0$ est décrit par l'équation du transfert radiatif présentée par l'expression 4.30 et l'équation du transfert radiatif associée à la description de $\bar{L}^{(D)}(x, \mu)$ est simplement la somme de

toutes les ETR d'ordre $j > 0$ telle que :

$$\begin{aligned} \mu \frac{d\bar{L}^{(D)}(x,\mu)}{dx} &= -\bar{k}\bar{L}^{(D)}(x,\mu) + \frac{\Phi_F}{2}\bar{k}\int_{-1}^{1} d\mu' \bar{L}^{(D)}(x,\mu') \\ &+ \frac{\Phi_{\mathrm{F}}}{2}\int_{0}^{+\infty} d\lambda\, k_\lambda \int_{-1}^{1} d\mu' L_\lambda^{(0)}(x,\mu') \end{aligned} \tag{4.51}$$

Les conditions aux limites pour l'ordre $j = 0$ sont les mêmes que celles présentées dans la section 4.3.3.1. En considérant qu'il n'y a pas de photons diffus qui partent des parois de la lame infinie, les conditions aux limites associées à l'équation 4.51 sont identiques à celles présentées dans le chapitre 3 qui pour rappel sont en $x = 0$, $\bar{L}^{(D)}(0,\mu) = 0$ et en $x = E$, $\bar{L}^{(D)}(E,\mu) = 0$. Nous pouvons ainsi écrire que la vitesse volumétrique moyenne d'absorption du rayonnement $\langle\bar{\mathcal{A}}\rangle$ peut s'exprimer comme suit puisqu'elle est une fonction de la luminance (voir équation 4.26) :

$$\langle\bar{\mathcal{A}}\rangle = \langle\mathcal{A}\rangle^{(0)} + \langle\bar{\mathcal{A}}\rangle^{(D)} \tag{4.52}$$

Avec $\langle\mathcal{A}\rangle^{(0)}$ la contribution à $\langle\bar{\mathcal{A}}\rangle$ des photons balistiques absorbés par l'éosine Y décrit de la même façon que dans la partie 4.3.3.1 (voir équation 4.34) et $\langle\bar{\mathcal{A}}\rangle^{(D)}$ la contribution à $\langle\bar{\mathcal{A}}\rangle$ de tous les photons absorbés par l'éosine Y après avoir vécu au moins une diffusion élastique.

Pour exactement les mêmes raisons que celles présentées dans la section 4.3.3.1, nous avons choisi de travailler avec l'absorptivité décrite par l'expression suivante :

$$\bar{\mathcal{P}}_A = \mathcal{P}_A^{(0)} + \bar{\mathcal{P}}_A^{(D)} \tag{4.53}$$

Avec $\mathcal{P}_A^{(0)}$ la probabilité qu'un photon balistique soit absorbé par l'éosine Y (voir équation 4.38) et $\bar{\mathcal{P}}_A^{(D)}$ la probabilité qu'un photon ayant vécu au moins une diffusion élastique soit absorbé par l'éosine Y.

En pratique, la valeur de $\bar{\mathcal{P}}_A$ a été obtenue grâce au même algorithme de Monte Carlo présenté dans la section 4.3.3.2 à l'exception qu'à la place d'échantillonner une longueur d'onde sur la densité de probabilité d'émission fluorescente et donc d'obtenir des propriétés radiatives dépendantes de la longueur d'onde, nous considérons que quelle que soit la longueur d'onde fluorescente, les propriétés radiatives sont constantes ($\bar{\sigma}^F = 2728$ m^2.mol^{-1} avec $\bar{k} = \bar{\sigma}^F[EY^{2-}]$).

Dans le cadre de l'analyse de la sensibilité au caractère inélastique de la fluorescence, l'absorption par le catalyseur ne sera pas considérée et nous noterons que ce modèle est également la base de l'approximation de la diffusion simple que nous présenterons dans la section 4.4.2.

- **Analyse de la sensibilité au caractère inélastique de la fluorescence**

Nous présentons les résultats de $\bar{\mathcal{P}}_A$ et $\mathcal{P}_A$ en fonction de l'épaisseur optique d'absorption τ_A^{LED} et τ_A^F. Les résultats du modèle élastique seront comparés au modèle inélastique grâce au calcul de

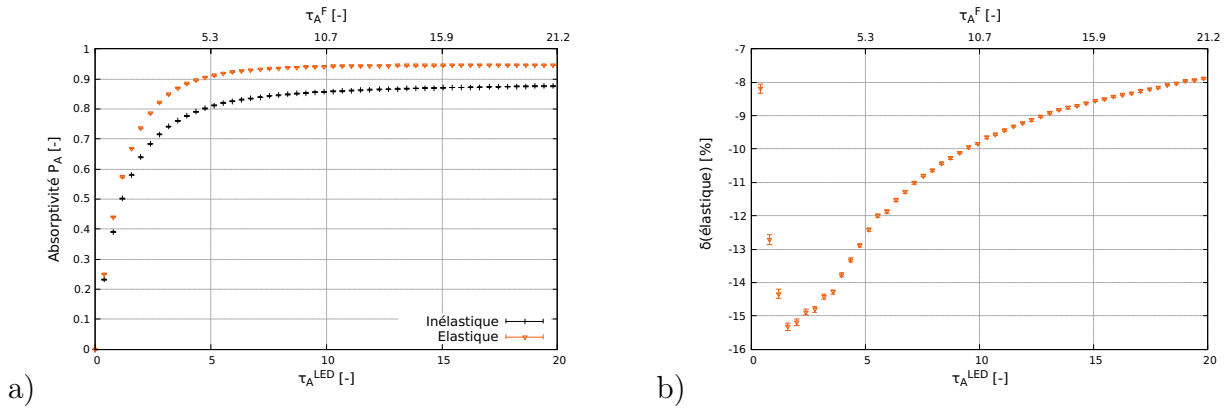


FIGURE 4.15 – a) représentation de $\bar{\mathcal{P}}_A$ (élastique) et $\mathcal{P}_A$ (inélastique) en fonction des épaisseurs optiques d'absorption τ_A^{LED} et τ_A^F - b) Représentation δ(élastique) en fonction des épaisseurs optiques d'absorption τ_A^{LED} et τ_A^F.

l'erreur que l'on fait si l'on considère la fluorescence comme un phénomène élastique : $\frac{\mathcal{P}_A - \bar{\mathcal{P}}_A}{\mathcal{P}_A}$ notée δ(élastique). Les résultats sont présentés sur la figure 4.15.

Nous pouvons noter que $\bar{\mathcal{P}}_A$ est supérieure à $\mathcal{P}_A$ ce qui conduit à une valeur de l'erreur relative négative. Nous pouvons également remarquer que $\bar{\mathcal{P}}_A$ augmente plus rapidement que $\mathcal{P}_A$ ce qui explique que l'erreur δ(élastique) diminue avec l'épaisseur optique, puis augmente car les deux modèles vont tendre vers une valeur maximale.

L'erreur δ(élastique) oscille entre -8% et environ -16% et considérer que la fluorescence est un phénomène élastique peut être un modèle acceptable en particulier pour les très faibles (inférieures à 1) et les fortes épaisseurs optiques (supérieures à 1) d'absorption mais la plupart du temps il est difficile de s'affranchir de la dimension spectrale associée à la fluorescence.

Nous venons de présenter dans cette section l'importance de considérer la fluorescence comme un phénomène de diffusion inélastique dans le transfert radiatif sous peine de commettre des erreurs non négligeables qui se répercuteront nécessairement sur le dimensionnement du procédé.

4.4 Approximations analytiques de la vitesse moyenne d'absorption du rayonnement de référence

Dans cette section nous présenterons plusieurs modèles permettant de prendre simplement en compte la fluorescence dans le transfert radiatif, sans avoir à mettre en œuvre un algorithme de Monte Carlo. Nous souhaitons présenter ces modèles car nous avons démontré qu'il est important

de prendre en compte la fluorescence. Pour cette section lors de l'analyse nous ne considérerons pas l'absorption par le catalyseur.

4.4.1 Développement en ordre de diffusion tronqué à l'ordre $j = 0$

La première approximation que nous présentons ici consiste à ne prendre en compte que le terme d'ordre $j = 0$, $\mathcal{P}_A^{(0)}$, du développement en ordre de diffusion de $\mathcal{P}_A$:

$$\mathcal{P}_A \simeq \mathcal{P}_A^{(0)} \tag{4.54}$$

$\mathcal{P}_A^{(0)}$ peut se calculer très facilement en multipliant par $(1-\Phi_\mathrm{F})$ la valeur obtenue à partir du modèle purement absorbant $\mathcal{P}_A^{(\Phi_\mathrm{F}=0)}$ (voir équation 4.39). L'intérêt de cette approximation est de prendre en compte très simplement la fluorescence dans le transfert radiatif pour diminuer l'erreur sur la vitesse moyenne d'absorption du rayonnement par rapport à un modèle purement absorbant. Il est important de noter que la valeur de $\mathcal{P}_A^{(\Phi_\mathrm{F}=0)}$ est la grandeur la plus souvent calculée en photochimie ce qui ajoute un intérêt particulier à cette approximation (voir encarts 4.2 et 4.1).

Les valeurs de $\mathcal{P}_A^{(\Phi_\mathrm{F}=0)}$, $\mathcal{P}_A^{(0)}$ et $\mathcal{P}_A$ sont représentées sur la figure 4.16a en fonction de l'épaisseur optique d'absorption. Afin de comparer nos résultats à l'erreur $\delta(\Phi_\mathrm{F} = 0)$, l'erreur faite en ne considérant que l'ordre $j = 0$ a été calculée par $\frac{\mathcal{P}_A - \mathcal{P}_A^{(0)}}{\mathcal{P}_A}$ et sera notée $\delta(j = 0)$. L'erreur $\delta(\Phi_\mathrm{F} = 0)$ est négative mais nous en avons tracé la valeur absolue afin de la comparer à $\delta(j = 0)$ comme présenté sur la figure 4.16b.

Les ordres de diffusion $j > 0$ ne sont pas pris en compte dans le cas de cette approximation. Pour cela il faut comprendre jusqu'à quelle épaisseur optique d'absorption (ou de diffusion), nous pouvons nous permettre de négliger les ordres de diffusion. Nous avons vu dans le paragraphe dédié à l'analyse du développement en ordre de diffusion que pour une épaisseur optique de diffusion inférieure à 0,05, l'ordre $j = 0$ permet de décrire la majorité des photons. De plus pour une épaisseur optique de diffusion inférieure à 1, l'ordre 1 permet de décrire la majorité des photons diffusés qui en plus ne représentent qu'une faible part de la proportion totale de photons absorbés par l'éosine Y. C'est donc dans ces situations que l'approximation de l'ordre $j = 0$ est la plus pertinente.

Néanmoins, si l'on compare $\delta(j = 0)$ à $\delta(\Phi_\mathrm{F} = 0)$; modéliser le transfert radiatif par l'ordre $j = 0$ est plus intéressant que par un milieu purement absorbant jusqu'à une épaisseur optique d'absorption de 2,5 environ. En effet l'absorption progressive des photons diffus (qui ne sont pas considérés lorsque l'on tronque le développement à l'ordre $j = 0$) fait tendre les valeurs de l'absorptivité vers le modèle purement absorbant, c'est pour cette raison que l'erreur $\delta(\Phi_\mathrm{F} = 0)$ devient plus faible que $\delta(j = 0)$ mais ne perdons pas de vue que $\delta(\Phi_\mathrm{F} = 0)$ reste supérieur à 15%.

La section suivante 4.4.2 est dédiée à la présentation d'une approximation, plus complète et plus

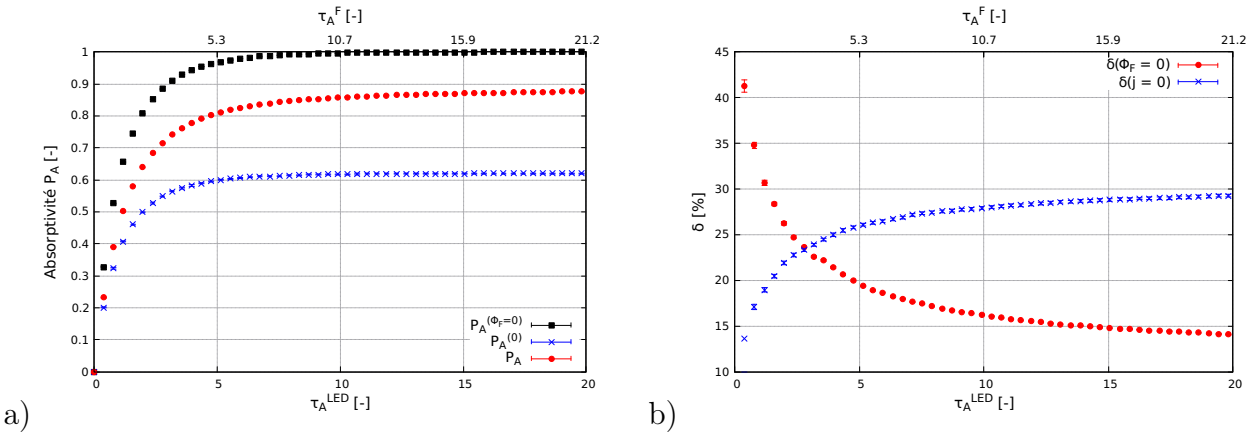


FIGURE 4.16 – a) Représentation des absorptivités : de référence $\mathcal{P}_A$, en considérant un milieu purement absorbant $\mathcal{P}_A^{(\Phi_F=0)}$ et en considérant que l'ordre 0 du développement en ordre de diffusion $\mathcal{P}_A^{(0)}$ en fonction des épaisseurs optiques d'absorption τ_A^{LED} et τ_A^F - b) Représentation de l'erreur $\delta(\Phi_F = 0)$ en valeur absolue et de l'erreur $\delta(j = 0)$ en fonction des épaisseurs optiques d'absorption τ_A^{LED} et τ_A^F.

appropriée dans les cas où la diffusion est importante, car elle décrit une partie des photons diffusés par fluorescence, appelée approximation de la diffusion simple.

4.4.2 Diffusion simple élastique sur la partie fluorescente : Spectral|Gris

Pour rappel, lorsque nous avions développé le modèle de diffusion élastique, l'absorptivité totale s'écrivait comme la somme des absorptivités des photons balistiques et des photons diffus qui peuvent également être développés en ordre de diffusion comme :

$$\bar{\mathcal{P}}_A = \mathcal{P}_A^{(0)} + \bar{\mathcal{P}}_A^{(D)} = \mathcal{P}_A^{(0)} + \bar{\mathcal{P}}_A^{(1)} + \bar{\mathcal{P}}_A^{(2)} + \bar{\mathcal{P}}_A^{(3)} + ... \tag{4.55}$$

L'objectif de cette section est d'étudier l'approximation de la diffusion simple en ne considérant que les ordres $j = 0$ et $j = 1$ du développement en ordre de diffusion du modèle élastique que l'on notera $\bar{\mathcal{P}}_A^{(DS)}$:

$$\bar{\mathcal{P}}_A \simeq \mathcal{P}_A^{(0)} + \bar{\mathcal{P}}_A^{(1)} = \bar{\mathcal{P}}_A^{(DS)} \tag{4.56}$$

Cette approximation conduit à une solution analytique. Les mathématiques appliqués au développement de la solution seront détaillés en annexe B. Ici nous ne présentons que le résultat final de

$\bar{\mathcal{P}}_A^{(DS)}$ telle que :

$$\bar{\mathcal{P}}_A^{(DS)} = \int_0^{+\infty} d\lambda \; p^i(\lambda) \; f_\lambda \tag{4.57}$$

correspondant à l'intégration sur les longueurs d'onde de f_λ (voir équation 4.58), pondérée par la densité de probabilité d'émission de la source incidente (ici de panneau de LED) $p^i(\lambda)$. Nous avons choisi de présenter le résultat final de l'approximation en considérant l'absorption par le catalyseur que nous utiliserons clairement dans la section 4.6 pour l'application à nos cas d'étude.

$$\begin{aligned} f_\lambda &= b_\lambda(1-\Phi_\mathrm{F})(1-e^{-\tau_\lambda^{tot}}) \\ &+ b_\lambda \frac{\tau^F \Phi_\mathrm{F}}{2}(1-\Phi_F)\left[\frac{1}{\tau_\lambda^{tot}}\left\{Ei(-\tau^F)(1+e^{-\tau_\lambda^{tot}}) - Ei(-\tau_\lambda^{tot}-\tau^F) + \frac{1}{2}\, ln\frac{(\tau_\lambda^{tot}+\tau^F)^2}{{\tau^F}^2}\right.\right. \\ &+ \left.\left. e^{-\tau_\lambda^{tot}}\left(\frac{1}{2}\, ln\frac{(\tau^F-\tau_\lambda^{tot})^2}{{\tau^F}^2} - Ei(\tau_\lambda^{tot}-\tau^F)\right)\right\} + (e^{-\tau_\lambda^{tot}}-1)\left(Ei(-\tau^F) + \frac{1}{\tau^F}(e^{-\tau^F}-1)\right)\right] \end{aligned} \tag{4.58}$$

avec :

— Ei la fonction exponentielle intégrale disponible dans la plupart des librairies de calcul scientifique définie par

$$Ei(x) = -\int_{-x}^{+\infty} dt \frac{e^{-t}}{t} \tag{4.59}$$

— τ^F l'épaisseur optique d'extinction sur les photons fluorescents :

$$\tau^F = \bar{\sigma}^F E[EY^{2-}] \tag{4.60}$$

— τ_λ^{tot} l'épaisseur optique d'extinction monochromatique totale correspondant à la somme de l'épaisseur optique d'extinction monochromatique de l'éosine Y τ_λ et de l'épaisseur optique d'absorption monochromatique du catalyseur $\tau_{a,\lambda}^C$ toutes les deux définies comme suit :

$$\tau_\lambda = \sigma_\lambda E[EY^{2-}] \tag{4.61}$$

$$\tau_{a,\lambda}^C = \sigma_{a,\lambda}^C E[C] \tag{4.62}$$

— b_λ correspond à la probabilité qu'un photon interagissant avec le milieu réactionnel interagisse avec l'éosine Y (voir équation 4.13).

Par l'intermédiaire de ce développement, nous montrons qu'il est simple d'intégrer sur toutes les longueurs d'onde de la source incidente f_λ et que considérer un coefficient d'extinction moyen $\bar{k}$ sur la partie diffusion permet de ne pas prendre en compte la redistribution de chacune des longueurs incidentes sur la densité de probabilité d'émission fluorescente qui ajouterait une complexité numérique nécessitant de gérer une double intégrale sur les longueurs d'onde.

Ainsi nous avons calculé l'erreur que l'on fait lorsque l'on considère l'approximation de la diffu-

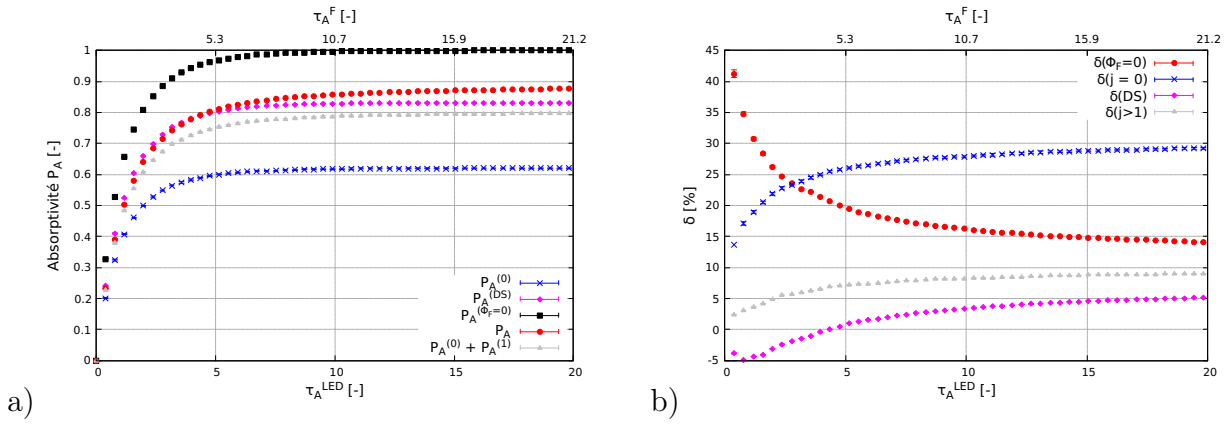


FIGURE 4.17 – a) Représentation des absorptivités : de référence $\mathcal{P}_A$, en considérant un milieu purement absorbant $\mathcal{P}_A^{(\Phi_F=0)}$, en ne considérant que l'ordre $j = 0$ du développement en ordre de diffusion $\mathcal{P}_A^{(0)}$ et représentation de la probabilité d'absorption en diffusion simple $\bar{\mathcal{P}}_A^{(DS)}$ en fonction des épaisseurs optiques d'absorption τ_A^{LED} et τ_A^F b) Représentation de $\delta(\Phi_F = 0)$ en valeur absolue, de $\delta(j = 0)$ et de $\delta(\mathrm{DS})$ en fonction des épaisseurs optiques d'absorption τ_A^{LED} et τ_A^F.

sion simple par rapport au modèle de référence $\mathcal{P}_A$ comme $\frac{\mathcal{P}_A - \bar{\mathcal{P}}_A^{(DS)}}{\mathcal{P}_A}$ noté $\delta(\mathrm{DS})$ dont les résultats sont présentés sur la figure 4.17.

Nous noterons que $\delta(\mathrm{DS})$ oscille entre -5% et 5% et est toujours bien inférieure à $\delta(j = 0)$ et $\delta(\Phi_F = 0)$ sur toute la gamme d'épaisseurs optiques d'absorption étudiée (voir figure 4.17b) :

— aux épaisseurs optiques d'absorption faibles et intermédiaires (< 1) : nous avons montré que l'ordre $j = 1$ représente la quasi totalité des photons diffus. De plus nous avons vu que modéliser la fluorescence comme un phénomène élastique est une approximation acceptable ce qui fait de diffusion simple dans ce cas, une bonne approximation de la solution de référence.

— en augmentant les épaisseurs optiques d'absorption : les épaisseurs optiques de diffusion augmentent nécessairement et nous avons vu qu'il fallait prendre en compte de plus en plus d'ordre de diffusion pour décrire la totalité des photons dans l'expression de l'absorptivité. Néanmoins au minimum 2/3 des photons diffus sont représentés par l'ordre $j = 1$. De plus le modèle élastique est toujours supérieur au modèle inélastique, l'ordre $j = 1$ du modèle élastique est donc supérieur à l'ordre $j = 1$ du modèle en diffusion inélastique et "plus de photons diffus seront pris en compte".

Nous retiendrons donc que diffusion simple est une bonne approximation analytique de la solution de référence dans la gamme d'épaisseur optique d'absorption étudiée. Cependant cette approximation doit être utilisée avec précaution. En effet, lorsque l'on tronque le développement en

ordre de diffusion inélastique à l'ordre $j = 1$, l'erreur relative $\delta(j > 1)$ [3] est supérieure à $\delta(\mathrm{DS})$ pour des épaisseurs optiques supérieures à 1. D'une part tronquer le développement en ordre de diffusion signifie que l'on sous-estime l'absorptivité : $\mathcal{P}_A^{(0)} + \mathcal{P}_A^{(1)} < \mathcal{P}_A$ et d'autre part travailler à partir d'un modèle élastique signifie que l'on surestime l'absorptivité : $\bar{\mathcal{P}}_A > \mathcal{P}_A$. Nous nous retrouvons donc dans une situation où deux erreurs se compensent.

4.5 Conclusions sur l'analyse radiative et l'application des approximations

Une analyse radiative a été présentée dans les parties précédentes et nous a permis d'étudier :

• **l'impact de la fluorescence sur l'absorptivité** : nous avons pu voir qu'en prenant en compte la fluorescence, l'absorptivité $\mathcal{P}_A$ sera toujours inférieure à $\mathcal{P}_A^{(\Phi_\mathrm{F}=0)}$,

• **l'impact de l'épaisseur optique de diffusion sur le développement en ordre de diffusion** : nous avons pu noter que la contribution des ordres de diffusion du développement en ordre de diffusion représentent une part de plus en plus importante lorsque l'épaisseur optique de diffusion augmente *a contrario* des photons balistiques. Le terme d'ordre $j = 1$ permet de décrire une majorité de photons diffus pour toutes les épaisseurs optiques de diffusion étudiées,

• **la sensibilité au caractère inélastique de la fluorescence** : nous avons pu remarquer que pour certaines épaisseurs optiques d'absorption (très faibles et fortes), le modèle élastique peut être une approximation acceptable du modèle inélastique mais que globalement il est difficile de se passer d'une description spectrale de la fluorescence,

• **le domaine de validité de l'approximation de l'ordre** $j = 0$: la principale conclusion de cette partie a été de voir que ne considérer que l'ordre $j = 0$ est un meilleur modèle de description du transfert radiatif que le modèle purement absorbant jusqu'aux épaisseurs optiques d'absorption d'environ 2,5,

• **le domaine de validité de l'approximation de la diffusion simple** : nous retiendrons que cette approximation est très bonne quelles que soient les épaisseurs optiques d'absorption. De plus cette approximation permet de prendre simplement en compte la fluorescence dans le modèle du transfert radiatif puisque nous proposons une solution analytique en géométrie 1D cartésienne. Néanmoins cette approximation doit être utilisée avec précaution puisque deux erreurs se compensent (tronquer à l'ordre $j = 1$ et la diffusion élastique).

Le tableau 4.3 est un récapitulatif de la pertinence des modèles étudiés en fonction de la qualification (faible, intermédiaire ou forte) de l'épaisseur optique.

Évidemment nous pourrions supposer que les conclusions de cette analyse sont restreintes d'une

3. $\delta(j > 1) = \frac{\mathcal{P}_A - \mathcal{P}_A^{(0)} + \mathcal{P}_A^{(1)}}{\mathcal{P}_A} = \frac{\mathcal{P}_A^{(j>1)}}{\mathcal{P}_A} = P(j > 1)$

Épaisseur optique	faible	intermédiaire	forte
Élastique	+	-	+
Purement absorbant	-	-	-
Ordre $j = 0$	+	+	-
Diffusion simple	+	+	+

TABLE 4.3 – Tableau récapitulatif de la pertinence des différents modèles étudiés lors de l'analyse radiative en fonction de l'épaisseur optique par rapport au modèle de référence (Monte Carlo). La pertinence d'un modèle est représenté par le signe "+" et le contraire par un signe "-". Nous pouvons estimer qu'une épaisseur optique faible est inférieure à 0,05 puis une épaisseur optique intermédiaire est inférieure à 1 et enfin une épaisseur optique forte est supérieure à 1.

part à la source de photons que nous utilisons (le panneau de LED) et d'autre part au photosensibilisateur étudié (et donc aux propriétés radiatives). Pour démontrer que nous pouvons dégager des conclusions générales sur le transfert radiatif, nous avons réalisé une analyse radiative de la même façon que nous venons de le présenter, sur des photosensibilisateurs très largement utilisés dans le domaine de la photosynthèse artificielle moléculaires (l'éosine Y, la triazatriangulenium ($TATA^+$), la tris(2,2'-bipyridine)ruthenium ($Ru[Bpy]_3^{2-}$) et la rhodamine B) en considérant une source incidente solaire présentée dans la section 4.9.2.

A partir des différentes méthodes de détermination de l'absorptivité présentées, nous allons calculer les valeurs de vitesses volumétriques moyennes d'absorption du rayonnement associées à chacune de nos expériences et étudier la pertinence sur l'utilisation des modèles présentés dans cette section dans nos cas d'étude.

4.6 Application à nos cas d'étude : Étude de l'influence du modèle

Pour rappel, nous avons obtenu expérimentalement des vitesses moyennes d'absorption du rayonnement $\langle \mathcal{A} \rangle_{\mathrm{XP}}^{(\Phi_{\mathrm{F}}=0)}$ en considérant un milieu purement absorbant (c'est à dire considérer que la fluorescence n'existe pas), grâce à nos mesures de densité de flux à l'arrière du photoréacteur et à leur distribution spectrale (voir section 4.2.4.2).

Dans cette partie, nous allons comparer nos valeurs $\langle \mathcal{A} \rangle_{\mathrm{XP}}^{(\Phi_{\mathrm{F}}=0)}$ aux valeurs de $\langle \mathcal{A} \rangle^{\mathrm{REF}}$. Nous comparerons également les valeurs de référence aux différentes approximations développées telles que l'ordre $j = 0$ $\langle \mathcal{A} \rangle^{(0)}$ et la diffusion simple $\langle \mathcal{A} \rangle^{(\mathrm{DS})}$. Les comparaisons seront réalisées à partir des calculs d'erreurs dont les formules ont été présentées dans les sections précédentes excepté qu'à

la place des valeurs d'absorptivité nous utilisons les valeurs de vitesses volumétriques moyennes d'absorption du rayonnement (ce qui revient au même). Les résultats sont détaillés dans le tableau 4.4. Un commentaire sera également dédiée à la comparaison de $\langle \mathcal{A} \rangle_{\mathrm{XP}}^{(\Phi_{\mathrm{F}}=0)}$ à $\langle \mathcal{A} \rangle^{(\Phi_{\mathrm{F}}=0)}$ (modélisé).

Les valeurs des vitesses volumétriques moyennes d'absorption du rayonnement sont obtenues en post traitement grâce au calcul de l'absorptivité (voir équation 4.35), des densités de flux de photons incidentes appliquées expérimentalement et en considérant une épaisseur de 2,5 cm. Pour mémoire, les absorptivités ont été calculées (en prenant en compte dans nos calculs l'absorption par le catalyseur) :

- *Pour la référence : à partir de l'algorithme de Monte Carlo présenté dans la section 4.3.3.2,*
- *Pour l'approximation de l'ordre $j = 0$: à partir des équations 4.38 et 4.39,*
- *Pour l'approximation de la diffusion simple : à partir de l'équation 4.57,*
- *Pour le modèle purement absorbant : à partir de l'équation 4.38.*

4.6.1 Impact de la fluorescence

Tout d'abord, nous avons estimé la valeur $\langle \mathcal{A} \rangle^{(\Phi_{\mathrm{F}}=0)}$ dans le but de valider nos valeurs expérimentales. Les valeurs de $\langle \mathcal{A} \rangle_{\mathrm{XP}}^{(\Phi_{\mathrm{F}}=0)}$ à l'incertitude près se recoupent avec nos valeurs numériques de $\langle \mathcal{A} \rangle^{(\Phi_{\mathrm{F}}=0)}$.

Puis, afin de comparer $\langle \mathcal{A} \rangle_{\mathrm{XP}}^{(\Phi_{\mathrm{F}}=0)}$ et $\langle \mathcal{A} \rangle^{\mathrm{REF}}$ nous avons calculé l'erreur commise lorsque la fluorescence est négligée par $\delta(\Phi_{\mathrm{F}} = 0)$. Dans nos conditions de concentrations expérimentales, nous pouvons voir que cette erreur est comprise entre 15% et 30% ce qui démontre à nouveau que négliger la fluorescence n'est pas une bonne approche avec ce photosensibilisateur.

4.6.2 Mise en œuvre des approximations

Les épaisseurs optiques de diffusion dans nos cas d'étude sont fortes (voir calcul dans la section 4.3.3.3). Dans ces situations, les ordres de diffusion comptent pour une part significative de la valeur de $\langle \mathcal{A} \rangle^{\mathrm{REF}}$ et nous pouvons voir par l'intermédiaire du calcul de $\delta(j = 0)$ que nous faisons une erreur importante quasiment du même ordre, voir supérieure à $\delta(\Phi_{\mathrm{F}} = 0)$. Cette approximation ne sera donc pas retenue dans nos cas d'étude pour le calcul final du rendement quantique global.

Nous avons également mis en œuvre l'approximation de la diffusion simple et nous avons calculé $\delta(\mathrm{DS})$. Nous pouvons remarquer qu'elle est inférieure à 10% ce qui fait de diffusion simple une bonne première approximation de nos résultats permettant de prendre simplement en compte la fluorescence.

Les résultats de $\langle \mathcal{A} \rangle^{\mathrm{REF}}$, $\langle \mathcal{A} \rangle_{\mathrm{XP}}^{(\Phi_{\mathrm{F}}=0)}$ et enfin $\langle \bar{\mathcal{A}} \rangle^{(DS)}$ seront utilisés dans le cadre de l'identification du rendement quantique global, φ, de la réaction à partir des vitesses moyennes de production

en hydrogène obtenue expérimentalement $\langle r_{H_2} \rangle_{\mathrm{XP}}$. Nous estimerons ainsi l'écart sur le rendement quantique apparent en fonction du modèle utilisé.

Exp.	$\mathbf{q}_{in}$	$\langle\mathcal{A}\rangle_{\mathrm{XP}}^{(\Phi_{\mathrm{F}}=0)}$	$\Delta\langle\mathcal{A}\rangle_{\mathrm{XP}}^{(\Phi_{\mathrm{F}}=0)}$	$\langle\mathcal{A}\rangle^{(\Phi_{\mathrm{F}}=0)}$	$\langle\mathcal{A}\rangle^{\mathrm{REF}}$	$\delta(\Phi_{\mathrm{F}}=0)$	$\langle\mathcal{A}\rangle^{(0)}$	$\delta(j=0)$	$\langle\mathcal{A}\rangle^{(DS)}$	$\delta(DS)$
1	491	1,3E-2	1E-3	1,3E-2	1,1E-2	-23,7%	8,1E-3	23,4%	1,1E-2	-1,8%
	931	1,9E-2	2E-3	2,5E-2	2,0E-2		1,5E-2		2,1E-2	
	1367	2,9E-2	2E-3	3,7E-2	2,9E-2		2,3E-2		3,0E-2	
	1802	3,8E-2	3E-3	4,8E-2	3,9E-2		3,0E-2		3,9E-2	
2	236	5,7E-3	4E-4	5,9E-3	4,7E-3	-26,1%	3,7E-3	21,7%	4,8E-3	-3,0%
	491	1,2E-2	1E-3	1,2E-2	9,8E-3		7,6E-3		1,0E-2	
	1367	3,3E-2	3E-3	3,4E-2	2,7E-2		2,1E-2		2,8E-2	
3	491	1,6E-2	1E-3	1,6E-2	1,4E-2	-17,5%	1,0E-2	26,8%	1,4E-2	2,5%
	931	2,9E-2	2E-3	3,1E-2	2,6E-2		1,9E-2		2,5E-2	
	1367	4,3E-2	3E-3	4,5E-2	3,9E-2		2,8E-2		3,7E-2	
	1802	5,7E-2	3E-3	5,9E-2	5,1E-2		3,7E-2		4,9E-2	
4	491	1,5E-2	1E-3	1,7E-2	1,5E-2	-17,4%	1,1E-2	27,1%	1,4E-2	7,7%
	931	2,9E-2	2E-3	3,3E-2	2,8E-2		2,0E-2		2,6E-2	
	1367	4,4E-2	3E-3	4,8E-2	4,1E-2		3,0E-2		3,7E-2	
	1802	5,9E-2	3E-3	6,3E-2	5,4E-2		3,9E-2		4,9E-2	
5	491	1,5E-2	1E-3	1,7E-02	1,5E-02	-14,6%	1,1E-2	28,9%	1,4E-2	4,7%
	931	3,1E-2	2E-3	3,3E-2	2,9E-2		2,0E-2		2,7E-2	
	1367	4,5E-2	3E-3	4,8E-2	4,2E-2		3,0E-2		4,0E-2	
	1802	6,0E-2	3E-3	6,3E-2	5,5E-2		3,9E-2		5,3E-2	

TABLE 4.4 – Tableau récapitulatif des valeurs des vitesses volumétriques moyennes d'absorption du rayonnement $\langle\mathcal{A}\rangle_{\mathrm{XP}}^{(\Phi_{\mathrm{F}}=0)}$, $\langle\mathcal{A}\rangle^{(\Phi_{\mathrm{F}}=0)}$,$\langle\mathcal{A}\rangle^{\mathrm{REF}}$, $\langle\mathcal{A}\rangle^{(0)}$ et $\langle\mathcal{A}\rangle^{(DS)}$ dans les différentes conditions expérimentales étudiées dans ce chapitre ainsi que les calculs d'erreur : $\delta(\Phi_{\mathrm{F}}=0)$, $\delta(j=0)$ et $\delta(\mathrm{DS})$. *Les unités de q_{in} sont ici en $\mu mol.m^{-2}.s^{-1}$, des vitesses volumétriques moyennes d'absorption du rayonnement sont en $mol.m^{-3}.s^{-1}$ et les erreurs relatives sont sans unités.*

4.7 Formulation d'une loi couplage thermocinétique

A partir de la connaissance des différents mécanismes réactionnels présentés dans la section 4.2.1 et l'approche du couplage présentée dans le chapitre 3, que ce soit ceux permettant de produire de l'hydrogène ou les mécanismes de perte, nous présenterons la démarche pour l'établissement d'une loi de couplage thermocinétique pour ce système photocatalytique moléculaire pour l'identification du rendement quantique global, φ, de la réaction dans plusieurs conditions que nous détaillerons. Notons que l'encart 4.3 est dédié à la méthodologie d'établissement de la loi de couplage en photochimie.

4.7.1 Développement et présentation d'un premier modèle de couplage

Pour ce premier modèle de couplage thermocinétique, nous supposerons que :

— la vitesse volumétrique locale de production en hydrogène $r_{H_2}(x)$ est contrôlée par le premier transfert d'électron de l'éosine Y triplet vers le catalyseur et s'écrit de la façon suivante :

$$r_{H_2}(x) = \frac{1}{2} k_{\mathrm{e}^-} [^{3*}\mathrm{EY}^{2-}] \tag{4.63}$$

avec k_{e^-} la constante cinétique de transfert de l'électron de l'éosine Y triplet vers le catalyseur [s^{-1}], [$^{3*}\mathrm{EY}^{2-}$] la concentration en éosine Y triplet [$\mathrm{mol.m}^{-3}$] et $\frac{1}{2}$ correspond au rendement quantique stœchiométrique (il faut 2 moles d'électrons pour produire une mole d'hydrogène),

— les vitesses de réaction sont toutes des cinétiques élémentaires.

Dans un premier temps, nous ne travaillerons qu'avec des grandeurs locales à savoir $\mathcal{A}(x)$ et $r_{H_2}(x)$. Intéressons nous tout d'abord au rayonnement et notons que pour simplifier le raisonnement nous ne présenterons pas de dépendance à la longueur d'onde. Les photons provenant de toutes les directions qui interagissent avec les molécules d'éosine Y présentes à la position x sont décrits par $kG(x)$, le produit du coefficient d'extinction de l'éosine Y par l'irradiance $G(x)$. Une proportion Φ_{F} de tous ces photons sera diffusée par émission d'un rayonnement fluorescent par les molécules d'éosine Y. A *contrario*, la proportion (1 - Φ_{F}) sera absorbée définie par la vitesse volumétrique locale d'absorption du rayonnement $\mathcal{A}(x)$:

$$\mathcal{A}(x) = (1 - \Phi_{\mathrm{F}}) kG(x) \tag{4.64}$$

A l'échelle d'une molécule pour la loi de couplage thermocinétique comme nous l'avons présenté dans le chapitre 3, la fluorescence est une pure perte. Si l'on raisonne à l'échelle d'une solution de molécules fluorescentes, le rayonnement fluorescent émis par une molécule, et si la longueur d'onde le permet, peut être absorbé par une autre molécule d'éosine qui à son tour peut émettre un

rayonnement fluorescent. Cette propriété de la fluorescence est prise en compte dans la description de la vitesse volumétrique locale d'absorption du rayonnement qui est le point d'entrée de notre loi de couplage. C'est à partir de l'absorption du rayonnement que l'on peut exciter une population de molécules à l'état fondamental (EY^{2-}) en une population de singulet ${}^{1*}EY^{2-}$. Comme nous l'avons présenté dans la section 4.2.1, les molécules peuvent retourner à l'état fondamental selon un mécanisme d'émission "non radiatif" noté NR_1 ou former un triplet par conversion inter-système noté CIS. Chacune des lois de vitesse de réaction est détaillée dans le tableau 4.5.

Étapes	Réactions	Vitesses de réaction
Absorption du rayonnement	$EY^{2} \longrightarrow {}^{1*}EY^{2-}$	$\mathcal{A}(x)$
Désexcitation du singulet NR_1 (NR_1)	${}^{1*}EY^{2-} \longrightarrow EY^{2-}$	$k_{NR_1}[{}^{1*}EY^{2-}]$
Conversion inter-système (CIS)	${}^{1*}EY^{2-} \longrightarrow {}^{3*}EY^{2-}$	$k_{CIS}[{}^{1*}EY^{2-}]$

TABLE 4.5 – Récapitulatif des mécanismes de formation de l'état singulet et des mécanismes de désexcitation de cet état associés aux vitesses de réactions de chacune des étapes.

Une fois les molécules d'éosine Y dans des états excités de type triplet ${}^{3*}EY^{2-}$, elles peuvent retourner à l'état fondamental par un mécanisme d'émission non radiatif noté NR_2 en compétition avec le mécanisme de transfert d'électron vers le catalyseur pour la production d'hydrogène dont nous détaillons les lois de vitesse dans le tableau 4.6.

Étapes	Réactions	Vitesses de réaction
Désexcitation du singulet NR_2 (NR_2)	${}^{3*}EY^{2-} \longrightarrow EY^{2-}$	$k_{NR_2}[{}^{3*}EY^{2-}]$
Transfert d'électron	${}^{3*}EY^{2-} \xrightarrow[Et_3N]{Fe^IFe^I} EY^{2-} \dashrightarrow \frac{1}{2}H_2$	$k_{e^-}[{}^{3*}EY^{2-}]$

TABLE 4.6 – Récapitulatif des mécanismes de formation de l'état triplet et des mécanismes de "consommation" de cet état associés aux expressions des vitesses de réactions de chacune des étapes.

Par l'intermédiaire de bilans sur les populations (modèle 0D) d'états singulet et triplet au stationnaire, nous obtenons le système de deux équations suivant :

$$\frac{d[{}^{1*}EY^{2-}]}{dt} = \mathcal{A}(x) - k_{NR_1}[{}^{1*}EY^{2-}] - k_{CIS}[{}^{1*}EY^{2-}] = 0 \tag{4.65}$$

$$\frac{d[{}^{3*}EY^{2-}]}{dt} = k_{CIS}[{}^{1*}EY^{2-}] - k_{NR_2}[{}^{1*}EY^{2-}] - k_{e^-}[{}^{3*}EY^{2-}] = 0 \tag{4.66}$$

Nous pouvons ainsi en déduire la concentration de chacune des espèces :

$$[^{1*}\mathrm{EY}^{2-}] = \frac{\mathcal{A}(x)}{k_{\mathrm{NR}_1} + k_{\mathrm{CIS}}} \tag{4.67}$$

$$[^{3*}\mathrm{EY}^{2-}] = \frac{k_{\mathrm{CIS}}}{k_{\mathrm{NR}_2} + k_{\mathrm{e}^-}}[^{1*}\mathrm{EY}^{2-}] \tag{4.68}$$

En injectant la concentration en triplet, qui elle même dépend de la concentration en singulet, dans l'expression de la vitesse de production en hydrogène $\mathrm{r}_{\mathrm{H}_2}(x)$ on se retrouve avec une expression de la forme :

$$r_{H_2}(x) = \frac{1}{2}\frac{k_{\mathrm{e}^-}}{k_{\mathrm{NR}_2} + k_{\mathrm{e}^-}}\frac{k_{\mathrm{CIS}}}{k_{\mathrm{NR}_1} + k_{\mathrm{CIS}}}\mathcal{A}(x) \tag{4.69}$$

$$= \frac{1}{2}\Phi'_{prim}\mathcal{A}(x) \tag{4.70}$$

$$= \varphi'\mathcal{A}(x) \tag{4.71}$$

La valeur du rendement quantique primaire Φ'_{prim} est un rendement qui tient compte de toutes les pertes de photons (excitons) inévitables dans le processus d'interaction lumière-matière (égal à ρ_m lorsque le système est à l'optimum thermodynamique). Par identification le rendement quantique apparent de la réaction correspond au produit du rendement quantique stœchiométrique par le rendement quantique primaire tel que :

$$\varphi' = \frac{1}{2}\Phi'_{prim} = \frac{1}{2}\frac{k_{\mathrm{e}^-}}{k_{\mathrm{NR}_2} + k_{\mathrm{e}^-}}\frac{k_{\mathrm{CIS}}}{k_{\mathrm{NR}_1} + k_{\mathrm{CIS}}} \tag{4.72}$$

Le terme radiatif $\mathcal{A}(x)$ permet de rendre compte de tous les photons absorbés pas l'éosine Y, les photons fluorescents qui ne sont pas absorbés seront soit transmis ou réfléchis et le terme φ' permet de rendre compte parmi tous ces photons absorbés, des phénomènes (non radiatifs) qui ne conduiront pas à la production d'hydrogène. La fluorescence dans une vision transfert radiatif ne peut pas être vue comme une perte cinétique puisqu'il est possible de produire de l'hydrogène à partir de photons fluorescents.

A partir de maintenant, nous travaillerons avec l'expression 4.71 où le rendement quantique φ' ne dépend pas de la vitesse locale d'absorption du rayonnement. La loi de couplage thermocinétique est par conséquent linéaire. Les expressions moyennes suffisent à décrire la loi de couplage thermocinétique comme suit :

$$\langle r_{H_2}\rangle = \varphi' \langle\mathcal{A}\rangle \tag{4.73}$$

Pour rebondir sur une unification entre le couplage thermocinétique en photochimie présenté dans l'encart 4.3 (et également dans le chapitre 3) et le couplage que nous avons présenté dans cette section, considérons une solution diluée où l'on peut considérer que l'ordre $j = 0$ du développement

en ordre de diffusion de $\langle \mathcal{A} \rangle$ est suffisant pour décrire la plupart des photons :

$$\langle r_{H_2} \rangle \simeq \varphi' \langle \mathcal{A} \rangle^{(0)} \tag{4.74}$$

L'expression de la vitesse volumétrique moyenne de production d'hydrogène peut alors s'exprimer en fonction de la vitesse volumétrique moyenne d'absorption du rayonnement en considérant un milieu purement absorbant comme :

$$\langle r_{H_2} \rangle = \varphi'(1 - \Phi_F) \langle \mathcal{A} \rangle^{(\Phi_F = 0)} = \varphi \langle \mathcal{A} \rangle^{(\Phi_F = 0)} \tag{4.75}$$

Il suffira alors de multiplier le rendement quantique global de la réaction φ' défini dans ce chapitre mais calculé sur la partie radiative en purement absorbant par $(1 - \Phi_\mathrm{F})$ pour retrouver les valeurs du rendement quantique global φ défini en photochimie. En terme d'interprétation physique, considérer un milieu purement absorbant (qui entraîne des erreurs sur le transfert radiatif comme nous l'avons vu dans la section 4.3.3.4 surtout lorsque le milieu est dilué) avec source d'émission dans le volume sans la prendre en compte dans l'ETR signifie qu'aucun photon fluorescent ne pourra interagir à nouveau avec le milieu. Ces derniers sont donc considérés comme une perte purement cinétique traduit dans le rendement quantique où aucun photon fluorescent ne permettra de produire de l'hydrogène.

Pour obtenir la vitesse volumétrique moyenne de production en hydrogène $\langle r_{H_2} \rangle$ de façon prédictive, la connaissance de la vitesse moyenne d'absorption du rayonnement doit être parfaitement connue tout comme les constantes cinétiques de réaction. A l'heure actuelle, les constantes cinétiques et les propriétés radiatives ne sont pas encore déterminées de façon "théorique" pour pouvoir dérouler le modèle mécanistique complet. Le rendement quantique apparent de la réaction sera alors identifié à partir des valeurs expérimentales de $\langle r_{H_2} \rangle_\mathrm{XP}$ et des valeurs de vitesses volumétriques moyennes d'absorption du rayonnement obtenues à partir de différents modèles, objet de la section suivante 4.7.2.

Encart 4.3: La loi de couplage thermocinétique et le rendement quantique apparent en photochimie

Cet encart est dédié à la présentation de l'établissement de la loi de couplage et de la définition du rendement quantique apparent en photochimie.

• Le transfert radiatif

Nous avons établi dans l'encart 4.2 la façon dont est établie la vitesse volumétrique d'absorption du rayonnement en photochimie. Elle correspond à la définition d'un milieu purement absorbant $\langle \mathcal{A} \rangle^{(\Phi_F=0)}$ (voir équation 4.45) ou $\mathcal{A}$ dans une solution diluée.

• Vitesses de réaction

Pour déterminer la vitesse de production d'hydrogène, les images associées en photochimie sont à l'échelle de la molécule (voir figure 4.18). La fluorescence est alors définie comme une perte. Il faut donc rajouter la désexcitation de l'état singulet par fluorescence définie comme $k_{\mathrm{F}}[^{1*}\mathrm{EY}^{2-}]$ aux différentes étapes récapitulées dans les tableaux 4.5 et 4.6.

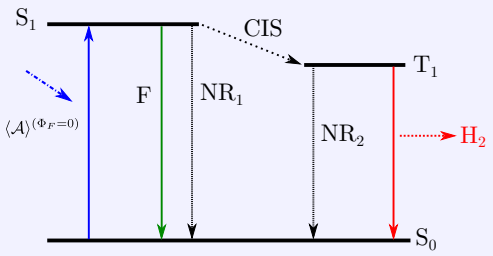


FIGURE 4.18 – Représentation schématique des mécanismes d'excitation et de desexcitation de l'éosine Y pour le modèle de couplage

• Rendement quantique apparent de la réaction

De la même façon que nous l'avons précédemment présenté dans le chapitre 3, un bilan sur chacune des populations d'états excités et en remplaçant dans l'expression de la vitesse de production en hydrogène la concentration en état triplet, l'expression devient :

$$\langle r_{H_2} \rangle = \frac{1}{2} \frac{k_{\mathrm{e}^-}}{k_{\mathrm{NR}_2} + k_{\mathrm{e}^-}} \frac{k_{\mathrm{CIS}}}{k_{\mathrm{NR}_1} + k_{\mathrm{CIS}} + k_{\mathrm{F}}} \langle \mathcal{A} \rangle^{(\Phi_F=0)} \tag{4.76}$$

D'après les définitions présentées dans le chapitre 3, nous pouvons faire intervenir un rendement quantique de conversion inter-système Φ_{CIS} et une efficacité de transfert d'électrons η_{e^-}. L'expression devient alors :

$$\langle r_{H_2} \rangle = \frac{1}{2} \Phi_{\mathrm{CIS}} \eta_{\mathrm{e}^-} \langle \mathcal{A} \rangle^{(\Phi_{\mathrm{F}}=0)} \tag{4.77}$$

où le produit $\frac{1}{2}\Phi_{\mathrm{CIS}}\eta_{\mathrm{e}^-}$ correspond au rendement quantique global noté φ

$$\langle r_{H_2}\rangle = \varphi\langle\mathcal{A}\rangle^{(\Phi_{\mathrm{F}}=0)} \tag{4.78}$$

• **Autres définitions**

D'autres définitions sont classiquement utilisées dans la littérature pour étudier les systèmes photocatalytiques moléculaires comme :

— Le "Turn Over Frequency" (TOF) : il permet de déterminer la fréquence de production de l'hydrogène ou autrement dit de définir le nombre de révolutions du cycle catalytique par unité de temps. Il correspond au rapport de la vitesse volumétrique de production d'hydrogène $\langle r_{H_2}\rangle$ sur la concentration en catalyseur notée C :

$$\mathrm{TOF} = \frac{\langle r_{H_2}\rangle}{C} \tag{4.79}$$

et l'on retrouvera dans la référence [184] des explications détaillées sur cette grandeur. Elle correspond à une vitesse spécifique massique.

— Le "Turn Over Number" (TON) : la stabilité d'un système est déterminée par le Turn Over Number défini comme le rapport de la quantité d'hydrogène n_{H_2} (ou le volume d'hydrogène) sur la quantité de catalyseur n [58, 184] :

$$\mathrm{TON} = \frac{n_{H_2}}{n} \tag{4.80}$$

4.7.2 Identification du rendement quantique global de la réaction

Le rendement quantique apparent de la réaction est la grandeur qui permet de définir dans le cas de la production d'hydrogène, le nombre de moles de photons nécessaires à la production d'une mole d'hydrogène. Les vitesses moyennes de production en hydrogène obtenues expérimentalement $\langle r_{H_2} \rangle_{\mathrm{XP}}$ ont été tracées en fonction des vitesses moyennes d'absorption du rayonnement obtenues expérimentalement $\langle \mathcal{A} \rangle_{\mathrm{XP}}^{(\Phi_{\mathrm{F}}=0)}$ et également en fonction de la vitesse moyenne d'absorption du rayonnement de référence en prenant en compte la fluorescence dans le transfert radiatif $\langle \mathcal{A} \rangle^{\mathrm{REF}}$ comme présenté respectivement sur les graphiques des figures 4.19 et 4.20.

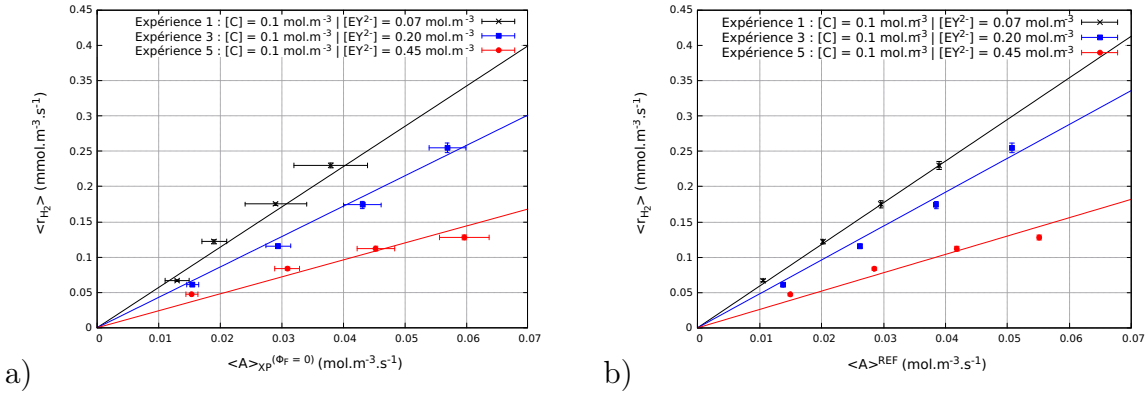


FIGURE 4.19 – Représentation de la vitesse moyenne de production en hydrogène en fonction de la vitesse volumétrique moyenne d'absorption du rayonnement a) Effet de la concentration en éosine Y sur le rendement quantique à partir de $\langle \mathcal{A} \rangle_{\mathrm{XP}}^{(\Phi_{\mathrm{F}}=0)}$ - b) Effet de la concentration en éosine Y sur le rendement quantique à partir de $\langle \mathcal{A} \rangle^{\mathrm{REF}}$. *Les incertitudes sur les vitesses volumétriques de production sont faibles et difficiles à observer sur les graphiques.*

La valeur du rendement quantique de la réaction a été déterminée à partir de la pente de la fonction $\langle r_{H_2} \rangle_{\mathrm{XP}}$ en fonction des différents modèles pertinents de $\langle \mathcal{A} \rangle$ pour chacune des expériences : $\langle \mathcal{A} \rangle^{\mathrm{REF}}$, $\langle \mathcal{A} \rangle^{(\Phi_{\mathrm{F}}=0)}$ et enfin $\langle \bar{\mathcal{A}} \rangle^{(\mathrm{DS})}$. Les résultats sont récapitulés dans le tableau 4.7.

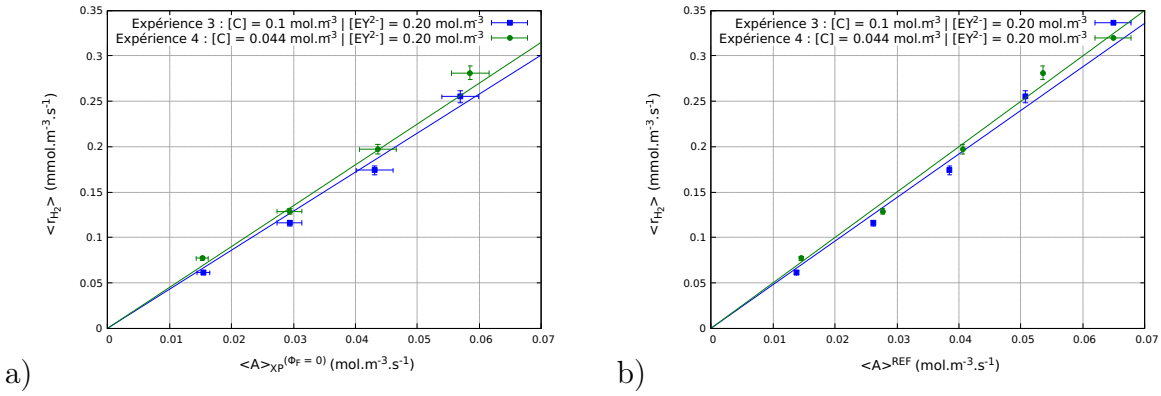


FIGURE 4.20 – Représentation de la vitesse moyenne de production en hydrogène en fonction de la vitesse volumétrique moyenne d'absorption du rayonnement a) Effet de la concentration en catalyseur à partir de $\langle \mathcal{A} \rangle_{\mathrm{XP}}^{(\Phi_{\mathrm{F}}=0)}$ - b) Effet de la concentration en catalyseur à partir de $\langle \mathcal{A} \rangle^{\mathrm{REF}}$. *Les incertitudes sur les vitesses volumétriques de production sont faibles et difficiles à observer sur les graphiques.*

Exp.	**[C] mM**	**[EY^{2-}] mM**	$\varphi'^{(\Phi_{\mathrm{F}}=0)}_{\mathrm{XP}}$ (%)	$\varphi'^{(\mathrm{DS})}$ (%)	φ'^{REF} (%)	φ
1	0,1	0,07	0,57 ± 0,04	0,58 ± 0,02	0,59 ± 0,02	0,35
2	0,075	0,05	0,6 ± 0,1	0,8 ± 0,1	0,8 ± 0,1	0,37
3	0,1	0,2	0,42 ± 0,04	0,49 ± 0,05	0,48 ± 0,05	0,26
4	0,044	0,2	0,47 ± 0,03	0,55 ± 0,05	0,50 ± 0,04	0,29
5	0,1	0,45	0,24 ± 0,04	0,27 ± 0,05	0,25 ± 0,05	0,15

TABLE 4.7 – Récapitulatif des rendements quantiques apparents de la réaction pour chacune des expériences réalisées en fonction des différentes valeurs de vitesses volumétriques moyennes d'absorption du rayonnement utilisées.

Nous pouvons voir qu'expérimentalement nous retrouvons un couplage linéaire comme prédit par le modèle que l'on considère un milieu purement absorbant ou un milieu avec de la diffusion inélastique. La concentration en catalyseur n'a pas d'impact sur la production en hydrogène comme il l'a été démontré par les auteurs de la publication [81] (voir figure 4.20) alors que la concentration en éosine Y modifie la valeur de φ' (voir figure 4.19) et nous reviendrons sur ce point à la fin de cette section. Il semblerait qu'une augmentation de la concentration en éosine Y diminue la valeur du rendement quantique.

Nous pouvons constater que $\varphi'^{(\mathrm{DS})}$ est égal aux incertitudes près à φ'^{REF} puisque diffusion simple est une très bonne approximation de la solution de référence ce qui est également le cas pour

$\varphi_{XP}'^{(\Phi_F=0)}$ sauf pour l'expérience 2 réalisée à faible concentration (écart d'environ 20%). En effet nous avons démontré que modéliser le transfert radiatif par un milieu purement absorbant entraîne une erreur significative sur la vitesse volumétrique d'absorption du rayonnement plus grande aux faibles épaisseurs optiques d'absorption qui se répercute sur le rendement quantique. Nous pouvons retenir qu'une surestimation de la vitesse volumétrique d'absorption du rayonnement entraîne (à vitesse de production constante) une sous estimation du rendement quantique global de la réaction.

Le rendement quantique global φ, à partir des définitions en photochimie (voir section 4.7.1), a été calculé en multipliant par (1 - Φ_F) les valeurs de $\varphi_{XP}'^{(\Phi_F=0)}$. Les résultats présentés dans le tableau 4.7 montre une sous-estimation de la valeur du rendement quantique (par rapport au rendement quantique de référence). D'une part, la vitesse volumétrique d'absorption du rayonnement ne prend pas en compte la fluorescence et d'autre part, le rendement quantique global traduit le fait que la fluorescence est une pure perte pour le mécanisme global de la réaction. Autrement dit le nombre de photons absorbés est plus important et la quantité de photons perdus qui ne seront pas à nouveau utilisés est plus importante (pour la même quantité d'hydrogène produit), par conséquent le rendement quantique est plus faible.

Des expériences de photophysique complémentaires réalisées avec Winfried Leibl du laboratoire Biochimie, Biophysique et Biologie Structurale du CEA à Saclay n'ont pas permis de trancher sur les étapes limitantes concernant le système photocatalytique étudié dans ce chapitre. Des analyses complémentaires devront être réalisées pour identifier les mécanismes et les constantes cinétiques. Pour aller plus loin sur l'étude de ce système photocatalytique moléculaire et en particulier sur l'étude de l'impact de la concentration en éosine Y sur la vitesse de production en hydrogène nous pouvons lister plusieurs hypothèses et perspectives de travail [91, 185, 186] :

— si l'éosine Y dans l'état fondamental est un photo-inhibiteur de l'éosine Y dans son état singulet, le rendement quantique de fluorescence pourrait varier en fonction de la concentration en éosine Y modifiant l'expression du rendement quantique global,

— le triplet pourrait également être inhibé par l'éosine Y dans son état fondamental dans la solution modifiant l'expression du rendement quantique global en fonction de la concentration en éosine Y,

— nous pouvons également imaginer qu'une autre espèce inhibe le singulet ou le triplet comme la triéthylamine.

Une étude sur la variation de la valeur du rendement quantique de fluorescence et de la concentration en espèce triplet en fonction de la concentration en éosine Y ou en Et_3N permettrait d'étudier ces hypothèses proposées pour en comprendre l'impact sur le rendement quantique global. Dans la section suivante nous nous attarderons aux derniers paramètres à étudier pour une analyse complète d'un procédé photoréactif.

4.8 Efficacité énergétique

Cette section est dédiée à une présentation des définitions de l'efficacité énergétique dans le cas d'un système photocatalytique homogène présentant une loi de couplage thermocinétique linéaire. Il est possible dans un premier temps de définir une efficacité énergétique volumétrique, qui évalue "au plus près" des conditions de fonctionnement "in situ" l'efficacité thermodynamique du procédé et est définie comme il se doit à partir des grandeurs volumiques (voir chapitre 3) :

$$\langle \eta^V \rangle = \frac{\langle r_{H_2} \rangle \, \Delta_r G^0}{\chi \langle \mathcal{A} \rangle} \tag{4.81}$$

où $\Delta_r G^0$ est l'enthalpie libre de la réaction [J.mol^{-1}], $\langle \mathcal{A} \rangle$ la vitesse volumétrique moyenne d'absorption du rayonnement convertie en énergétique [W.m^{-3}] grâce au coefficient de conversion χ (passage de mol$_{h\nu}$ à J) défini dans le chapitre 3 fonction de la source de photons considérée. Nous prendrons dans le cas du panneau de LED $\bar{\lambda}$ égal à 457 nm.

L'efficacité énergétique volumétrique peut se redéfinir de la façon suivante si l'on remplace la vitesse volumétrique moyenne de production d'hydrogène par la loi de couplage thermocinétique développée dans la section 4.7 :

$$\langle \eta^V \rangle = \frac{\varphi'}{\chi} \Delta_r G^0 = \frac{1}{2\chi} \Phi'_{prim} \Delta_r G^0 \tag{4.82}$$

En considérant la relation 4.81, il est possible de faire apparaître une autre définition surfacique de l'efficacité énergétique notée $\langle \eta^S \rangle$ d'un procédé photoréactif. Elle est moins utile à l'analyse fine de la conversion d'énergie radiante mais plus générale et incontournable pour comparer les procédés solaires entre eux :

$$\langle \eta^S \rangle = \langle \eta^V \rangle \times \langle \eta^R \rangle = \frac{\langle s_{H_2} \rangle \Delta_r G^0}{q_{in}} \tag{4.83}$$

où $\langle \eta^R \rangle$ représente un rendement d'efficacité d'absorption du rayonnement que l'on peut définir comme suit :

$$\langle \eta^R \rangle = \frac{\langle \mathcal{A} \rangle}{a_L q_{in}} = \frac{a_L q_{in} \, \mathcal{P}_A}{a_L q_{in}} = \mathcal{P}_A \tag{4.84}$$

qui n'est rien d'autre que l'absorptivité que nous avons détaillée tout au long de ce chapitre et avec $\langle s_{H_2} \rangle$ la vitesse surfacique de production d'hydrogène [mol.m^{-2}.s^{-1}] qui est simplement le rapport de la vitesse volumétrique de production d'hydrogène et de la surface spécifique éclairée a_L. L'efficacité énergétique surfacique peut alors se redéfinir de la façon suivante pour voir apparaître les grandeurs qu'il est possible d'optimiser :

$$\langle \eta^S \rangle = \langle \eta^V \rangle \times \mathcal{P}_A = \langle \eta^V \rangle \times (1 - T - R) \tag{4.85}$$

On peut constater qu'il est nécessaire de minimiser la proportion de photons transmis et réfléchis où l'on s'assurera que seuls les photons fluorescents n'appartenant pas à la gamme spectrale de recouvrement sortent du procédé photoréactif. Le rendement d'efficacité d'absorption du rayonnement tend donc vers la valeur de $\mathcal{P}_{A,max}$ strictement inférieure à 1 pour optimiser l'efficacité énergétique surfacique. Des détails sur ce point seront présentés dans la section 4.9.

4.9 Utilisation préliminaire du modèle pour l'analyse de photosensibilisateurs utilisés en photosynthèse artificielle et pour l'optimisation d'un procédé solaire photoréactif

Jusqu'à présent, nous avons étudié le système photocatalytique homogène présenté dans la section 4.2.1 à partir de notre modèle décliné pour la géométrie 1D d'épaisseur $E = 2,5$ cm du photoréacteur d'étude, en considérant la densité de flux de photons émise par le panneau de LEDs bleu comme conditions aux limites. Cette étape est évidemment nécessaire à la compréhension, au développement et à la validation du modèle.

Néanmoins ne perdons pas de vue que nous développons un modèle qui se doit d'être générique et prédictif afin de dimensionner et d'optimiser les procédés photoréactifs mettant en œuvre des systèmes photocatalytiques pour la production d'hydrogène solaire. L'objectif de cette section est donc d'argumenter sur le caractère prédictif et générique de notre modèle. Pour cela nous présenterons tout d'abord des résultats de vitesses volumétriques moyennes d'absorption du rayonnement pour le système photocatalytique étudié dans ce chapitre irradié par une source solaire AM1.5 dans la géométrie du photoréacteur d'étude. Nous détaillerons ensuite une analyse radiative sur l'absorptivité d'une sélection de quatre photosensibilisateurs étudiés dans la littérature en considérant une source solaire AM1.5. Nous terminerons notre étude par une présentation de la méthode de dimensionnement et d'optimisation d'un procédé solaire photoréactif en géométrie 1D cartésienne mettant en œuvre le système photocatalytique étudié dans ce chapitre.

Le spectre solaire AM1.5 sur la gamme spectrale active en photosynthèse artificielle pour les photosensibilisateurs étudiés dans cette partie entre 280 nm et 650 nm comme présenté sur la figure 4.21 a été utilisé pour les simulations solaires. La densité de flux de photons incidente q_{in} correspondant à cette gamme spectrale est de 1743 μmol.m^{-2}.s^{-1} et le rayonnement sera considéré comme collimaté normale.

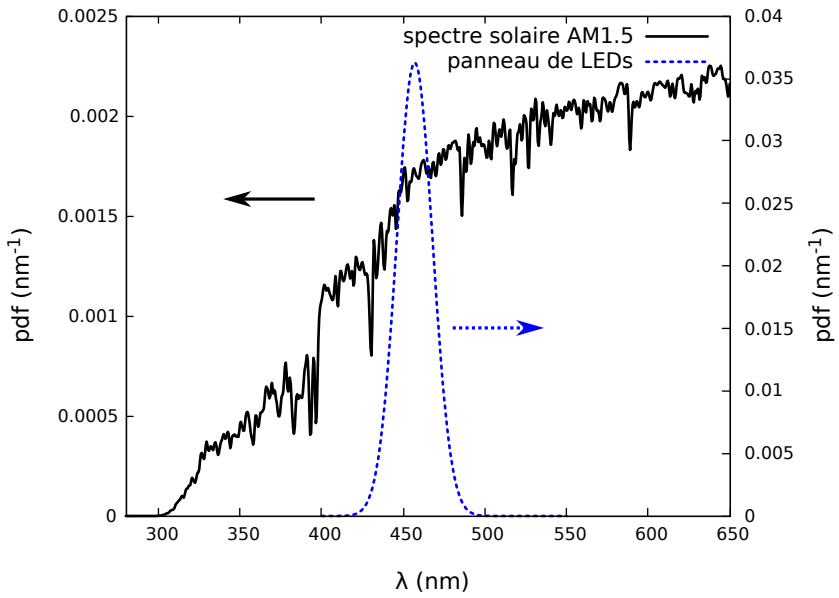


FIGURE 4.21 – Représentations graphiques des densités de probabilité d'emission $p^i(\lambda)$ (pdf) du spectre d'émission des LEDs bleues et du spectre solaire AM1.5 sur la gamme spectrale 280 nm à 650 nm.

4.9.1 Analyse du système photocatalytique homogène étendue au spectre solaire

Dans cette section, nous nous intéresserons toujours au système photocatalytique étudié dans ce chapitre en considérant le spectre d'extinction et le spectre d'émission de l'éosine Y présentés sur la figure 4.23c (gamme spectrale étendue par rapport au spectre présenté sur la figure 4.6 pour être en accord avec une simulation solaire). Cette analyse sera réalisée en considérant qu'il n'y a pas de catalyseur dans la solution pour simplifier le raisonnement. La résolution de notre modèle radiatif a été réalisée dans la géométrie 1D du photoréacteur d'épaisseur $E = 2,5$ cm éclairé par un rayonnement collimaté normal dont la distribution spectrale correspond au spectre solaire. L'algorithme présenté dans la section 4.3.3.2 nous a permis de déterminer l'absorptivité à partir de laquelle nous avons pu déduire la vitesse volumétrique d'absorption du rayonnement présenté sur la figure 4.22 selon pour rappel :

$$\langle \mathcal{A} \rangle = a_L q_{in} \mathcal{P}_A = \frac{q_{in}}{E} \mathcal{P}_A \tag{4.86}$$

A titre de comparaison, nous avons représenté la vitesse volumétrique moyenne d'absorption du rayonnement en considérant la source LED. La valeur maximale de la vitesse d'absorption du

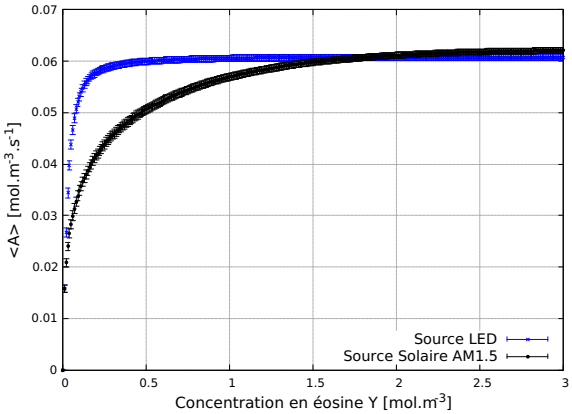
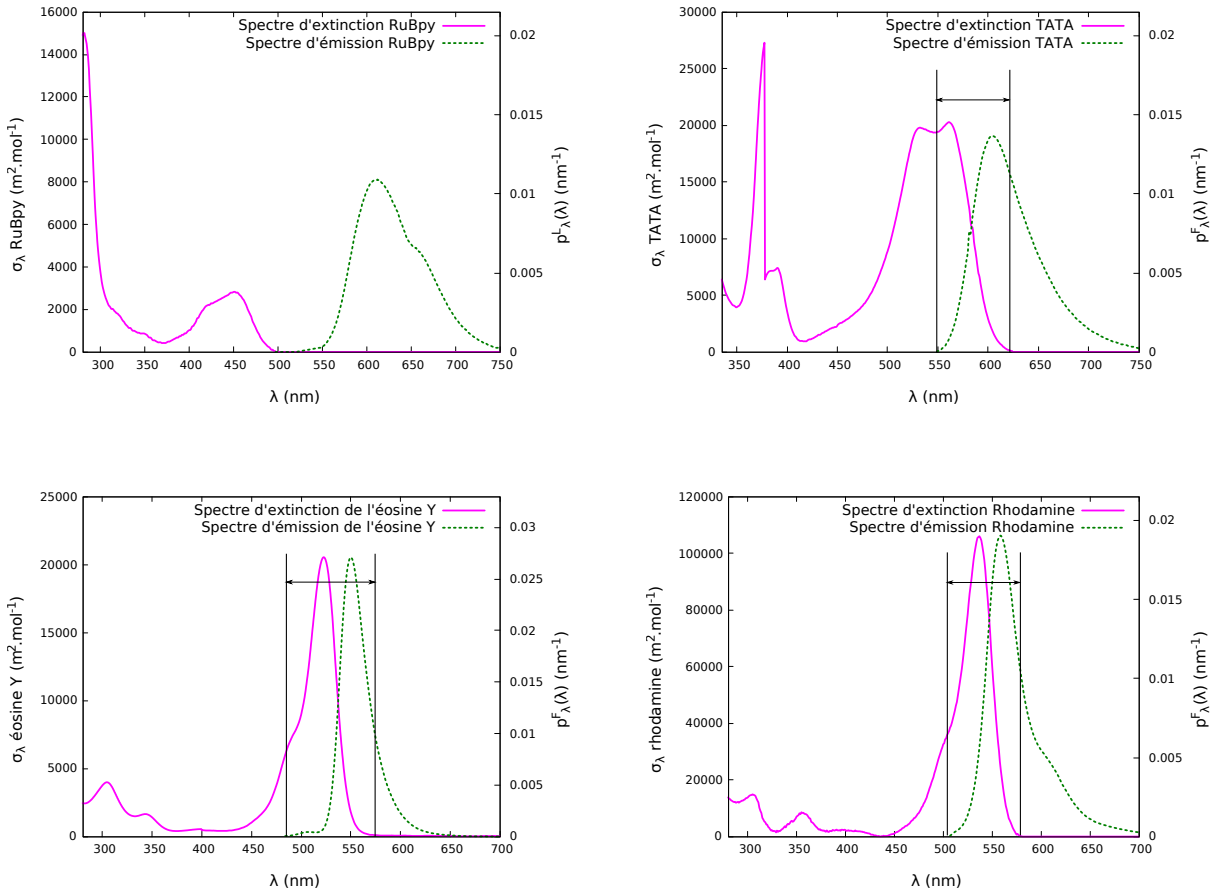


FIGURE 4.22 – Représentation graphique de la vitesse volumétrique d'absorption du rayonnement en fonction de la concentration en éosine Y pour un procédé photoréactif d'épaisseur de 2,5 cm pour une densité de flux de photons $q_{in} = 1743$ μmol.m^2.s^{-1}.

rayonnement $\langle \mathcal{A} \rangle_{max}$ est de 0,061 mol.m^{-3}.s^{-1} tandis que pour la source solaire elle est de 0,063 mol.m^{-3}.s^{-1}. Notons qu'il ne sera jamais possible d'atteindre en terme de probabilité 100% puisque pour rappel, des photons fluorescents, dont les longueurs d'onde n'appartiennent pas à la gamme spectrale de recouvrement entre les spectres d'extinction et d'émission seront nécessairement réfléchis ou transmis.

D'autre part, nous pouvons noter que tous les photons incidents sont absorbés si l'on contrôle la concentration de l'éosine (à épaisseur fixée) puisque la gamme spectrale du panneau de LED recouvre les sections efficaces d'extinction de l'éosine. En solaire avec l'éosine Y, ce n'est pas le cas puisque le maximum d'extinction pour ce photosensibilisateur est à environ 600 nm, et des photons solaires seront perdus sur la partie visible du spectre solaire. Il s'agit d'un des points d'optimisation des photosensibilisateurs où l'on cherchera à absorber un maximum du rayonnement solaire sur la gamme UV-visible utilisable pour la production d'hydrogène. De plus un photosensibilisateur avec un faible rendement quantique de fluorescence ou qui absorbe un maximum de photons fluorescents (recouvrement important) est un paramètre non négligeable pour l'optimisation des procédés photoréactifs afin de minimiser les pertes par transmission ou réflexion.

Nous venons de démontrer que nous sommes capables de modéliser la vitesse moyenne d'absorption du rayonnement de façon prédictive pour n'importe quelle source de photons. Nous étendons dans la section 4.9.2, le caractère prédictif et générique de notre modèle à d'autres photosensibilisateurs dont on connaît les propriétés radiatives issues de la littérature.



Photosensibilisateur	$Ru[Bpy]_3^{2+}$	$TATA^+$	EY^{2-}	Rhodamine B
Φ_L	0,062	0,15	0,38	0,7
$\bar{\sigma}^{AM1.5}$ [$m^2.mol^{-1}$]	564	7957	3454	18337
$\bar{\sigma}^{L}$ [$m^2.mol^{-1}$]	0	2833	2728	24943

FIGURE 4.23 – Propriétés radiatives de notre sélection de photosensibilisateur pour a) $Ru[Bpy]_3Cl_2$ (40μM) : section efficace d'extinction σ_λ, spectre d'émission (phosphorescence) normalisé et rendement quantique de phosphorescence $\Phi_P = 0{,}062$ obtenus dans une solution aqueuse tampon à pH = 6,8 [187]. b) TATA(Cl) (0.5 mM) : section efficace d'extinction σ_λ, spectre d'émission (fluorescence) normalisé et rendement quantique de luminescence $\Phi_F = 0{,}15$ obtenu dans une solution aqueuse tampon d'acétate (1 M) à pH 4,5 [188]. c) éosine Y (24μM) : section efficace d'extinction σ_λ, spectre d'émission (fluorescence) normalisé et rendement quantique de luminescence $\Phi_F = 0{,}38$ dans un mélange triéthylamine/eau à 10% volumique à pH = 10,5 [81, 169]. d) Rhodamine B : section efficace d'extinction σ_λ, spectre d'émission (fluorescence) normalisé et rendement quantique de luminescence $\Phi_F = 0{,}7$ dans l'éthanol [189, 190]. Le recouvrement entre le spectre d'extinction et le spectre d'emission est representé pour chaque photosensibilisateur (sauf pour le $Ru[Bpy]_3Cl_2$) par deux lignes parallèles liées par une double flèche. e) Tableau récapitulatif des sections efficaces moyennes calculées sur la source incidente et sur le spectre d'émission.

4.9.2 Analyse radiative étendue à d'autres photosensibilisateurs luminescents

Il existe une infinité de système photocatalytiques homogènes comme nous l'avons présenté dans le chapitre 2. Dans cette section nous nous concentrerons sur des systèmes photocatalytiques où le photosensibilisateur est luminescent (fluorescent ou phosphorescent) comme :

— le chlorure de tris(bipyridine)ruthénium(II) noté $Ru[Bpy]_3^{2+}$, un organométallique phosphorescent [187],

— un dérivé des triazatriangulénium le TATA(Cl) noté $TATA^+$, un composé organique fluorescent [188],

— l'éosine Y, que nous avons déjà présenté qui pour rappel est un composé organique fluorescent appartenant à la famille des xanthènes [81, 169],

ainsi qu'un chromophore plutôt utilisé comme étalon en spectroscopie pour la détermination des rendements quantiques de fluorescence : la rhodamine B [189, 190]. Nous élargissons donc notre étude aux phénomènes luminescents où le modèle radiatif et les principales équations nécessaires à la compréhension de cette section sont récapitulées dans l'encart 4.4. Notons simplement que le modèle est décliné à la luminescence à partir du modèle général présenté dans le chapitre 3 que nous avons déjà consacré plus particulièrement à la fluorescence dans ce chapitre du manuscrit (voir section 4.3.3). *Ce travail a fait l'objet d'une publication soumise dans "Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer".*

Les propriétés radiatives (la section efficace d'extinction σ_λ, le spectre d'émission $p^L(\lambda)$ et le rendement quantique de luminescence Φ_L), données d'entrée de l'équation du transfert radiatif, de ces photosensibilisateurs sont regroupées sur la figure 4.23. Puisque ces propriétés dépendent largement du solvant, nous avons sélectionné ces photosensibilisateurs dans ces conditions pour couvrir une large gamme de travail. La source solaire est utilisée sur la gamme [280 nm, 650 nm] où les photosensibilisateurs sont "actifs" comme présenté sur la figure 4.22. Notons que le $TATA^+$ sera étudié sur la gamme [335 nm, 650 nm] simplement parce que la gamme [280 nm, 335 nm] n'est à notre connaissance pas accessible dans la littérature [4].

Les sections efficaces d'extinction moyennes $\bar{\sigma}$ nécessaires au calcul des épaisseurs optiques (voir encart 4.4) sont présentées dans le tableau de la figure 4.23 sur la source incidente AM1.5 et sur la source d'émission. Dans cette partie du manuscrit nous avons choisi de travailler à partir de 4 épaisseurs optiques d'absorption définies sur la source incidente : 0,1 ; 0,3 ; 1,4 et 4,6 [5]. En pratique nous avons fixé l'épaisseur optique d'absorption et en considérant un réacteur d'épaisseur $E = 1$ m et les propriétés radiatives présentées dans le tableau de la figure 4.23, la concentration déduite a

4. Pour le $TATA^+$, la densité de flux de photons incidente correspond à une valeur de 1721 μmol.m^{-2}.s^{-1}.
5. Cette valeur correspond a une absorption de 99% des photons [94] en milieu purement absorbant et les autres valeurs ont été choisies pour analyser les résultats sur des épaisseurs optiques de plus en plus minces.

été utilisée pour le calcul des diverses grandeurs radiatives présentées dans cette partie. Nous avons également pu déduire du calcul de la concentration, l'épaisseur optique de diffusion.

Cette analyse s'articule en 3 paragraphes où nous discuterons dans un premier temps de l'impact de la prise en compte de la luminescence sur l'absorptivité, puis nous détaillerons une analyse du développement en ordre de diffusion ainsi qu'une présentation de résultats en appliquant des approximations analytiques comme l'ordre $j = 0$ et la diffusion simple.

Encart 4.4: Rappel des modèles et des notations pour l'analyse radiative

Cet encart est un récapitulatif du modèle, des approximations analytiques et des notations présentés de façon générale dans le chapitre 3 et détaillés à la fluorescence dans la section 4.3.3 de ce chapitre adaptés à un milieu luminescent.

• **Équation du transfert radiatif**

$$\mu \frac{dL_\lambda(x,\mu)}{dx} = -k_\lambda L_\lambda(x,\mu) + \ p^L(\lambda)\frac{\Phi_L}{2}\int_0^{+\infty} d\lambda' k_{\lambda'} \int_{-1}^{1} d\mu' L_{\lambda'}(x,\mu')$$

avec Φ_L le rendement quantique de luminescence (fluorescence ou phosphorescence) et $p^L(\lambda)$ le spectre d'émission (fluorescence ou phosphorescence) normalisé (pdf). Les conditions aux limites quasi collimatées normales sont $L_\lambda(0,\mu=1) = q_{in,\lambda}$ et $L(E,\mu) = 0$.

• **Développement en ordre de diffusion sur l'absorptivité**

$$\mathcal{P}_A = \sum_{j=0}^{+\infty} \mathcal{P}_A^{(j)} = \mathcal{P}_A^{(0)} + \mathcal{P}_A^{(1)} + \mathcal{P}_A^{(2)} + \mathcal{P}_A^{(3)} + ...$$

$\mathcal{P}_A$ et $\mathcal{P}_A^{(j)}$ ont été calculées grâce à l'algorithme de Monte Carlo présenté dans la section 4.3.3.2.

• **Approximations**

Milieu purement absorbant : $\mathcal{P}_A^{(\Phi_\mathrm{L}=0)} = \int_0^\infty d\lambda p^i(\lambda)(1-e^{-k_\lambda E})$

Développement en ordre de diffusion tronqué à l'ordre $j=0$: $\mathcal{P}_A^{(0)} = (1-\Phi)\mathcal{P}_A^{\Phi_\mathrm{L}=0}$ Diffusion simple : Solution analytique de $\mathcal{P}_A^{(\mathrm{DS})}$ présentée en annexe B ou voir équations 4.57 et 4.58.

• **Proportion de photons absorbés** : développement en ordre de diffusion sur l'absorptivité divisé par l'absorptivité totale

$$1 = \sum_{j=0}^{+\infty} P(j=q) = P(j=0) + P(j=1) + P(j=2) + P(j=3) + ...$$

• **Erreurs relatives**

Approximations	**Purement absorbant**	**Ordre $j=0$**	**Diffusion Simple**
Erreur relative	$\frac{\mathcal{P}_A - \mathcal{P}_A^{\Phi_\mathrm{L}=0}}{\mathcal{P}_A}$	$\frac{\mathcal{P}_A - \mathcal{P}_A^{(0)}}{\mathcal{P}_A}$	$\frac{\mathcal{P}_A - \mathcal{P}_A^{(DS)}}{\mathcal{P}_A}$
Notation	$\delta(\Phi_\mathrm{L}=0)$	$\delta(j=0)$	$\delta(\mathrm{DS})$

• **Épaisseurs optiques**

Source de photons	**Absorption**	**Diffusion**
$p^i(\lambda)$ (AM1.5)	$\tau_A^{AM1.5} = (1-\Phi_\mathrm{L})[PS]E\bar{\sigma}^{AM1.5}$	$\tau_D^{AM1.5} = \Phi_\mathrm{L}[PS]E\bar{\sigma}^{AM1.5}$
$p_\lambda^L(\lambda)$	$\tau_A^L = (1-\Phi_\mathrm{L})[PS]E\bar{\sigma}^L$	$\tau_D^L = \Phi_\mathrm{L}[PS]E\bar{\sigma}^L$

avec $[PS]$ la concentration en photosensibilisateur et E l'épaisseur de la lame infinie.

Photosensibilisateur	**Ru[Bpy]$_3^{2+}$** ($\Phi_L = 0,062$)			
$\tau_A^{AM1.5}$ | τ_D^L	0,1 | 0	0,3 | 0	1,4 | 0	4,6 | 0
$\mathcal{P}_\mathcal{A}$	8,30E-2	1,81E-1	3,03E-1	3,36E-1
$\delta(\Phi_L = 0)$	-6,6%	-6,6%	-6,6%	-6,6%
Photosensibilisateur	**TATA$^+$** ($\Phi_L = 0,15$)			
$\tau_A^{AM1.5}$ | τ_D^L	0,1 | 0,006	0,3 | 0,019	1,4 | 0,088	4,6 | 0,289
$\mathcal{P}_\mathcal{A}$	9,09E-2	2,26E-1	5,16E-1	6,83E-1
$\delta(\Phi_L = 0)$	-16,5%	-15,4%	-13,1%	-11,4%
Photosensibilisateur	**Éosine Y** ($\Phi_L = 0,38$)			
$\tau_A^{AM1.5}$ | τ_D^L	0,1 | 0,05	0,3 | 0,145	1,4 | 0,678	4,6 | 2,227
$\mathcal{P}_\mathcal{A}$	8,12E-2	1,72E-1	3,35E-1	4,88E-1
$\delta(\Phi_L = 0)$	-47,6%	-42,5%	-31,4%	-22,8%
Photosensibilisateur	**Rhodamine B** ($\Phi_L = 0,7$)			
$\tau_A^{AM1.5}$ | τ_D^L	0,1 | 0,317	0,3 | 0,952	1,4 | 4,444	4,6 | 14,600
$\mathcal{P}_\mathcal{A}$	7,52E-2	1,38E-2	2,29E-1	2,94E-1
$\delta(\Phi_L = 0)$	-170%	-142%	-117%	-105%

TABLE 4.8 – Tableau récapitulatif de l'erreur relative lorsque la luminescence est négligée $\delta(\Phi_L = 0)$ dans le cas du Ru[Bpy]$_3^{2+}$, du TATA$^+$, de l'Eosine Y et de la Rhodamine B pour les épaisseurs optiques d'absorption sélectionnées.

4.9.2.1 Impact de la luminescence

Cette section est dédiée à l'étude de l'impact de la luminescence sur l'absorptivité. Nous comparerons les valeurs de l'absorptivité en considérant un milieu purement absorbant aux valeurs de l'absorptivité de référence par l'intermédiaire de l'erreur $\delta(\Phi_L = 0)$. Les résultats pour chacun des photosensibilisateurs étudiés sont récapitulés dans le tableau 4.8.

Lorsque l'on néglige la luminescence en considérant un modèle purement absorbant, la proportion de photons diffusés n'est pas prise en compte. Chaque interaction avec le photosensibilisateur conduit nécessairement à une absorption tandis qu'avec la luminescence, l'interaction a une probabilité Φ_L de conduire à un événement de diffusion et les photons diffusés peuvent sortir du milieu réactionnel sans être absorbés. Par conséquent considérer un milieu purement absorbant conduit nécessairement à une surestimation de l'absorptivité de l'ordre de $\delta(\Phi_L = 0)$.

Nous pouvons retenir que l'erreur $\delta(\Phi_L = 0)$ est comprise dans le cas du TATA$^+$ entre 10% et 20%, pour l'éosine Y entre 20% et 50% et pour la rhodamine B, elle est largement supérieure à 100%. Le seul photosensibilisateur pour lequel $\delta(\Phi_L = 0)$ est inférieure à 10% est le Ru[Bpy]$_3^{2+}$. Néanmoins,

nous verrons dans la section 4.9.2.2 une solution simple qui permet de décrire rigoureusement la totalité des photons dans ce cas particulier.

Remarquons que l'erreur $\delta(\Phi_{\mathrm{L}} = 0)$ diminue en fonction de l'épaisseur optique d'absorption $\tau_A^{AM1.5}$ (également en fonction de l'épaisseur optique d'absorption sur les photons luminescents) pour la TATA$^+$, l'éosine Y et la rhodamine B puisque la proportion de photons diffusée est progressivement absorbée dans le milieu lorsque l'épaisseur optique d'absorption augmente. Elle tend vers une valeur asymptotique car les photons fluorescents n'appartenant pas au recouvrement sont nécessairement réfléchis ou transmis et une proportion appartenant à la gamme spectrale de recouvrement est également réfléchi.

Globalement, nous pouvons conclure à partir de ces résultats et comme nous l'avons montré dans la section 4.3.3.4 pour l'éosine Y avec la source LED, que l'on ne peut se passer de décrire la luminescence dans le transfert radiatif au risque de faire des erreurs significatives qui à terme se répercutent sur le dimensionnement et l'optimisation du procédé photoréactif.

4.9.2.2 Analyse du développement en ordre de diffusion

Nous nous concentrerons dans cette partie à l'analyse du développement en ordre de diffusion en travaillant à partir de la proportion de photons absorbés P pour différents ordres de diffusion j (allant de $q = 0$ à 3). Dans le paragraphe précédent nous avons introduit qu'une proportion de photons luminescents peut sortir du milieu réactionnel. Cela a pour conséquence de diminuer l'absorptivité comparé à un milieu purement absorbant. Néanmoins les photons luminescents ne quittent pas nécessairement le milieu. Un photon diffusé peut à nouveau interagir avec un photosensibilisateur, être absorbé pour participer à la réaction ou bien être à nouveau diffusé et ainsi de suite.

Le tableau 4.9 présente les résultats de la proportion de photons absorbés après avoir vécu j événements de diffusion $P(j = q)$ (avec q un entier compris entre 0 et 3 ici) et le complémentaire $P(j > q)$. Dans chacune des situations testées nous pouvons noter que la contribution à l'absorptivité totale des photons balistiques $P(j = 0)$ diminue avec l'épaisseur optique de diffusion tandis que la contribution des ordres supérieurs $P(j > 0)$ augmente excepté pour le Ru[Bpy]$_3^{2+}$ où aucun photon diffusé ne pourra être absorbé (pas de recouvrement).

Le paramètre clé pour analyser la contribution des ordres de diffusion à l'absorptivité totale est l'épaisseur optique de diffusion τ_D^L. Plus cette dernière est grande, plus les ordres de diffusion à prendre en compte pour décrire l'absorptivité totale est important. L'analyse sera donc présentée en fonction de l'épaisseur optique de diffusion fortement dépendante du recouvrement entre la section efficace d'absorption et le spectre d'émission. Notons que nous nous fixerons comme critère d'analyse de décrire au minimum 95% de la proportion de photons absorbés.

- $\tau_D^L = \mathbf{0}$: le spectre d'extinction et le spectre d'émission ne se recouvrent pas

Photosensibilisateur	**Ru[Bpy]$_3^{2+}$** ($\Phi_L = 0,062$)			
$\tau_A^{AM1.5} \mid \tau_D^L$	0,1 | 0	0,3 | 0	1,4 | 0	4,6 | 0
$P(j=0)$	100%	100%	100%	100%
$P(j>0)$	0%	0%	0%	0%
Photosensibilisateur	**TATA$^+$** ($\Phi_L = 0,15$)			
$\tau_A^{AM1.5} \mid \tau_D^L$	0,1 | 0,006	0,3 | 0,019	1,4 | 0,088	4,6 | 0,289
$P(j=0)$	99,1%	98,3%	96,2%	94,8%
$P(j=1)$	0,9%	1,9%	3,7%	4,9%
$P(j>0)$	0,9%	1,7%	3,8%	5,2%
$P(j>1)$	0%	0%	0%	0,2%
Photosensibilisateur	**Éosine Y** ($\Phi_L = 0,38$)			
$\tau_A^{AM1.5} \mid \tau_D^L$	0,1 | 0,05	0,3 | 0,145	1,4 | 0,678	4,6 | 2,227
$P(j=0)$	94,4%	90,1%	82,5%	77,0%
$P(j=1)$	5,3%	8,9%	14,3%	17,4%
$P(j=2)$	0,3%	0,9%	2,6%	4,2%
$P(j>0)$	5,6%	9,9%	17,5%	23,0%
$P(j>1)$	0,3%	1,0%	3,2%	5,6%
$P(j>2)$	0%	0,1%	0,6%	1,4%
Photosensibilisateur	**Rhodamine B** ($\Phi_L = 0,7$)			
$\tau_A^{AM1.5} \mid \tau_D^L$	0,1 | 0,317	0,3 | 0,952	1,4 | 4,444	4,6 | 14,600
$P(j=0)$	80,9%	72,6%	65,0%	61,7%
$P(j=1)$	15,4%	19,6%	22,3%	23,2%
$P(j=2)$	3,0%	5,4%	8,0%	9,1%
$P(j=3)$	0,6%	1,6%	2,9%	3,6%
$P(j>0)$	19,1%	27,4%	35,0%	38,3%
$P(j>1)$	3,7%	7,8%	12,7%	15,2%
$P(j>2)$	0,7%	2,4%	4,7%	6,1%
$P(j>3)$	0%	0,8%	1,8%	2,5%

TABLE 4.9 – Récapitulatif des proportions de photons absorbés pour les différents ordres de diffusions $j = q$ et le complémentaire $j > q$ dans le cas du Ru[Bpy]$_3^{2+}$, du TATA$^+$, de l'éosine Y et de la rhodamine B en fonction des épaisseurs optiques d'absorption et de diffusion.

Cette situation peut clairement être illustrée par le $Ru[Bpy]_3^{2+}$ (voir figure 4.23). Les photons luminescents (phosphorescents) diffusés n'interagissent pas avec le milieu et il n'est alors pas nécessaire de décrire le transfert radiatif par un modèle de diffusion multiple. La luminescence (phosphorescence) peut être interprétée comme une pure perte radiative et seuls les photons incidents participent à l'absorptivité. L'ordre $j = 0$ permet de décrire 100% des photons absorbés et les ordres supérieurs ne contribuent pas à l'absorptivité. Dans cette situation, nous verrons dans la section 4.9.2.3 qu'il est très simple, à partir d'une description d'un milieu purement absorbant de décrire rigoureusement l'ordre $j = 0$ du développement en ordre de diffusion.

- $\tau_D^L \neq \mathbf{0}$: le spectre d'extinction et le spectre d'émission se recouvrent

Cette situation est particulière aux molécules fluorescentes où le spectre d'extinction et d'émission se recouvrent comme présenté sur la figure 4.23 dans le cas des photosensibilisateurs suivants : $TATA^+$, eosine Y et rhodamine B. Les photons fluorescents diffusés pourront alors être absorbés après avoir vécu une, deux, trois ... j diffusions.

— Si l'on se concentre sur le $TATA^+$, les photons balistiques contribuent au minimum à hauteur d'environ 95% à l'absorptivité. La proportion de photons absorbés après plus d'un événement de diffusion est toujours inférieure à environ 0,2% permettant de conclure que décrire l'ordre $j = 0$ et l'ordre $j = 1$ du développement en ordre de diffusion permet de décrire environ 99% des photons absorbés.

— Considérons le cas de l'éosine Y où la proportion de photons absorbés après plus d'un événement de diffusion $P(j > 1)$ est inférieure à 5% pour toute la gamme d'épaisseurs optiques étudiée sauf pour $\tau_D^L = 2,227$ où $P(j > 1) = 5{,}6\%$. Il est donc possible de décrire la majorité des photons à partir de l'ordre $j = 0$ et $j = 1$ où la différence à 95% pour $\tau_D^L = 2,227$ est acceptable. L'ordre $j = 0$ est quant à lui pertinent uniquement pour des épaisseurs optiques inférieures à environ 0,05 puisque $P(j > 0) < 5{,}6\%$.

  Notons pour raffiner la description que pour les épaisseurs optiques τ_D^L de 0,05 et 0,145, 99% des photons sont décrits par les ordres $j = 1$ et $j = 0$ tandis que pour $\tau_D^L = 0{,}628$ et 2,227, il sera nécessaire de prendre en compte un ordre de diffusion supplémentaire ($j = 2$).

— Intéressons nous maintenant au cas de la rhodamine B où les épaisseurs optiques de diffusion sont significativement plus grandes que pour les autres photosensibilisateurs à cause de la valeur importante du rendement quantique de luminescence et du recouvrement. Par conséquent, la contribution des ordres de diffusions supérieurs à 1 devient significative.

  Pour les épaisseurs optiques de diffusion $\tau_D^L = 0{,}317$, les balistiques et le premier ordre de diffusion sont suffisants pour décrire 95% des photons, néanmoins, un ordre de diffusion supplémentaire est nécessaire pour décrire 99% des photons. Dans le cas des épaisseurs optiques de diffusion de $\tau_D^L = 0{,}952$, 4,444 et 14,6, tronquer le développement en ordre de diffusion

à l'ordre 2 permet de décrire 95% des photons et pour en décrire 99%, il faut aller jusqu'à l'ordre 3.

Pour résumer lorsque l'épaisseur optique de diffusion augmente, la contribution des photons balistiques à l'absorptivité diminue tandis que celle des diffus augmente. De plus, le poids de chacun des ordres de diffusion devient de plus en plus significatif en fonction également de l'épaisseur optique de diffusion. Afin de décrire 95% des photons absorbés il faut considérer :

— les balistiques $j = 0$ pour des épaisseurs optiques de diffusion $\tau_D^L < 0{,}05$,

— les balistiques $j = 0$ et les photons absorbés après une diffusion $j = 1$ pour des épaisseurs optiques de diffusions comprises entre $0{,}05 < \tau_D^L < 1$,

— les balistiques $j = 0$ et les photons absorbés après une diffusion $j = 1$ et deux diffusions $j = 2$ pour des épaisseurs optiques $\tau_D^L > 1$.

C'est à partir de ces conclusions qu'il est possible d'imaginer si une approximation telle que l'approximation du développement en ordre de diffusion tronqué à l'ordre $j = 0$ ou encore l'approximation de la diffusion simple peuvent être pertinentes. Dans la section 4.9.2.3, nous nous concentrerons sur la mise en œuvre de ces approximations.

4.9.2.3 Mise en œuvre des approximations analytiques

Le développement en ordre de diffusion tronqué à l'ordre $j = 0$ et l'approximation de la diffusion simple sont simples à mettre en œuvre car elles sont toutes les deux analytiques. Elles permettent de décrire de façon beaucoup plus rigoureuse le transfert radiatif que de considérer un milieu purement absorbant comme nous le verrons dans les paragraphes suivants.

• Développement en ordre de diffusion tronqué à l'ordre $j = 0$

Lorsque l'épaisseur optique de diffusion sur les photons luminescents τ_D^L est égale à zéro, l'approximation de l'ordre $j = 0$ permet d'obtenir le résultat exact. En effet puisque aucun des photons émis ne sera absorbé (il n'y a pas de recouvrement) l'absorptivité peut directement et rigoureusement être simplifiée comme suit :

$$\mathcal{P}_A = \mathcal{P}_A^{(0)} = (1 - \Phi_L)\mathcal{P}_A^{(\Phi_\mathrm{L}=0)} \tag{4.87}$$

La correction de l'absorptivité en milieu purement absorbant $\mathcal{P}_A^{(\Phi_\mathrm{L}=0)}$, souvent calculé en photochimie, par $(1 - \Phi_\mathrm{L})$, nous permet d'obtenir l'expression rigoureuse de l'absorptivité $\mathcal{P}_A^{(0)} = \mathcal{P}_A$. Nous pouvons également noter que l'erreur (en valeur absolue) $\delta(\Phi_\mathrm{L} = 0)$ lorsque l'on considère un milieu purement absorbant dans le cas d'une molécule sans recouvrement peut être facilement calculée comme suit :

$$\delta(\Phi_\mathrm{L} = 0) = \frac{\mathcal{P}_A^{(\Phi_\mathrm{L}=0)} - \mathcal{P}_A^{(0)}}{\mathcal{P}_A^{(0)}} = -\frac{\Phi_\mathrm{L}}{1 - \Phi_\mathrm{L}} \tag{4.88}$$

Photosensibilisateur	**Ru[Bpy]$_3^{2+}$** $(\Phi_L = 0,062)$			
$\tau_A^{AM1.5} \mid \tau_D^L$	0,1 | 0	0,3 | 0	1,4 | 0	4,6 | 0
$\mathcal{P}_\mathcal{A}$	8,30 × 10^{-2}	1,81 × 10^{-1}	3,03 × 10^{-1}	3,36 × 10^{-1}
$\delta(\Phi_L = 0)$	-6,6%	-6,6%	-6,6%	-6,6%
$\delta(j = 0)$	0%	0%	0%	0%
Photosensibilisateur	**TATA$^+$** $(\Phi_L = 0,15)$			
$\tau_A^{AM1.5} \mid \tau_D^L$	0,1 | 0,006	0,3 | 0.019	1,4 | 0,088	4,6 | 0,289
$\mathcal{P}_\mathcal{A}$	9,09× 10^{-2}	2,26 × 10^{-1}	5,16 × 10^{-1}	6,83 × 10^{-1}
$\delta(\Phi_L = 0)$	-16,5%	-15,4%	-13,1%	-11,4%
$\delta(j = 0)$	0,9%	1,9%	3,8%	5,2%
$\delta(\mathrm{DS})$	-0,2%	-0,9%	-2,9%	-4,6%
$\delta(elastique)$	0,3%	1,1%	3,4%	5,8%
Photosensibilisateur	**Eosin Y** $(\Phi_L = 0,38)$			
$\tau_A^{AM1.5} \mid \tau_D^L$	0,1 | 0,05	0,3 | 0,145	1,4 | 0,678	4,6 | 2,227
$\mathcal{P}_\mathcal{A}$	8,12 × 10^{-2}	1,72 × 10^{-1}	3,35 × 10^{-1}	4,88 × 10^{-1}
$\delta(\Phi_L = 0)$	-47,6%	-42,5%	-31,4%	-22,8%
$\delta(j = 0)$	5,6%	9,9%	17,5%	23,0%
$\delta(\mathrm{DS})$	-1,47%	-3,27%	-4,36%	-0,82%
$\delta(elastique)$	2,0%	5,5%	12,9%	12,8%
Photosensibilisateur	**Rhodamine B** $(\Phi_L = 0,7)$			
$\tau_A^{AM1.5} \mid \tau_D^L$	0,1 | 0,317	0,3 | 0,952	1,4 | 4,444	4,6 | 14,600
$\mathcal{P}_\mathcal{A}$	7,52 × 10^{-2}	1,38 × 10^{-2}	2,29 × 10^{-1}	2,94 × 10^{-1}
$\delta(\Phi_L = 0)$	-170%	-142%	-117%	-105%
$\delta(j = 0)$	19,1%	27,4%	35,0%	38,3%
$\delta(\mathrm{DS})$	-4,58 %	-6,22 %	-2,56%	1,09%
$\delta(elastique)$	14,6%	37,7%	68,2%	70,3%

TABLE 4.10 – Tableau récapitulatif de l'erreur en considérant un milieu purement absorbant $\delta(\Phi_L = 0)$, en ne considérant que l'ordre $j = 0$ du développement en ordre de diffusion $\delta(j = 0)$, pour l'approximation de la diffusion simple $\delta(\mathrm{DS})$ et en considérant la diffusion des photons fluorescents comme élastique $\delta(elastique)$.

Le cas du $Ru[Bpy]_3^{2+}$ est l'exemple parfait pour illustrer cette situation. En effet, il s'agit d'une molécule phosphorescente dont les spectres par définition ne présentent pas de recouvrement. Nous avons déjà présenté dans la section 4.9.2.2 que l'ordre $j = 0$ permet de décrire 100% des photons et par conséquent l'erreur $\delta(j = 0)$ comme présenté dans le tableau 4.10 est toujours nulle. Néanmoins, en considérant un milieu purement absorbant l'erreur $\delta(\Phi_L = 0)$ est faible, de l'ordre de 6,6 %. Notons que dans le cas d'une molécule avec un rendement quantique de phosphorescence plus important, l'erreur $\delta(\Phi_L = 0)$ sera nécessairement plus importante, que l'on peut facilement corriger en appliquant l'approximation présentée dans ce paragraphe.

Cette approximation a également été testée sur les photosensibilisateurs dont l'épaisseur optique de diffusion est différente de zéro : $TATA^+$, éosine Y et rhodamine B. Les erreurs $\delta(j = 0)$ obtenues sont récapitulées dans le tableau 4.10. Nous pouvons noter dans un premier temps que l'erreur $\delta(j = 0)$ est toujours inférieure à $\delta(\Phi_L = 0)$ pour les épaisseurs optiques que nous avons étudiée.

— Pour chacune des épaisseurs optiques de diffusion τ_D^L du $TATA^+$ l'erreur $\delta(\Phi_L = 0) > 10\%$ ne peut pas être ignorée comme présenté dans la section 4.9.2.1. Dans ces situations, multiplier l'expression de l'absorptivité en milieu purement absorbant par $(1 - \Phi_L)$ améliore significativement les résultats. On peut compter diviser l'erreur $\delta(\Phi_L = 0)$ par un facteur compris entre environ 2 et 20. Nous pouvons noter que cette approximation est en effet très bonne lorsque les ordres de diffusion j ne représentent pas une part significative de la totalité des photons, c'est à dire que l'ordre $j = 0$ permet de décrire la majorité des photons comme nous l'avons présenté dans la section 4.9.2.2,

— En considérant toutes les épaisseurs optique de diffusion de l'éosine Y et de la rhodamine B, même si l'ordre $j = 0$ n'est pas suffisant pour décrire 95% des photons, on se rend compte que l'erreur $\delta(j = 0)$ est comprise entre environ 23% et 40% strictement inférieure à $\delta(\Phi_L = 0)$. Dans le cas de l'éosine Y, nous pouvons espérer diviser par environ 4 $\delta(\Phi_L = 0)$ avec l'approximation de l'ordre $j = 0$ sauf pour l'épaisseur optique de 2,227 où nous n'observons pas d'amélioration significative. Nous pouvons observer une nette amélioration dans le cas de la rhodamine B où l'on divise l'erreur $\delta(\Phi_L = 0)$ par un facteur minimum d'environ 4. Cependant l'erreur $\delta(j = 0)$ reste significative puisqu'en effet cette approximation consiste à négliger les ordres supérieurs à zéro ($j > 0$) qui représentent une part importante de la proportion de photons absorbés (plus de 10%).

Pour conclure, pour chaque épaisseur optique d'absorption, tronquer le développement en ordre de diffusion à l'ordre $j = 0$ peut être une bonne première approximation qui améliore significativement les résultats en comparaison à un modèle purement absorbant.

• Diffusion simple élastique sur la partie luminescente

L'approximation de la diffusion simple est une approximation très commode à mettre en œuvre puisqu'il s'agit de décrire l'ordre $j = 0$ (spectral sur les photons balistiques) de façon rigoureuse et

l'ordre $j = 1$ en supposant que la diffusion sur les photons fluorescents est élastique. La résolution de ce modèle conduit à une solution analytique présentée en annexe B et par les équations 4.58 et 4.57.

Cette approximation a été mise en œuvre dans le cas du TATA$^+$, l'éosine Y et la rhodamine B. Tout d'abord nous pouvons noter que dans chacune des situations étudiées, l'erreur $\delta(\mathrm{DS})$ est toujours significativement inférieure à $\delta(\Phi_\mathrm{L} = 0)$ et $\delta(j = 0)$ où nous pouvons espérer au minimum diviser l'erreur d'un facteur deux pour les plus faibles épaisseurs optiques de diffusion et d'un facteur d'environ 100 pour les épaisseurs optiques de diffusion les plus épaisses. Cette approximation permet de décrire une proportion significative des photons, proche de l'absorptivité totale où les erreurs sont inférieures à l'approximation qui consiste à tronquer le développement en ordre de diffusion à l'ordre $j = 1$ (erreur relative $\delta(j = 1) = P(j = 1)$ supérieure à $\delta(\mathrm{DS})$). Pour rappel, lorsque l'on travaille à partir de l'approximation de la diffusion simple deux erreurs se compensent :

— Tronquer le développement en ordre de diffusion à l'ordre $j = 1$ sous estime l'absorptivité : $\mathcal{P}_A^{(0)} + \mathcal{P}_A^{(1)} < \mathcal{P}_A$,

— Considérer que la diffusion est un phénomène élastique surestime l'absorptivité : $\bar{\mathcal{P}}_A > \mathcal{P}_A$ (voir $\delta(elastique)$ dans le tableau 4.10).

Malgré la pertinence de l'approximation de la diffusion simple dans nos cas d'étude, elle doit être manipulée avec précaution si l'on cherche à élargir la gamme d'épaisseur optique de travail.

4.9.2.4 Conclusions de l'analyse radiative

Cette partie constitue un récapitulatif de l'analyse radiative que nous venons de conduire. Globalement les conclusions sont identiques à celle présentée dans la section 4.5. Dans la gamme d'épaisseur optique de diffusion étudiée nous pouvons retenir que :

— Considérer un modèle purement absorbant lorsqu'il y a de la luminescence dans le milieu conduit à une erreur non négligeable sur l'estimation de l'absorptivité,

— Lorsque l'épaisseur optique de diffusion augmente, il est nécessaire de décrire de plus en plus d'ordre de diffusion pour se rapprocher de l'absorptivité totale, cela signifie que de l'on peut imaginer de la diffusion multiple dans le milieu. Pour rappel pour décrire 95% des photons absorbés il faut considérer :

  — les balistiques $j = 0$ pour des épaisseurs optiques de diffusion $\tau_D^L < 0{,}05$,

  — les balistiques $j = 0$ et les photons absorbés après une diffusion $j = 1$ pour des épaisseurs optiques de diffusion comprises entre $0{,}05 < \tau_D^L < 1$,

  — les balistiques $j = 0$ et les photons absorbés après une $j = 1$ et deux diffusions $j = 2$ pour des épaisseurs optiques de diffusion $\tau_D^L > 1$.

— l'approximation du développement en ordre de diffusion tronqué à l'ordre $j = 0$ est le modèle exact d'un milieu luminescent dont les spectres d'extinction et d'émission ne se recouvrent pas (phosphorescence) et constitue une première bonne approximation de la solution de référence lorsque les spectres se recouvrent comparé à considérer un milieu purement absorbant,

— l'approximation de la diffusion simple, une solution analytique pratique à mettre en œuvre, permet de décrire la quasi totalité des photons quelle que soit l'épaisseur optique de diffusion que nous avons étudiée.

Une analyse radiative de quatre photosensibilisateurs étudiés en photosynthèse artificielle dans des conditions solaires a été réalisée. Nous avons ainsi démontré le caractère prédictif et générique de notre modèle en étudiant l'absorptivité. Dans la section 4.9.3, nous souhaitons nous concentrer sur le paramètre dimensionnant d'un procédé photoréactif solaire comme nous l'avons présenté dans la section 4.8 et mener à bien notre démarche en allant jusqu'à l'optimisation de ce procédé.

4.9.3 Vers une optimisation d'un procédé solaire photoréactif

Cette partie du manuscrit est consacrée à la méthodologie de dimensionnement et d'optimisation d'un procédé solaire photoréactif. Avant d'étudier la mise en œuvre du système photocatalytique étudié dans ce chapitre, nous nous attarderons à une étude de l'impact des effets spectraux sur l'absorptivité.

4.9.3.1 Effets spectraux

Concentrons nous tout d'abord à l'étude de l'absorptivité en négligeant la luminescence pour une épaisseur optique d'absorption $\tau_A^{AM1.5}$ de 4,6 sur les 4 photosensibilisateurs étudiés dans la section 4.9.2. Selon la loi de Bouguer, à cette épaisseur optique, l'absorptivité devrait atteindre une valeur de 0,99. Nous pouvons voir d'après le tableau 4.11 que $\mathcal{P}_A^{(\Phi_L=0)}$ est strictement inférieure à cette valeur. En effet, les absorptivités ont été calculées sur la gamme spectrale AM1.5 [280 nm, 650 nm] (ou [335 nm, 650 nm] pour TATA$^+$) où les spectres d'extinction de chaque photosensibilisateur ne permettent pas d'interagir avec chacune des longueurs d'onde considérées. L'absorptivité est donc inférieure à la valeur attendue.

Si l'on réduit la gamme spectrale de travail où les photosensibilisateurs absorbent la totalité du rayonnement (gamme spectrale présentée dans le tableau 4.11), les absorptivités $\mathcal{P}_A^{(\Phi=0)'}$ sont toujours inférieures à la valeur de 0,99. En effet, la concentration de travail a été ajustée pour atteindre les épaisseurs optiques sélectionnées (voir section 4.9.2) à partir des sections efficaces moyennes $\bar{\sigma}^{AM1.5}$. La dimension spectrale n'est donc pas prise en compte dans ce calcul et l'absorptivité est inférieure à 0,99 pour $\tau_A^{AM1.5} = 4{,}6$.

Photosensibilisateurs	**Ru[Bpy]$_3^{2+}$**	**TATA$^+$**	**Eosine Y**	**Rhodamine B**
$\tau_A^{AM1.5} \mid \tau_D^L$	4,6 | 0	4,6 | 0,289	4,6 | 2,227	4,6 | 14,600
$\mathcal{P}_A^{(\Phi_L=0)}$	$3{,}58 \times 10^{-1}$	$7{,}61 \times 10^{-1}$	$5{,}99 \times 10^{-1}$	$6{,}03 \times 10^{-1}$
$\mathcal{P}_A^{(\Phi_L=0)'}$	$9{,}60 \times 10^{-1}$	$8{,}60 \times 10^{-1}$	$8{,}24 \times 10^{-1}$	$8{,}61 \times 10^{-1}$
Gamme spectrale [nm]	280-497	335-624	280-576	280-580
$\mathcal{P}_A$	$3{,}36 \times 10^{-1}$	$6{,}83 \times 10^{-1}$	$4{,}88 \times 10^{-1}$	$2{,}94 \times 10^{-1}$

TABLE 4.11 – Tableau récapitulatif des absorptivités où la luminescence n'est pas prise en compte pour une épaisseur optique d'absorption de 4,6 calculées sur la gamme spectrale [280 nm, 650 nm] et sur la gamme spectrale d'absorption spécifique à chaque photosensibilisateur.

Cette "erreur" se répercute sur les absorptivités $\mathcal{P}_A$ qui de plus sont inférieures à $\mathcal{P}_A^{(\Phi_L=0)}$ puisqu'une proportion de photons luminescents (égale à $\delta(\Phi_L = 0)$) n'est pas absorbée comme nous l'avons vu dans la section 4.9.2.1. Ainsi, nous ne travaillerons pas avec l'épaisseur optique d'absorption de 4,6, valable en monochromatique et en milieu purement absorbant. Nous optimiserons le procédé photoréactif en fonction du produit $C \times E$ pour lequel nous cherchera à atteindre de 99% de $\mathcal{P}_{A,max}$ comme nous le présentons dans la section suivante.

4.9.3.2 Étude du système photocatalytique bioinspiré

Considérons que l'on souhaite mettre en œuvre dans un procédé photoréactif solaire plan d'épaisseur E, éclairé par un rayonnement solaire collimaté normal (distribution spectrale AM1.5, voir figure 4.21 et de densité de flux de photons $q_{in} = 1743$ μmol.m^{-2}.s^{-1}) un système photocatalytique hypothétique dont le photosensibilisateur est l'éosine Y à une concentration notée [EY^{2-}] que l'on cherche à déterminer en fonction de l'épaisseur E. Nous conviendrons que le rendement quantique apparent de la réaction φ' est d'environ 40%, considéré à l'optimum thermodynamique ($\frac{1}{2}\rho_m$). L'objectif à terme sera de réifier cette grandeur pour obtenir un modèle totalement prédictif qui pourra prendre en compte par exemple l'influence de la concentration en éosine Y sur le rendement quantique global comme nous l'avons présenté dans la section 4.7.2.

L'un des premiers paramètres sur lequel nous allons travailler pour optimiser le procédé est la vitesse volumétrique moyenne d'absorption du rayonnement. Nous chercherons à atteindre 99% de la valeur maximale d'absorption $\mathcal{P}_{A,max}$, qui pour mémoire est différente de 100% puisque nécessairement une certaine proportion de photons fluorescents n'appartenant pas à la gamme spectrale de recouvrement sera réfléchie et transmise.

D'après nos résultats (absorptivité de référence obtenue à partir de l'algorithme présenté dans la section 4.3.3.2), il est possible d'atteindre 99% de l'absorptivité maximale correspondant à 0,897

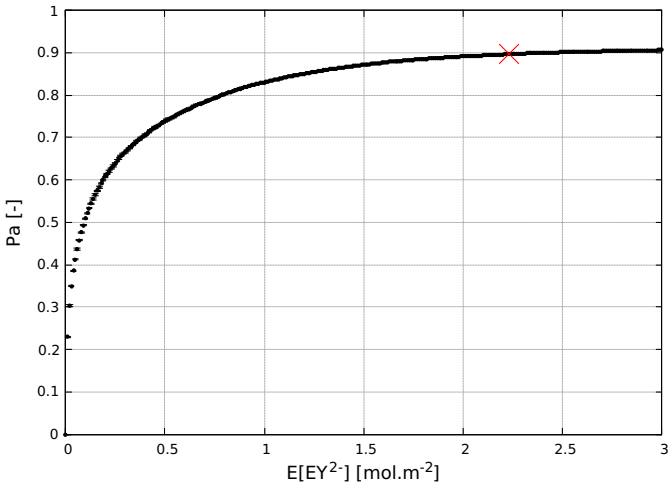


FIGURE 4.24 – Représentation de l'absorptivité en fonction du produit la concentration en éosine Y par l'épaisseur du procédé photoréactif.

lorsque le produit de la concentration par l'épaisseur du réacteur est de 2,23 comme présenté sur la figure 4.24 (croix rouge). Une infinité de solution de concentrations en photosensibilisateur et d'épaisseurs sont alors possibles.

Dans ces conditions, nous pouvons calculer l'efficacité énergétique volumétrique maximale qui s'exprime pour rappel comme suit :

$$\langle \eta^V \rangle_{max} = \frac{\varphi'}{\chi} \Delta_r G^0 \tag{4.89}$$

ce qui donne une valeur d'environ 0,39 à l'optimum thermodynamique[6]. L'efficacité énergétique surfacique s'exprime selon :

$$\langle \eta^S \rangle_{max} = \langle \eta^V \rangle_{max} \, 0,99 \times \mathcal{P}_{A,max} \tag{4.90}$$

Toutes applications numériques faites, l'efficacité énergétique surfacique est d'environ 0,35. Les efficacités énergétiques sont alors des constantes une fois l'absorptivité optimisée et le rendement quantique global donné (celui-ci devant faire l'objet d'avancées dans le domaine de la photocatalyse). Le rôle de l'ingénierie consiste donc ici à concevoir des systèmes optimisés en terme d'absorptivité maximum à partir de bases solaires en un lieu donné.

Il est possible par contre d'optimiser fortement la vitesse volumétrique moyenne de production

6. En considérant l'enthalpie libre pour la photodissociation de l'eau et une longueur d'onde moyenne $\bar{\lambda}$ de 490 nm pour le calcul de χ calculée sur le spectre AM1.5 énergétique.

d'hydrogène dans le cas d'un couplage thermocinétique linéaire qui s'écrit à partir de l'absorptivité maximale comme :

$$\langle r_{H_2} \rangle_{max} = \varphi' \langle \mathcal{A} \rangle_{max} = \varphi' a_L q_{in} \mathcal{P}_{A,max} \tag{4.91}$$

Nous pouvons constater que le seul paramètre sur lequel il est possible de travailler dans des conditions solaires est a_L, qui est par définition le paramètre dimensionnant inversement proportionnelle à l'épaisseur du procédé. On cherchera à avoir l'épaisseur E la plus faible possible. Pour donner un exemple, nous pouvons imaginer être limités par les propriétés physico-chimiques de l'éosine Y comme sa solubilité dans l'eau (430 mol.m^{-3}), ce qui conduit à une épaisseur de réacteur inférieure à 5,2 mm pour un produit $E \times [EY^{2-}]$ de 2,23 à 99% de $\mathcal{P}_{A,max}$. La possibilité d'avoir une photoinhibition du photosensibilisateur peut également faire l'objet d'optimisations sur la base de performances évaluées sur la durée de vie de l'installation en un lieu donné.

Nous venons de présenter que dans le cas simple d'un couplage linéaire, la grandeur permettant de dimensionner un procédé solaire photoréactif est la vitesse volumétrique moyenne de production d'hydrogène et la grandeur à optimiser est l'absorptivité. Pour aller plus loin, nous présenterons également la même démarche dans le cas d'un couplage thermocinétique non linéaire dans le chapitre 5 de ce manuscrit.

4.10 Conclusions et perspectives

Dans ce chapitre, nous avons pu étudier la mise en œuvre dans le photoréacteur d'étude d'un système photocatalytique homogène composé d'un catalyseur bio-inspiré des hydrogènases et d'un photosensibilisateur fluorescent pour la première fois. La vitesse volumétrique moyenne de production en hydrogène expérimentale a pu être mesurée tout comme la vitesse volumétrique moyenne d'absorption du rayonnement en considérant un milieu purement absorbant.

Nous nous sommes intéressés à la modélisation de la vitesse volumétrique moyenne d'absorption du rayonnement en considérant la fluorescence dans le milieu réactionnel. Les propriétés radiatives ont été clairement définies et ont été utilisées comme paramètres d'entrée pour la résolution de l'équation du transfert radiatif dans la géométrie du photoréacteur d'étude et aux conditions aux limites du panneau de LEDs grâce à un algorithme de Monte Carlo. Le modèle de la vitesse volumétrique d'absorption du rayonnement a été détaillé et présenté sous la forme d'un développement en ordre de diffusion afin de mettre des images physiques sur le phénomène de diffusion multiple inélastique caractéristique de la fluorescence.

Une analyse radiative sur le développement en ordre de diffusion, sur l'approximation de l'ordre $j = 0$ et l'approximation de la diffusion simple a été présentée. Nous retiendrons que considérer un milieu purement absorbant lorsqu'il y a de la fluorescence dans le milieu entraîne des erreurs

significatives sur l'estimation de la vitesse volumétrique moyenne d'absorption du rayonnement qui à terme peuvent se répercuter sur l'estimation de la valeur du rendement quantique et sur le dimensionnement d'un procédé photoréactif. Nous retiendrons également que corriger l'expression de la vitesse volumétrique moyenne d'absorption du rayonnement modélisé en purement absorbant par (1 - Φ_F) est une méthode permettant d'améliorer les résultats. Une approximation significativement plus intéressante est le modèle de la diffusion simple dont la solution est analytique et très commode à utiliser.

Une analyse radiative en considérant une source solaire AM1.5 sur différents photosensibilisateurs luminescents couramment utilisés dans la littérature de la photosynthèse artificielle a été réalisée afin de généraliser nos conclusions citées dans le paragraphe précédent et défendre le caractère prédictif et générique de notre modèle.

Nous avons pu établir une loi de couplage linéaire en fonction de la vitesse volumétrique d'absorption du rayonnement, en supposant que l'étape du transfert d'électrons de l'éosine Y vers le catalyseur est limitante. Nous retiendrons que l'expression du rendement quantique global obtenue dans ce manuscrit est indépendante des cinétiques de désexcitation par fluorescence puisque cette dernière a été développée dans la vitesse volumétrique d'absorption du rayonnement. Dans certaines conditions, nous avons pu réconcilier la définition du rendement quantique global établie en photochimie avec la définition présentée dans ce manuscrit. A partir des valeurs de vitesses volumétriques de production d'hydrogène expérimentales, nous avons pu identifier le rendement quantique global de la réaction légèrement inférieur à 1% en considérant les différents modèles de la vitesse volumétrique d'absorption du rayonnement présentés dans l'analyse radiative.

En utilisant une source LEDs ou une source solaire AM1.5, nous avons pu étudier la méthodologie de dimensionnement et d'optimisation d'un procédé photoréactif. Nous avons démontré que la vitesse volumétrique de production d'hydrogène est la grandeur dimensionnante par l'intermédiaire de la surface spécifique éclairée a_L que l'on choisira la plus grande possible. L'absorptivité devra être optimisée en fixant une valeur à 99% de $\mathcal{P}_{A,max}$ où cette dernière grandeur sera nécessairement inférieure à 1 puisqu'une proportion de photons fluorescents n'appartenant pas à la gamme spectrale de recouvrement entre le spectre d'extinction et le spectre d'émission fluorescent sera perdue par transmission ou réflexion.

En termes de perspectives, la modélisation des propriétés radiatives par la DFT pourrait être envisagée dans le but d'obtenir ces dernières de façon prédictive. Nous pouvons également proposer de déterminer le rendement quantique de fluorescence expérimentalement grâce à notre banc optique ou en complétant l'identification d'autres mesures de transmittivité au photoréacteur d'étude.

Il pourrait être intéressant de réaliser une étude de l'impact de la concentration des différents constituants de la solution sur le rendement quantique de fluorescence ou sur la concentration en triplet ainsi que de réaliser une étude approfondie des cinétiques de réaction pour améliorer et gagner

en connaissance sur l'expression du rendement quantique global de la réaction.

En miroir de ce chapitre, nous nous intéresserons dans le chapitre suivant à l'étude d'un système photocatalytique hétérogène mis en œuvre dans le photoréacteur d'étude ainsi qu'au développement du modèle pour un tel système.

CHAPITRE 5

Exemple n°2 : Étude d'un système photocatalytique hétérogène à base de semi-conducteurs

5.1 Introduction 187

5.2 Mise en œuvre d'un système photocatalytique hétérogène sans co-catalyseurs 188

5.2.1 Présentation et détails des mécanismes réactionnels 188

5.2.2 Bilan matière sur l'hydrogène : vitesse volumétrique moyenne de production en hydrogène 193

5.2.3 Bilan sur la phase photonique : Vitesse volumétrique d'absorption du rayonnement et transmittivités expérimentales 194

5.3 Modélisation de la vitesse spécifique locale d'absorption du rayonnement 197

5.3.1 Propriétés radiatives de CdS 197

5.3.1.1 Propriétés optiques de CdS 197

5.3.1.2 Modèle géométrique et distribution de taille des particules 199

5.3.1.3 Méthode numérique de résolution 203

5.3.1.4 Validation expérimentale des propriétés radiatives 207

5.3.2 Les grandeurs radiatives caractéristiques 212

5.3.2.1 Modèle pour la détermination de la solution de référence : équation du transfert radiatif et vitesse spécifique locale d'absorption du rayonnement 213

5.3.2.2 Algorithmes de Monte Carlo 214
5.3.2.3 Modèle pour l'approximation de la diffusion simple : équation du transfert radiatif et vitesse spécifique locale d'absorption du rayonnement 217
5.4 Loi de couplage thermocinétique : vitesse de production d'hydrogène 220
5.5 Efficacité énergétique 226
5.6 Utilisation préliminaire du modèle prédictif et générique 229
5.6.1 Impact de la taille des particules 229
5.6.2 Dimensionnement et optimisation d'un procédé solaire photoréactif 233
5.6.3 Conclusions 236
5.7 Mise en œuvre d'un système photocatalytique hétérogène co-catalytique 237
5.7.1 Introduction à la physique du solide 238
5.7.2 Cas d'un dopage semiconducteur-metal : CdS|platine 240
5.7.3 Cas d'un dopage semiconducteur-semiconducteur : CdS|MoS_2 . . . 243
5.7.4 Étude de l'impact de la co-catalyse sur la modélisation des grandeurs caractéristiques 245
5.7.4.1 Vitesse spécifique locale d'absorption du rayonnement . . 245
5.7.4.2 Vitesses volumétriques moyennes de production d'hydrogène 252
5.7.4.3 Efficacité énergétique 255
5.7.4.4 Utilisation préliminaire du modèle avec co-catalyseur . . . 257
5.8 Conclusions et perspectives 260

5.1 Introduction

Ce chapitre est dédié à l'étude de la mise en œuvre d'un système photocatalytique hétérogène pour la production d'hydrogène dans le photoréacteur d'étude présenté dans le chapitre 3. Des particules de sulfure de cadmium (semi-conducteur de type n) seront mises en suspension dans une solution aqueuse de donneurs sacrificiels d'électrons afin de mesurer les vitesses volumétriques moyennes de production d'hydrogène. Les détails de la préparation de la solution seront présentés dans la section 5.2.2 et en annexe C. Nous nous attarderons sur les différents mécanismes mis en jeu dans cette réaction, nécessaires à l'établissement de la loi de couplage thermocinétique, une fonction non linéaire de la vitesse locale d'absorption du rayonnement que nous démontrerons dans la section 5.4.

Une attention particulière sera accordée au déploiement du modèle pour la détermination prédictive de la vitesse spécifique locale d'absorption du rayonnement $\mathcal{A}'(x)$. Nous commencerons par déterminer les propriétés optiques de CdS puis nous présenterons la méthode de détermination de la distribution de taille des particules selon un modèle de formes sphérique et cubique des particules. La résolution des équations de Maxwell sera réalisée numériquement et les méthodes seront présentées en fonction de la forme des particules comme nous le détaillerons dans la section 5.3.1. Après avoir étudié et validé expérimentalement la modélisation des propriétés radiatives à l'aide d'un banc optique dédié, nous nous attarderons sur la résolution de l'équation du transfert radiatif pour obtenir les grandeurs radiatives d'intérêt telles que la transmittivité, la réflectivité, l'absorptivité et la vitesse spécifique locale d'absorption du rayonnement dans la section 5.3. Les algorithmes de Monte Carlo seront présentés pour déterminer les solutions de référence et nous étudierons la pertinence de l'approximation de la diffusion simple.

La vitesse spécifique locale d'absorption du rayonnement déterminée, nous l'utiliserons dans la loi de couplage thermocinétique pour en déduire la vitesse volumétrique moyenne de production d'hydrogène que nous comparerons aux valeurs expérimentales afin d'identifier un seul paramètre d'agrégation des constantes cinétiques dans la section 5.4. Nous pourrons ainsi utiliser notre modèle prédictif pour étudier l'impact de la taille des particules sur les vitesses volumétriques moyennes de production d'hydrogène dans la section 5.6.

Une analyse du procédé photoréactif complète sera réalisée en étudiant l'efficacité énergétique volumétrique et surfacique avec une loi de couplage thermocinétique non linéaire d'une part dans la géométrie et aux conditions aux limites de notre banc expérimental puis en donnant des pistes en vue de dimensionner et optimiser un procédé photoréactif solaire pour que ce dernier atteigne un jour l'efficacité énergétique de 10% visée pour être industrialisable.

Dans un deuxième temps, nous présenterons le travail d'un dépôt à la surface des particules de CdS de co-catalyseurs de réduction des protons. Nous travaillerons à partir d'un co-catalyseur

métallique : le platine, puis avec un semi-conducteur de type p, le sulfure de molybdène (MoS_2). Différents protocoles expérimentaux seront discutés à partir de diverses analyses réalisées sur les particules. Ces dernières seront mise en œuvre dans le photo-réacteur d'étude afin de mesurer les vitesses volumétriques moyennes de production d'hydrogène.

Nous chercherons à comprendre l'impact de la co-catalyse sur les cinétiques de réaction et *in fine* sur la vitesse volumétrique moyenne de production d'hydrogène et sur l'efficacité énergétique en déployant le modèle complet des propriétés optiques jusqu'aux grandeurs d'intérêts.

5.2 Mise en œuvre d'un système photocatalytique hétérogène sans co-catalyseurs

Concentrons nous dans un premier temps sur la mise en œuvre de particules de CdS commerciales dans le photoréacteur d'étude. Nous présenterons tout d'abord les mécanismes réactionnels proposés dans la littérature associés au système photocatalytique hétérogène étudié dans ce chapitre.

5.2.1 Présentation et détails des mécanismes réactionnels

Le système photocatalytique hétérogène mis en œuvre dans le photoréacteur d'étude est une suspension aqueuse composée d'un photocatalyseur, le sulfure de cadmium (CdS), un semi conducteur de type n en suspension dans une solution électrolytique composée d'un tensioactif en dessous de sa concentration micellaire critique, le SDS et de donneurs sacrificiels d'électrons : le sulfite de sodium (Na_2SO_3) et le sulfure de sodium nonahydraté ($Na_2S,9H_2O$).

Les propriétés électriques de CdS semblent en faire un candidat idéal pour la photodissociation de la molécule d'eau. Lorsque CdS est mis en suspension dans l'eau, et qu'un photon d'énergie supérieure ou égale au gap de 2,4 eV [120, 123], une paire $e^-|h^+$ est formée (voir figure 5.1) :

$$\mathrm{CdS} \xrightarrow{h\nu} e^- + h^+ \qquad E = 2,4\,eV \tag{5.1}$$

Les potentiels de ses bandes de valence (1,6 V) et de conduction (-0,8 V) sont idéalement positionnés pour oxyder la molécule d'eau (0,82 V à pH = 7 [58, 123]) et réduire les protons (-0,41 V à pH = 7 [58, 123]) selon :

$$\mathrm{H_2O} + 2h^+ \rightarrow \frac{1}{2}\,\mathrm{O_2} + 2\mathrm{H}^+ \tag{5.2}$$

$$2\mathrm{H}^+ + 2e^- \rightarrow \mathrm{H_2} \tag{5.3}$$

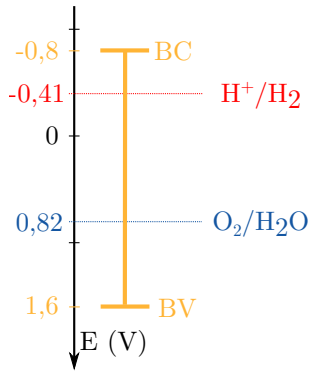


FIGURE 5.1 – Représentation des potentiels d'oxydation de la molécule d'eau et de réduction des protons et positionnement des bandes de valence et de conduction de CdS à un pH de 7 [58, 120, 123].

De plus, le gap du semi-conducteur permettrait d'absorber une partie du rayonnement visible du spectre solaire (jusqu'à environ 520 nm), un avantage considérable puisqu'il représente 40% (sur la densité de flux photonique totale et 42% en prenant en compte l'UV) du spectre solaire complet [1].

Cependant, la réaction de photodécomposition (anodique) de CdS (0,32 V NHE à un pH de 7 [191]) est favorisée par rapport à l'oxydation de l'eau selon :

$$\mathrm{CdS} + 2h^+ \quad \rightarrow \quad \mathrm{Cd}^{2+} + \mathrm{S} \qquad E^0 = 0,06\ \mathrm{V} \tag{5.4}$$

Pour palier ce problème de photodécomposition, des donneurs sacrificiels d'électrons tels que Na_2SO_3 et/ou $Na_2S,9H_2O$, dont les potentiels d'oxydation sont plus faibles que celui de la photocorrosion du CdS, sont introduits dans la suspension aqueuse de CdS [192, 193]. Il existe de nombreux autres donneurs sacrificiels, comme des alcools ou encore des acides organiques sans certitude que les protons proviennent réellement de la molécule d'eau [123].

En milieu basique, ce qui est le cas avec les anions sulfites et sulfures, la réaction de réduction permettant de produire de l'hydrogène est la suivante [194] :

$$\mathrm{H_2O} + e^- \rightarrow \frac{1}{2}\mathrm{H_2} + \mathrm{OH}^- \qquad E = -0,83\ \mathrm{V}\ (\mathrm{pH} = 13,5) \tag{5.5}$$

Concentrons nous tout d'abord sur l'utilisation uniquement de Na_2SO_3 comme donneur sacrificiel. Deux réactions d'oxydation en milieu basique (à un pH de 9,5) sont susceptibles de se

1. Notons que la gamme spectrale solaire de 280 nm à 520 nm ne représente que 11% du spectre solaire complet.

produire [191, 192, 194] :

$$SO_3^{2-} + 2OH^- + 2h^+ \rightarrow SO_4^{2-} + H_2O \qquad E^0 = -0,92\,V \tag{5.6}$$

$$2SO_3^{2-} + 2h^+ \rightarrow S_2O_6^{2-} \qquad E^0 = -0,25\,V \tag{5.7}$$

Malgré un aspect thermodynamiquement favorable [2] aucune production d'hydrogène n'a été mesurée avec ces donneurs [3]. Il semblerait que les anions sulfites n'interagiraient (mauvaise adsorption) que très peu avec la surface des particules de CdS [192, 193] ne permettant pas de consommer les trous de façon satisfaisante ce qui a comme conséquence de recombiner les charges.

Si l'on s'intéresse à l'utilisation de $Na_2S,9H_2O$ comme unique donneur sacrificiel, une production importante d'hydrogène a été mesurée et la consommation des trous h^+ se ferait selon la demi réaction suivante [4] [191, 192, 195] :

$$2S^{2-} + 2h^+ \rightarrow S_2^{2-} \qquad E = -0,52\,V\ (pH\ = 14) \tag{5.9}$$

Des mesures du spectre d'émission (luminescence) de CdS en présence des ions sulfures ont démontré qu'il s'agissait d'un donneur efficace [193, 196]. Cependant, à un pH fortement basique ($\simeq$ 13,5), la réaction de réduction permettant de produire de l'hydrogène devient très difficile car le potentiel de réduction de l'eau est de −0,83 V et le potentiel de la BC est d'environ −0,8 V. Néanmoins, puisque l'ion sulfure est un ion constitutif de CdS, son interaction crée une modification du potentiel des BC et BV à l'interface semi-conducteur|électrolyte [197]. Cela a été démontré expérimentalement par une mesure du potentiel de bandes plates V_{fb} qui est plus accessible. Il est lié au potentiel de la bande de conduction et, par l'intermédiaire de la bande interdite à la bande de valence [197] et représente le potentiel qu'il faudrait appliquer pour qu'il n'y ait pas de courbure des bandes créé par l'interface semi-conducteur|électrolyte. En effet lorsqu'un semi-conducteur est mis au contact d'une solution électrolytique, le niveau de Fermi du semi-conducteur va tendre à s'aligner avec le potentiel d'oxydoréduction de la solution. Une différence de potentiel s'établit à l'interface. Dans un dispositif convertisseur d'énergie lumineuse, la courbure de bande d'un semi-conducteur de type

2. A pH = 9,5, le potentiel de réduction de l'eau est de -0,56 V et le potentiel d'oxydation des sulfites, si l'on néglige la concentration en ions sulfates pour ne travailler que sur l'influence du pH, s'obtient à partir de la loi de Nernst suivante :

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} ln(10)(pKe - pH) \tag{5.8}$$

Toutes applications numériques faites, le potentiel d'oxydo-réduction des sulfites est estimé à -0,65 V. Nous supposerons que les énergies des bandes de conduction et de valence ne sont pas modifiées par la présence des sulfites.

3. Une expérience avec uniquement Na_2SO_3 comme donneur sacrificiel a été réalisée avec des particules sans co-catalyseur et nous n'avons pas observé de variation de la pression au sein du photoréacteur d'étude. Notons que dans le cas de particules avec co-catalyseur les auteurs de la référence [192] observent une production d'hydrogène.

4. Le potentiel de cette demi-réaction est supposé identique à un pH de 13,5.

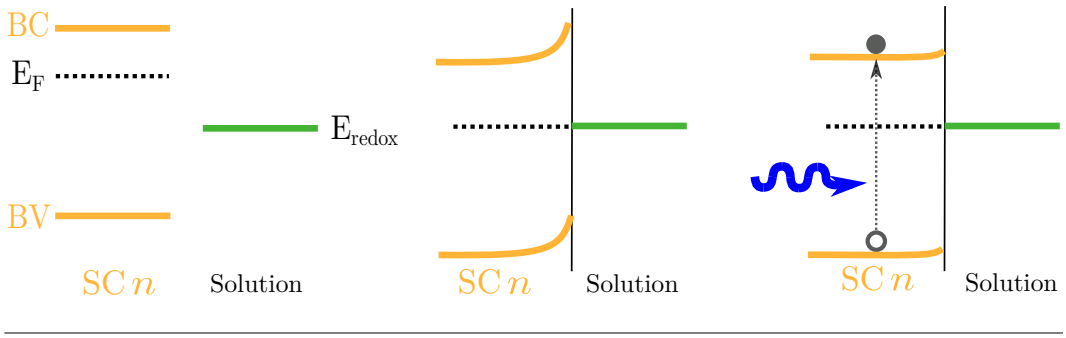


FIGURE 5.2 – Représentation schématique de l'interface d'un semi-conducteur de type n en contact avec une solution électrolytique - à gauche : le semi-conducteur n'est pas en contact avec la solution, il est représenté par les niveaux d'énergie de ses bandes de valence et de conduction ainsi que son niveau de Fermi et la solution est représentée par son potentiel d'oxydoréduction - au milieu : le semi-conducteur est en contact avec la solution à l'obscurité. Le niveau de Fermi du semi-conducteur tend à s'équilibrer avec le potentiel d'oxydo-réduction de la solution. Une courbe des bandes, positive, du semi-conducteur apparaît - à droite : sous l'effet du rayonnement, une paire électron|trou est crée. La courbure des bandes du semi-conducteur diminue [197, 198].

n est positive (voir figure 5.2). L'illumination de l'interface par des photons d'énergie supérieure à l'énergie de la bande interdite du semi-conducteur entraîne la promotion des électrons de la BV vers la BC et la création de paires électrons-trous. Les porteurs de charges majoritaires sont drainés vers l'intérieur tandis que les minoritaires le sont vers la surface. Dans le cas d'un semi-conducteur de type n, les porteurs minoritaires sont les trous qui apparaissent dans la BV en surface, ils ont donc un fort pouvoir oxydant et sont capables d'oxyder des espèces en solution. Cependant, la barrière de potentiel crée par l'interface s'oppose au passage des électrons mais notons que sous illumination, le système tend vers des conditions de bandes plates ce qui rend la réduction possible (voir figure 5.2) [197, 198].

En présence de sulfure de sodium nonahydraté, le potentiel des bandes plates est fonction de la concentration en ions sulfure [199–201] :

$$V_{fb} = -1,16 - 0,06 \times log[S^{2-}] \tag{5.10}$$

Ainsi à une concentration de 0,25 M (concentration utilisée dans ce travail), une diminution du potentiel des bandes plates peut être estimée à −1,12 V (V_{fb} à un pH de 7 est égal à environ −0,66 V) [192, 201]. Cela signifie qu'à l'interface, le potentiel de la bande de conduction est plus réducteur en présence d'ions sulfures, ce qui est favorable à la réduction pour la production d'hydrogène. Malheureusement, dans le cas de l'utilisation uniquement de sulfures en tant que donneurs, une diminution temporelle de la production d'hydrogène apparaît. Le potentiel de réduction des ions

Nom	Formule chimique
Disulfure	S_2^{2-}
Dithionate	$S_2O_6^{2-}$
Sulfate	SO_4^{2-}
Sulfure	S^{2-}
Sulfite	SO_3^{2-}
Thiosulfate	$S_2O_3^{2-}$

TABLE 5.1 – Tableau récapitulatif des noms associés à chacun des anions mis en jeu dans les réactions d'oxydation.

disulfures entrerait en compétition avec celui associé à la réduction de l'eau et la couleur jaune des ions disulfures agirait comme un filtre réduisant l'absorption des photons par CdS. Ces deux actions diminueraient progressivement la production d'hydrogène [192].

Lorsque que l'on utilise les deux donneurs sacrificiels Na_2SO_3 et $Na_2S,9H_2O$, tous les inconvénients associés à leur utilisation individuelle paraissent ne plus exister [191,192,194]. La consommation des h^+ se fait alors selon la réaction 5.9 [192,202] et l'inexistence de la réaction 5.6 en présence des ions sulfures n'a pas été démontrée au contraire de la réaction de dimérisation 5.7. D'autre part, la consommation des ions disulfures est possible grâce au fort potentiel réducteur des ions sulfites selon la réaction dans la solution électrolytique suivante [192–195] :

$$S_2^{2-} + SO_3^{2-} \quad \rightarrow \quad S_2O_3^{2-} + S^{2-} \tag{5.11}$$

permettant d'éliminer la compétition existant entre la réduction des ions disulfures et l'eau et nous noterons que les ions thiosulfates et sulfates ne semblent pas interagir avec les particules de CdS n'entrant pas non plus en compétition avec la réduction de l'eau. La réaction de réduction 5.12 pourrait entrer en compétition avec la réaction 5.5 selon une cinétique beaucoup plus lente (les thiosulfates interagissent peu avec CdS) [191,193] favorable à la production d'hydrogène.

$$S_2O_3^{2-} + 2e^- \rightarrow S^{2-} + SO_3^{2-} \qquad E^0 = -0,72\ \mathrm{V} \tag{5.12}$$

La figure 5.3 est un schéma récapitulatif des principales réactions qui se produisent à la surface d'une particule de CdS et le tableau 5.1 est un récapitulatif des dénominations pour chacun des anions mis en jeu dans les réactions d'oxydation. Le système photocatalytique que nous venons de présenter a été mis en œuvre dans le photoréacteur d'étude et le protocole de préparation de la solution ainsi que la méthode de détermination de la vitesse volumétrique moyenne de production en hydrogène $\langle r_{H_2} \rangle_{\mathrm{XP}}$ sont présentés dans la section 5.2.2.

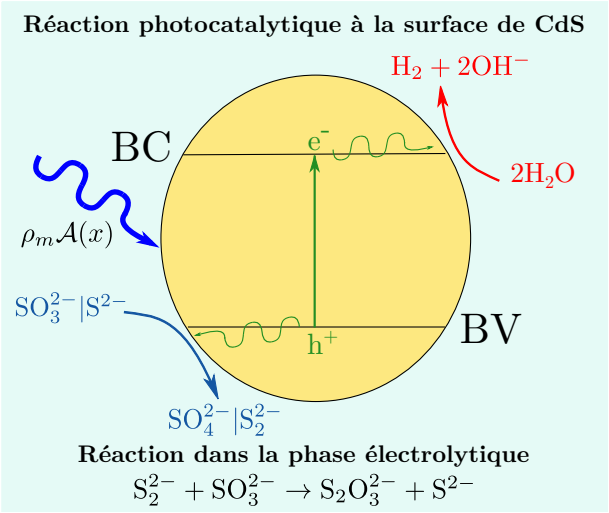


FIGURE 5.3 – Représentation schématique (les réactions chimiques ne sont pas équilibrées) des principales réactions photocatalytiques à la surface d'une particule de CdS en interaction avec un rayonnement incident dont l'énergie est supérieure ou égale au gap.

5.2.2 Bilan matière sur l'hydrogène : vitesse volumétrique moyenne de production en hydrogène

Une suspension aqueuse (eau ultra pure) à une concentration en CdS (commercial - Acros Organics) notée C_{CdS} (concentration non fixée car c'est elle que l'on fait varier), à 0,25 M en $Na_2S,9H_2O$ (Honey well), à 0,5 M en Na_2SO_3 (Sigma Aldrich) et à une concentration en SDS (Sigma Aldrich), C_{SDS}, calculée à partir d'un rapport $\frac{C_{CdS}}{C_{SDS}}$ fixé à 100 est préparée[5]. Les détails associés à l'optimisation de la concentration en SDS sont présentés en annexe C. La suspension est placée sous ultrasons grâce à une aiguille à soniquer (cycle 1, amplitude 100%) pendant 75 min. Dans le photoréacteur sont ensuite introduits 160 mL de la suspension à l'aide d'une pipette graduée de 25 mL, inertés par de l'argon sous agitation pendant environ une heure pour éliminer l'oxygène pouvant interagir avec le CdS [203].

Pour chaque expérience, nous faisons varier la densité de flux de photons incidente entrant à l'avant du photoréacteur q_{in} et nous mesurons pour chaque valeur la variation temporelle de la pression $\frac{dP_{H_2}}{dt}$ liée à $\langle r_{H_2} \rangle_{\text{XP}}$ (chapitre 3) pour rappel comme suit :

$$\langle r_{H_2} \rangle_{\text{XP}} = \left(\frac{V_G}{V_L \mathcal{RT}} + \frac{1}{H_{H_2|m}} \right) \frac{dP_{H_2}}{dt} \tag{5.13}$$

5. Le pH initial de la solution est de 13,5 sans variations observées à la suite des expériences de production d'hydrogène.

Espèces chimiques	c_i	h_i	$h_{g,0}$	h_T	h_g
Na^+	1,5	0,114	-0,0218	-3.10^{-4}	-0,0248
OH^-	0,4	0,084	-0,0218	-3.10^{-4}	-0,0248
SO_3^{2-}	0,5	0,127	-0,0218	-3.10^{-4}	-0,0248
S^{2-}	0,25	0,127	-0,0218	-3.10^{-4}	-0,0248

TABLE 5.2 – Tableau récapitulatif des constantes utilisées pour le calcul de la constante de Henry dans le mélange $H_{H_2|m}$.

en sachant que : toutes les expériences de production ont été réalisées à 35°C (les détails du choix de cette température sont donnés en annexe C) avec un volume de liquide $V_L = 160$ mL et donc de gaz $V_G = 30$ mL. La constante de Henry de l'hydrogène dans la suspension notée $H_{H_2|m}$ a été calculée à partir de la formule suivante [204, 205] :

$$log\left(\frac{H_{H_2|m}}{H_{H_2|H_2O}}\right) = \sum(h_i + h_g)c_i \tag{5.14}$$

avec $H_{H_2|H_2O}$ la constante de Henry de l'hydrogène dans l'eau pure égale à 121 300 m^3.Pa.mol^{-1}, c_i la concentration de l'espèce i dans la solution, h_i le paramètre spécifique de l'espèce i tabulées dans la littérature récapitulés dans la tableau 5.2 et enfin h_g défini comme suit :

$$h_g = h_{g,0} + h_T(\mathcal{T} - 298,15) \tag{5.15}$$

avec $\mathcal{T}$ la température en Kelvin, h_T également tabulé dans la littérature. Finalement, à 35°C, la constante de Henry $H_{H_2|m}$ est de 208 118 m^3.Pa.mol^{-1}. L'hydrogène est donc moins soluble dans la suspension que dans l'eau pure (salting out effect).

Le banc expérimental est également conçu pour déterminer les transmittivités et les vitesses volumétriques moyennes d'absorption du rayonnement dont les méthodes d'estimation sont détaillées dans la section 5.2.3.

5.2.3 Bilan sur la phase photonique : Vitesse volumétrique d'absorption du rayonnement et transmittivités expérimentales

Sur le principe, pour le calcul de la vitesse volumétrique moyenne d'absorption du rayonnement $\langle\mathcal{A}\rangle_{\mathrm{XP}}$, nous avons besoin de connaître les densités de flux de photons entrantes et sortantes ainsi que leur distribution spectrale. La densité de probabilité d'émission des LEDs $p^i(\lambda)$ ainsi que la densité de flux de photons hémisphérique entrante q_{in} à l'avant du photoréacteur sont des informations

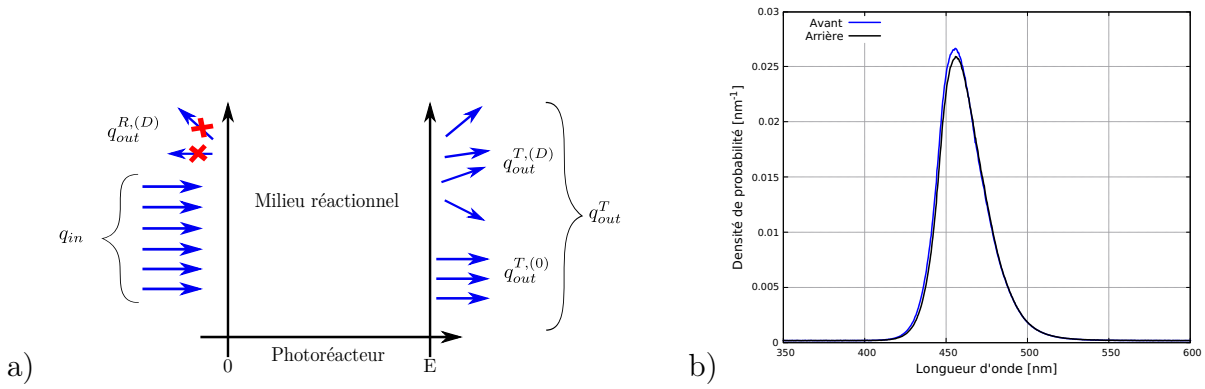


FIGURE 5.4 – a) Représentation schématique d'une lame d'épaisseur E et des densités de flux de photons entrantes et sortantes avec le système photocatalytique hétérogène présenté dans ce chapitre mis en œuvre et b) représentation de la densité de probabilité d'émission de la source $p^i(\lambda)$ et de la densité de probabilité d'émission à l'arrière du photoréacteur $p^{out}(\lambda)$.

parfaitement connues et contrôlées comme présenté dans le chapitre 3. La distribution spectrale à l'arrière du photoréacteur $p^{out}(\lambda)$ et la densité de flux de photons à l'arrière q_{out}^{T} sont mesurées pour les différentes expériences réalisées (voir figure 5.4).

En réalisant un bilan sur la phase photonique et sur une lame infinie d'épaisseur E (voir figure 5.4a), la vitesse moyenne d'absorption du rayonnement $\langle \mathcal{A} \rangle_{\mathrm{XP}}$ est rigoureusement définie comme :

$$\langle \mathcal{A} \rangle_{\mathrm{XP}} = a_L \int_0^{+\infty} d\lambda \, (q_{\lambda,in} - q_{out}^{R,(D)} - q_{\lambda,out}^{T,(0)} - q_{\lambda,out}^{T,(D)}) \tag{5.16}$$

avec a_L la surface spécifique éclairée (définie dans le chapitre 3), $q_{out}^{R,(D)}$ la densité de flux de photons dues aux photons diffus réfléchis, $q_{\lambda,out}^{T,(0)}$ la densité de flux de photons correspondant aux photons balistiques transmis et $q_{\lambda,out}^{T,(D)}$ la densité de flux de photons correspondant aux photons diffus transmis. D'une part, puisque la densité de flux de photons réfléchis est négligeable (nous avons vérifié que la réflexion était toujours inférieure à 0,5% comme présenté sur la figure 5.5b grâce à l'algorithme de Monte Carlo présenté dans la section 5.3.2.2) et également impossible à mesurer, et d'autre part qu'il n'est pas possible de dissocier la contribution à la densité de flux de photons mesurée à l'arrière du photoréacteur, q_{out}^{T}, des photons balistiques, $q_{out}^{T,(0)}$ et des photons diffus $q_{out}^{T,(D)}$, car nous nous trouvons dans une situation où la diffusion est un phénomène élastique, $\langle \mathcal{A} \rangle_{\mathrm{XP}}$ se simplifie comme :

$$\langle \mathcal{A} \rangle_{\mathrm{XP}} = a_L \int_0^{+\infty} d\lambda \, (q_{\lambda,in} - q_{\lambda,out}^{T}) \tag{5.17}$$

De plus les densités de probabilité d'émission des photons entrants $p^i(\lambda)$ et sortants $p^{out}(\lambda)$ du

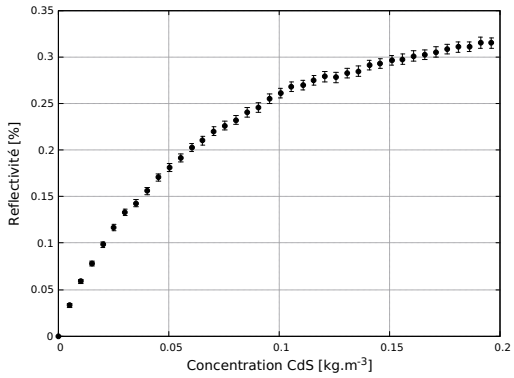


FIGURE 5.5 – Représentation de l'évolution de la réflectivité en fonction de la concentration en CdS dans la géométrie du photoréacteur torique obtenue par l'algorithme de Monte Carlo présenté dans la section 5.3.2.2 en considérant pour le calcul des propriétés radiatives de sphères équivalentes.

photoréacteur étant identiques (voir figure 5.4), $\langle \mathcal{A} \rangle_{\mathrm{XP}}$ peut s'écrire simplement comme suit :

$$\langle \mathcal{A} \rangle_{\mathrm{XP}} = a_L \left(q_{in} - q_{out}^T \right) \tag{5.18}$$

correspondant à la différence entre la densité de flux de photons moyenne entrante à l'avant du photoréacteur et la mesure de la densité de flux de photons à l'arrière du photoréacteur (moyenne de 10 mesures au capteur de densité de flux).

A partir des mesures réalisées, il est également simple d'accéder à la transmittivité T_{XP}, calculée comme suit :

$$T_{\mathrm{XP}} = \frac{q_{out}^T}{q_{in}} \tag{5.19}$$

pouvant être utilisée comme complément des mesures réalisées au banc optique afin de valider les propriétés radiatives comme nous le verrons dans la section 5.3.1.4.

Le banc d'étude expérimental a été conçu pour obtenir des mesures de la transmittivité T_{XP}, des vitesses moyennes d'absorption du rayonnement $\langle \mathcal{A} \rangle_{\mathrm{XP}}$ et des vitesses moyennes de production d'hydrogène $\langle r_{H_2} \rangle_{\mathrm{XP}}$ afin de valider $\langle r_{H_2} \rangle$ obtenu par l'intermédiaire du modèle présenté de façon générale dans le chapitre 3 et appliqué à notre cas d'étude comme nous le présenterons dans la section 5.4. Pour rappel, les systèmes photocatalytiques hétérogènes présentent des lois de couplages thermocinétiques non linéaires qui nécessitent de modéliser la vitesse spécifique locale d'absorption du rayonnement $\mathcal{A}'(x)$ sur laquelle nous porterons notre attention dans la partie 5.3.

5.3 Modélisation de la vitesse spécifique locale d'absorption du rayonnement

Cette partie est consacrée à l'application à notre cas d'étude du modèle présenté dans le chapitre 3 pour obtenir de façon prédictive la vitesse spécifique locale d'absorption du rayonnement $\mathcal{A}'(x)$. Ce modèle passe par la détermination des propriétés optiques, obtenues ici dans des bases de données de la littérature. Elles seront présentées comme paramètre d'entrée, au même niveau que la distribution de taille et la géométrie des particules afin de déterminer les propriétés radiatives. Nous présenterons différents résultats de propriétés radiatives fonction du modèle de forme choisi que nous validerons expérimentalement grâce à notre banc optique. Les propriétés radiatives validées, nous les utiliserons pour résoudre l'équation du transfert radiatif dans la géométrie et aux conditions aux limites de notre banc expérimental (photoréacteur) pour obtenir $\mathcal{A}'(x)$ lui même utilisé dans la partie 5.4 pour déterminer la vitesse volumétrique locale et moyenne de production d'hydrogène $r_{H_2}(x)$ et $\langle r_{H_2} \rangle$.

5.3.1 Propriétés radiatives de CdS

Les propriétés radiatives sont les données d'entrée nécessaires à la résolution de l'équation du transfert radiatif. Les particules de CdS commerciales utilisées sont de taille micrométrique et à nos longueurs d'onde de travail (UV-visible), le paramètre de taille x est compris entre 1 et 50. De plus l'indice de réfraction relatif (voir section 5.3.1.1) ne permet d'appliquer aucune des approximations présentées dans la section 3.2.3. Il faut alors résoudre rigoureusement les équations de Maxwell et le choix de la géométrie des particules nous orientera sur une distribution de taille ainsi qu'une méthode de résolution numérique. Nous nous intéresserons tout d'abord aux propriétés optiques de CdS dans la section 5.3.1.1.

5.3.1.1 Propriétés optiques de CdS

Le sulfure de cadmium utilisé dans cette étude est un semi-conducteur de structure cristalline hexagonale (voir figure 5.6) caractérisé par deux paramètres de maille : a pour les arêtes des bases hexagonales et c pour la hauteur du prisme. Ce type de maille est défini par deux types d'indices optiques différents dont l'appellation dépend de la polarisation par rapport au paramètre de maille. Si la composante champ électrique de l'onde électromagnétique incidente est perpendiculaire au paramètre de maille c du cristal, le rayon diffracté sera qualifié d'ordinaire. Au contraire, si la composante champ électrique de l'onde électromagnétique est parallèle au paramètre de maille c du cristal, le rayon diffracté est extraordinaire. Cette variation de la réfraction par rapport à la symétrie du cristal est appelé biréfringence dans la littérature.

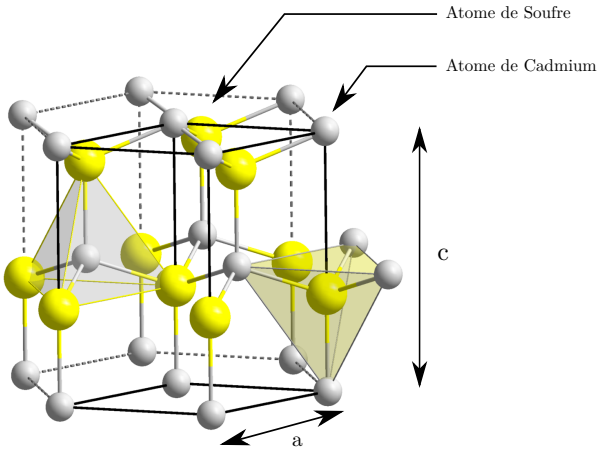


FIGURE 5.6 – Représentation de la maille hexagonale du Sulfure de Cadmium de paramètre de maille a pour les arêtes des bases hexagonales et c pour la hauteur du prisme.

Les propriétés optiques de semi-conducteurs tels que le sulfure de cadmium peuvent aisément être obtenues par lecture dans des ouvrages comme présenté dans la référence [206]. Les données obtenues y 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. Un tableau présenté dans la thèse de Ghiles Dahi synthétise une liste d'études originelles qui reprend la méthode expérimentale et la gamme spectrale d'étude pour la détermination des propriétés optiques de CdS [4]. Afin de sélectionner les propriétés optiques, une étude de l'impact de différents paramètres sur les propriétés radiatives (calculées en considérant un modèle sphérique) dont nous ne retiendrons que les principales conclusions a été réalisée :

— 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 propriétés radiatives à 457 nm,

— il a été démontré qu'une incertitude de 10% sur les propriétés optiques n'entraîne pas de modification significative des propriétés radiatives,

— la distribution de taille des particules par contre a une importance significative sur la détermination des propriétés radiatives.

Les propriétés optiques sélectionnées dans la thèse de Ghiles Dahi et utilisées également dans cette thèse sont issues de la référence [207] présentées sur la figure 5.7 car la référence est complète sur les résultats et les protocoles expérimentaux.

Les propriétés optiques connues, il faut s'intéresser à la géométrie et la distribution de taille des

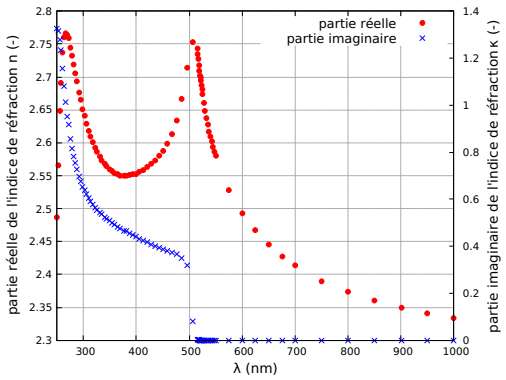


FIGURE 5.7 – Représentation graphique de la partie réelle n_λ et de la partie imaginaire κ_λ de l'indice de réfraction complexe de CdS [207] obtenues par un traitement numérique préalable des propriétés optiques par une interpolation linéaire tous les 5 nm dans la gamme spectrale [250 nm, 750 nm] au moyen du langage Matlab et d'une interpolation de type spline cubique.

particules qui est l'objet de la section suivante 5.3.1.2.

5.3.1.2 Modèle géométrique et distribution de taille des particules

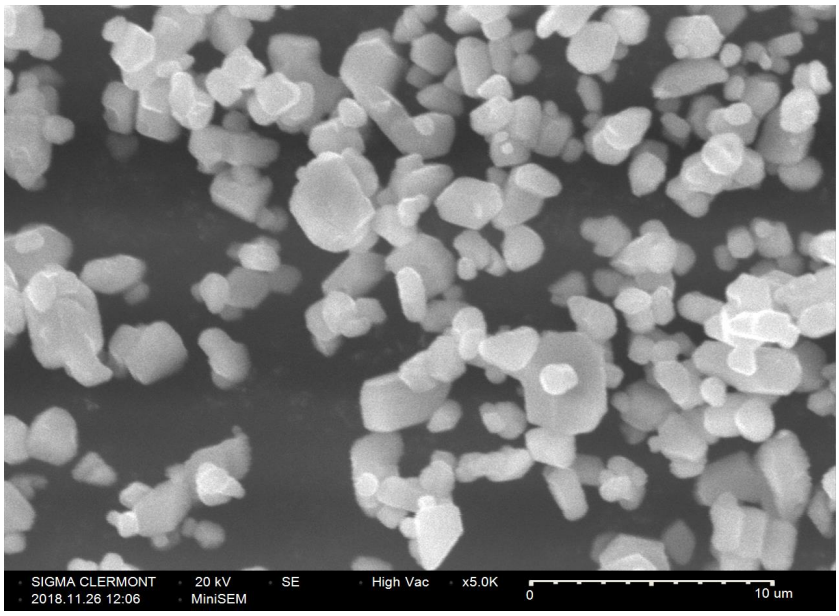
Cette section est consacrée à la présentation de la méthodologie de détermination de la distribution de taille des particules en rayon équivalent (à une sphère) r_{eq} à partir d'analyse d'images de Microscopie Électronique à Balayage (MEB).

Les sphères sont les formes les plus couramment utilisées pour calculer les propriétés radiatives de particules car nous disposons de codes largement validés qui résolvent rapidement les équations de Maxwell. Néanmoins dans notre situation, la géométrie des particules semble être très éloignée de la géométrie sphérique comme nous pouvons le voir sur les clichés MEB présentés sur la figure 5.8 et plus ressembler à des parallélépipèdes rectangles comme des dalles ou des pavés. L'analyse de clichés MEB (en deux dimensions) utilisés pour déterminer la distribution de taille des particules ne permet pas de définir la troisième dimension de ce type de géométrie. Il a alors été choisi de travailler avec une moyenne des deux formes en considérant des cubes équivalents.

• Méthode 1 : A partir de la surface projetée des particules

A partir de clichés MEB des particules de CdS comme ceux présentés sur la figure 5.8, il est possible d'obtenir par l'intermédiaire de logiciels de traitement d'image (comme ImageJ) la surface projetée des particules notée S_{pro} (à partir du relevé des contours, le logiciel détermine automatiquement la surface) que l'on appellera méthode 1. En considérant que les particules sont de forme :

a)



b)

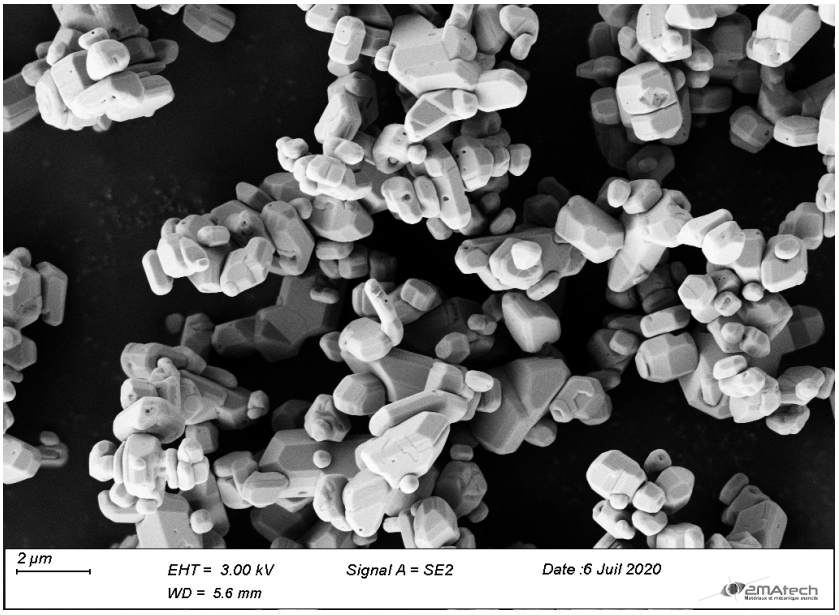


FIGURE 5.8 – Clichés MEB des particules de CdS commerciales à un grossissement de ×5000 a) MEB de paillasse Hirox SH4000M et b) MEB Zeiss SUPRA-55VP.

— *sphérique* : la surface projetée sera égale à la surface d'une sphère équivalente :

$$r_{eq} = \sqrt{\frac{S_{pro}}{\pi}} \tag{5.20}$$

— *cubique* : la surface projetée est égale à la surface d'un cube (d'arête a) équivalent :

$$S_{pro} = a^2 \tag{5.21}$$

Dans le cas de particules non sphériques, la distribution de taille est usuellement donnée par la distribution du rayon de la sphère de même volume. On égalise alors les volumes du cube et de la sphère équivalente pour en déduire le rayon équivalent :

$$r_{eq} = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi}}\sqrt{S_{proj}} \tag{5.22}$$

• Méthode 2 : A partir du petit et grand axe

La méthode 2 a été développée dans le cadre du stage de Master 2 de Léa Hermet [208] dans l'objectif de déterminer le volume d'une particule dont la géométrie est une dalle ou un pavé équivalent. Il s'agit de relever le plus grand axe noté D_{max} et le plus petit axe noté D_{min} d'une particule en prenant soin que ces derniers soient à 90°. Le relevé de ces grandeurs nous permet d'estimer le volume de la particule V_p comme suit :

— *Dans le cas de dalles* :

$$V_p = D_{min} \times D_{max}^2 \tag{5.23}$$

— *Dans le cas de pavés* :

$$V_p = D_{max} \times D_{min}^2 \tag{5.24}$$

La distribution de taille étant donnée par rapport au rayon de la sphère de même volume, le rayon équivalent est obtenu comme suit que ce soit pour la dalle ou le pavé :

$$r_{eq} = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi}V_p} \tag{5.25}$$

Notons qu'une deuxième méthode de détermination du rayon équivalent pour une géométrie cubique est obtenu en moyennant le rayon équivalent de la dalle et du pavé.

Méthode	1				
Géométrie	Sphères			Cubes	
Exp.	Ghiles Dahi [4]	Léa Hermet [208]	Ce travail	Léa Hermet [208]	Ce travail
$\bar{r}_{eq}$ (μm)	0,49 ± 0,03	0,57 ± 0,03	0,55 ± 0,03	0,63 ± 0,04	0,61 ± 0,03
σ	1,57	1,38	1,64	1,38	1,52
r_{32} (μm)	0,81	0,74	1,01	0,82	0,94

TABLE 5.3 – Tableau récapitulatif des paramètres de la loi log-normale pour les particules de CdS et du rayon de Sauter r_{32} en considérant des géométries sphériques et cubiques à partir de la méthode 1.

Quelle que soit la géométrie, la distribution de taille suit une loi de type log-normale $n(r_{eq})$ dont les paramètres, moyenne $\bar{r}_{eq}$ et écart type σ pour chacune des formes géométriques retenues sont détaillés dans les tableaux 5.3 et 5.4. Nous présentons les résultats obtenus par Ghiles Dahi [4] et Léa Hermet [6] [208] obtenus à partir de clichés MEB "paillasse" comme présenté sur la figure 5.8a et les résultats de cette thèse [7] obtenus à partir de cliché MEB comme ceux présenté sur la figure 5.8b présentant une meilleure résolution et plus de détails. D'une part nous pouvons constater d'après les résultats présentés dans le tableau 5.3 de la reproductibilité de la moyenne de la distribution de taille lorsque l'on travaille à partir de la méthode 1. La différence des résultats sur l'écart type semble provenir de la résolution des clichés MEB, où les particules plus petites sont plus simples à distinguer. La différence des résultats pour la méthode 2 présentés dans le tableau 5.4 est très dépendante de l'expérimentateur car la sélection des paramètres D_{min} et D_{max} est difficile à appréhender.

Méthode	2					
Géométrie	Dalles		Pavés		Cubes moyens	
Exp.	Léa Hermet [208]	Ce travail	Léa Hermet [208]	Ce travail	Léa Hermet [208]	Ce travail
$\bar{r}_{eq}$ (μm)	0,89 ± 0,04	0,70 ± 0,03	0,78 ± 0,04	0,61 ± 0,02	0,84 ± 0,04	0,66 ± 0,02
σ	1,38	1,47	1,37	1,44	1,37	1,45
r_{32} (μm)	1,15	1,01	0,99	0,86	1,08	0,93

TABLE 5.4 – Tableau récapitulatif des paramètres de la loi log-normale pour les particules de CdS et du rayon de Sauter r_{32} en considérant des géométries cubiques, de dalles et de pavés calculés à partir de la méthode 2.

Les distributions de taille, fonction de la géométrie sélectionnée, établie, nous les utiliserons en entrée des équations de Maxwell pour *in fine* obtenir les propriétés radiatives selon les méthodes que nous présenterons dans la section 5.3.1.3. Les sections d'absorption $\widetilde{\sigma}_a$ et de diffusion $\widetilde{\sigma}_d$ issues des algorithmes de résolution sont des propriétés particulaires. Afin de les obtenir dans les unités

6. L'analyse a été réalisée sur une centaine de particules.
7. L'analyse a été réalisée sur 300 particules.

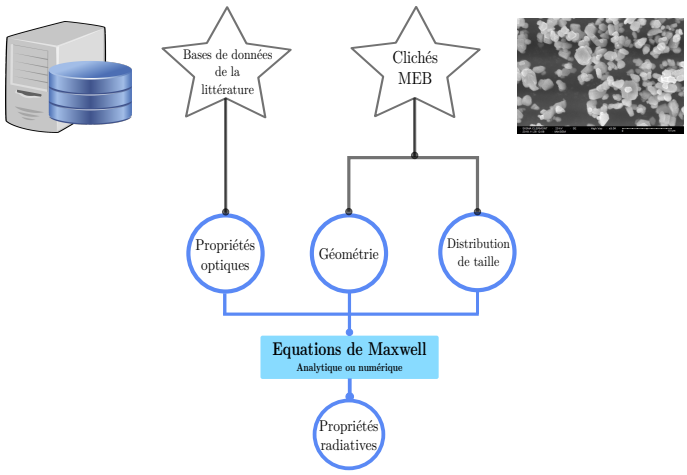


FIGURE 5.9 – Schéma récapitulatif de la méthode de détermination des propriétés radiatives des particules de CdS : A partir de la connaissance des propriétés optiques issues des bases de données de la littérature et de clichés MEB permettant d'obtenir une distribution de taille en ayant au préalable choisi la géométrie de ces particules, il est possible d'obtenir les propriétés radiatives après résolution des équations de Maxwell.

massiques nécessaires à notre problème, il faut considérer le volume moyen des particules comme nous l'avons présenté dans la section 3.2.3.3. La distribution de taille étant donnée par la distribution du rayon de la sphère équivalente en volume, le volume moyen est calculé à partir de l'intégrale des volumes de sphère pondérés par la distribution de taille comme suit [3] :

$$\bar{V}_p = \int_0^{+\infty} \frac{4}{3}\pi r_{eq}^3 \, n(r_{eq}) \, dr_{eq} = \frac{4}{3}\pi \bar{r}_{eq}^3 \, e^{\frac{9}{2} ln^2 \sigma} \tag{5.26}$$

Les différentes étapes que nous venons de présenter sont récapitulées sur le schéma présenté sur la figure 5.9. Les propriétés optiques, la géométrie des particules et la distribution de taille connues, nous nous attarderons dans la section suivante 5.3.1.3 au choix de la méthode numérique pour la résolution des équations de Maxwell.

5.3.1.3 Méthode numérique de résolution

Afin d'estimer les propriétés radiatives des particules de CdS pour le déroulement du modèle jusqu'à la vitesse volumétrique de production d'hydrogène, nous avons sélectionné les méthodes numériques suivantes :

— *le code bhmie* de Bohren et Hoffman [209] qui correspond à la théorie de la diffusion semi-analytique de Mie, reprise et expliquée dans [209] qui est le calcul de référence pour les sphères.

La théorie de Mie donne des temps de calcul extrêmement courts.

— *le programme ADDA* développé par Yurkin [210, 211] dans le cas de géométries cubiques sera utilisé. Notons que ce programme permet de calculer des propriétés radiatives pour des géométries quelconques, définies par un ensemble de dipôles maillant le volume. Notons que si la géométrie est différente de la sphère, le calcul doit passer par une moyenne sur les orientations (quadrature), une difficulté supplémentaire pour déterminer les propriétés radiatives.

Nous pouvons retenir que dans le cadre du stage de Léa Hermet [208], un travail a été réalisé pour étudier l'impact de la géométrie (voir figure 5.10) sur les propriétés radiatives.

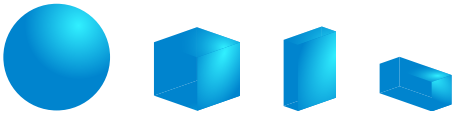


FIGURE 5.10 – Représentation des géométries 3D étudiées. De gauche à droite : sphère, cube, dalle et pavé.

Pour chaque géométrie, afin de limiter les temps de calcul, nous nous sommes concentrés sur le rayon effectif de Sauter, noté r_{32} :

$$r_{32} = \bar{r}_{eq}\, e^{2,5\, ln^2\sigma} \tag{5.27}$$

En d'autres termes, nous sommes passés d'un calcul polydisperse à un calcul en monodisperse que nous avons réalisé à λ_0, la longueur d'onde dans le vide, égale à 500 nm. Les résultats pour chaque géométrie sont récapitulés dans le table 5.5. Les conclusions de cette étude en considérant pour comparaison les propriétés pour la diffusion $\sigma_d(1-g)$ et pour l'absorption σ_a sont les suivantes :

— Les différences observées (Δsphère) pour les sections efficaces de transport peuvent aller jusqu'à environ 40% pour la dalle et jusqu'à 30% pour le cube et le pavé par rapport à la sphère. L'approximation de la géométrie de nos particules par des sphères de volume équivalent pourrait donc constituer une source d'erreur significative pour la détermination des propriétés radiatives,

— les géométries pavés et dalles ne présentent pas de différences significatives sur les propriétés radiatives (environ 10%) par rapport au cube (Δcube). Considérer une géométrie plus complexe n'apporterait donc pas d'amélioration.

Nous avons alors retenu pour travailler sur les propriétés radiatives, d'après cette étude, des géométries sphérique et cubique pour modéliser les particules de CdS. La distribution de taille utilisée dans le cadre de cette thèse est celle présentée dans le tableau 5.3 dont la moyenne $\bar{r}_{eq}$ est 0,55

Forme	**Sphère**	**Cube**	**Dalle**	**Pavé**
$\bar{r}_{eq}$ [μm]	0,57 ± 0,04	0,66 ± 0,02	0,89 ± 0,04	0,78 ± 0,04
σ	1,38	1,45	1,38	1,37
r_{32} [μm]	0,74	0,93	1,15	0,99
Propriétés de diffusion $\sigma_d(1-g)$				
Δsphère	-	33%	35%	33%
Δcube	-	-	1,9%	0%
Propriétés d'absorption σ_a				
Δsphère	-	11%	14%	24%
Δcube	-	-	3,3%	12%

TABLE 5.5 – Tableau récapitulatif des écarts à la sphère (Δsphère) et au cube (Δcube) pour les propriétés de diffusion $\sigma_d(1-g)$ et les propriétés d'absorption σ_a obtenues en fonction du modèle géométrique choisi. Les calculs ont été réalisés à la longueur d'onde dans le vide de 500 nm pour r_{32}.

± 0,03 μm et d'écart type $\sigma = 1{,}64$ pour les sphères. Nous avons choisi de calculer également les propriétés radiatives dans une géométrie cubique mais à partir de la distribution de taille moyennée sur les dalles et les pavés, plus représentative à notre sens de la géométrie des particules comme on peut le voir sur les clichés MEB présentés sur la figure 5.8 dont les paramètres de taille sont pour rappel : $\bar{r}_{eq} = 0{,}66 \pm 0{,}02$ μm et $\sigma = 1{,}45$. En plus de calculs en polydisperse (sur la distribution de taille), nous avons également choisi de travailler à partir du rayon de Sauter $r_{32} = 0{,}93$ μm pour réaliser le calcul des propriétés radiatives pour la géométrie cubique.

La figure 5.11 présente les résultats des propriétés radiatives pour les géométries sphérique et cubique. Le code Bhmie permet d'obtenir quasiment instantanément les propriétés radiatives. Nous avons donc pu tabuler les résultats sur la gamme spectrale [280 nm, 750 nm] tous les 5 nm. Le code ADDA présente des temps de calcul plus longs ; pour réaliser un calcul à une longueur d'onde en monodisperse (rayon de Sauter), quelques heures sont nécessaires et en polydisperse, il faut environ deux jours. Notons que le code ADDA ne nous permet pas d'accéder aux résultats pour les longueurs proches et supérieures au gap de CdS en l'état actuel de nos connaissances sur le code (avec nos valeurs de paramètre de taille). Ainsi les calculs ont été réalisés tous les 10 nm sur la gamme spectrale [360 nm, 480 nm] en monodisperse et tous les 20 nm sur la gamme spectrale [360 nm, 460 nm] en polydisperse.

En considérant la géométrie sphérique, nous pouvons noter que la diffusion devient le phénomène majoritaire lorsque la longueur d'onde est supérieure au gap de CdS (environ 520 nm). En dessous de 520 nm, l'interaction d'un photon avec une particule de CdS peut conduire soit à une absorption soit à une diffusion où le paramètre d'asymétrie g (représentatif de la fonction de phase $p_{\Omega,\lambda}(\vec{\omega}|\vec{\omega}')$), proche de 0,9 montre que la direction de diffusion sera principalement vers l'avant. La modélisation

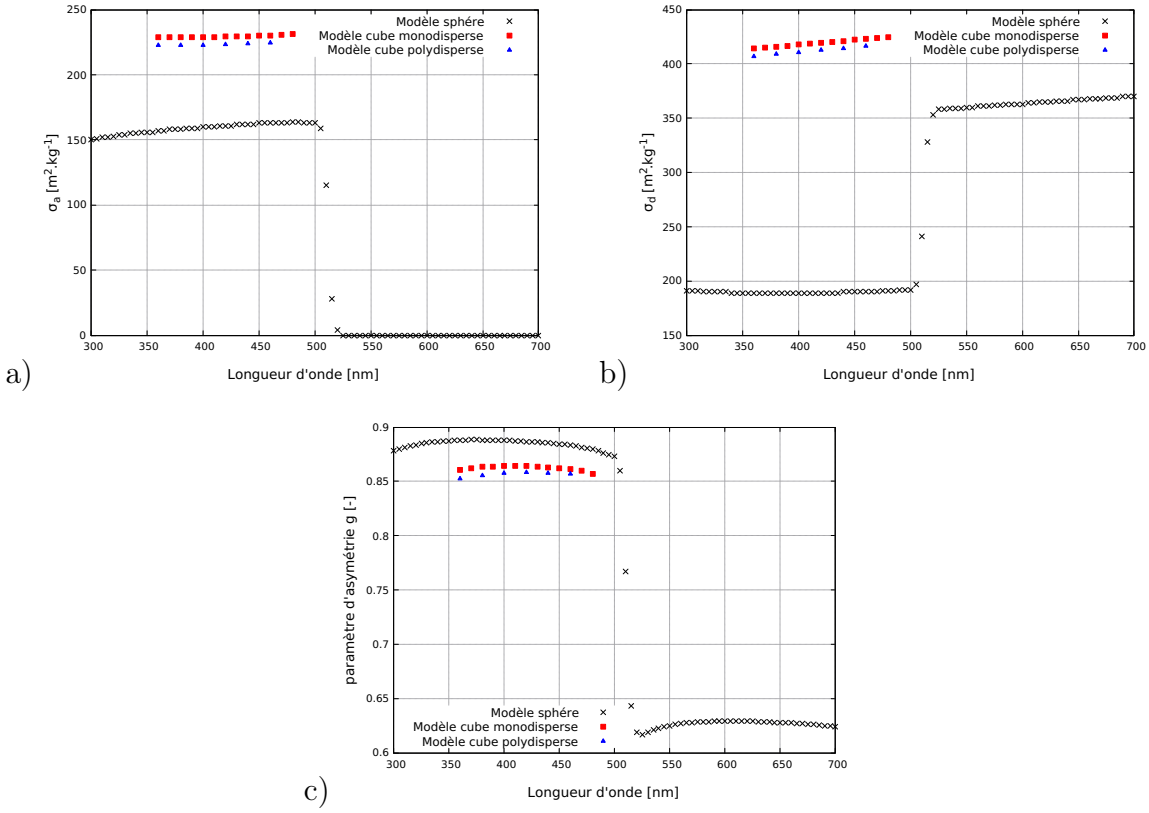


FIGURE 5.11 – Représentation graphique des propriétés radiatives de CdS en sphère et cube équivalents pour une distribution de taille de type loi log-normale (polydisperse) de paramètres $\bar{r}_{eq} = 0{,}55$ μm et $\sigma = 1{,}64$ pour les sphères et $\bar{r}_{eq} = 0{,}66$ μm et $\sigma = 1{,}45$ pour les cubes et pour un rayon de Sauter (monodisperse) $r_{32} = 0{,}93$ μm pour les cubes - a) sections efficaces d'absorption en fonction de la longueur d'onde, b) sections efficaces de diffusion en fonction de la longueur d'onde et c) paramètres d'asymétrie g en fonction de la longueur d'onde.

des propriétés radiatives avec une géométrie cubique en monodisperse semble être une très bonne approximation des calculs réalisés en polydisperse, un avantage non négligeable au regard des temps de calcul. Les sections efficaces d'absorption et de diffusion pour les cubes sur la gamme spectrale étudiée sont supérieures à celles des sphères.

L'objectif de la section suivante 5.3.1.4 est de travailler au niveau de la validation expérimental du modèle sélectionné pour l'estimation des propriétés radiatives.

5.3.1.4 Validation expérimentale des propriétés radiatives

La validation expérimentale des propriétés radiatives a été réalisée à l'aide du banc optique composé d'un spectrofluorimètre et d'une sphère d'intégration présentés dans le chapitre 3. Cette section est dédiée à la présentation des résultats expérimentaux de la transmittivité mesurée pour différentes concentrations en CdS que nous confronterons aux résultats modélisés calculés à partir des propriétés radiatives de sphères et cubes équivalents obtenus grâce à un algorithme de Monte Carlo que nous ne développerons pas ici. Les particules de CdS présentant la caractéristique d'absorber et de diffuser les photons, une certaine proportion du rayonnement incident collimaté normal peut être redistribuée dans des directions différentes. Grâce à la sphère d'intégration, la transmittivité sera composée des photons balistiques et des photons diffus.

Les mesures expérimentales de transmittivités permettent :

— d'accéder aux sections efficaces d'absorption par inversion dans des conditions de diffusion simple (faible concentration),

— d'être confrontées aux transmittivités modélisées grâce à l'algorithme de Monte Carlo 5.2 dont les données d'entrée sont les propriétés radiatives obtenues en considérant des sphères ou des cubes (diffusion multiple).

• Mesure des transmittivités et calculs prédictifs

Des mesures de la transmittivité sur la gamme spectrale [350 nm, 750 nm] de différentes suspensions, où nous avons fait varier la concentration en CdS allant 0,05 à 1 g.L^{-1} préparée selon le protocole présenté dans la section 5.2.2 ont été réalisées. Les résultats sont présentés sur la figure 5.12 où les transmittivités modélisées ont également été représentées. Un algorithme de Monte Carlo, permettant d'estimer la transmittivité en fonction de la longueur d'onde dans un géométrie 1D cartésienne (lame infinie) de 1 cm d'épaisseur qui prend en entrée les propriétés radiatives modélisées (sphères ou cubes) présentées dans la section 5.3.1.3 et la concentration en CdS, a été utilisé.

Nous pouvons constater une augmentation brutale de la transmittivité autour de 520 nm correspondant au gap de CdS où la diffusion au delà de cette longueur d'onde devient le seul phénomène

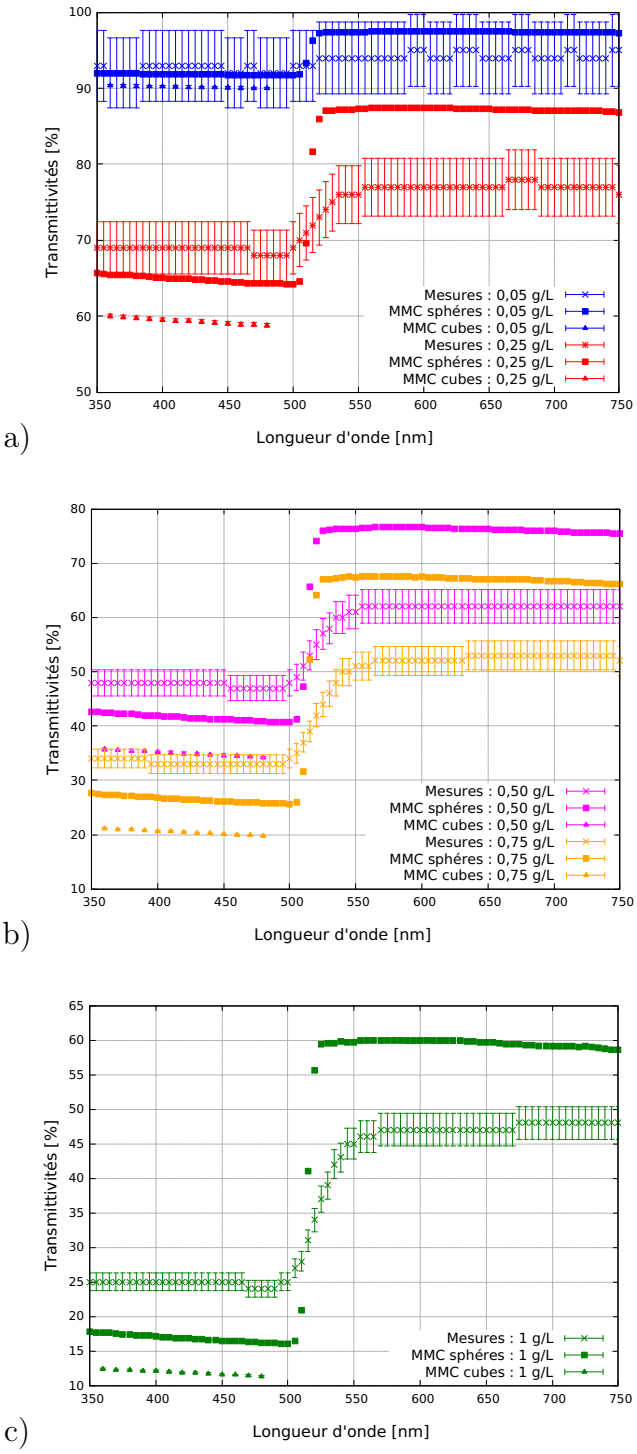


FIGURE 5.12 – Représentation graphique des transmittivités mesurées pour différentes concentrations en CdS au spectrofluorimètre muni de la sphère d'intégration (blanc réalisé avec une solution de donneurs et SDS aux concentrations présentées dans la section 5.2.2) et des résultats de transmittivités modélisées par un algorithme de Monte Carlo (MMC) en considérant des propriétés radiatives calculées à partir d'un modèle de sphères équivalentes (distribution de taille de type loi log-normale : $\bar{r}_{eq} = 0{,}55 \pm 0{,}02$ μm et d'écart type $\sigma = 1{,}64$) et de cubes équivalents monodisperses ($r_{32} = 0{,}93$ μm) - a) pour des concentrations de 0,05 g.L^{-1} et 0,25 g.L^{-1}, b) pour des concentrations de 0,50 g.L^{-1} et 0,75 g.L^{-1} et c) pour une concentration de 1 g.L^{-1}.

d'interaction du rayonnement avec la matière. D'autre part, nous pouvons voir que plus la concentration augmente et plus la transmittivité diminue. Sur la partie absorbante, plus la concentration augmente et plus la quantité de photons absorbés augmente également. Sur la partie diélectrique, une augmentation de la concentration signifie que le nombre de diffusions est plus important ce qui contribue à une redistribution des directions de diffusion et à une diminution des photons sortants de la cuve par la face arrière.

En considérant l'estimation des transmittivités à partir d'un modèle de sphère, nous conviendrons que la différence est acceptable dans la partie absorbante (écart inférieur à 10% en transmittivité) mais l'écart devient significatif dans la partie diélectrique (écart supérieur à 10% en transmittivité) sur l'ensemble de la gamme de concentration explorée. Nous pouvons également voir que la modélisation des propriétés radiatives, uniquement sur la gamme spectrale inférieure au gap de CdS, car il n'est pas possible de voir si l'accord est meilleur en diélectrique à cause de la limite ADDA, en considérant une géométrie cubique n'est pas satisfaisante.

- **Inversion de la transmittivité sur la partie absorbante**

Afin de valider un des modèles sélectionné pour l'estimation des propriétés radiatives des particules de CdS commerciales, il est possible de calculer la section efficace d'absorption, en garantissant que l'on travaille en diffusion simple, à partir des mesures de transmittivités uniquement sur la partie où le rayonnement est absorbé selon pour rappel (voir chapitre 3) :

$$\sigma_{a,\lambda} = -\frac{ln(T_\lambda)}{C_{CdS}E} \tag{5.28}$$

avec C_{CdS} la concentration en CdS et E l'épaisseur de la cuve de spectroscopie de 1 cm. Les résultats sont présentés sur la figure 5.13 pour des concentrations allant de 0,02 à 1 g.L^{-1}.

La figure 5.13a présente les sections efficaces d'absorption expérimentales qui sont inférieures d'environ 10 m^2.kg^{-1} du modèle en sphères équivalentes (environ 10% d'erreur) et d'environ 100 m^2.kg^{-1} par rapport au modèle en géométrie cubique (environ 60% d'erreur). Sur la figure 5.13b, les sections efficaces d'absorption monochromatiques (à 400 nm, 450 nm et 500 nm) calculées à partir de l'équation 5.28 ont été représentées. On peut voir que les valeurs tendent vers la section efficace d'absorption aux concentrations permettant d'appliquer le modèle de la diffusion simple où autrement dit, lorsque l'inversion de la transmittivité est possible. Les variations aux faibles concentrations (0,02 et 0,05 g.L^{-1}) sont essentiellement dues à la sensibilité de l'appareil. Lorsque la concentration augmente, la diffusion devient un phénomène multiple où il n'existe plus de modèle simple comme présenté dans cette section pour identifier la section efficace d'absorption. Il faut donc travailler comme nous l'avons mis en œuvre dans le paragraphe précédent sur les transmittivités et il ne s'agit que d'une validation globale de calculs prédictifs de toutes les propriétés radiatives.

Les différences que nous pouvons observer entre modèles et expériences peuvent s'expliquer de

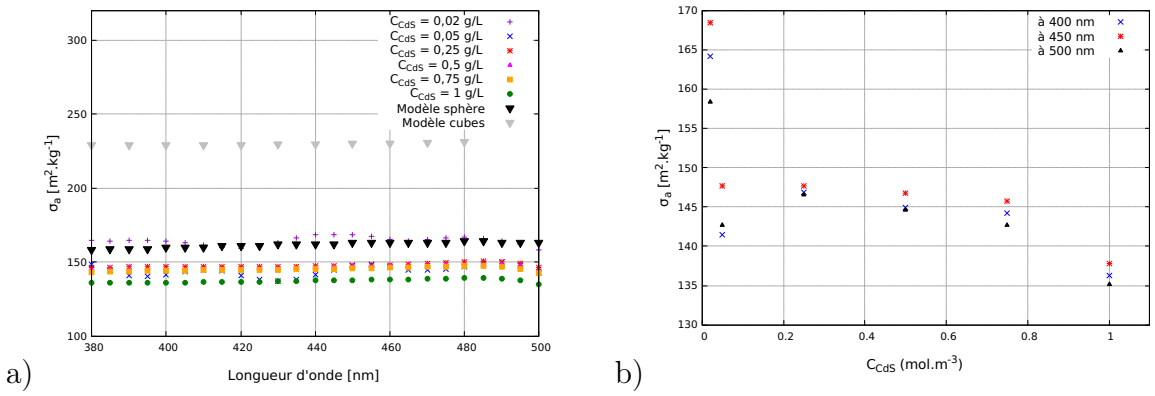


FIGURE 5.13 – a) Représentation graphique des sections efficaces d'absorption pour la gamme de concentration étudiée allant de 0,02 g/L à 1 g/L pour des longueurs d'onde allant de 350 à 500 nm et b) représentation graphique des sections efficaces d'absorption à 400 nm, 450 nm et 500 nm en fonction de la concentration en CdS.

différentes façons :

— La cuve de spectrophotométrie a été considérée comme une lame infinie dans nos simulations. Or, les résultats de la thèse de Vincent Rochatte [212] ont montré, 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 de l'angle solide de capture de la sphère d'intégration. 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,

— Nous suspectons que les particules de CdS, même après sonication, s'agrégent très rapidement dans la cuve spectroscopique. La modélisation d'agrégats de sphère est possible grâce à des codes présentés dans les références [213, 214]. Les sections efficaces de particules plus grosses devrait conduire à des valeurs modélisées inférieures et donc à des transmittivités plus importantes. Il faudra alors trouver un moyen de déterminer la distribution de taille des particules lorsque ces dernières sont en suspension,

— Nous pouvons remettre en question la méthode de détermination de la distribution de taille qui impacte toutes la suite du modèle multi-échelle et les modèles de formes que nous avons sélectionnés pour l'estimation des propriétés radiatives et tenter d'imaginer des géométries plus complexes que notre équipe sait mettre en œuvre depuis la thèse de Julien Charon (mais pour des paramètres de taille limités à 1 actuellement) [131].

Les points que nous venons de présenter constituent différentes perspectives de travail à explorer pour la modélisation et l'estimation des propriétés radiatives qui restent à l'heure actuelle un enjeu

important pour la modélisation prédictive de la vitesse volumétrique de production d'hydrogène et de l'efficacité énergétique. Les propriétés radiatives sont des paramètres très difficiles d'une part à estimer, que ce soit expérimentalement ou à modéliser lorsque la géométrie se complexifie. De plus, quand bien même les transmittivités expérimentales sont en accord avec le modèle, il est possible que plusieurs jeux de propriétés radiatives conduisent aux mêmes résultats de transmittivités. Une autre des perspectives de notre équipe de recherche permettant de solidifier cet échelon est de réussir à travailler sur des mesures de réflectivité pour gagner en confiance sur cette étape de validation.

- **Validation en photoréacteur d'étude des transmittivités**

Afin de travailler à une échelle plus grande pour valider les propriétés radiatives, nous nous concentrerons sur les transmittivités mesurées dans le photoréacteur d'étude de 2,5 cm d'épaisseur. Dans cette configuration, les résultats sont obtenues pour rappel par une moyenne de 10 mesures réalisées à partir d'un capteur de densité de flux de photons (voir chapitre 3 et section 5.2.3). Les résultats sont beaucoup moins précis qu'avec un banc optique qui est spécialement conçu à cet effet.

Les transmittivités brutes mesurées seront corrigées en les divisant par 0,81 et les explications sur l'application de cette correction sont détaillés en annexe A. Les résultats sont récapitulés dans le tableau 5.6.

C_{CdS}	$T_{\text{XP,brut}}$	$T_{\text{XP,corrigee}}$	T_{sphere}	T_{cube}
0,02	0,69 ± 0,05	0,85 ± 0,05	0,918 ± 0,001	0,904 ± 0,001
0,1	0,53 ± 0,08	0,65 ± 0,08	0,648 ± 0,001	0,593 ± 0,001

TABLE 5.6 – Tableau récapitulatif des transmittivités brutes mesurées à l'arrière du photoréacteur d'étude, des transmittivités corrigées par le spectre d'absorption des donneurs, des transmittivités modélisées par des propriétés radiatives en sphères et en cubes équivalents à partir de l'algorithme de Monte Carlo 5.2. Notons que les valeurs de transmittivités expérimentales présentées correspondent à une moyenne sur toutes les expériences réalisées par concentration. Le détail des transmittivités par expérience sera présenté dans l'annexe E.

Les transmittivités modélisées en considérant les propriétés radiatives de sphères équivalentes (T_{sphere}) et pour une géométrie cubique (T_{cube}) sont issus de l'algorithme de Monte Carlo 5.2. Nous pouvons voir d'après les résultats présentés dans le tableau 5.6 les transmittivités modélisées, pour la géométrie sphérique ou cubique, se recoupent avec les résultats expérimentaux. Il est difficile d'imaginer que si à une échelle plus petite comme à la sphère d'intégration la confrontation entre mesures et modèle n'étant pas concluante, notamment pour les cubes, que cela le soit à une échelle plus importante.

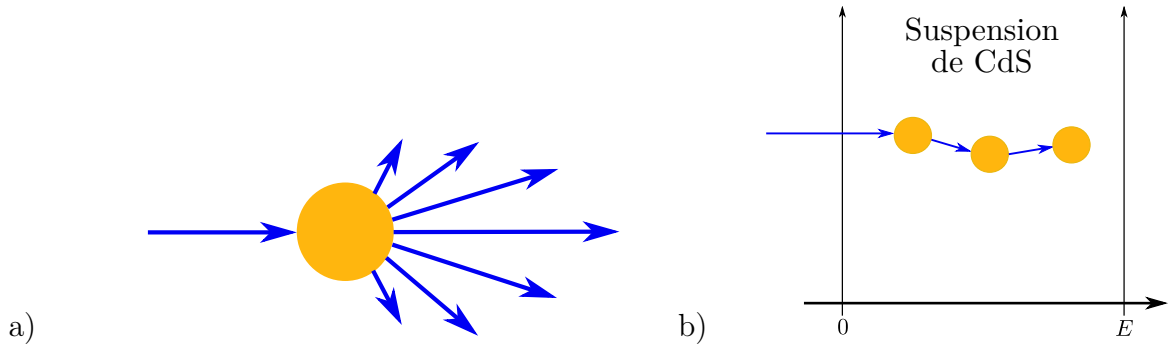


FIGURE 5.14 – Représentation schématique a) du paramètre d'asymétrie g où les photons sont principalement diffusés vers la direction avant et b) du phénomène de diffusion multiple dans le cas d'une suspension de particules de CdS.

Suite à cette section de confrontation des résultats expérimentaux au modèle, nous utiliserons les propriétés radiatives associées à la géométrie sphérique, où les différences entre mesures et modèle sont plus faibles (notamment au banc optique), comme paramètre d'entrée pour la résolution de l'équation du transfert radiatif présentée dans la section 5.3.2.1.

La diffusion est dans le cas du système photocatalytique étudié dans ce chapitre un phénomène élastique, c'est à dire que la longueur d'onde des photons diffusés ne change pas. A l'échelle d'une suspension de particules de CdS, contenant un grand nombre de particules, un photon incident provenant de la source a une probabilité égale à celle de l'albédo de diffusion simple α_s d'être diffusé et une probabilité (1 - α_s) d'être absorbé. Un photon diffusé une première fois qui interagit à nouveau avec une particule de CdS peut alors être absorbé ou diffusé et ainsi de suite. Un photon peut donc avoir vécu j événements de diffusion avant d'être absorbé comme présenté sur la figure 5.14 : on parle de diffusion multiple élastique.

5.3.2 Les grandeurs radiatives caractéristiques

Pour rappel, notre objectif est de pouvoir obtenir une estimation de la vitesse spécifique locale d'absorption du rayonnement $\mathcal{A}'(x)$ [$\mathrm{mol}_{h\nu}.\mathrm{kg}^{-1}.\mathrm{s}^{-1}$] puisque la loi de couplage thermocinétique pour les systèmes photocatalytiques hétérogènes est non linéaire (voir chapitre 3 et section 5.4). Dans cette section, nous présenterons tout d'abord l'équation du transfert radiatif où la diffusion est un phénomène à prendre en compte. Notons que dans ce chapitre, le phénomène de diffusion est décrit plus simplement que celui présenté dans le chapitre 4 puisque la diffusion est élastique (pas de changement de la longueur d'onde lorsqu'il y a diffusion).

La résolution de l'équation du transfert radiatif prenant en compte le phénomène de diffusion

n'est pas analytique. Nous avons alors développé des algorithmes de résolution par la méthode de Monte Carlo afin d'estimer les grandeurs radiatives caractéristiques nécessaires à notre étude : la vitesse spécifique locale d'absorption du rayonnement $\mathcal{A}'(x)$, l'absorptivité $\mathcal{P}_A$, la transmittivité T et enfin la réflectivité R. Nous nous attarderons ensuite dans la section 5.3.2.3 à la présentation d'une approximation analytique de la solution de référence de $\mathcal{A}'(x)$ qui est l'approximation de la diffusion simple $\bar{\mathcal{A}}'^{(DS)}(x)$.

5.3.2.1 Modèle pour la détermination de la solution de référence : équation du transfert radiatif et vitesse spécifique locale d'absorption du rayonnement

Cette section est dédiée à la présentation du modèle radiatif dans le cas de la diffusion multiple élastique. L'évolution de la luminance, dont l'estimation est nécessaire à la détermination de $\mathcal{A}'(x)$ (voir équation 3.63), dans l'espace des phases $dxd\mu$ à la longueur d'onde λ s'écrit en simplifiant l'expression générale (voir équation 3.72) présentée dans le chapitre 3, en considérant que :

— le phénomène de diffusion est élastique,

— la seule espèce qui interagit avec le rayonnement est le CdS (au contraire du chapitre 4, la correction par une autre espèce absorbante dans le milieu ne participant pas à la production d'hydrogène est prise en compte sur les mesures et non pas dans le modèle),

— la fonction de phase dans une géométrie 1D se simplifie comme $p_\lambda(\mu|\mu')$.

L'équation du transfert radiatif à résoudre se simplifie donc de la façon suivante :

$$\mu \frac{dL_\lambda(x,\mu)}{dx} = -k_\lambda L_\lambda(x,\mu) + k_{d,\lambda} \int_{-1}^{1} d\mu' \, p_\lambda(\mu|\mu') \, L_\lambda(x,\mu') \tag{5.29}$$

L'ETR est composée d'un terme de transport $\mu \frac{dL_\lambda(x,\mu)}{dx}$, d'un terme puits $k_\lambda L_\lambda(x,\mu)$ où les photons à la longueur d'onde λ disparaissent de l'élément $dxd\mu$ suite à une interaction (absorption ou diffusion) avec CdS et d'un terme source qui représente l'arrivée des photons dans $dxd\mu$ à la longueur d'onde λ suite à une diffusion dans la direction μ selon la densité de probabilité $p_\lambda(\mu|\mu')$. Cette équation est associée aux conditions aux limites où en $x = 0$, $L_\lambda(0,\mu) = q_{in,\lambda}$ et en $x = E$, $L_\lambda(E,\mu) = 0$.

La vitesse spécifique locale d'absorption du rayonnement $\mathcal{A}'(x)$ [$\text{mol}_{h\nu}.\text{kg}^{-1}.\text{s}^{-1}$] est liée à la luminance, pour rappel, comme suit (voir équation 3.63) :

$$\mathcal{A}'(x) = \int_0^{+\infty} d\lambda \int_{-1}^{1} d\mu \, \sigma_{a,\lambda} L_\lambda(x,\mu) \tag{5.30}$$

Dans cette section, nous ne présenterons pas de développement en ordre de diffusion (nous le ferons uniquement dans le cas de l'approximation de la diffusion simple présentée dans la section 5.3.2.3) pour décrire le caractère multiple de la diffusion. Nous chercherons à obtenir directement les

grandeurs radiatives caractéristiques intéressantes à notre étude par l'intermédiaire de la méthode de résolution numérique : la méthode de Monte Carlo présentée dans la section 5.3.2.2.

5.3.2.2 Algorithmes de Monte Carlo

Cette section est consacrée à la présentation de deux algorithmes de Monte Carlo :

— l'un a été développé afin de pouvoir estimer la vitesse locale d'absorption du rayonnement $\mathcal{A}'(x)$ [$\mathrm{mol}_{h\nu}.\mathrm{m}^{-3}.\mathrm{s}^{-1}$] (voir algorithme 5.1),

— l'autre (voir algorithme 5.2) a été développé afin d'obtenir l'absorptivité $\mathcal{P}_A$ que l'on définit pour rappel comme suit :

$$\mathcal{P}_A = \frac{E}{q_{in}} \langle \mathcal{A} \rangle \tag{5.31}$$

où $\langle \mathcal{A} \rangle$ est pour rappel la vitesse volumétrique moyenne d'absorption du rayonnement exprimée en [$\mathrm{mol}_{h\nu}.\mathrm{m}^{-3}.\mathrm{s}^{-1}$]. Il permet d'estimer aussi la transmittivité T, nécessaire à la méthode de validation des propriétés radiatives comme nous l'avons vu dans la section 5.3.1.4 et à la réflectivité R afin de valider le caractère négligeable de cette dernière pour l'établissement de l'équation bilan sur la phase photonique dans le photoréacteur d'étude (voir section 5.2.3).

Notons que le formalisme utilisé pour développer les algorithmes est identique à celui présenté dans la section 4.3.3.2 et que nous les avons développé de façon générale pour qu'ils soient adaptables à n'importe quelle source de photons et n'importe quelle particule à une concentration C dans la suspension (n'importe quelles propriétés radiatives) dans une géométrie 1D (lame infinie d'épaisseur E).

L'estimation de la vitesse spécifique locale d'absorption du rayonnement $\mathcal{A}'(x)$ consiste à répéter N fois à la position x l'algorithme de Monte Carlo suivant (réalisation i) :

Algorithme 5.1: Estimation de $\mathcal{A}'(x)$

Données d'entrée : Concentration en photocatalyseur C, épaisseur de la lame E, spectre de la source incidente $p^i(\lambda)$, sections efficaces d'absorption $\sigma_{a,\lambda}$ et de diffusion spectrales $\sigma_{d,\lambda}$, paramètre d'asymétrie g.

- **Étape 1** : Initialisation : Le poids $w_i = 0$, l'épaisseur optique d'absorption $\tau = 0$, l'epaisseur optique d'absorption $\tau_1 = 0$, la position d'émission $\mathbf{r_0} = \mathbf{0}$ et la direction d'émission $\mathbf{u} = \mathbf{e}_x$ (collimatée normale) et le compteur de diffusion $j = 0$ sont initialisés.
- **Étape 2** : Une longueur d'onde λ est échantillonnée selon la densité de probabilité d'émission de la source de photons incidente $p^i(\lambda)$. Les coefficients de diffusion $k_{d,\lambda} = C\sigma_\lambda$ et d'absorption $k_{a,\lambda} = C\sigma_{a,\lambda}$ sont interpolés selon leur spectre respectif.
- **Tant que** $0 \leq \mathbf{r} \cdot \mathbf{e}_x \leq E$ (la position est dans la lame infinie d'épaisseur E)
  Une longueur de diffusion l_d est échantillonnée sur $[0, +\infty[$ selon la densité de probabilité $p_{L_d}(l_d) = k_{d,\lambda} e^{-k_{d,\lambda} l_d}$.
  Le compteur de diffusion est incrémenté : $j = j + 1$
  Une nouvelle position est calculée : $\mathbf{r_j} = \mathbf{r_{j-1}} + l_d\, \mathbf{u}$
  - **Si** $\mathbf{r_{j-1}} \cdot \mathbf{e}_x < x$ et $\mathbf{r_j} \cdot \mathbf{e}_x > x$ ou que $\mathbf{r_{j-1}} \cdot \mathbf{e}_x > x$ et $\mathbf{r_j} \cdot \mathbf{e}_x < x$
    Le poids suivant est incrémenté

$$w_i = w_i + q_{in}\sigma_{a,\lambda} \frac{exp\left(-\tau + k_{a,\lambda} \frac{l_d - (\mathbf{r_j} \cdot \mathbf{e}_x - x)}{\mathbf{u} \cdot \mathbf{e}_x}\right)}{|\mathbf{u} \cdot \mathbf{e}_x|} \tag{5.32}$$

  - **Si** $\mathbf{r_j} \cdot \mathbf{e}_x < 0$ ou $\mathbf{r_j} \cdot \mathbf{e}_x > E$
    l'algorithme est terminé.
  - **Sinon**
    l'épaisseur optique d'absorption est mise à jour selon $\tau = \tau + l_d k_{a,\lambda}$.
    Une nouvelle direction de diffusion $\mathbf{u}$ est échantillonnée selon une fonction de phase d'Henyey Greenstein de paramètre g.

L'estimation de l'absorptivité, la transmittivité et la réflectivité consiste à réaliser N fois la procédure suivante (réalisation i) :

Algorithme 5.2: Estimation de l'absorptivité totale de la transmittivité et de la réflectivité

Données d'entrée : Concentration en photocatalyseur C, spectre de la source incidente $p^i(\lambda)$, section efficace d'extinction spectrale τ_λ et albédo de diffusion simple spectral $\alpha_{s,\lambda}$, paramètre d'asymétrie g.

- **Étape 1** : Initialisation : Les poids $w_i^A = 0$, $w_i^T = 0$ et $w_i^R = 0$ de l'algorithme, la position d'émission $\mathbf{r} = \mathbf{0}$ et la direction d'émission $\mathbf{u} = \mathbf{e}_x$ (collimatée normale) sont initialisés.
- **Étape 2** : Une longueur d'onde λ est échantillonnée selon la densité de probabilité de la source incidente $p^i(\lambda)$. Le coefficient d'extinction $k_\lambda = C\sigma_\lambda$ et l'albdedo de diffusion simple sont interpolés selon leur spectre respectif.
- **Étape 3** : Une longueur d'extinction l est échantillonnée sur $[0, +\infty[$ selon la densité de probabilité $p_L(l) = k_\lambda e^{-k_\lambda l}$. Une nouvelle position est calculée : $\mathbf{r} = \mathbf{r} + l\,\mathbf{u}$.
- **Tant que** $0 \leq \mathbf{r} \cdot \mathbf{e}_x \leq E$ (la position est dans la lame infinie d'épaisseur E)
  Test de Bernoulli : Une valeur ξ est échantillonnée uniformément sur $[0, 1]$
  - **Si** $\xi < \alpha_{s,\lambda}$ (un événement de diffusion se produit)
    La direction de diffusion $\mathbf{u}$ est échantillonnée selon une fonction de phase d'Henyey Greenstein de paramètre g.
    Une nouvelle longueur d'extinction est échantillonnée selon $p_L(l)$ (voir étape 3).
  - **Sinon**
    L'échantillonnage des chemins optiques est terminé puisqu'il y a absorption. Le poids $w_i^A = 1$ est retenu et l'algorithme est terminé
- **Si** $\mathbf{r} \cdot \mathbf{e}_x > E$ (un photon est transmis à l'arrière du photoréacteur)
  $w_i^T = 1$ et l'algorithme est terminé
- **Sinon** $\mathbf{r} \cdot \mathbf{e}_x < 0$ (un photon est réfléchi à l'avant du photoréacteur)
  $w_i^R = 1$ et l'algorithme est terminé

La vitesse spécifique locale d'absorption du rayonnement $\mathcal{A}'(x)$ est estimé selon :

$$\mathcal{A}'(x) = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} w_i \tag{5.33}$$

associé à l'écart type suivant :

$$\sigma(\mathcal{A}'(x)) = \frac{1}{\sqrt{N-1}}\sqrt{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} {w_i}^2 - (\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} w_i)^2} \tag{5.34}$$

Nous obtenons ainsi l'incertitude sur $\mathcal{A}'(x)$ définie comme $\Delta\mathcal{A}'(x) = t \times \sigma(\mathcal{A}'(x))$. En considérant un intervalle de confiance de 0,95 et un grand nombre de réalisations (cas d'un algorithme de Monte Carlo), le facteur de Student t est environ égal à 2. Le nombre de réalisations a été ajusté dans ce chapitre pour obtenir des incertitudes inférieures à 1%. Les définitions pour estimer $\mathcal{P}_A$, la transmittivité T et la réflectivité ainsi que les incertitudes associées sont identiques à celles présentées pour $\mathcal{A}'(x)$ sauf que l'on remplace w_i respectivement par w_i^A, w_i^T ou w_i^R.

Les solutions de référence sont obtenues par les algorithmes de Monte Carlo présentés dans cette partie. Dans la section 5.3.2.3 nous présenterons une approximation analytique de la vitesse spécifique locale d'absorption du rayonnement $\mathcal{A}'(x)$ de référence, l'approximation de la diffusion simple, beaucoup plus commode à manipuler.

5.3.2.3 Modèle pour l'approximation de la diffusion simple : équation du transfert radiatif et vitesse spécifique locale d'absorption du rayonnement

Cette section est dédiée à la présentation de l'approximation de la diffusion simple mise en œuvre dans le cadre du cas étudié dans ce chapitre. Comme nous l'avons présenté dans le chapitre 3, il est toujours possible de développer la luminance $L(x,\mu)$ comme la somme des luminances $L^{(j)}(x,\mu)$ correspondant aux photons ayant vécu j diffusions puisque la diffusion est multiple :

$$L(x,\mu) = L^{(0)}(x,\mu) + L^{(1)}(x,\mu) + L^{(2)}(x,\mu)... \tag{5.35}$$

Dans cette section nous ferons l'approximation de la diffusion simple qui consiste à ne considérer que les chemins optiques comportant zéro ou une diffusion :

$$L(x,\mu) \simeq L^{(DS)}(x,\mu) = L^{(0)}(x,\mu) + L^{(1)}(x,\mu) \tag{5.36}$$

Afin d'obtenir une solution analytique dans le cas où la fonction de phase n'est pas isotrope, nous nous ramènerons à un modèle "invariance d'échelle du transport" en considérerons les propriétés radiatives équivalentes et une fonction de phase isotrope comme présenté dans le chapitre 3. Les

nouvelles propriétés radiatives sont alors définies de la façon suivante [132] :

— la fonction de phase est isotrope : $p(\mu|\mu') = \frac{1}{2}$,

— le coefficient d'extinction de transport équivalent $k^* = (1 - \alpha_s g)k$,

— le coefficient de diffusion de transport équivalent $k_d^* = (1 - g)k_d = \alpha_s^* k^*$,

— l'albédo de diffusion simple $\alpha_s^* = \alpha_s \frac{1-g}{1-\alpha_s g}$.

Notons que le modèle sera monochromatique lorsque l'on considérera une source LED et les sections efficaces utilisées sont obtenues à 457 nm [8]. Dans le cas d'une source solaire, nous travaillerons sur des sections efficaces moyennes entre 280 nm et 520 nm.

A partir de ces considérations, nous introduisons la notation $\bar{L}$ lorsque l'on utilise les propriétés radiatives "invariantes" pour exprimer la luminance associée à l'approximation de la diffusion simple telle que :

$$\bar{L}^{(DS)}(x,\mu) = \bar{L}^{(0)}(x,\mu) + \bar{L}^{(1)}(x,\mu) \tag{5.37}$$

Contrairement à l'approximation de la diffusion simple développée dans les chapitres 3 et 4, les propriétés radiatives de l'ordre $j = 0$ de l'approximation de la diffusion simple doivent être identiques à l'ordre $j = 1$ car la diffusion est élastique. Le système d'équation du transfert radiatif pour les ordres $j = 0$ et $j = 1$ à résoudre est finalement le suivant :

$$\mu \frac{d\bar{L}^{(0)}(x,\mu)}{dx} = -k^* \bar{L}^{(0)}(x,\mu) \tag{5.38}$$

$$\mu \frac{d\bar{L}^{(1)}(x,\mu)}{dx} = -k^* \bar{L}^{(1)}(x,\mu) + \frac{k_d^*}{2} \int_{-1}^{1} d\mu' \, L^{(0)}(x,\mu') \tag{5.39}$$

accompagnés des conditions aux limites :

— pour l'ordre $j = 0$ en $x = 0$, $L_\lambda^{(0)}(0, \mu = 1) = q_{in,\lambda}$ et en $x = E$, $L_\lambda^{(0)}(E, \mu) = 0$ (voir chapitre 3),

— pour l'ordre $j = 1$, il n'y a pas de photons ayant vécu une diffusion qui partent des parois alors en $x = 0$, $L_\lambda^{(1)}(0, \mu) = 0$ et en $x = E$, $L_\lambda^{(1)}(E, \mu) = 0$.

Puisque la vitesse spécifique locale d'absorption du rayonnement est fonction de la luminance, cette dernière peut également être développée en ordre de diffusion et on obtient une expression telle que :

$$\bar{\mathcal{A}}'(x) \simeq \bar{\mathcal{A}}'^{(DS)}(x) = \bar{\mathcal{A}}'^{(0)}(x) + \bar{\mathcal{A}}'^{(1)}(x) \tag{5.40}$$

avec pour chaque ordre j

$$\bar{\mathcal{A}}'^{(j)}(x) = \int_{-1}^{1} d\mu \, \sigma_a \bar{L}^{(j)}(x,\mu) \tag{5.41}$$

Nous retrouverons en annexe B les développements mathématiques pour arriver à la solution analytique de la diffusion simple dans un cas général et nous ne présentons ici que la solution finale

8. Sphères équivalentes à 457 nm : $\sigma_a = 163$ m^2.kg^{-1}, $\sigma_d = 190$ m^2.kg^{-1} et g = 0,8837

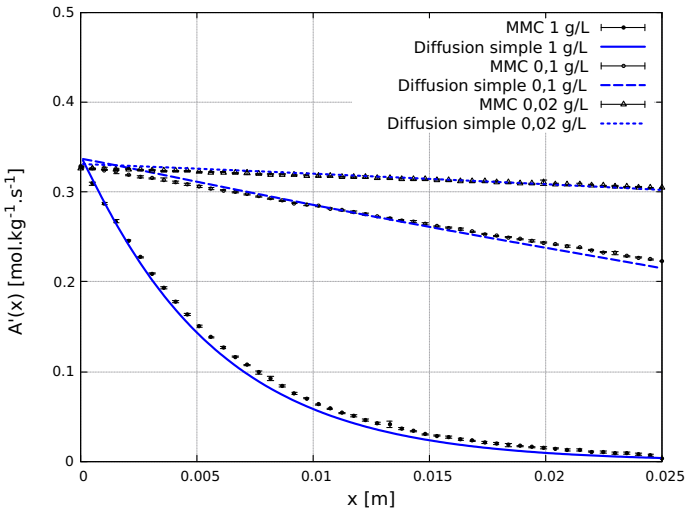


FIGURE 5.15 – Représentation graphique de la vitesse locale d'absorption du rayonnement de référence et pour l'approximation de la diffusion simple pour les concentrations de 0,02 g/L, 0,1 g/L et 1 g/L en CdS à une densité de flux de photons de 2000 μmol.m^{-2}.s^{-1} dans le cas de propriétés radiatives approchées par des sphères équivalentes (Lorenz-Mie).

appliquée à notre cas d'étude :

$$\begin{aligned}\bar{\mathcal{A}}'^{(DS)}(x) &= q_{in}\sigma_a e^{-k^*x} + \frac{q_{in}\sigma_a\alpha_s^*}{2}\Big[e^{-k^*x}\left\{\gamma + log_{10}(2) + log_{10}(k^*x) - Ei(2k^*(x-E))\right\} \\ &- Ei(-k^*x) - e^{-k^*E}Ei(k^*(x-E))\Big] \qquad (5.42)\end{aligned}$$

avec γ la constante d'Euler-Mascheroni environ égale à 0,577 et Ei la fonction exponentielle intégrale.

Il est alors possible de comparer pour valider sa pertinence, l'approximation de la diffusion simple à la vitesse spécifique locale d'absorption du rayonnement de référence $\mathcal{A}'(x)$ obtenue avec l'algorithme de Monte Carlo présenté dans la section 5.3.2.2. Nous pouvons voir sur la figure 5.15 que l'approximation de la diffusion simple est une excellente approximation aux conditions expérimentales que nous mettons en œuvre dans le photoréacteur d'étude et jusqu'à environ 1 g/L (testé jusqu'à cette valeur) avec une source incidente LEDs.

Cette solution analytique nous sera très utile, notamment lorsque nous mettrons en œuvre le modèle de couplage thermocinétique non linéaire. En effet l'outil analytique très simple que nous venons de développer nous permettra de réaliser des simulations simplement, rapidement et rigoureusement équivalente à la solution de référence.

5.4 Loi de couplage thermocinétique : vitesse de production d'hydrogène

Dans cette section, nous présenterons l'établissement de la loi de couplage associée au système photocatalytique hétérogène étudié dans ce chapitre où nous supposerons que toutes les cinétiques de réaction sont élémentaires. La méthodologie est identique à celle présentée dans le chapitre 3.

Le tableau 5.7 est un récapitulatif des réactions et des lois de vitesse exprimées à partir des cinétiques apparentes qui entrent en jeu dans la production d'hydrogène comme nous les avons présenté dans la section 5.2.1. Seule la réaction chimique 5.12 ne sera pas considérée puisqu'elle n'est pas limitante dans le mécanisme de production d'hydrogène. Les différentes étapes mécanistiques et les vitesses de réactions associées en travaillant dans un premier temps à l'échelle d'une seule particule, peuvent être décrites de la façon suivante :

1. Les particules de CdS en interaction avec le rayonnement incident l'absorbent à la vitesse d'absorption $\widetilde{\mathcal{A}}$ [mol$_{h\nu}$.part.s^{-1}],

2. Seule une partie du rayonnement absorbé permettra de former des paires électron (e$^-$) - trou (h$^+$) et il est nécessaire d'introduire un rendement ρ_m qui caractérise une perte de photons inévitable dans le processus d'interaction lumière-matière dont la valeur est estimée à environ 0,8 [2, 215, 216]. Ce rendement traduit le fait qu'il est impossible de convertir 100% du rayonnement absorbé en paires électron|trou. La vitesse particulaire de génération des charges $\widetilde{r}_{e^-|h^+}$ associée à cette étape peut être définie de la façon suivante :

$$\widetilde{r}_{e^-|h^+} = \rho_m \widetilde{\mathcal{A}} \tag{5.43}$$

3. Les électrons générés vont migrer de façon non limitante à la surface de la particule vers les sites catalytiques de réduction de la molécule d'eau afin de générer de l'hydrogène. La loi de vitesse apparente $\widetilde{r}_{red}$ associée peut s'écrire comme :

$$\widetilde{r}_{red} = k'_{red} n_{e^-} \tag{5.44}$$

où k'_{red} est la constante cinétique apparente de la réaction [s^{-1}] et n_{e^-} est la quantité d'électrons par particule de CdS [mol.part^{-1}]. Les trous générés vont quant à eux migrer à la surface de la particule vers les sites catalytiques d'oxydation selon les différentes demi-réactions d'oxydoréduction présentées dans le tableau 5.7. A chacune des 2 réactions est associée une loi de vitesse apparente que l'on peut écrire de la façon suivante :

$$\widetilde{r}_{ox_i} = k'_{ox_i} p_{h^+} \tag{5.45}$$

Phénomènes	Équations chimiques	Lois de vitesse [mol.part^{-1}.s^{-1}]
1) Absorption		$\widetilde{\mathcal{A}}$
2) Génération	$\mathrm{CdS} \xrightarrow{h\nu} e^- + h^+$	$\widetilde{r}_{e^-\|h^+} = \rho_m \widetilde{\mathcal{A}}$
3) Réactions	$\mathrm{H_2O + e^- \longrightarrow \frac{1}{2}H_2 + OH^-}$	$\widetilde{r}_{red} = k_{red} n_{e^-} [H_2O] = k'_{red} n_{e^-}$
	$\mathrm{S^{2-} + h^+ \longrightarrow \frac{1}{2}S_2^{2-}}$	$\widetilde{r}_{ox_1} = k_{ox_1} p_{h^+} [S^{2-}] = k'_{ox_1} p_{h^+}$
	$\mathrm{\frac{1}{2}SO_3^{2-} + OH^- + h^+ \longrightarrow \frac{1}{2}SO_4^{2-} + \frac{1}{2}H_2O}$	$\widetilde{r}_{ox_2} = k_{ox_2} p_{h^+} [OH^-][SO_3^{2-}]^{\frac{1}{2}} = k'_{ox_2} p_{h^+}$
4) Recombinaisons	$e^- + h^+ \longrightarrow phonon$	$\widetilde{r}_{rec} = k_{rec} n_{e^-} p_{h^+}$

TABLE 5.7 – Récapitulatif des différentes réactions intervenant dans la production d'hydrogène à partir de CdS et d'une solution électrolytique de donneurs sacrificiels (Na_2SO_3 et Na_2S).

avec k'_{ox_i} la constante cinétique apparente de la réaction d'oxydation i [s^{-1}] et $[h^+]$, la concentration en trous dans une particule de CdS [mol.part^{-1}].

4. La loi de vitesse de recombinaison $\widetilde{r}_{rec}$ (sans modèle de transport des charges dans la particules) peut simplement être définie de la façon suivante :

$$\widetilde{r}_{rec} = k_{rec} n_{e^-} p_{h^+} \tag{5.46}$$

avec k_{rec} la constante cinétique de recombinaison des paires électron|trou [part.mol^{-1}.s^{-1}].

La loi de vitesse associée à la production d'hydrogène est définie à partir de la loi de vitesse de réduction par l'intermédiaire du coefficient stœchiométrique $\phi = \frac{1}{2}$ de la façon suivante :

$$\widetilde{r}_{H_2} = \frac{1}{2}\widetilde{r}_{red} = \frac{1}{2} k'_{red} n_{e^-} \tag{5.47}$$

dont l'inconnue est la concentration en électron qui peut être déterminée par l'intermédiaire d'un bilan sur chacun des porteurs de charge. On obtient alors le système d'équations tel que :

$$\frac{dn_{e^-}}{dt} = \rho_m \widetilde{\mathcal{A}} - k'_{red} n_{e^-} - k_{rec} n_{e^-} p_{h^+} \simeq 0 \tag{5.48}$$

$$\frac{dp_{h^+}}{dt} = \rho_m \widetilde{\mathcal{A}} - k'_{ox_1} p_{h^+} - k'_{ox_2} p_{h^+} - k_{rec} n_{e^-} p_{h^+} \simeq 0 \tag{5.49}$$

En posant $K_{ox} = k'_{ox_1} + k'_{ox_2}$, la résolution du système d'équations 5.48 et 5.49 en quasi-stationnaire permet d'obtenir la concentration en électrons qui une fois injectée dans l'expression 5.47, nous donne l'expression non linéaire de la vitesse particulaire de production d'hydrogène $\widetilde{r}_{H_2}$ en accord

avec l'expression présentée dans le chapitre 3 telle que :

$$\widetilde{r}_{H_2} = \frac{1}{2}\widetilde{\beta}\left(\sqrt{1+\frac{2\rho_m\widetilde{\mathcal{A}}}{\widetilde{\beta}}}-1\right) \tag{5.50}$$

avec $\widetilde{\beta}$, un paramètre d'agrégation des constantes cinétiques [mol.part^{-1}.s^{-1}] défini de la façon suivante :

$$\widetilde{\beta} = \frac{k'_{red}K_{ox}}{2k_{rec}} \tag{5.51}$$

Nous pouvons simplement ici retenir que le modèle complet de la vitesse de production d'hydrogène présenté par l'équation 5.50 en considérant que les cinétiques de recombinaisons sont grandes par rapport aux cinétiques d'oxydation et de réduction, c'est à dire que le paramètre d'agrégation tend vers zéro, se simplifie comme :

$$\widetilde{r}_{H_2} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{2\rho_m\widetilde{\beta}}{\widetilde{\mathcal{A}}}\widetilde{\mathcal{A}}} \tag{5.52}$$

L'équation 5.52 est didactiquement plus intéressante pour faire apparaître la loi de couplage non linéaire, car l'on voit directement que le rendement quantique dépend de la vitesse locale d'absorption du rayonnement. Cependant cette expression n'est pas satisfaisante aux limites où la vitesse locale d'absorption du rayonnement tend vers zéro et ne sera pas plus discutée dans ce manuscrit. Afin de valider notre modèle grâce à nos mesures de vitesses volumétriques moyennes de production d'hydrogène $\langle r_{H_2}\rangle_{\mathrm{XP}}$ expérimentales, nous pouvons le développer dans les unités appropriées dans un premier temps à l'échelle locale où la vitesse volumétrique locale de production d'hydrogène s'exprime comme :

$$r_{H_2}(x) = N_p\widetilde{r}_{H_2} = \frac{1}{2}N_p\widetilde{\beta}\left(\sqrt{1+\frac{2\rho_m\widetilde{\mathcal{A}}}{\widetilde{\beta}}}-1\right) \tag{5.53}$$

où N_p est pour rappel le nombre de particules dans le volume de la suspension [part.m^{-3}] facilement déterminé comme suit :

$$N_p = \frac{C_{CdS}}{\rho_p\bar{V}_p} \tag{5.54}$$

avec ρ_p la masse volumique des particules et $\bar{V}_p$ le volume moyen d'une particule.

En pratique nous modélisons les vitesses spécifiques locales de production d'hydrogène $\mathcal{A}'(x)$ comme nous l'avons présenté dans la section 5.3.2.1 et l'expression, pour homogénéiser les unités, devient :

$$r_{H_2}(x) = \frac{1}{2}N_p\widetilde{\beta}\left(\sqrt{1+\frac{2\rho_m\mathcal{A}'(x)C_{CdS}}{\widetilde{\beta}N_p}}-1\right) \tag{5.55}$$

C_{CdS} [g/L]	0,02	0,1
$\widetilde{\beta}$ [mol.part^{-1}.s^{-1}]	$(7 \pm 2).10^{-19}$	$(6 \pm 1).10^{-19}$

TABLE 5.8 – Récapitulatif des valeurs identifiées du paramètre d'agrégation des constantes cinétiques $\widetilde{\beta}$ aux concentrations en CdS de 0,02 g/L et 0,1 g/L.

qu'il suffira d'intégrer sur l'épaisseur de la lame infinie d'épaisseur E (photoréacteur) pour obtenir la vitesse volumétrique moyenne de production d'hydrogène :

$$\langle r_{H_2} \rangle = \frac{N_p \widetilde{\beta}}{2E} \int_0^E dx \left(\sqrt{1 + \frac{2\rho_m \mathcal{A}'(x) C_{CdS}}{\widetilde{\beta} N_p}} - 1 \right) \tag{5.56}$$

que nous comparerons à nos valeurs expérimentales $\langle r_{H_2} \rangle_{\mathrm{XP}}$ dont la méthode d'estimation a été présentée dans la section 5.2.2.

La figure 5.16 présente les résultats expérimentaux et le modèle (particules traitées en sphères équivalentes) des vitesses volumétriques moyennes de production d'hydrogène à 0,02 g/L et 0,1 g/L en CdS et nous avons pris le parti de représenter les résultats de deux façons différentes :

1. en fonction de la densité de flux de photons incidente (voir figure 5.16a) : puisque pour chaque expérience nous travaillons toujours aux mêmes densités de flux de photons incidentes, les résultats présentés correspondent à une moyenne à concentration et q_{in} constants,
2. en fonction de la vitesse spécifique moyenne d'absorption du rayonnement où chacun des points expérimentaux correspondant a été représenté : une faible variation de la vitesse moyenne d'absorption du rayonnement est observée entre chaque expérience ce qui rend impossible une prise de moyenne (la vitesse moyenne d'absorption du rayonnement n'est pas constante entre chaque expérience à q_{in} et C_{CdS} constants). Les détails associés à chaque point expérimental sont présentés en annexe E.

Notons également que les résultats que nous présentons ont été calculés à partir de la solution analytique de la diffusion simple $\mathcal{A}'^{(DS)}(x)$ pour déterminer les vitesses spécifiques locale d'absorption du rayonnement (voir équation 5.42) car nous avons démontré que cette approximation est rigoureusement identique à la solution de référence pour ces concentrations.

Le paramètre $\widetilde{\beta}$ a été identifié par une minimisation des écarts quadratiques entre les valeurs modélisées et expérimentales sur chacune des concentrations en travaillant à partir du modèle de particules en sphère équivalente. Les résultats sont repris dans le tableau 5.14 et dans la suite du manuscrit nous travaillerons avec une valeur moyennée sur les deux identifications (aux deux concentrations de travail) de $6{,}5.10^{-19}$ mol.part^{-1}.s^{-1}.

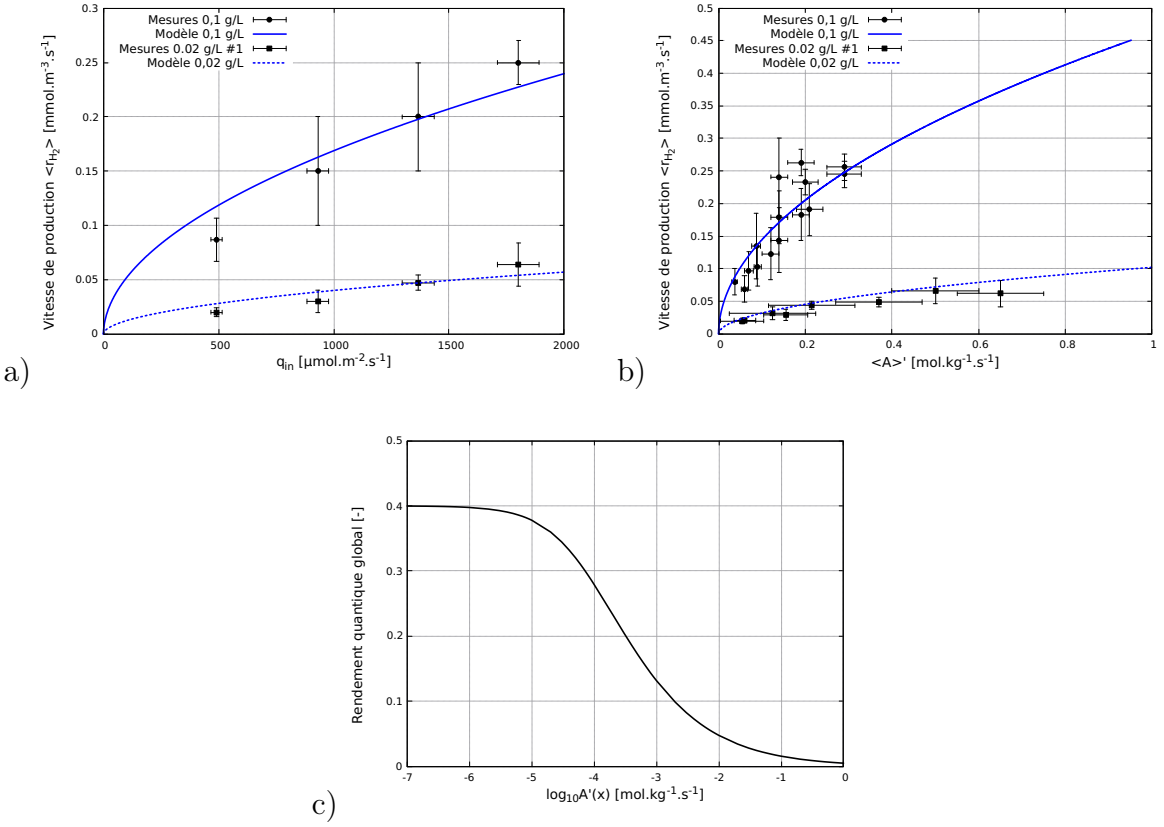


FIGURE 5.16 – En considérant des propriétés radiatives de sphères pour la partie modèle : a) Représentation des vitesses moyennes de production d'hydrogène modélisées et expérimentales pour les concentrations en CdS à 0,02 g/L et 0,1 g/L en fonction de la densité de flux de photons incidente avec la vitesse spécifique locale d'absorption du rayonnement obtenue à partir de l'approximation analytique de la diffusion simple. Les points expérimentaux correspondent à une moyenne de 4 expériences à concentration et densité de flux de photons incidente constantes - b) Représentation graphique des vitesses volumétriques moyennes de production d'hydrogène en fonction des vitesses spécifiques moyennes d'absorption du rayonnement modélisées et expérimentales pour les concentrations en CdS à 0,02 g/L et 0,1 g/L. Le détail des valeurs numériques pourra être retrouvé en annexe E - c) Représentation graphique de l'évolution du rendement quantique global modélisé en fonction de la vitesse spécifique locale d'absorption du rayonnement en considérant un modèle de sphère pour le calcul des propriétés radiatives et une valeur du paramètre d'agrégation des constantes cinétiques de $6{,}5.10^{-19}$ mol.part^{-1}.s^{-1}.

Si l'on cherche à déterminer le rendement quantique global de la réaction [$\mathrm{mol}_{\mathrm{H}_2}.\mathrm{mol}_{h\nu}^{-1}$], en travaillant à partir d'une expression de la vitesse volumétrique locale de production d'hydrogène telle que :

$$r_{H_2}(x) = \varphi(\mathcal{A}'(x))\mathcal{A}'(x)C_{CdS} \tag{5.57}$$

par identification il vient que le rendement quantique global de la réaction peut s'exprimer simplement de la façon suivante[9] :

$$\varphi(\mathcal{A}'(x)) = N_p\frac{1}{2}\tilde{\beta}\left(\frac{\sqrt{1+\frac{2\rho_m\mathcal{A}'(x)C_{CdS}}{\tilde{\beta}N_p}}-1}{\mathcal{A}'(x)C_{CdS}}\right) \tag{5.59}$$

qui est une fonction non linéaire de la vitesse spécifique locale d'absorption du rayonnement $\mathcal{A}'(x)$ dont la limite lorsque la vitesse spécifique locale d'absorption du rayonnement tend vers zéro, en prenant le développement limité de la racine carrée s'écrit :

$$\varphi(\mathcal{A}'(x)) = \frac{1}{2}\rho_m \simeq 0,4 \tag{5.60}$$

comme nous pouvons le voir sur la figure 5.16c. La vitesse volumétrique locale de production d'hydrogène quant à elle tend, lorsque $\mathcal{A}'(x)$ tend vers zéro, vers :

$$r_{H_2}(x) = \frac{1}{2}\rho_m C_{CdS}\mathcal{A}'(x) \tag{5.61}$$

qui devient une fonction linéaire de la vitesse spécifique locale d'absorption du rayonnement.

Grâce à une méthode expérimentale consacrée à l'évaluation des vitesses moyennes de production d'hydrogène expérimentales (voir section 5.2.2 et chapitre 3), nous venons de valider un modèle faisant intervenir plusieurs corpus physiques en identifiant un unique paramètre. Ce modèle passe par la connaissance des propriétés fondamentales physico-chimiques associées au photocatalyseur, par la détermination des propriétés radiatives validées expérimentalement dans un banc optique dédié, puis par l'établissement de loi de couplage thermocinétique pour en déduire les vitesses volumétriques moyennes de production d'hydrogène. Dans la section 5.5, et grâce au modèle que nous avons développé, nous discuterons d'un des principaux paramètres de notre modèle : l'efficacité énergétique.

9. Si l'on travaille à partir de l'expression simplifié 5.52, alors le rendement quantique de la réaction s'exprime comme :

$$\varphi(\mathcal{A}'(x)) = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{2\rho_m\tilde{\beta}N_p}{\mathcal{A}'(x)C_{CdS}}} \tag{5.58}$$

5.5 Efficacité énergétique

Afin de compléter notre modélisation des procédés photoréactifs mettant en œuvre un système dont la loi de couplage est non linéaire, nous introduisons ici l'efficacité énergétique volumétrique $\langle \eta^V \rangle$, pour une analyse fine de la conversion de l'énergie radiante, définie comme suit (voir chapitre 3) :

$$\langle \eta^V \rangle \simeq \frac{\langle r_{H_2} \rangle \Delta_r G}{\chi \langle \mathcal{A} \rangle} \tag{5.62}$$

avec $\Delta_r G$ l'enthalpie libre de la réaction [10] égale à 59,8 kJ.mol^{-1} et $\langle \mathcal{A} \rangle$ la vitesse volumétrique moyenne d'absorption du rayonnement convertie en [W.m^{-3}] grâce au paramètre χ défini dans le chapitre 3 égal à :

$$\chi = \frac{0,11974}{\bar{\lambda}} \tag{5.64}$$

avec $\bar{\lambda}$ la longueur d'onde moyenne photométrique que l'on considère égale à 457 nm dans cette partie.

L'efficacité énergétique volumétrique est une fonction non linéaire de la densité de flux de photons qui augmente lorsque la concentration en CdS augmente (ou lorsque la vitesse locale d'absorption du rayonnement augmente) comme présenté sur la figure 5.17a qui tend (quelle que soit la concentration) vers la valeur présentée par l'expression 5.65 lorsque la vitesse d'absorption du rayonnement tend vers zéro. Toutes applications numériques faites l'efficacité énergétique volumétrique maximum est d'environ 0,09.

$$\langle \eta^V \rangle_{max} = \frac{\rho_m \Delta_r G}{2\chi} \simeq 0,09 \tag{5.65}$$

Ce résultat met en exergue, comme pour la photosynthèse naturelle [155] l'intérêt de la dilution du rayonnement pour approcher l'efficacité thermodynamique maximale de même que rapporté dans la publication [217]. Les résultats issues des mesures expérimentales ont été représentés également sur la figure 5.17a où l'on voit que ces derniers suivent la tendance imposées par le modèle.

Néanmoins dans le domaine de l'énergie solaire, le paramètre clé est l'efficacité énergétique surfacique, nécessaire si l'on souhaite comparer les procédés solaires entre eux, que nous avons présenté

10. Pour calculer l'enthalpie libre de la réaction, nous avons supposé que

— la réaction d'oxydation des ions sulfures est majoritaire car les ions sulfites interagissent peu avec CdS [192],

— le potentiel d'oxydation est constant entre un pH de 13,5 et 14,

Ainsi l'enthalpie libre de la réaction s'exprime à partir des potentiels d'oxydation des sulfures E_{ox} (-0,52 V) et de la réaction de réduction de l'eau en milieu basique E_{red} (-0,83 V) telle que

$$\Delta_r G = -n\mathcal{F}\Delta\mathscr{E} = -n\mathcal{F}(E_{red} - E_{ox}) \tag{5.63}$$

avec n le nombre d'électron mis en jeu égal ici à 2 et $\mathcal{F}$ la constante de Faraday.

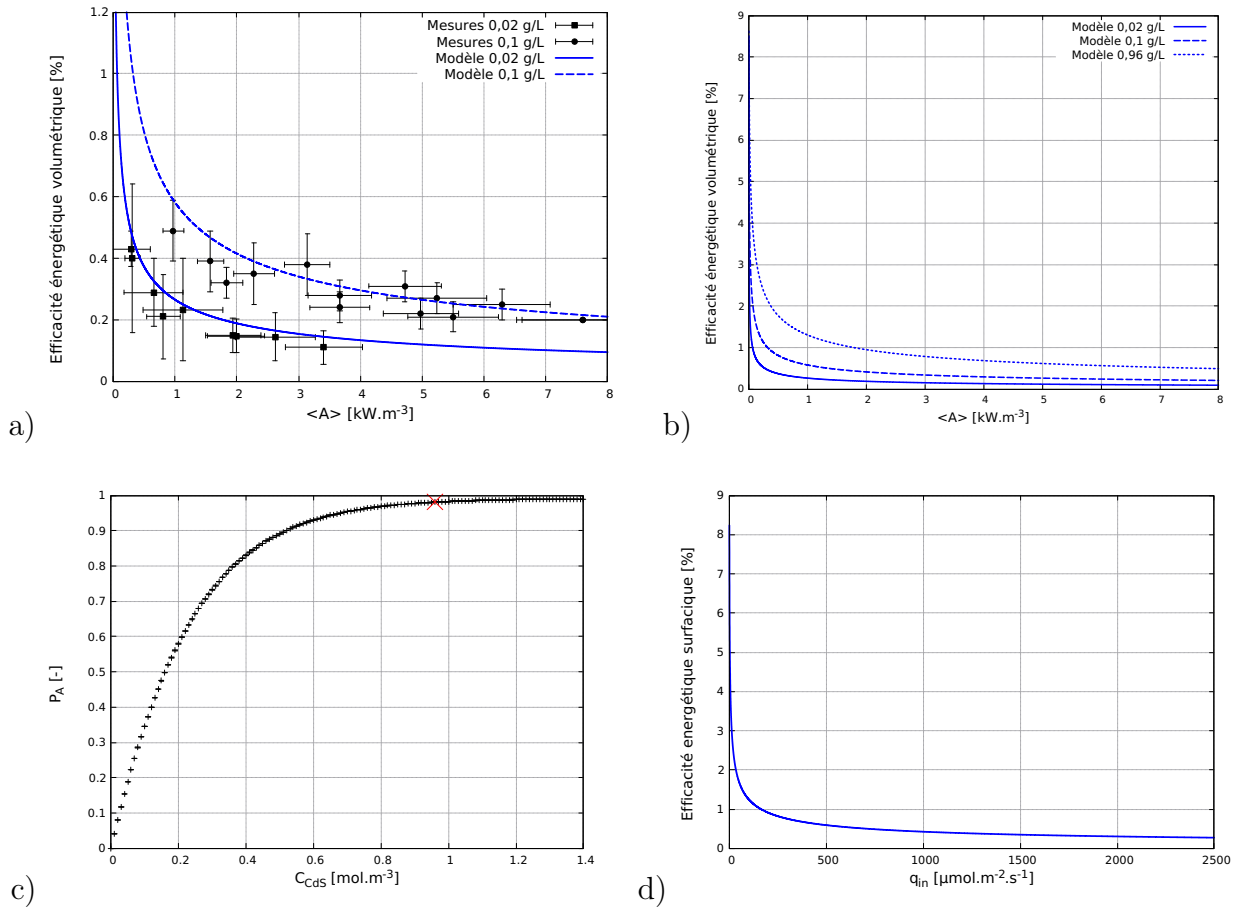


FIGURE 5.17 – a) Représentation graphique de l'efficacité énergétique volumétrique modélisée et expérimentale en fonction de la vitesse volumétrique d'absorption du rayonnement pour les concentrations en CdS de 0,02 g.L^{-1} et 0,1 g.L^{-1} - b) Représentation graphique de l'efficacité énergétique volumétrique modélisée de la vitesse volumétrique d'absorption du rayonnement pour les concentrations en CdS de 0,02 g.L^{-1}, 0,1 g.L^{-1} et 0,96 g.L^{-1} - c) Représentation graphique de l'absorptivité $\mathcal{P}_A$ en fonction de la concentration en CdS dans la géométrie du photoréacteur d'étude d'épaisseur $E = 2{,}5$ cm et de $\mathcal{P}_{A,max}$ (croix rouge) et d) Représentation graphique de l'efficacité énergétique surfacique, calculée pour une concentration à 0,96 g.L^{-1} dans la géométrie du photoréacteur d'étude en fonction de la densité de flux de photon incidente.

dans le chapitre 3. Elle peut être définie comme le produit de l'efficacité énergétique volumétrique $\langle \eta^V \rangle$ par un rendement "d'efficacité d'absorption du rayonnement" que nous noterons $\langle \eta^R \rangle$:

$$\langle \eta^S \rangle = \langle \eta^V \rangle \langle \eta^R \rangle = \langle \eta^V \rangle \times \mathcal{P}_A = \frac{\langle s_{H_2} \rangle \Delta_r G}{\chi q_{in}} \tag{5.66}$$

avec $\langle \eta^R \rangle$ qui s'exprime comme suit

$$\langle \eta^R \rangle = \frac{\langle \mathcal{A} \rangle}{a_L q_{in}} = \mathcal{P}_A = 1 - (T + R) \tag{5.67}$$

et n'est rien d'autre que l'absorptivité $\mathcal{P}_A$ correspondant à la probabilité d'absorption du rayonnement incident variant entre 0 et une valeur inférieure à 1 puisqu'il y a de la diffusion dans le milieu. La vitesse surfacique moyenne de production d'hydrogène $\langle s_{H_2} \rangle$ [mol.m^{-2}.s^{-1}] s'exprime pour rappel comme :

$$\langle s_{H_2} \rangle = \frac{\langle r_{H_2} \rangle}{a_L} \tag{5.68}$$

Puisque le couplage est non linéaire, il n'existe pas de simplifications des expressions comme nous avons pu le voir dans le chapitre 4. Il est alors nécessaire d'avoir un modèle pour comprendre l'influence des différents paramètres sur les expressions des efficacités énergétiques volumétriques et surfaciques.

Pour optimiser un procédé solaire photoréactif, un des premiers paramètres sur lequel il faut se concentrer est $\langle \eta^R \rangle$ ou $\mathcal{P}_A$ où l'on cherchera à absorber au maximum le rayonnement incident pour optimiser l'efficacité énergétique volumétrique. En effet cette dernière augmente lorsque $\mathcal{P}_A$ augmente (lorsque la concentration augmente). On fait alors tendre $\mathcal{P}_A$ vers son maximum inférieur à 1 : $\mathcal{P}_{A,max}$. Nous chercherons à atteindre une valeur de 99% de $\mathcal{P}_{A,max}$.

La figure 5.17c est une représentation de l'absorptivité en fonction de la concentration en CdS calculée dans la géométrie du photoréacteur d'une épaisseur de 2,5 cm en supposant des particules de géométrie sphérique. La concentration correspondant à 99% de $\mathcal{P}_{A,max}$ a été estimée à 0,96 g.L^{-1} (représenté par une croix rouge) et correspond à une absorptivité de 0,981. Dans ces conditions et quelle que soit la densité de flux de photons incidente nous atteignons la valeur maximale de l'efficacité énergétique volumétrique. De plus nous pouvons remarquer que l'efficacité énergétique surfacique se définie de la façon suivante :

$$\langle \eta^S \rangle \simeq \langle \eta^V \rangle 99\% \mathcal{P}_{A,max} \tag{5.69}$$

et lorsque la vitesse d'absorption du rayonnement tend vers zéro, l'efficacité énergétique surfacique à l'optimum thermodynamique tend vers environ 8,8%. Nous pouvons retenir qu'il est nécessaire de travailler à de faibles densités de flux de photon incidente pour travailler efficacement en photosynthèse artificielle lorsque la loi de couplage est non linéaire. Nous reviendrons sur ce point lorsque

nous élargirons notre étude au dimensionnement et à l'optimisation d'un procédé photoréactif dans des conditions solaires dans la section 5.6.2 où l'épaisseur du photoréacteur n'est pas fixée.

Dans cette partie, nous avons travaillé dans la géométrie du photoréacteur qui nous a automatiquement fixée la concentration en CdS pour optimiser l'absorptivité. Néanmoins, lorsque l'on cherche à dimensionner un procédé, l'épaisseur n'est pas fixée et l'on gagne un degré de liberté. Par conséquent il s'agit du produit de la concentration par l'épaisseur $C \times E$ que l'on cherchera à optimiser pour atteindre notre objectif comme nous le verrons dans la section 5.6.2.

Nous avons présenté un modèle qui commence par la détermination des propriétés optiques, afin d'accéder aux propriétés radiatives validées expérimentalement grâce à un banc optique (sphère d'intégration), d'un système photocatalytique dont on connaît les mécanismes réactionnels et les constantes cinétiques de réaction. Il est alors possible de résoudre l'équation du transfert radiatif dans la configuration du photoréacteur d'étude aux conditions aux limites de la source incidente afin d'obtenir la vitesse volumétrique locale et moyenne d'absorption du rayonnement. Un couplage thermocinétique entre rayonnement et cinétique nous a permis d'obtenir une loi non linéaire de la vitesse locale puis moyenne de production d'hydrogène. Ce modèle n'a jusqu'à présent été utilisé que dans les conditions restreintes d'une taille de particule de CdS, dans la géométrie bien définie du photoréacteur d'étude et aux conditions aux limites de notre banc expérimental. Dans la partie 5.6, nous souhaitons élargir notre étude dans le but de défendre le caractère prédictif et générique de notre modèle. La suite de notre discussion sera réalisée en considérant des particules sphériques afin de limiter les temps de calculs ; cela ne modifie en aucun cas le discours que nous souhaitons défendre.

5.6 Utilisation préliminaire du modèle prédictif et générique

Dans cette partie nous utiliserons le modèle présenté dans les sections précédentes de façon prédictive pour étudier dans un premier temps l'impact de la taille des particules de CdS sur les vitesses de production d'hydrogène puis dans un second temps nous présenterons un exemple de dimensionnement et d'optimisation d'un procédé photoréactif dans des conditions solaires (AM1.5) mettant en œuvre le système photocatalytique hétérogène étudié dans ce chapitre.

5.6.1 Impact de la taille des particules

Les nanoparticules attirent particulièrement l'attention de la communauté de la photosynthèse artificielle puisqu'elles présenteraient l'avantage (principalement) de diminuer les recombinaisons des

paires électrons|trous comme nous l'avons présenté dans le chapitre 2 et par conséquent d'augmenter significativement les productivités d'hydrogène. Des considérations cinétiques sont principalement mises en avant pour expliquer ces améliorations. Nous avons souhaité étudier et présenter des résultats dans cette partie sur l'impact de la taille des particules sur l'absorptivité, sur la vitesse volumétrique d'absorption du rayonnement et enfin sur la vitesse volumétrique de production d'hydrogène.

Dans ce but, nous avons choisi de travailler avec des particules de taille moyenne (rayon) de 55 nm, de 550 nm (étudiées dans ce chapitre) et de 5,5 μm dont les distributions de taille suivent toutes une loi log-normale d'écart type $\sigma = 1{,}64$. Les propriétés optiques définies dans la section 5.3.1.1 ont été utilisées pour déterminer les propriétés radiatives en considérant une forme de particules sphériques. Les résultats sont présentés sur les figures 5.18a et 5.18b où nous pouvons voir que les sections efficaces massiques d'absorption et de diffusion augmentent lorsque la taille des particules diminue sur la gamme spectrale d'intérêt (absorption) inférieure à environ 520 nm. Notons également que le paramètre d'asymétrie g a été représenté sur la figure 5.18c où la direction de diffusion sera principalement vers l'avant lorsque la taille des particules augmente.

Afin de comparer l'impact de la taille sur les vitesses moyennes de production d'hydrogène nous reprenons le modèle établi dans la section 5.4 en travaillant à partir de la vitesse volumétrique locale d'absorption du rayonnement $\mathcal{A}(x)$ afin de faire clairement apparaître le nombre de particules N_p. L'expression devient alors :

$$\langle r_{H_2} \rangle = \frac{N_p \widetilde{\beta}}{2E} \int_0^E dx \left(\sqrt{1 + \frac{2\rho_m \mathcal{A}(x)}{\widetilde{\beta} N_p}} - 1 \right) \tag{5.70}$$

où $\widetilde{\beta} = 6{,}5.10^{-19}$ mol.part^{-1}.s^{-1} est pour rappel le paramètre d'agrégation des constantes cinétiques déterminé dans la section 5.4. Nous nous placerons dans des conditions où $\mathcal{A}(x)$ a été optimisée pour atteindre une valeur de 99%$\mathcal{P}_{A,max}$ afin de fixer une concentration de travail (voir tableau récapitulatif de la figure 5.19) dans la géométrie du photoréacteur d'étude ($E = 2{,}5$ cm). Les vitesses volumétriques locales d'absorption du rayonnement ont été calculées à partir de l'algorithme de Monte Carlo et à partir de l'approximation de la diffusion simple [11] (voir équations 5.3.2.3 et annexe B) qui est une bonne approximation de la solution de référence. La figure 5.19a est une représentation graphique des vitesses volumétriques locales d'absorption du rayonnement pour chacune des tailles de particules étudiées qui sont approximativement identiques. Les vitesses moyennes de production

11. Les valeurs à la longueur d'onde λ de 457 nm suivantes ont été calculées :
— pour les particules de 5.5 μm : $\sigma_a = 13$ m^2.kg^{-1}, $\sigma_d = 18$ m^2.kg^{-1} et g = 0,8955,
— pour les particules de 550 nm : $\sigma_a = 163$ m^2.kg^{-1}, $\sigma_d = 190$ m^2.kg^{-1} et g = 0,8854,
— pour les particules de 55 nm : $\sigma_a = 1845$ m^2.kg^{-1}, $\sigma_d = 2140$ m^2.kg^{-1} et g = 0,5945.

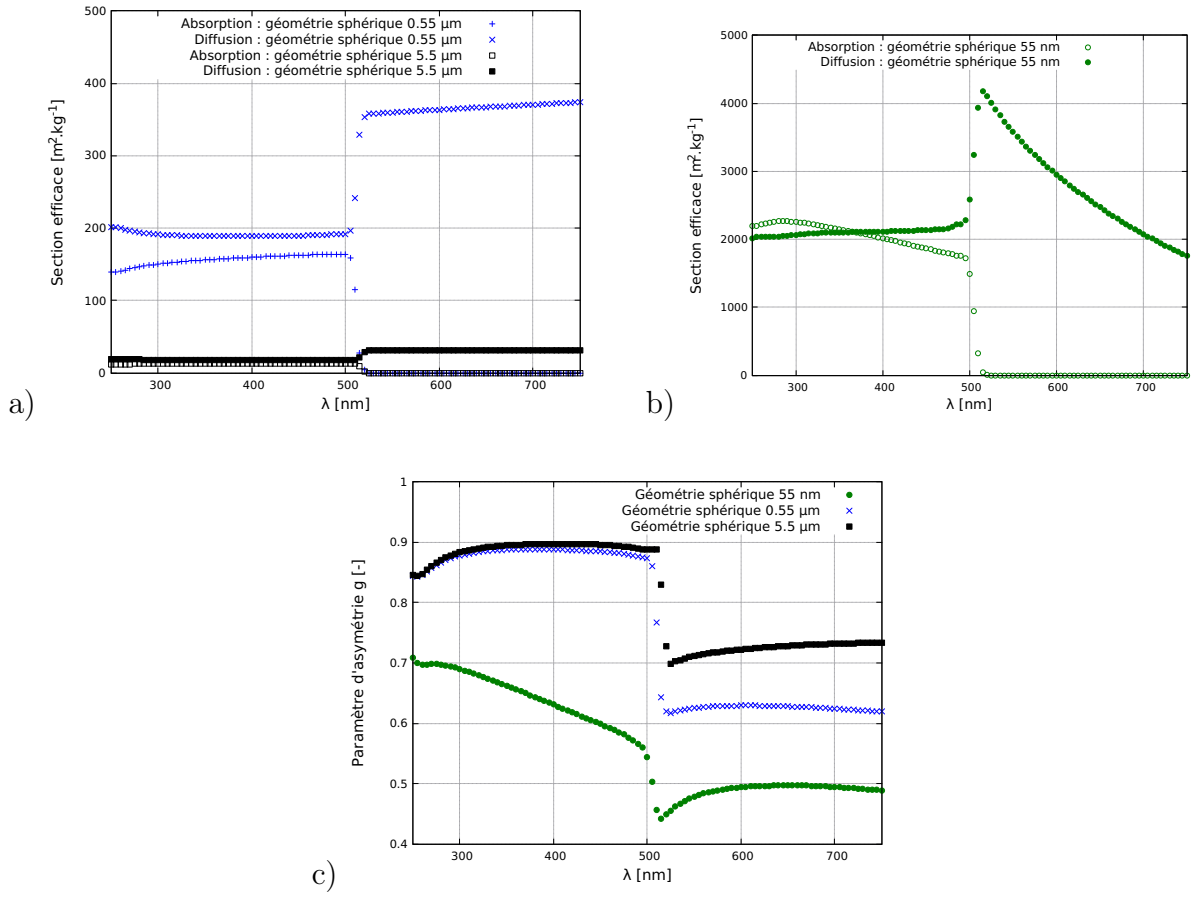
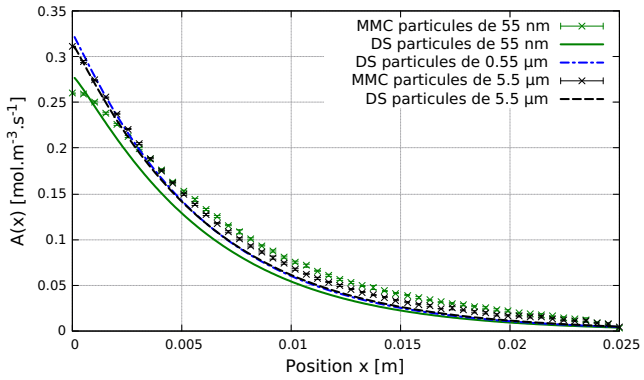
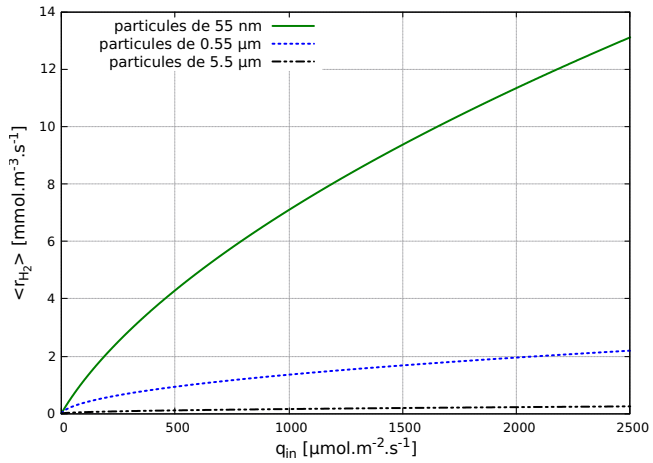


FIGURE 5.18 – Représentation graphique des propriétés radiatives de CdS pour des particules de taille moyenne de 55 nm, 550 nm et 5,5 μm (distribution de taille polydispersées selon une loi lognormale centrée sur la moyenne d'écart type 1,64) de forme sphérique a) Sections efficaces d'absorption et de diffusion des particules de 550 nm et 5,5 μm, b) Sections efficaces d'absorption et de diffusion des particules de 55 nm et c) paramètre d'asymétrie g.

Rayon [nm]	55	550	5500
$\bar{V}_p$ [m^3.part^{-1}]	1,7 × 10^{-21}	1,7 × 10^{-18}	1,7 × 10^{-15}
$\mathcal{P}_{A,max}$	0,959 ± 0,002	0,991 ± 0,002	0,991 ± 0,002
99%$\mathcal{P}_{A,max}$	0,949 ± 0,002	0,981 ± 0,002	0,981 ± 0,003
C_{CdS} [kg.m^{-3}]	0,07	0,96	11,6
N_p [part.m^{-3}]	8,1 × 10^{15}	1,1 × 10^{14}	1,4 × 10^{12}
a_p [m^{-1}]	770	1086	1313



a)



b)

FIGURE 5.19 – Tableau récapitulatif des grandeurs d'intérêt pour l'étude de l'influence de la taille des particules sur la vitesse volumétrique de production d'hydrogène, a) représentation graphique des vitesses volumétriques locales d'absorption du rayonnement $\mathcal{A}(x)$ en fonction de la position x dans le photoréacteur d'étude pour les particules de 55 nm, 550 nm et 5,5 μm lorsque $\mathcal{P}_A = 99\%$ de $\mathcal{P}_{A,max}$ calculées à partir de l'algorithme de Monte Carlo (MMC) présenté dans la section 5.3.2.2 et de l'approximation de la diffusion simple (voir équations 5.3.2.3 et annexe B - DS). Pour les particules de 550 nm nous ne présentons que l'approximation de la diffusion simple car nous avons déjà démontré dans la section 5.3.2.3 qu'il s'agit d'une bonne approximation et b) représentation graphique des vitesses volumétriques moyennes de production d'hydrogène pour des particules de 55 nm, 550 nm et 5,5 μm lorsque $\mathcal{P}_A = 99\%$ de $\mathcal{P}_{A,max}$.

d'hydrogène sont quant à elles représentées en fonction de la densité de flux de photons incidente sur la figure 5.19b. Elle augmente d'un facteur d'environ 6 lorsque la taille des particules diminue d'un facteur 10. Pour chaque taille de particule, tous les paramètres de l'équation 5.70 sont constants à l'exception du nombre de particule N_p comme présenté dans le tableau de la figure 5.19 qui diminue lorsque la taille des particules augmente. La vitesse volumétrique de production d'hydrogène augmente de façon non linéaire avec N_p comme présenté dans le tableau de la figure 5.19 ce qui n'est pas le cas pour la surface spécifique a_p (qui augmente de façon inversement proportionnelle à la taille des particules dans les cas étudiés).

Nous avons donc démontré ici un effet positif très significatif en tenant compte de considérations purement radiatives mais il est très important de retenir que dans cette section, nous avons considéré que le paramètre $\widetilde{\beta}$ ne varie pas en fonction de la taille des particules. D'après la littérature, les recombinaisons seraient impactées par la taille de la particule puisque la distance moyenne avant recombinaison des charges deviendrait plus importante que la taille de la particule (nanoparticules) comme nous avons pu le voir dans les chapitres 2 et 3. Pour prendre en compte cet effet, une des perspectives de recherche serait de chercher à réifier le paramètre $\widetilde{\beta}$ grâce par exemple à la théorie de Marcus-Gerischer [218, 219]. Dans la section 5.7, nous étudierons l'impact de la co-catalyse de réduction des protons sur le paramètre $\widetilde{\beta}$.

En travaillant sur les particules de CdS de 0,55 μm présentées dans ce chapitre du manuscrit, nous chercherons à présent, à détailler notre modèle en modifiant la source de photons incidente. Nous travaillerons à partir du spectre solaire AM1.5 sur la gamme spectrale d'intérêt pour les particules de CdS de [280 nm ; 520 nm] (où l'absorption est différente de zéro) ce qui représente environ 11% du spectre (photonique) et une densité de flux de photons incidente supposée collimatée normale $q_{in} = 800$ μmol.m^{-2}.s^{-1}. La section 5.6.2 correspond à la présentation de la méthode de dimensionnement comme nous avons commencé à le présenter dans la section 5.5 et nous porterons plus particulièrement notre attention dans cette section sur l'optimisation de l'efficacité énergétique surfacique.

5.6.2 Dimensionnement et optimisation d'un procédé solaire photoréactif

L'objectif à terme est de stocker l'énergie solaire grâce au mécanisme de la photosynthèse artificielle en carburants comme l'hydrogène solaire. Dans cette section, nous avons choisi de présenter brièvement notre méthode de dimensionnement et d'optimisation d'un procédé solaire photoréactif mettant en œuvre la photosynthèse artificielle. Imaginons alors que nous travaillons avec le système photocatalytique hétérogène composé des particules de CdS de 0,55 μm présenté dans ce chapitre dans une procédé photoréactif plan d'épaisseur E. Nous considérerons que le spectre solaire est le

E [m]	6.10^{-4}	6.10^{-3}	6.10^{-2}	6.10^{-1}
$\langle r_{H_2} \rangle$ [mol.m^{-3}.s^{-1}]	2,2.10^{-2}	2,2.10^{-3}	2,2.10^{-4}	2,2.10^{-5}

TABLE 5.9 – Tableau récapitulatif de différentes épaisseurs E de photoréacteur plan (1D cartésien) et des vitesses volumétriques moyennes de production d'hydrogène correspondantes pour une densité de flux de photons incidente de 2000 μmol.m^{-2}.s^{-1}.

spectre AM1.5 présenté sur la figure 5.20a sur la gamme spectrale d'intérêt pour nos particules photocatalytiques (280 nm à 520 nm).

La première étape du dimensionnement consiste à trouver le produit $C \times E$ qui permet d'absorber 99% du rayonnement incident. Ainsi l'absorptivité $\mathcal{P}_A$ a été tracée en fonction du produit $C \times E$ comme présenté sur la figure 5.20b (algorithme 5.2). Ce premier critère d'optimisation est atteint pour un produit $C \times E = 0{,}038$. Dans le cas d'un système présentant une loi de couplage non linéaire, nous cherchons à optimiser l'efficacité énergétique surfacique $\langle \eta^S \rangle$ où aucun critère ne permet de trancher catégoriquement sur une épaisseur ou une concentration. Notons que malgré que le critère soit l'efficacité énergétique, on cherche à se placer dans les meilleures conditions possibles pour les productivités volumiques et par conséquent l'épaisseur du procédé devra être la plus faible possible comme les résultats détaillés dans le tableau 5.9 le démontrent. Cela permet également de diminuer les volumes à agiter et l'énergie dépenser.

A titre d'exemple pour aller jusqu'au dimensionnement d'un procédé solaire photoréactif, nous postulons ici une épaisseur de 6 mm ce qui correspond à une concentration en catalyseur de 6,33 kg.m^{-3}.

Lorsque l'on travaille en solaire, la densité de flux de photon incidente q_{in} est imposée et par conséquent toutes les grandeurs sont automatiquement fixées si nous optimisons uniquement l'absorptivité. Pour travailler efficacement lorsque la loi de couplage thermocinétique est non linéaire les densités de flux de photons doivent être faibles. Il faut imaginer un système capable de diluer le rayonnement incident par un jeu de surface de captation du rayonnement sur surface de procédé photoréactif par exemple. Nous introduisons donc un facteur de dilution noté D défini comme le rapport de la surface de captation sur la surface de dilution. L'efficacité énergétique surfacique s'exprime donc comme :

$$\langle \eta^S \rangle = \frac{D \langle s_{H_2} \rangle \Delta_r G}{\chi \, q_{in}} \tag{5.71}$$

avec q_{in} défini par rapport à la surface de captation, $\langle s_{H_2} \rangle$ définie sur la surface de dilution et χ calculée à partir de la longueur d'onde moyenne $\bar{\lambda}$ de 428 nm. La figure 5.20d présente l'efficacité énergétique surfacique en fonction du facteur de dilution. Nous pouvons constater alors qu'il faudrait diluer environ 10 000 fois pour s'approcher de l'optimum thermodynamique calculé à environ 8,3% (sur la bande spectrale d'absorption du catalyseur). La valeur du facteur de dilution pose question

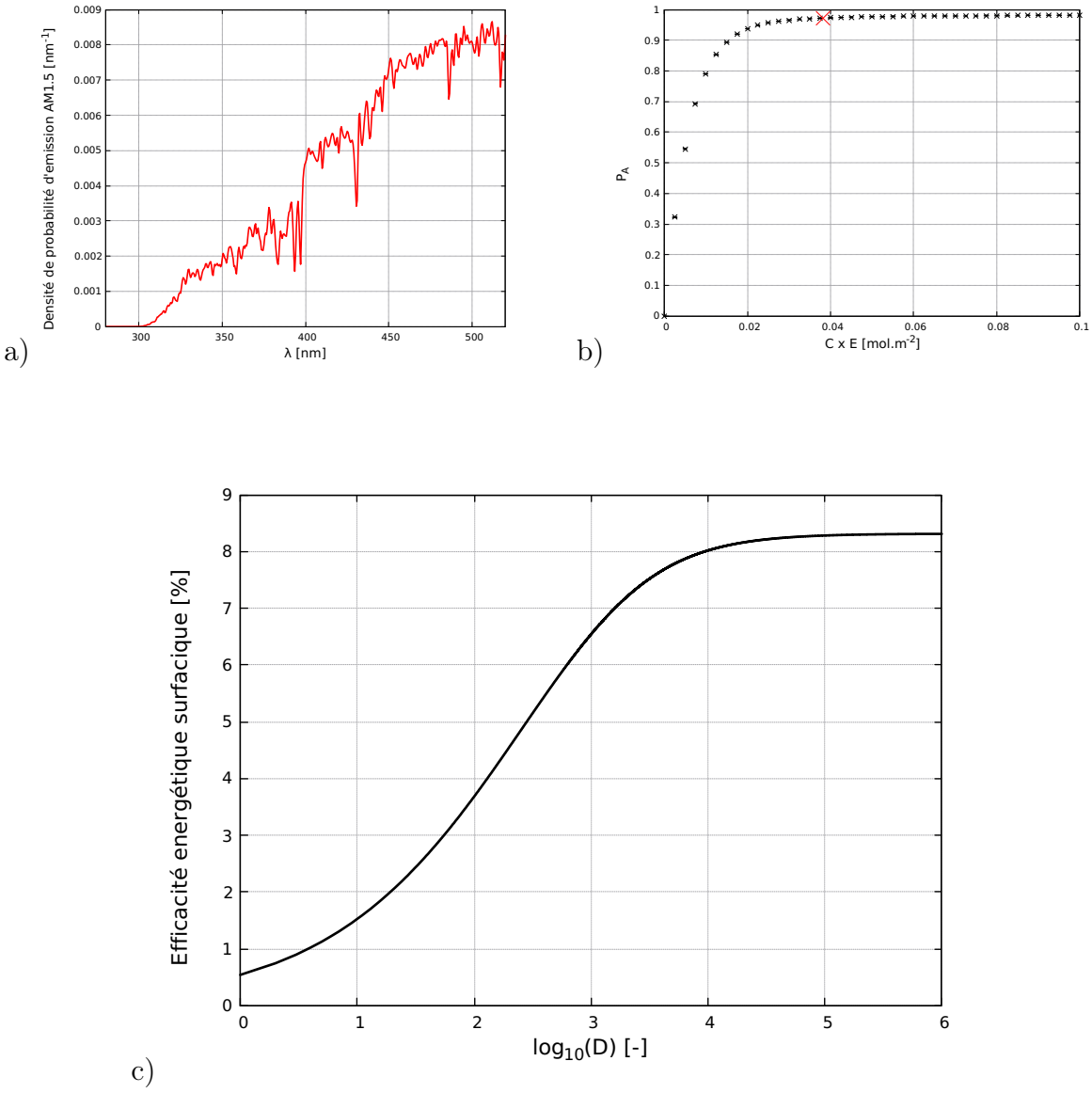


FIGURE 5.20 – a) Représentation du spectre AM1.5 normalisé sur la gamme spectrale [280 nm ; 520 nm] - b) Représentation de l'absorptivité $\mathcal{P}_A$ en fonction du produit $C \times E$ - c) représentation graphique de l'évolution de l'efficacité énergétique surfacique en fonction du facteur de dilution calculée à partir d'un modèle de sphère équivalente pour les propriétés radiatives et en diffusion simple pour la vitesse locale d'absorption du rayonnement (les propriétés radiatives sont grises pondérées par le spectre AM1.5 : $g = 0{,}8837$; $\bar{\sigma_a} = 151$ m^2.kg^{-1} ; $\bar{\sigma_d} = 201$ m^2.kg^{-1}), une bonne approximation de la solution de référence en solaire.

au moins à deux niveaux par rapport à :

— elle conduit à des valeurs de vitesse d'absorption du rayonnement tellement faibles que l'on ne peut pas actuellement valider les productivités volumiques et cela questionne la validité du modèle dans ces conditions,

— elle serait technologiquement quasi impossible à réaliser sauf si l'on accepte que le volume du réacteur devient limitant devant la surface de captation. Il faut espérer que cette valeur pourra être réduite en parallèle des progrès en chimie sur l'efficacité des systèmes photocatalytiques.

5.6.3 Conclusions

Cette partie du manuscrit a été consacrée à l'étude d'un système photocatalytique composé d'un semi-conducteur de type n, CdS, et de donneurs sacrificiels pour la production d'hydrogène. Nous avons pu mettre en évidence que ce système suit une loi de couplage thermocinétique non linéaire qui nécessite d'étudier le transfert radiatif à l'échelle locale. Nous nous sommes concentrés sur les différents corpus nécessaires à l'obtention de la vitesse locale d'absorption du rayonnement : les propriétés optiques ont été obtenues dans les bases de donnée de la littérature. Nous avons présenté la méthode de détermination de la distribution de taille des particules en sphères et cubes équivalents à partir de clichés MEB bien résolus. Nous avons ainsi pu estimer les propriétés radiatives dans les deux géométries considérées. Ces dernières ont été utilisées comme paramètres d'entrée pour modéliser et estimer les transmittivités dans la géométrie du banc optique et du photoréacteur d'étude confrontées aux données expérimentales. Une géométrie sphérique des particules, permettant de se rapprocher plus du modèle que les cubes, a été retenue.

Le modèle pour la détermination des propriétés radiatives validé, nous avons démontré que l'approximation de la diffusion simple, une expression analytique pour l'estimation de la vitesse locale d'absorption du rayonnement est une excellente approximation de la solution de référence (algorithme de Monte Carlo). Cette approximation, simple et pratique, a été utilisée dans la suite pour tous nos calculs. Nous avons pu calculer les vitesses de production d'hydrogène à partir de la loi de couplage thermocinétique établie et comparée aux mesures expérimentales nous permettant d'identifier un seul et unique paramètre d'agrégation des constantes cinétiques pour l'ensemble du modèle et des corpus théoriques qu'il contient. Une présentation de l'efficacité énergétique volumétrique et surfacique a été réalisée en préparation à l'optimisation de ces grandeurs dans des conditions solaires.

Puisque notre modèle est par essence prédictif et générique, nous avons pu réaliser une étude de l'impact de la taille des particules sur les vitesses volumétriques de production d'hydrogène. Nous avons pu démontrer qu'une diminution de leur taille, à partir uniquement de considérations radiatives, permet d'augmenter significativement les vitesses volumétriques de production d'hydrogène

mais un compromis sur la capacité à séparer le catalyseur doit être trouvé. Notre modèle nous a également permis d'étudier l'efficacité énergétique surfacique, le paramètre que l'on cherche à optimiser pour un procédé photoréactif solaire. Nous avons pu voir que l'optimum thermodynamique se situe autour de 8,3% (avec nos donneurs et environ 35% pour la photolyse de l'eau) dans des conditions solaires dans notre gamme spectrale (il faudrait faire intervenir le rendement $\langle \eta_{sun} \rangle \simeq 0.5$ pour obtenir le rendement total $\langle \eta_{tot} \rangle$) et qu'il faudrait diluer 10 000 fois le rayonnement pour l'atteindre avec le système photocatalytique étudié dans ce travail, ce qui pose problème.

L'objectif de la prochaine partie de ce chapitre, est *in fine* de comprendre comment il est possible d'augmenter les productivités et diminuer le facteur de dilution pour atteindre l'optimum thermodynamique. Si les hypothèses d'une diminution de la taille des particules ont un impact sur les recombinaisons comme cela est présenté dans la littérature, alors la constante cinétique de recombinaison k_{rec} devrait diminuer permettant d'augmenter $\widetilde{\beta}$. On pourrait alors espérer avoir besoin de moins diluer le rayonnement pour atteindre l'optimum thermodynamique. Dans ce but, nous nous sommes concentrés sur la co-catalyse permettant d'améliorer les cinétiques de réduction des protons et diminuer les recombinaisons des paires électron|trou. La section suivante est dédiée à l'étude de l'impact de la co-catalyse sur les différents corpus de notre modèle ainsi qu'à sa mise en œuvre expérimentale.

5.7 Mise en œuvre d'un système photocatalytique hétérogène co-catalytique

Cette partie est consacrée à la présentation de particules de CdS sur lesquels des co-catalyseurs de réduction des protons ont été déposés puis mis en œuvre dans le photoréacteur d'étude. Dans notre cas, l'intérêt est multiple :

— nous pourrons comprendre l'impact de ce type de co-catalyseur sur les cinétiques et plus généralement sur notre modèle,

— nous pourrons améliorer nos modèles radiatifs et notamment la modélisation des propriétés radiatives en prenant en compte la présence des co-catalyseurs,

— l'amélioration de la production d'hydrogène nous permettrait de travailler à des densités de flux de photons plus faibles, là où sans co-catalyseurs les mesures sont difficiles à réaliser.

Ainsi dans cette partie du chapitre, nous présenterons brièvement la théorie de la physique du solide associée à la co-catalyse, nous nous concentrerons ensuite sur la synthèse des particules dans le cas d'un dépôt métallique de platine puis dans la synthèse d'un matériau où le dépôt est un semi-conducteur de type p : MoS_2, et enfin des résultats préliminaires de production d'hydrogène seront présentés et commentés.

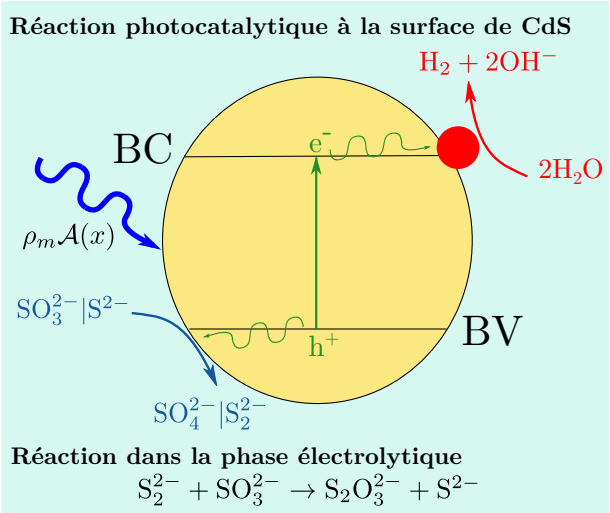


FIGURE 5.21 – Représentation schématique du CdS sur lequel a été déposé un co-catalyseur de réduction des protons (en rouge) et des différentes réactions mises en jeu dans la production d'hydrogène.

5.7.1 Introduction à la physique du solide

Afin d'améliorer les valeurs des vitesses moyennes de production d'hydrogène $\langle r_{H_2} \rangle_{\mathrm{XP}}$ et de gagner en connaissance sur la partie cinétique du modèle multi-échelle, nous avons choisi de déposer à la surface des particules de CdS, un co-catalyseur de réduction des protons (voir figure 5.21). Les principes fondamentaux sur lesquels la co-catalyse en photosynthèse artificielle est basée, dont le but est de pouvoir séparer spatialement les électrons et les trous et améliorer les cinétiques de réduction, s'appuient sur la physique du solide et plus particulièrement sur la physique des hétérojonctions [57, 95, 220–223]. Nous porterons notre attention sur la présentation des solutions proposées dans la littérature que nous mettrons en œuvre dans ce manuscrit.

Une première solution proposée est de déposer à la surface d'un semi conducteur de type n un métal et former une hétérojonction de type semi-conducteur|metal (SC|M). Lorsque les deux matériaux sont mis en contact, les niveaux de Fermi de chacun doivent coïncider. Cela conduit à une courbure des bandes de valence et de conduction du semi-conducteur et le matériau (SC et M) est à l'équilibre thermodynamique (thermique). Lorsque ce dernier est soumis à une irradiation, les électrons passant de la bande de valence vers la bande de conduction vont préférentiellement migrer d'un matériau à l'autre : du plus haut niveau de Fermi vers le plus faible (initialement) et autrement dit du SC vers le M (voir figure 5.22). La formation d'une barrière appelée barrière Schottky est le résultat de la courbure des bandes du SC qui empêchera les électrons du métal de migrer vers le semi-conducteur. On réalise ainsi une séparation spatiale efficace des charges diminuant les recombinaisons

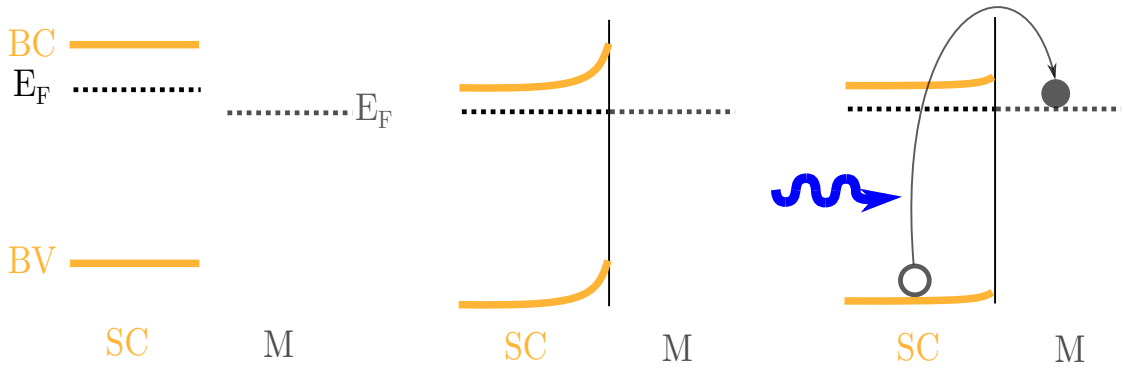


FIGURE 5.22 – A gauche : Le semi-conducteur SC caractérisé par sa bande de valence (BV), sa bande de conduction (BC) et son niveau de fermi (E_F) n'est pas mis en contact avec le co-catalyseur métallique M caractérisé uniquement par son niveau de Fermi (E_F) - Au milieu : le SC et le M sont mis en contact et les niveaux de Fermi des deux espèces sont forcés à coïncider - à droite : Lorsque la particule est irradiée, les électrons formés vont migrer vers le co-catalyseur métallique.

de ces dernières dans le semi-conducteur. On améliore ainsi théoriquement la production d'hydrogène [57, 221, 224, 225].

Une seconde méthode pour réussir à séparer spatialement les charges est de déposer à la surface du semi-conducteur de type n (SC n) un co-catalyseur : un semi conducteur de type p (SC p). On parle alors d'hétérojonction $p-n$ et nous nous concentrerons sur les types I où le niveau de Fermi du SC p est plus faible que celui du SC n [95]. Pour tendre vers l'équilibre lorsque l'on met en contact les deux SC, les électrons du SC n vont diffuser vers le SC p et les trous du SC p vers le SC n afin d'égaliser les niveaux de Fermi des deux semi-conducteurs. Sous irradiation et sous l'influence du courant électrique généré, les électrons du SC p (qui absorbe le rayonnement) vont migrer vers le SC n et *vice versa* pour les trous conduisant ainsi à une séparation spatiale des charges (voir figure 5.22) [95, 226–228]. Nous noterons que la jonction SC p - solution électrolytique semble être favorable à la réduction tandis que la jonction SC n - solution électrolytique l'est pour l'oxydation.

Dans les sections suivantes, nous présenterons l'impact de la co-catalyse sur $\langle r_{H_2} \rangle_{\mathrm{XP}}$ pour les deux familles d'hétérojonction présentées : nous étudierons l'impact d'un dépôt de platine dans la section 5.7.2 et de MoS_2, un semi-conducteur de type p, dans la section 5.7.3 à la surface des particules de CdS.

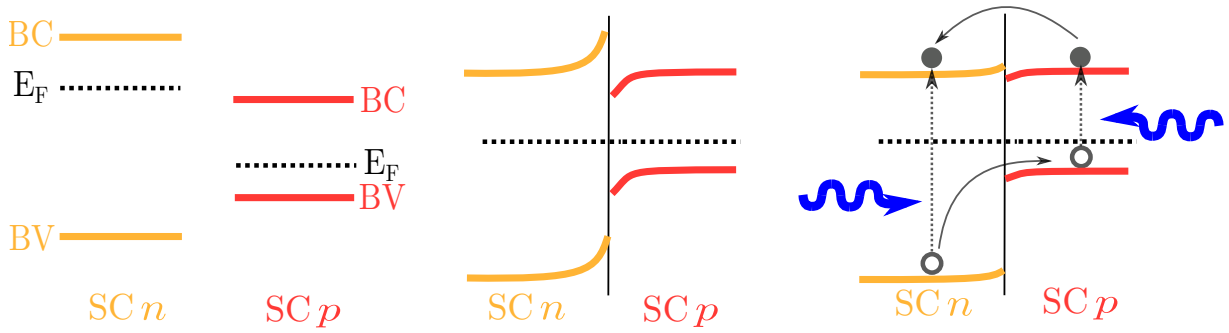


FIGURE 5.23 – A gauche : deux semi-conducteurs (SC) de type n et p tous les deux caractérisés par leurs bandes de valence (BV) et de conduction (BC) ainsi que leurs niveaux de Fermi (E_F) sans contact - Au milieu : les deux SC sont mis en contact et leurs niveaux de Fermi sont forcés à coïncider d'où les courbures des bandes BC et BV - A droite : lorsque la particule est irradiée, les électrons formés vont migrer vers la BC du SC type p permettant de séparer les charges.

5.7.2 Cas d'un dopage semiconducteur-metal : CdS|platine

Cette section est dédiée à la présentation d'une première étude réalisée en utilisant un co-catalyseur métallique sur les particules de CdS : le platine (Pt). Pour déposer ce co-catalyseur à partir de l'acide hexachloroplatinique (H_2PtCl_6,xH_2O), le précurseur du platine, un grand nombre de méthodes expérimentales existent. Parmi ces techniques nous pouvons citer l'imprégnation [229], la co-précipitation [229] ou encore la photo-déposition [230]. La dernière méthode est celle que nous avons choisie du fait de sa simplicité de mises en œuvre dont il existe deux principaux modes :

— la méthode *in-situ* qui consiste à réaliser la déposition du platine sur la particule de CdS en même temps que la production en hydrogène [231–234],

— la méthode *ex-situ* où l'on réalise séparément le dépôt à la surface de la particule de la production d'hydrogène [191, 192, 203, 229, 235–239].

Nous pouvons noter qu'une première expérience de photodéposition *in situ*, dans les mêmes conditions que celles présentées dans la section 5.2.2 en ajoutant simplement la masse d'H_2PtCl_6,xH_2O nécessaire à l'obtention d'un dépôt représentant une fraction massique théorique $w_{th} = 1\%$ à la surface des particules de CdS a été réalisée. Nous n'avons pas observé d'amélioration significative sur la vitesse de production en hydrogène $\langle r_{H_2} \rangle_{\mathrm{XP}}$ ce qui est en accord avec les résultats de la publication [229]. Nous avons alors sélectionné trois protocoles de préparation *ex-situ* détaillés en annexe D.1 :

— le protocole n°1 consiste à photodéposer le platine en milieu basique [239] ;

— le protocole n°2 permet de photodéposer le platine en milieu acide chlorhydrique [233] ;

Protocole	w_{th} [%]	w_{XP} [%]	Écart relatif [%]
1	0,1	hors seuil de détection	-
	0,5	0,24 ± 0,06	52
	1	0,62 ± 0,05	38
	1,5	1,2 ± 0,2	20
	5	1,2 ± 0,3	76
2	0,1	hors seuil de détection	-
	5	2,521 ± 0,004	50
3 (non etched)	5	3,7 ± 0,2	26
3 (etched)	5	2,8 ± 0,3	44

TABLE 5.10 – Tableau récapitulatif des fractions massiques expérimentales obtenues par une analyse MP-AES pour des particules CdS|Pt.

— le protocole n°3 est utilisé pour photodéposer le platine en milieu acide organique [191] avec un traitement préalable de la surface des particules à l'acide acétique (etched) et sans traitement (non etched).

Une étude de l'effet de la fraction massique théorique en platine, w_{th} (0,5%, 1%, 1,5%, 5%) à partir du protocole n°1 puis de l'impact de la méthode de photodéposition (en travaillant à 5% massique en platine déposé pour les 3 protocoles) a été réalisée sur la vitesse de production en hydrogène $\langle r_{H_2} \rangle_{\mathrm{XP}}$. Retenons qu'une fois les particules synthétisées, ce sont ces dernières que nous avons utilisées dans la mise en œuvre du protocole présenté dans la section 5.2.2. **Parmi toutes ces expériences, aucune n'a permis d'améliorer la vitesse de production en hydrogène.**

En parallèle un dosage par spectroscopie d'émission atomique à plasma micro-ondes (MP-AES, dont le principe de fonctionnement et les protocoles de dosage sont détaillés en annexe D.3.1) a permis d'obtenir la fraction massique de platine réellement déposée à la surface des particules de CdS, w_{XP}. Le tableau 5.10 est un récapitulatif des résultats obtenus et nous pouvons observer qu'il existe un écart [12] entre la fraction massique théorique et expérimentale de platine déposé. Les temps de photodéposition pour chacune des expériences étaient hypothétiquement insuffisants pour déposer la totalité du platine notamment pour les fortes fractions massiques.

De plus, des analyses par spectrométrie photoélectronique X (XPS), dont les détails sur le principe de fonctionnement et l'appareil utilisé sont donnés en annexe D.3.2, ont été réalisées sur les particules pour $w_{th} = 5\%$ afin de déterminer le degré d'oxydation du platine déposé. En effet, seul le platine métallique Pt^0 permettrait d'améliorer la vitesse de production en hydrogène [233, 238].

12. L'écart relatif est calculé selon $\frac{w_{th} - w_{\mathrm{XP}}}{w_{th}} \times 100$

Protocole	w_{th} [%]	fraction de Pt^0 [%]	Autres formes Pt [%]
1	5	8	92
2	5	63	37
3 (non etched)	5	34	66
3 (etched)	5	37	63

TABLE 5.11 – Tableau récapitulatif des fractions massiques expérimentales obtenues par une analyse XPS pour des particules CdS|Pt. Les autres formes correspondent au platine sous sa forme Pt^{2+} (voir annexe D).

Le tableau 5.11 est un récapitulatif des résultats obtenus à partir de la méthodologie présentée en annexe D.3.2.2. Pour toutes les particules, du platine métallique Pt^0, dans des proportions plus ou moins importantes, a été déposé.

Plusieurs hypothèses ont alors été formulées pour tenter d'expliquer l'inactivité de la co-catalyse au platine sur $\langle r_{H_2} \rangle_{\mathrm{XP}}$:

— c'est à partir du protocole n°1 que nous avons tenté de trouver un optimum sur la fraction massique, or cette méthode de dépôt ne permet d'obtenir qu'une proportion de 8% de platine métallique sur la totalité du dépôt, une fraction probablement insuffisante pour observer une amélioration sur $\langle r_{H_2} \rangle_{\mathrm{XP}}$ ce qui est en contradiction avec les résultats obtenus par les auteurs de la publication [239]. Nous soulignerons cependant qu'aucune comparaison sans co-catalyse et avec nos donneurs sacrificiels n'a été réalisée dans cette publication,

— les optimums de fonctionnement en termes de fraction massique de platine déposé pourraient être dus à des valeurs différentes de celle étudiées : en effet dans la littérature (valeurs sur lesquels nous nous sommes basés pour notre étude), les dépôts de platine sont réalisés sur des particules de taille nanométrique la plupart du temps [229, 230, 233, 239], or la surface spécifique de ces particules est environ dix fois plus grande que celle de nos particules de CdS de taille micrométrique (à concentration constante). La fraction massique optimale à déposer pourrait donc être plus faible dans notre cas,

— les donneurs sacrificiels associés à chacun des protocoles de photodéposition étudiés sont soit des acides organiques soit des alcools. Or les donneurs sacrificiels que nous avons utilisés sont composés de soufre, un élément qui semblerait empoisonner le platine et inhiber totalement son activité co-catalytique [191, 195, 240–244] et les auteurs des références [195, 240, 241] n'ont pas démontré d'augmentation de la production en présence de platine.

Les méthodes de photodéposition du platine utilisées pour améliorer la production en hydrogène n'ont pas été retenues. Nous avons alors choisi de travailler avec un dépôt de semi-conducteur MoS_2 de type p qui est l'objet de la section suivante 5.7.3.

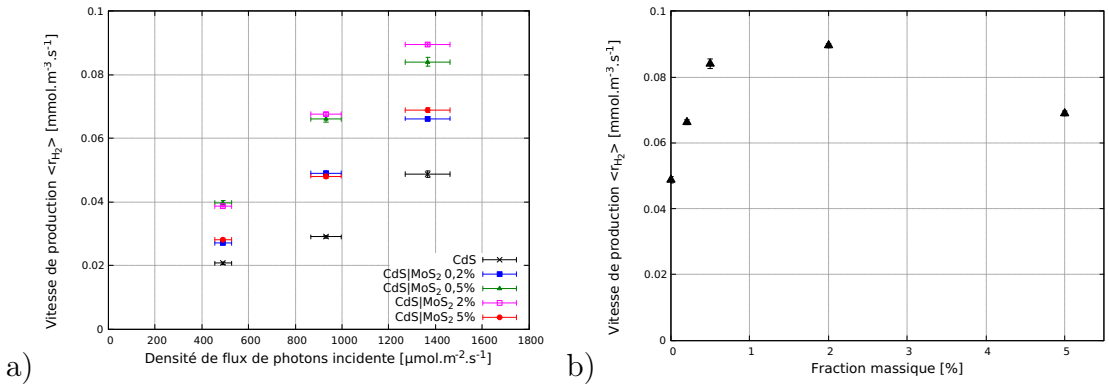


FIGURE 5.24 – a) Représentation de la vitesse volumétrique moyenne de production d'hydrogène en fonction de la densité de flux de photons incidente pour différentes fractions massiques (0,02% ; 0,05% ; 2% et 5%) en MoS_2 déposées pour une concentration de 0,02 g.L^{-1} - b) Représentation de la l'évolution de la vitesse volumétrique moyenne de production d'hydrogène en fonction de la fraction massique de MoS_2 déposé à la surface des particules de CdS pour une densité de flux de photons incidente de 1802 μmol.m^{-2}.s^{-1}.

5.7.3 Cas d'un dopage semiconducteur-semiconducteur : CdS|MoS_2

Depuis quelques années, la déposition de MoS_2, un semiconducteur de type p dont la valeur du gap est comprise entre environ 1,5 eV et 2 eV (dépendant de l'épaisseur de MoS_2 déposé) est soumis à discussion dans la littérature [245–247], à la surface des particules de CdS est devenu un sujet d'intérêt car il permettrait d'augmenter significativement la production d'hydrogène et de façon plus importante que le platine [231, 245–247, 247–249, 249–254]. Il existe une grande variété de méthodes de déposition de MoS_2 et nous pouvons citer par exemple :

— la méthode par *imprégnation* [254],

— la méthode de synthèse *hydrothermale* [245, 251],

— la méthode de synthèse *solvothermale* [253].

Nous avons choisi de mettre en œuvre une méthode de synthèse par voie solvothermale du fait de sa simplicité ; le protocole est détaillé en annexe D.2. Une fois le co-catalyseur MoS_2 déposé à la surface des particules de CdS, ces dernières sont ensuite mise en œuvre dans le photoréacteur selon le protocole présenté dans le section 5.2.2.

La figure 5.24a est un récapitulatif des résultats de vitesses moyennes de production en hydrogène pour différentes fractions massiques w_{th} déposées allant de 0,02 à 5% en fonction de la densité de flux incidente. L'amélioration de la production semble être fonction de la quantité de MoS_2 déposée où nous observons un maximum sur les valeurs étudiées à 2% massiques. Il existerait un optimum de fonctionnement : la productivité augmente en fonction de la fraction déposée

w_{th} [%]	fraction de Mo^{4+} [%]	Autres formes [%]
100	63	37
5	24	76

TABLE 5.12 – Tableau récapitulatif des fractions massiques expérimentales obtenues par une analyse XPS pour des particules $CdS|MoS_2$. Les autres formes correspondent au molybdène sous sa forme Mo^{6+} (voir annexe D).

puis diminue plus cette fraction augmente comme représenté sur la figure 5.24b. En effet, lorsque les particules photocatalytiques sont entièrement recouvertes de co-catalyseur, ce dernier bloque l'absorption du rayonnement par CdS et empêche la formation de paires $e^-|h^+$ par ce dernier, nécessaire à l'oxydation des donneurs sacrificiels. Dans notre cas, l'optimum semblerait être proche d'une fraction massique comprise entre 0,5% et 2% où nous améliorons d'un facteur d'environ 2 les productivités alors que dans la littérature, le facteur est plutôt d'environ 20 (avec un simulateur solaire en source incidente) [253] pour des particules de taille nanométrique.

Ajoutons que des analyses XPS ont été réalisées : pour cela MoS_2 seul à partir du protocole présenté en annexe D.2 sans ajout de CdS, a été synthétisé. Les résultats des analyses XPS de ce produit ont ensuite été comparées aux résultats obtenus avec les particules dont une fraction massique théorique de 5% a été déposée comme récapitulé dans le tableau 5.12. Nous pouvons voir que la quantité de MoS_2 formée (qui serait la seule forme chimique à jouer le rôle de catalyseur) varie en fonction de la fraction massique elle-même ce qui pourrait expliquer également la variation de l'efficacité sur la production en fonction de la quantité déposée. Notons qu'aucune analyse MP-AES n'a été réalisée puisque la fraction liquide pour la synthèse de ce produit que nous analysons est organique et incompatible avec l'analyse.

Nous avons choisi ici de travailler et étudier le modèle que nous avons présenté dans le chapitre 3 et dans la section 5.2 pour comprendre l'impact de la co-catalyse sur ce dernier. C'est à partir des particules de $CdS|MoS_2$ à 2% massique, où la productivité est maximale, que l'identification de la valeur du paramètre d'agrégation des constantes cinétiques $\widetilde{\beta}$ sera réalisée. Notons que la présentation du modèle appliqué à la co-catalyse sera beaucoup plus directe que la présentation réalisée dans le chapitre 4 et dans la section 5.2 de ce chapitre car il ne s'agit que d'une première ébauche.

5.7.4 Étude de l'impact de la co-catalyse sur la modélisation des grandeurs caractéristiques

Dans cette section nous chercherons à comprendre l'impact de la co-catalyse sur le modèle que nous avons détaillé jusqu'à présent dans ce chapitre. L'ajout de MoS_2 sur les particules entraîne une modification des propriétés optiques et radiatives des particules de CdS. Nous nous intéresserons ensuite à la résolution de l'Équation du Transfert Radiatif pour l'établissement de la vitesse locale d'absorption du rayonnement. En supposant que la loi de couplage thermocinétique établie dans la section 5.4 ne change pas car aucune réaction n'est modifiée par la présence de co-catalyseurs, nous identifierons le paramètre $\widetilde{\beta}$ sur nos mesures expérimentales. Ce dernier nous permettra d'étudier en détails l'impact de la co-catalyse sur le dimensionnement et l'optimisation des procédés photoréactifs solaires mais également d'en étudier l'impact sur la taille des particules.

5.7.4.1 Vitesse spécifique locale d'absorption du rayonnement

L'objectif de cette section est de présenter la méthode d'estimation des propriétés radiatives des particules de CdS|MoS_2. Afin de diminuer les temps de calculs et puisqu'il s'agit d'une première étude, nous considérerons que les particules présentent une géométrie sphérique.

• Propriétés optiques

Concentrons nous tous d'abord sur le calcul des propriétés optiques. Les particules étant composées de deux semi-conducteurs, les propriétés optiques ont été obtenues grâce à la loi de mélange de Bruggeman. Simple et bien documentée, cette loi donne l'indice de réfraction complexe d'une particule composite à partir de la connaissance des fractions volumiques et des indices des différentes structures selon [2, 132] :

$$\sum_i f_i \frac{m_{i,\lambda}^2 - m_{eff,\lambda}^2}{m_{i,\lambda}^2 + m_{eff,\lambda}^2} = 0 \tag{5.72}$$

où f_i et $m_{i,\lambda}$ sont respectivement la fraction volumique et l'indice de réfraction complexe du i^{eme} constituant du composite. Les propriétés optiques de CdS présentées dans la section 5.3.1.1 obtenues dans les bases de données de la littérature ont été utilisées. Les propriétés optiques de MoS_2 ont été sélectionnées dans différentes références et bases de données de la littérature ("MoS_2 bulk") [129, 255–259], où l'on notera un très bon accord entre les références. Ces dernières sont représentées sur la figure 5.25 et le gap de MoS_2 où la partie imaginaire de l'indice de réfraction diminue jusqu'à zéro à une longueur d'onde de 750 nm (correspondant à un gap de 1,65 eV).

Ainsi nous avons pu obtenir les propriétés optiques des particules de CdS|MoS_2 pour différentes fractions massiques (les calculs ont été réalisés pour les futurs besoins de modélisation des transmittivités en photoréacteur pour toutes les fractions massiques étudiées) où seules les fractions

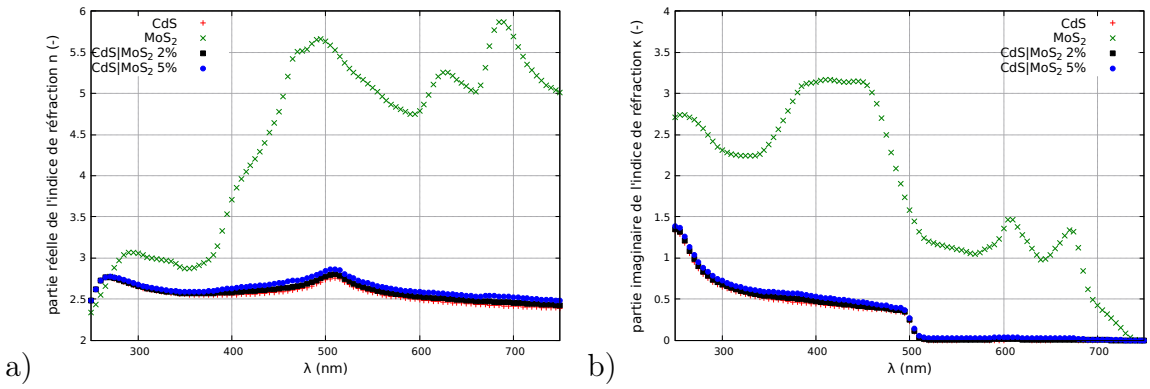


FIGURE 5.25 – Représentation graphique a) de la partie réelle n et b) imaginaire κ de l'indice de réfraction complexe de CdS [207], MoS_2 [129] et du composite CdS|MoS_2 à 2% et 5% massique obtenus à partir de la loi de mélange de Bruggeman.

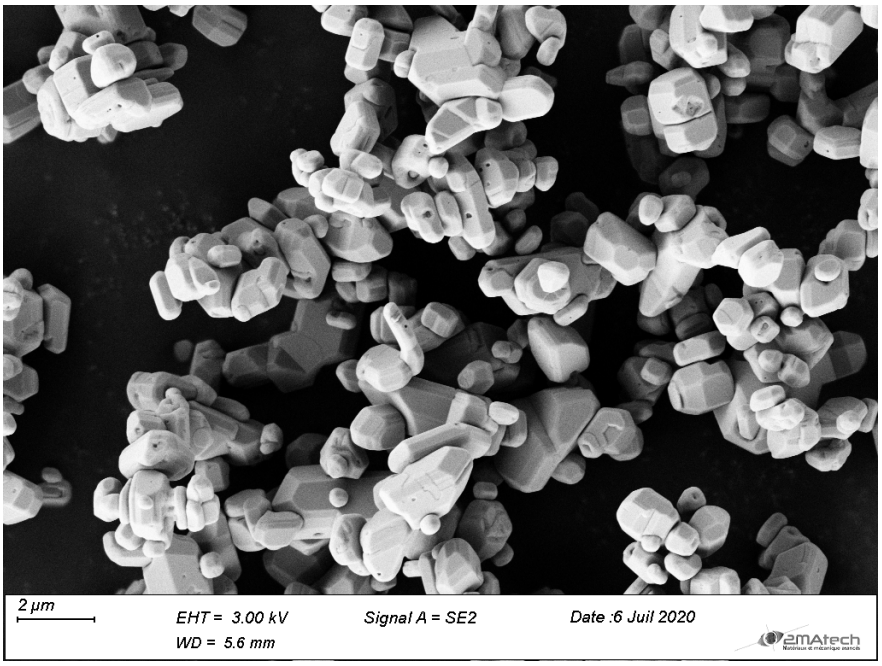
massiques de 2% et 5% ont été représentées sur la figure 5.25. Les valeurs des parties réelles et imaginaires de l'indice de réfraction du matériau composite sont bien comprises entre les valeurs des matériaux constitutifs. Une augmentation de la fraction massique en MoS_2 fait tendre les valeurs des propriétés optiques du composite vers les propriétés optiques du semiconducteur MoS_2 mais restent très proches des propriétés optiques de CdS. Pour la suite du déroulement du modèle, les propriétés optiques calculées dans cette section seront utilisées.

• Distribution de taille des particules

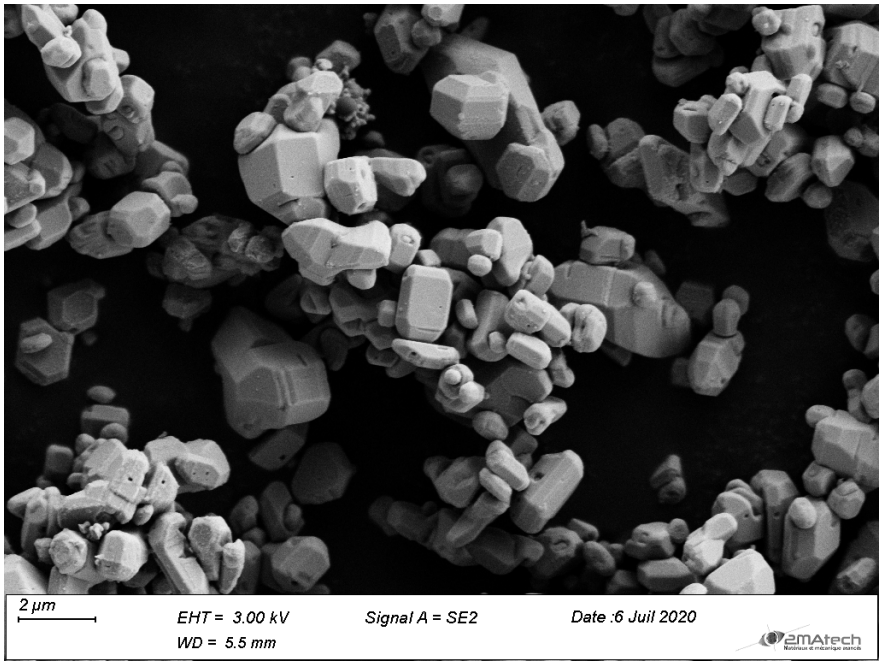
Afin d'obtenir les propriétés radiatives des particules composites, la distribution de taille est également une donnée nécessaire. Les clichés de Microscopie Électronique à Balayage présentés pour un grossissement de 5000 et 40 000 sont représentés respectivement sur les figures 5.26 et 5.27. Les clichés MEB nous permettent d'observer une modification de l'état de surface des particules de CdS|MoS_2 où l'on peut distinguer la présence de "plots" de MoS_2 sur lesquels des analyses EDX (Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie) ont été réalisées afin de valider la présence de l'élément molybdène.

La taille des dépôts en comparaison à la taille des particules de CdS semble être très faible. Nous avons alors choisi de ne pas modifier la distribution de taille obtenue dans la section 5.3.1.2 qui suit une loi lognormale pour les particules de CdS en sphères équivalentes et qui pour rappel est la suivante : $\bar{r}_{eq} = 0{,}55$ μm et $\sigma = 1{,}64$.

• Méthode numérique d'estimation des propriétés radiatives et validation expérimentale



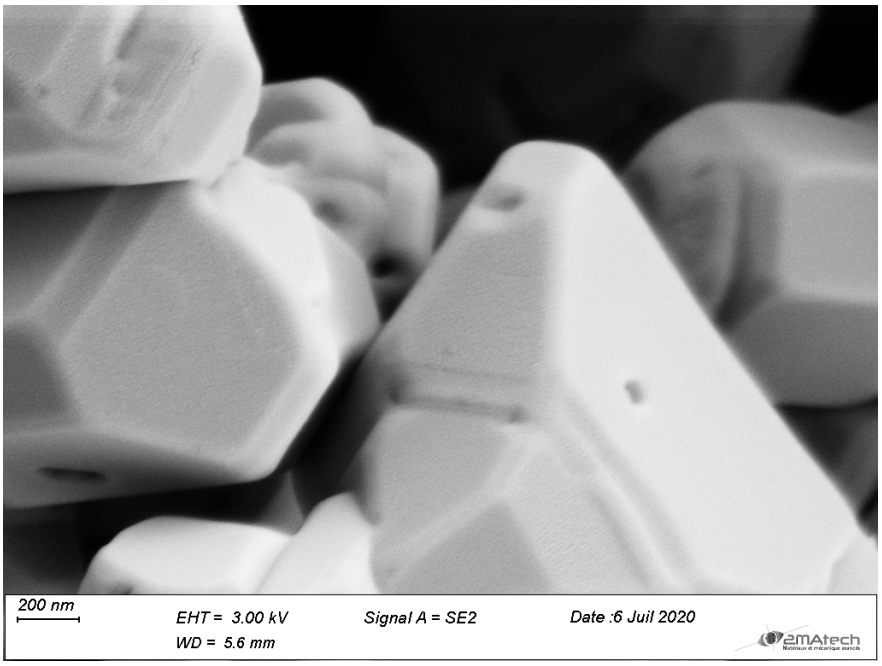
a)



b)

FIGURE 5.26 – Clichés de Microscopie Électronique à Balayage (MEB Zeiss SUPRA-55VP) à une grossissement de 5 000 a) des particules de CdS et b) des particules de CdS|MoS_2 à 5% massique.

a)



b)

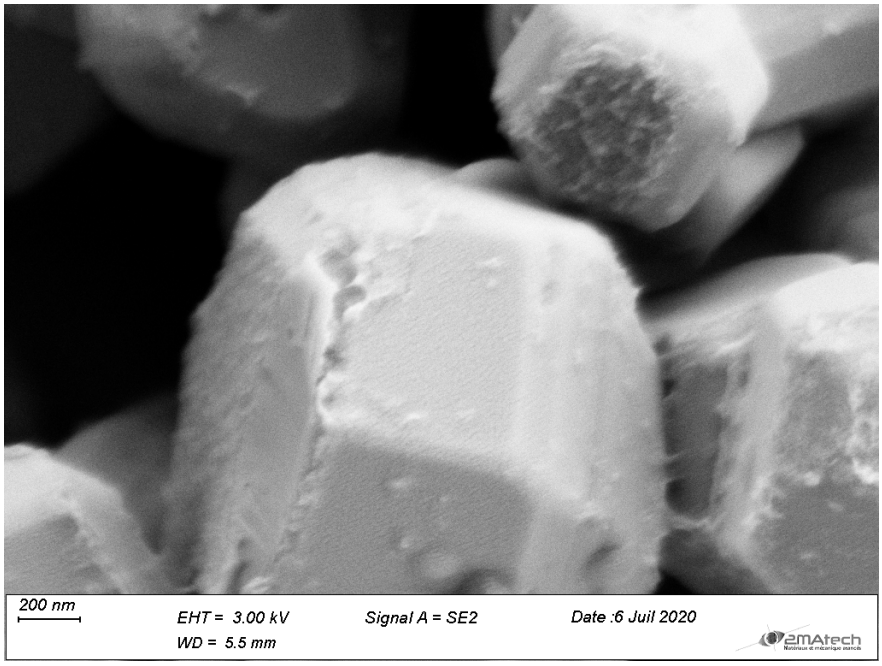


FIGURE 5.27 – Clichés de Microscopie Électronique à Balayage (MEB Zeiss SUPRA-55VP) à une grossissement de 40 000 a) des particules de CdS et b) des particules de CdS|MoS_2 à 5% massique.

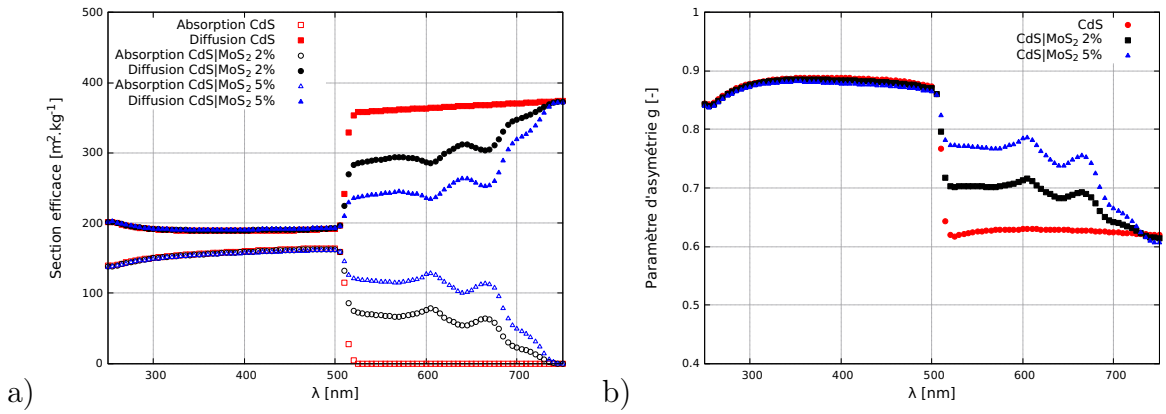


FIGURE 5.28 – Représentation des propriétés radiatives de CdS et CdS|MoS_2 à 2% et 5% massique a) les sections efficaces d'absorption σ_a et de diffusion σ_d et b) paramètre d'asymétrie g.

Toutes les données d'entrée nécessaires à la résolution des équations de Maxwell sont supposées connues. En postulant une géométrie sphérique, le *code bhmie* de Bohren et Hoffman [209] qui correspond à la solution analytique de Lorenz-Mie brièvement présentée dans la section 5.3.1.3 a été utilisé pour obtenir les propriétés radiatives du composite CdS|MoS_2. Ces grandeurs sont représentées sur la figure 5.28. Les propriétés radiatives ne semblent pas être significativement modifiées par la présence de MoS_2 à des longueurs d'onde inférieures à celle du gap de CdS ce qui n'est pas le cas au dessus.

Des mesures de la transmittivité pour des suspensions de particules de CdS|MoS_2 à 2% massique (protocole de préparation présenté dans la section 5.2.2) dont les concentrations sont comprises entre 0,05 et 0,25 g.L^{-1} ont été réalisées sur le banc optique présenté dans le chapitre 3. Les résultats sont présentés sur la figure 5.29. Les calculs prédictifs des transmittivités réalisés à partir de l'algorithme de Monte Carlo 5.2 y sont également représentés (calculs réalisés à partir des propriétés radiatives présentées sur la figure 5.28). Nous pouvons voir sur la figure 5.29a que les mesures ne sont pas significativement impactées par la présence de MoS_2 à la surface des particules de CdS. Cependant, puisque les résultats issus de la modélisation des propriétés radiatives modifient les valeurs pour les longueurs d'onde supérieures au gap, les transmittivités modélisées se rapprochent des valeurs expérimentales comme nous pouvons le constater sur les figures 5.29b-d. Cet accord convenable entre modèle et mesure devra être clairement approfondi, puisque la géométrie sphérique ne semblait déjà pas être parfaitement satisfaisante pour les particules commerciales de CdS (notamment sur la partie diélectrique), il est difficile de penser que cela soit le cas en déposant du MoS_2 à la surface des particules.

La modélisation des propriétés radiatives nous a permis d'estimer les transmittivités dans la

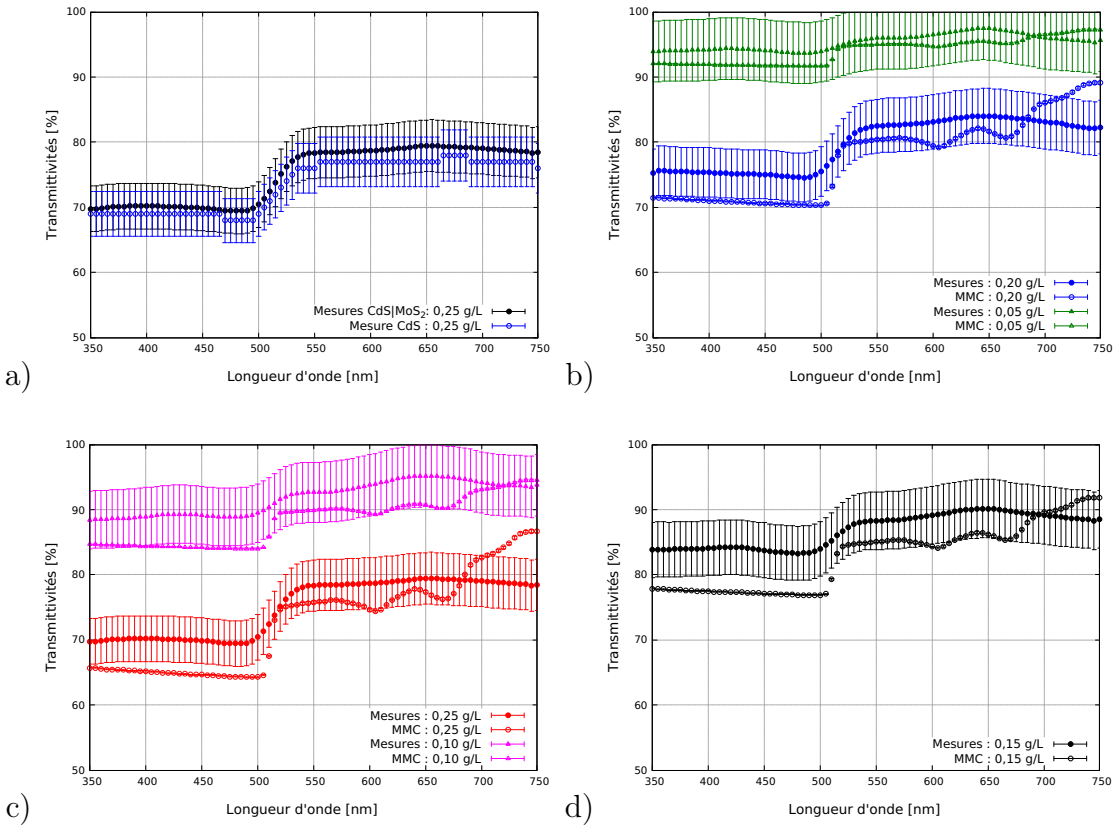


FIGURE 5.29 – Représentation des mesures de la transmittivité réalisées au banc optique (le blanc, avec les donneurs et SDS uniquement, et les suspensions ont été réalisés à partir du protocole présenté dans la section 5.2.2) et de la modélisation de la transmittivité dans la géométrie du banc optique à partir des propriétés radiatives calculées en sphères équivalentes présentées sur la figure 5.28 - a) Représentation des mesures et du modèle des transmittivités pour des suspensions de CdS et CdS|MoS_2 à 2% massique à 0,25 g.L^{-1} - b) Représentation des mesures et du modèle des transmittivités pour des suspensions de CdS|MoS_2 à 2% massique à 0,20 et 0,05 g.L^{-1}, c) Représentation des mesures et du modèle des transmittivités pour des suspensions de CdS|MoS_2 à 2% massique à 0,25 et 0,10 g.L^{-1} et d) Représentation des mesures et du modèle des transmittivités pour des suspensions de CdS|MoS_2 à 2% massique à 0,15 g.L^{-1}.

w_{th} (%)	T_{XP}	$T_{\text{XP,corrige}}$	T_{sphere}
0	0,69 ± 0,05	0,85 ± 0,05	0,918 ± 0,001
0,2	0,64 ± 0,02	0,79 ± 0,02	0,918 ± 0,001
0,5	0,71 ± 0,03	0,87 ± 0,03	0,918 ± 0,001
2	0,75 ± 0,04	0,92 ± 0,04	0,918 ± 0,001
5	0,69 ± 0,02	0,85 ± 0,02	0,919 ± 0,001

TABLE 5.13 – Tableau récapitulatif des transmittivités mesurées au photoréacteur d'étude pour différentes fractions massiques de CdS déposées à la surface des particules et des transmittivités modèlisées en considérant un modèle de sphère équivalente.

géométrie 1D cartésienne du photoréacteur d'étude de 2,5 cm d'épaisseur. Le tableau 5.13 récapitule les résultats modélisés ainsi que les valeurs expérimentales corrigées (voir section A). Comme on pouvait s'y attendre, les transmittivités calculées en considérant une source LEDs, ne sont pas impactées par la présence de MoS_2 à la surface des particules, puisque sur cette gamme spectrale les propriétés radiatives ne sont pas modifiées. Nous pouvons cependant noter un accord acceptable entre modèle et mesures qui reste à valider notamment lorsque les propriétés radiatives seront parfaitement modélisées et validées.

Nous pouvons avancer les mêmes arguments que ceux présentés dans la section 5.3.1.4 pour tenter d'expliquer les différences observées entre modèle et mesures. Le but dans la détermination des propriétés radiatives des particules hétérogènes présentes dans le photoréacteur est de pouvoir obtenir un modèle de géométrie représentatif de la géométrie des particules considérées. Ainsi, la loi de mélange de Bruggeman n'est pas tout à fait cohérente. D'après les clichés MEB, MoS_2 est déposé en "plots" sur la surface des particules de CdS. L'avantage de l'approximation des dipôles discrets est de pouvoir modéliser tous types de forme géométrique, comme des plots sur des particules de n'importe quelle forme, grâce à l'utilisation d'une CAO comme fichier d'entrée pour la géométrie de la particule dont on souhaite calculer les propriétés radiatives [211]. Il s'agit d'une des perspectives pour l'étude des propriétés radiatives de particules de CdS avec co-catalyseur.

Malgré un travail encore important à réaliser sur la modélisation des propriétés radiatives des particules de CdS|MoS_2, nous avons souhaiter étudier l'impact de la co-catalyse sur la suite du modèle multi-échelle. Ainsi le paragraphe suivant est dédié à la présentation des calculs de la vitesse spécifique locale d'absorption du rayonnement nécessaire à la modélisation de la vitesse volumétrique locale de production d'hydrogène.

• Estimation des vitesses spécifiques locales d'absorption du rayonnement par la méthode de Monte Carlo et par l'approximation de la diffusion simple

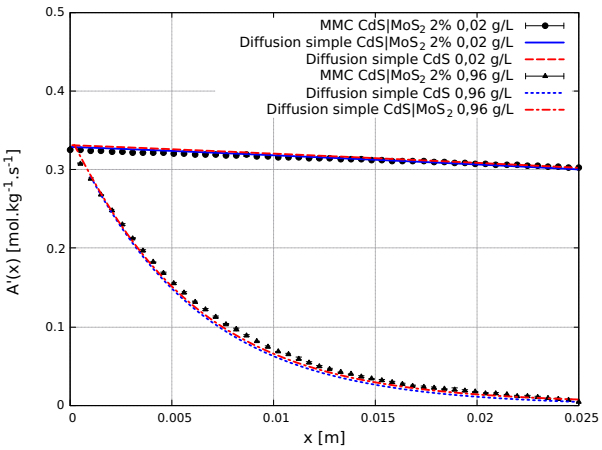


FIGURE 5.30 – Représentation graphique des vitesses spécifiques locales d'absorption du rayonnement de référence et à partir de l'approximation de la diffusion simple pour une densité de flux de photons incidente de 2000 μmol.m^{-2}.s^{-1} et une concentration de 0,02 g.L^{-1} et 0,96 g.L^{-1} en CdS|MoS_2 à 2% massique et CdS (approximation de la diffusion simple uniquement).

En supposant les propriétés radiatives des particules de CdS|MoS_2 à 2% massique connues, la vitesse spécifique locale d'absorption du rayonnement a été calculée à partir de l'algorithme de Monte Carlo 5.2 en considérant toujours le panneau de LEDs comme source incidente. L'Équation du Transfert Radiatif à résoudre, présentée dans la section 5.3.2.1 n'est pas modifiée par la co-catalyse, seules les propriétés radiatives le sont.

Les résultats de l'approximation de la diffusion simple [13] (voir équation 5.42) ont été confrontés aux résultats de référence comme présentés sur la figure 5.30 (algorithme 5.2). Nous pouvons constater que cette approximation est toujours très bonne sur la gamme de concentration étudiée. De plus la présence de MoS_2 ne modifie pas significativement les vitesses locales d'absorption du rayonnement en comparaison aux valeurs pour CdS. Ainsi l'approximation de la diffusion simple a été utilisée dans la suite du manuscrit pour la modélisation des vitesses volumétriques de production d'hydrogène.

5.7.4.2 Vitesses volumétriques moyennes de production d'hydrogène

Dans cette section, nous nous intéresserons à la modélisation de la vitesse volumétrique moyenne de production d'hydrogène et à l'identification du paramètre d'agrégation des constantes cinétiques

13. Les propriétés radiatives à 457 nm des partciules de CdS[MoS_2 utilisées pour cette approximation sont : $\sigma_a = 162$ m^2.kg^{-1}, $\sigma_d = 191$ m^2.kg^{-1} et $g = 0{,}8795$.

	CdS	CdS|MoS_2 2%
$\widetilde{\beta}$ [mol.part^{-1}.s^{-1}]	$(7 \pm 2).10^{-19}$	$(2{,}2 \pm 0{,}5).10^{-18}$

TABLE 5.14 – Récapitulatif des valeurs identifiées pour le paramètre d'agrégation des constantes cinétiques $\widetilde{\beta}$ en considérant un modèle de sphères équivalentes pour le calcul des propriétés radiatives aux concentrations en CdS et CdS|MoS_2 de 0,02 g/L.

$\widetilde{\beta}$ sur les valeurs expérimentales.

La loi de couplage thermocinétique étudiée dans cette section est supposée identique à celle présentée dans la section 5.4. Nous considérons que seules les cinétiques sont impactées par la présence de MoS_2 sur les particules (et les propriétés radiatives impactent la vitesse locale d'absorption du rayonnement). La loi de couplage est une fonction non linéaire de la vitesse locale d'absorption du rayonnement et s'écrit pour rappel de la façon suivante :

$$\langle r_{H_2} \rangle = \frac{N_p \widetilde{\beta}}{2E} \int_0^E dx \left(\sqrt{1 + \frac{2\rho_m \mathcal{A}'(x) C}{\widetilde{\beta} N_p}} - 1 \right) \tag{5.73}$$

avec C la concentration massique des particules de CdS|MoS_2. Nous pouvons voir d'après la figure 5.31a-b que les résultats expérimentaux suivent toujours une loi non linéaire et nous rappelons que la co-catalyse permet d'améliorer, en considérant les particules de taille micrométrique, les productivités d'un facteur d'environ 2. Malgré un caractère prédictif des vitesses d'absorption du rayonnement largement discutable, une minimisation des écarts quadratiques entre les vitesses volumétriques moyennes de production d'hydrogène modélisées et mesurées a été réalisée. Le paramètre $\widetilde{\beta}$ a pu être identifié pour un système hétérogène avec co-catalyseur dont la valeur est supérieure d'un facteur d'environ 4 à la valeur de CdS comme présenté dans le tableau 5.14. Gardons à l'esprit que puisque le modèle d'estimation des propriétés radiatives utilisé dans cette partie du manuscrit pour les particules de CdS|MoS_2 à 2% n'était pas suffisamment mature pour être prédictif, que le modèle descriptif de la vitesse volumétrique moyenne de production d'hydrogène n'est par conséquent pas en parfait accord avec les résultats expérimentaux (voir figure 5.31b).

Nous nous sommes également intéressé au rendement quantique global de la réaction dont l'expression est pour mémoire la suivante :

$$\varphi(\mathcal{A}'(x)) = \frac{1}{2} N_p \widetilde{\beta} \left(\frac{\sqrt{1 + \frac{2\rho_m \mathcal{A}'(x) C}{\widetilde{\beta} N_p}} - 1}{\mathcal{A}'(x) C} \right) \tag{5.74}$$

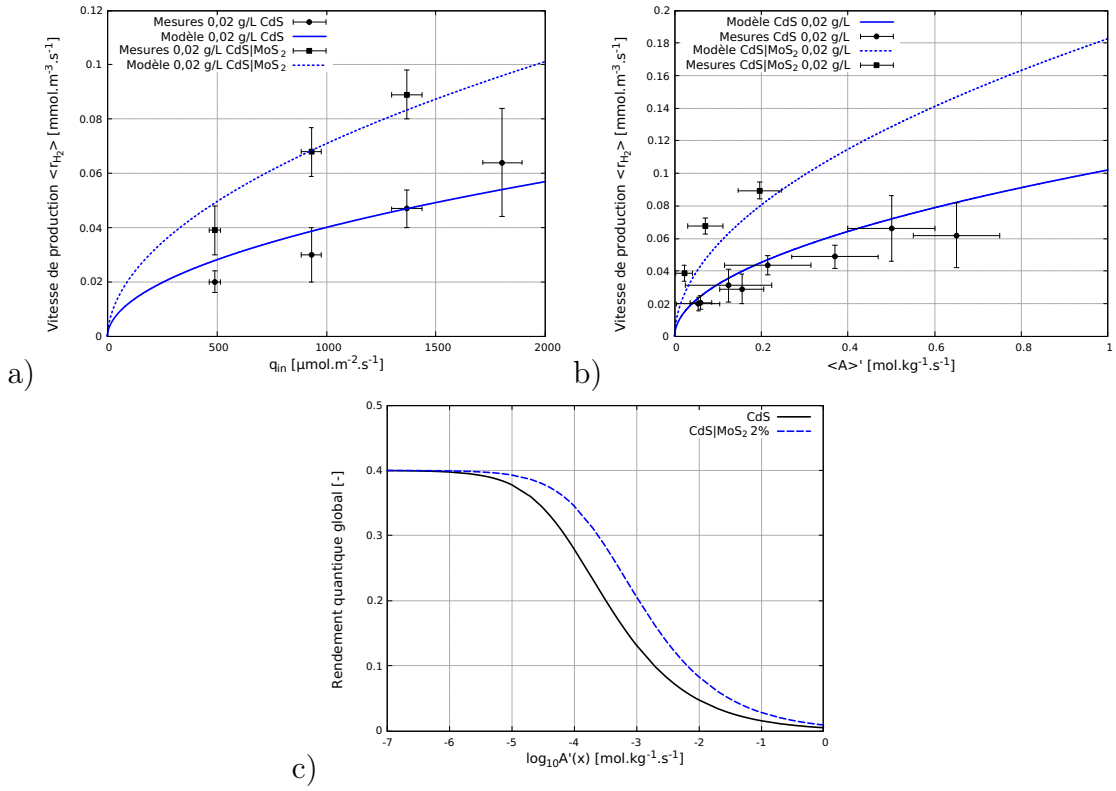


FIGURE 5.31 – a) Représentation graphique des vitesses volumétriques moyennes de production d'hydrogène modélisée et expérimentale en fonction de la densité de flux de photons incidente pour des particules de CdS et CdS|MoS_2 à 2% massique pour une concentration de 0,02 g/L en particules - b) Représentation graphique des vitesses volumétriques moyennes de production d'hydrogène modélisée et expérimentale en fonction de la vitesse spécifique moyenne d'absorption du rayonnement pour des particules de CdS et CdS|MoS_2 à 2% massique pour une concentration de 0,02 g/L en particules et c) Représentation graphique de l'évolution du rendement quantique global de la réaction en fonction du logarithme décimal de la vitesse spécifique locale d'absorption du rayonnement pour CdS et CdS|MoS_2.

que nous avons représenté sur la figure 5.31c. Les résultats modélisés nous démontrent que la co-catalyse permet d'améliorer le rendement quantique global sans évidemment modifier la valeur de l'optimum thermodynamique de 0,4 que l'on atteint lorsque la vitesse locale d'absorption du rayonnement tend vers zéro comme nous l'avons présenté dans la section 5.4.

Le travail que nous venons de réaliser sera utilisé dans les sections suivantes pour étudier l'impact de la co-catalyse sur le dimensionnement et l'optimisation d'un procédé photoréactif. Nous chercherons également à comprendre l'impact de la co-catalyse lorsque l'on fait varier la taille des particules sur les vitesses volumétriques moyennes de production d'hydrogène.

5.7.4.3 Efficacité énergétique

Cette section est dédiée à l'étude de l'impact de la co-catalyse sur l'efficacité énergétique volumétrique et surfacique pour compléter notre étude sur la modélisation des procédés photoréactifs mettant en œuvre la photosynthèse artificielle. Nous considérerons une distribution spectrale incidente correspondant à celle du panneau de LEDs et une lame infinie de 2,5 cm d'épaisseur pour la modélisation.

Une analyse fine de la conversion de l'énergie radiante est étudiée grâce à l'efficacité énergétique volumétrique $\langle \eta^V \rangle$ qui s'exprime pour rappel comme suit :

$$\langle \eta^V \rangle = \frac{\langle r_{H_2} \rangle \Delta_r G}{\chi \langle \mathcal{A} \rangle} \tag{5.75}$$

avec $\Delta_r G$ l'enthalpie libre de la réaction estimé à 59,8 kJ.mol^{-1} (voir section 5.5), $\langle r_{H_2} \rangle$ la vitesse volumétrique moyenne de production d'hydrogène, χ le facteur de conversion calculé pour une longueur d'onde moyenne $\bar{\lambda}$ de 457 nm et enfin $\langle \mathcal{A} \rangle$, la vitesse volumétrique moyenne d'absorption du rayonnement calculée à partir de l'approximation de la diffusion simple. Les résultats expérimentaux présentés au même titre que les résultats issus du modèle sur la figure 5.32a-b nous montrent que l'efficacité énergétique volumétrique peut être améliorée d'un facteur d'environ 2 grâce à la co-catalyse pour une concentration en CdS|MoS_2 de 0,02 g.L^{-1} dans le cas étudié. Néanmoins, puisque le modèle d'estimation des propriétés radiatives utilisé dans cette partie du manuscrit pour les particules de CdS|MoS_2 à 2% n'était pas suffisamment mature pour être prédictif, le modèle descriptif de l'efficacité énergétique volumétrique n'est par conséquent pas en parfait accord avec les résultats expérimentaux.

L'un des premiers paramètres à optimiser est l'absorptivité que l'on choisit de prendre à 99% de $\mathcal{P}_{A,max}$. Ce critère est atteint lorsque la concentration en catalyseur est de 0,96 kg.m^{-3}. Ainsi, l'efficacité énergétique volumétrique atteint son maximum, deux fois supérieur aux résultats présentés pour CdS sans co-catalyseur (voir figure 5.32). Notons que malgré la co-catalyse, l'optimum thermodynamique, toujours égal à une valeur de 9%, est atteint aux très faibles densités de flux de

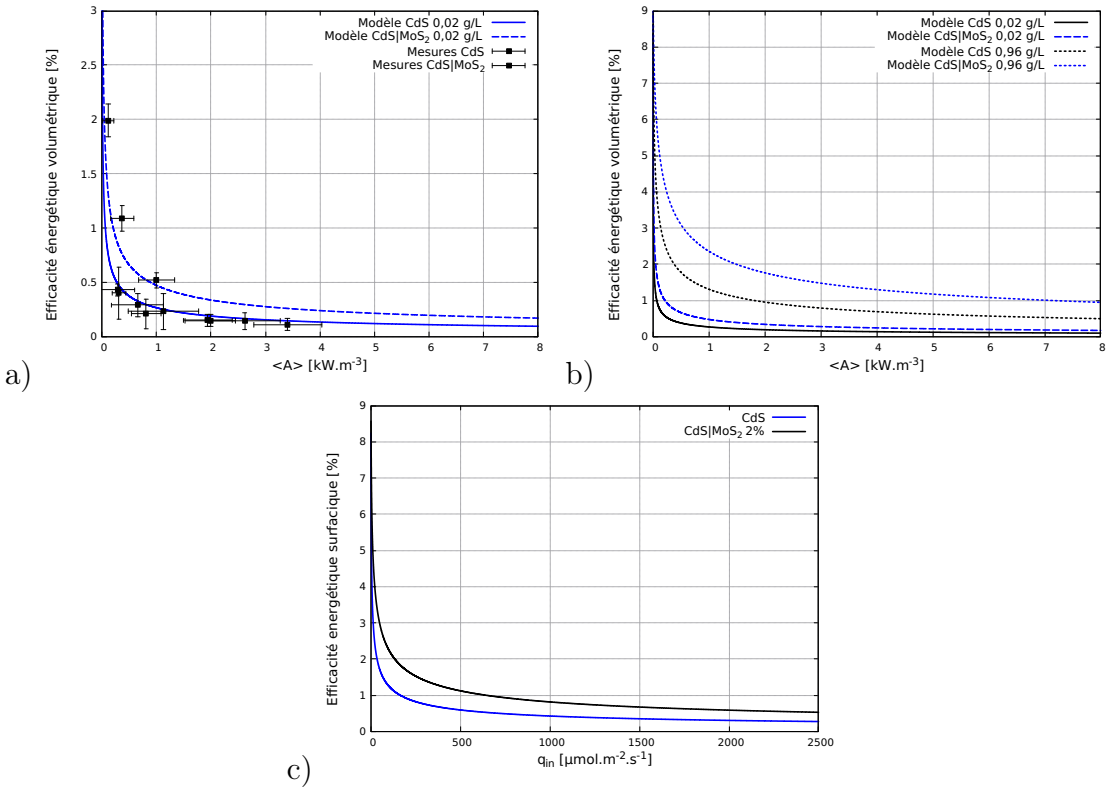


FIGURE 5.32 – a) Représentation graphique de l'évolution de l'efficacité énergétique volumétrique en fonction de la vitesse spécifique moyenne d'absorption du rayonnement modélisée et expérimentale pour des particules de CdS et CdS|MoS_2 à 2% massique à une concentration de 0,02 g.L^{-1} - b) Représentation graphique de l'évolution de l'efficacité énergétique volumétrique en fonction de la vitesse spécifique moyenne d'absorption du rayonnement modélisée pour une concentration de 0,02 g.L^{-1} et 0,96 g.L^{-1} correspondant à 99% de $\mathcal{P}_{A,max}$ et c) Représentation graphique de l'évolution de l'efficacité énergétique surfacique en fonction de la densité de flux de photons incidente pour une concentration de 0,96 g.L^{-1} correspondant à 99% de $\mathcal{P}_{A,max}$. Les calculs ont été réalisés à partir de l'approximation de la diffusion simple (propriétés radiatives en sphères équivalentes) dans la géométrie du photoréacteur d'étude de 2,5 cm d'épaisseur.

photons incidentes.

L'efficacité énergétique surfacique, qui est pour rappel le paramètre dimensionnant pour les procédés photoréactifs lorsque la loi de couplage thermocinétique est non linéaire dont l'expression est pour mémoire la suivante :

$$\langle \eta^S \rangle = \frac{\langle s_{H_2} \rangle \Delta_r G}{\chi q_{in}} \tag{5.76}$$

avec $\langle s_{H_2} \rangle$ la vitesse surfacique moyenne de production d'hydrogène, a été modélisée lorsque la concentration en particules est de 0,96 kg.m^{-3}. La figure 5.32c est une représentation de l'efficacité énergétique surfacique en fonction de la densité de flux de photons incidente. Nous constatons alors que la co-catalyse permet également d'améliorer les résultats d'un facteur d'environ deux mais que l'optimum thermodynamique reste égal à 8,8% comme calculé dans la section 5.5 au regard de la connaissance actuelle du modèle.

Jusqu'à présent, nous n'avons étudié le modèle qu'avec les particules de CdS|MoS_2 à 2% massique misent en œuvre dans le photoréacteur d'étude irradié par le panneau de LEDs. La section suivante est une utilisation préliminaire du modèle pour étudier l'impact de la co-catalyse et de la taille des particules sur les vitesses volumétriques moyennes de production d'hydrogène. Ensuite nous chercherons à voir l'impact de la co-catalyse sur le dimensionnement et l'optimisation d'un procédé solaire photoréactif plan (géométrie 1D cartésienne).

5.7.4.4 Utilisation préliminaire du modèle avec co-catalyseur

Comme nous l'avons réalisé dans la section 5.6.1, nous avons souhaité utiliser le modèle développé dans cette section et la nouvelle valeur du paramètre d'agrégation des constantes cinétiques $\widetilde{\beta}$ pour comprendre l'impact de la co-catalyse et de la taille des particules sur les vitesses volumétriques moyennes de production d'hydrogène. En effet, les valeurs présentées dans la littérature sont environ 20 fois supérieures aux valeurs que nous avons présentées, lorsque des particules de taille nanométrique sont mises en œuvre [253]. D'autre part, nous présenterons également l'impact de la co-catalyse sur le dimensionnement et l'optimisation d'un procédé photoréactif solaire.

• Étude de l'impact de la taille des particules avec co-catalyseur

Comme dans le cas de CdS seul, nous avons utilisé les propriétés optiques des particules de CdS|MoS_2 à 2% massique connues, en complément d'une distribution de taille de 55 nm et 5,5 μm pour un écart type de 1,64 pour calculer les propriétés radiatives de ces particules en sphères équivalentes. L'approximation de la diffusion simple [14] a été utilisée en supposant une source incidente

14. Les propriétés radiatives à 457 nm utilisées sont les suivantes :
— pour les particules de 55 nm : σ_a = 1899 m^{-2}.kg^{-1}, σ_d = 2144 m^{-2}.kg^{-1} et g = 0,5882,
— pour les particules de 0,55 μm : σ_a = 162 m^{-2}.kg^{-1}, σ_d = 191 m^{-2}.kg^{-1} et g = 0,8795,

Rayon [nm]	55	550	5500
$\bar{V}_p$ [m^3.part^{-1}]	$1{,}7 \times 10^{-21}$	$1{,}7 \times 10^{-18}$	$1{,}7 \times 10^{-15}$
$\mathcal{P}_{A,max}$	0,996 ± 0,002	0,991 ± 0,002	0,990 ± 0,002
99%$\mathcal{P}_{A,max}$	0,986 ± 0,002	0,981 ± 0,002	0,980 ± 0,002
C [kg.m^{-3}]	0,09	0,96	11,6

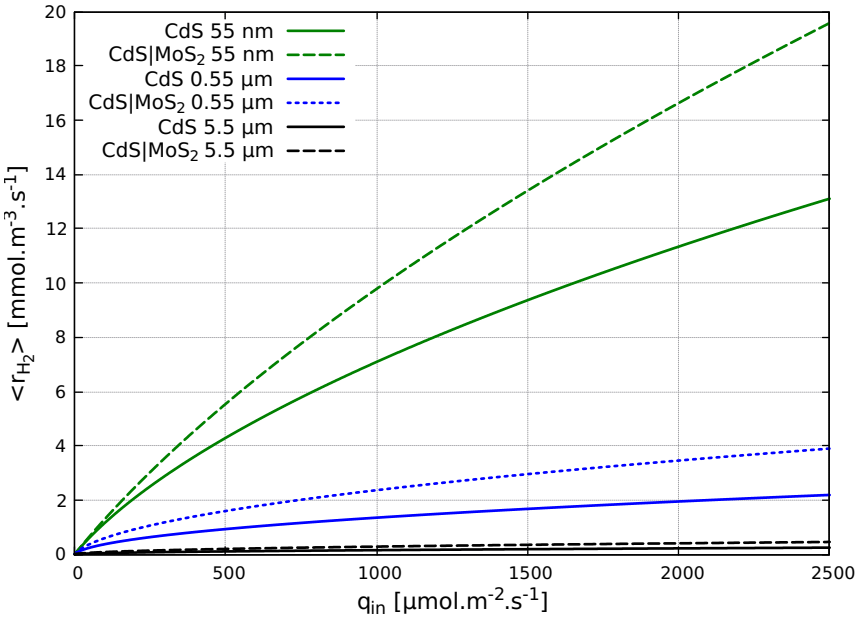


FIGURE 5.33 – Tableau récapitulatif des grandeurs d'intérêt pour l'étude de l'influence de la taille des particules sur la vitesse volumétrique de production d'hydrogène et représentation graphique de l'impact de la co-catalyse et de la taille des particules sur les vitesses volumétriques moyennes de production d'hydrogène en fonction de la densité de flux de photons incidente pour des particules de 55 nm, 0,55 μm et 5,5 μm (écart type $\sigma = 1{,}64$). Ces modélisations ont été réalisées pour des propriétés radiatives calculées en sphères équivalentes pour CdS|MoS_2 à 2% massique. L'approximation de la diffusion simple a été mise en œuvre avec un paramètre d'agrégation des constantes cinétiques de $2{,}2.10^{-18}$ mol.part^{-1}.s^{-1}.

LED bleue (457 nm) et une lame infinie de 2,5 cm d'épaisseur pour déterminer la vitesse locale d'absorption du rayonnement. Nous avons ensuite travaillé à partir d'une absorptivité correspondant à $99\%\mathcal{P}_{A,max}$ nous permettant de fixer une concentration de travail comme récapitulé dans le tableau de la figure 5.33. Les vitesses volumétriques de production d'hydrogène en utilisant le paramètre $\widetilde{\beta}$ identifié sur les expériences avec co-catalyseur dans la section 5.7.4.2 ont ainsi été calculées.

La figure 5.33 présente les résultats des vitesses volumétriques de production d'hydrogène en fonction de la densité de flux de photons incidente. Nous pouvons voir que la co-catalyse améliore les productivités quelle que soit la taille des particules. Néanmoins notons qu'aucune considération sur une modification du paramètre $\widetilde{\beta}$ par la taille des particules n'a été prise en compte ici. En effet, les résultats présentés dans la littérature montre un augmentation d'un facteur d'environ 20 (avec une source blanche) sur des particules de taille nanométrique en ajoutant MoS_2 à la surface des particules de CdS [253] alors que notre modèle nous permet de prédire un facteur d'environ 2. Une réification de $\widetilde{\beta}$ sera là aussi nécessaire si nous souhaitons aller plus loin dans la compréhension et dans la fondation du caractère prédictif du modèle multi-échelle. Il faudra également étudier de façon plus détaillée l'impact de la source incidente (UV-visible complet) sur le mécanisme mettant en jeu le co-catalyseur MoS_2.

• Étude de l'impact de la co-catalyse sur le dimensionnement et l'optimisation d'un procédé solaire photoréactif

Attardons nous maintenant sur l'impact de la co-catalyse sur le dimensionnement et l'optimisation d'un procédé solaire photoréactif. Nous travaillerons sur un photoréacteur plan, d'épaisseur E pour lequel nous chercherons à atteindre une absorptivité de 99% de $\mathcal{P}_{A,max}$. Pour cela les calculs ont été réalisés à partir de l'algorithme 5.2 en considérant une source AM1.5 sur la gamme spectrale de [280 nm, 520 nm], correspondant à la gamme d'absorption des particules de CdS, comme présenté sur la figure 5.20. Notons que l'ajout de MoS_2 sur la surface des particules modifie les propriétés d'absorption (et de diffusion) de ces dernières. Des expériences supplémentaires dans le photoréacteur pourront être réalisées avec une source couvrant la gamme spectrale d'absorption des particules pour étudier plus en détails l'interaction du rayonnement avec les particules de CdS|MoS_2.

Le critère que nous nous sommes fixés ($99\%\mathcal{P}_{A,max}$) est atteint pour un produit $C \times E$ de 0,025. Si l'on assume une épaisseur de 6 mm comme présenté dans la section 5.5, la concentration nécessaire correspond à 4,17 kg.m^{-3}. Dans le but d'optimiser les performances énergétiques d'un procédé photoréactif solaire, nous avons déjà pu discuter du facteur de dilution, nécessaire pour se rapprocher de l'optimum thermodynamique. Le figure 5.34 présente les résultats de l'efficacité énergétique

— pour les particules de 5,5 μm : σ_a = 13 m^{-2}.kg^{-1}, σ_d = 18 m^{-2}.kg^{-1} et g = 0,8912.

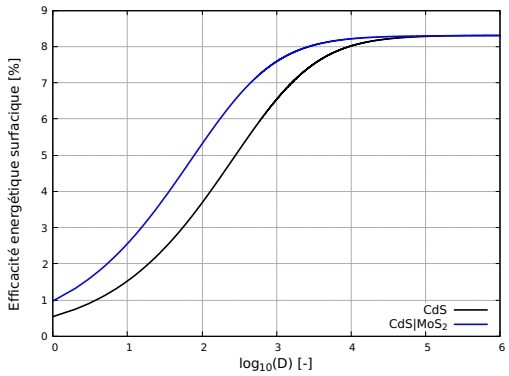


FIGURE 5.34 – Représentation graphique de l'évolution de l'efficacité énergétique surfacique en fonction du facteur de dilution pour CdS et CdS|MoS_2 à 2% massique (la vitesse locale d'absorption du rayonnement a été calculée à partir de l'approximation de la diffusion simple en calculant des propriétés radiatives pondérées par le spectre solaire : $\bar{\sigma}_a = 154$ m^2.kg^{-1}, $\bar{\sigma}_d = 197$ m^2.kg^{-1} et g = 0,8795).

surfacique en fonction du facteur de dilution dont l'expression est pour rappel la suivante :

$$\langle \eta^S \rangle = \frac{D \langle s_{H_2} \rangle \Delta_r G}{\chi \, q_{in}} \tag{5.77}$$

avec $\bar{\lambda}$ fixé à 428 nm (qui serait modifié en fonction des propriétés d'absorption du composite), $\Delta_r G$, l'enthalpie libre de la réaction égal à 59,8 kJ.mol^{-1} et D le facteur de dilution. Les résultats montrent que l'efficacité énergétique surfacique est supérieure lorsque les particules sont recouvertes de co-catalyseur et qu'un facteur de dilution plus faible, dix fois plus petit environ, est nécessaire pour se rapprocher de l'optimum thermodynamique alors que les productivités volumiques ne sont améliorées que d'un facteur 2. Nous pouvons alors conclure que l'utilisation de co-catalyseurs efficaces permettrait de diminuer la dilution à appliquer pour tendre vers l'optimum thermodynamique "plus rapidement" et impacter significativement le dimensionnement d'une procédé photoréactif solaire.

5.8 Conclusions et perspectives

Dans ce chapitre, nous avons pu étudier la mise en œuvre dans le photoréacteur d'étude de systèmes photocatalytiques hétérogènes composés de CdS, un semiconducteur de type n ou de CdS avec des co-catalyseurs de réduction des protons déposés à leur surface, et de donneurs sacrificiels permettant de produire de l'hydrogène. Notons que le sulfure de molybdène est le co-catalyseur

de réduction des protons que nous avons retenu dans cette étude. Les grandeurs caractéristiques telles que la transmittivité, la vitesse volumétrique moyenne d'absorption du rayonnement et les vitesses volumétriques moyennes de production d'hydrogène ont pu être mesurées pour chacun des systèmes. Ces grandeurs ont ensuite été utilisées comme grandeurs de validation aux différentes étapes de notre modèle multi-échelle.

Nous nous sommes concentrés dans un premier temps sur la modélisation de l'interaction du rayonnement avec la matière. A partir des propriétés optiques de CdS et MoS_2 obtenues dans les bases de donnée de la littérature, de clichés de Microscopie Électronique à Balayage permettant d'obtenir la distribution de la taille des particules en postulant une géométrie sphérique et cubique, nous avons calculé les propriétés radiatives grâce aux codes Bhmie (sphères) et ADDA (cubes). Notons que l'ajout de MoS_2 à la surface des particules de CdS ne modifie pas significativement les propriétés radiatives sur les longueurs d'onde inférieures au gap au contraire des longueurs d'onde supérieures démontrant l'intérêt d'étudier et comprendre l'utilisation de source de lumière blanche.

Un banc optique muni d'une sphère d'intégration a été utilisé dans le cadre de la validation des propriétés radiatives, à partir d'expériences en diffusion simple ou multiple. Nous avons pu conclure que la modélisation par une géométrie sphérique semblerait être plus appropriée dans le cas des particules de CdS commerciales. La sphère est donc la géométrie que nous avons utilisé tout au long de ce chapitre. Une partie des principaux enjeux se situe au niveau de cette étape du modèle. En terme de perspectives, sur la partie expérimentale ou modélisation, nous pouvons par exemple imaginer :

— prendre en compte la géométrie complexe du banc optique, qui impacterait la modélisation des transmittivités selon les résultats de thèse de Vincent Rochatte [212],

— modéliser les propriétés radiatives en considérant des agrégats de sphères qui semblent se former dans le photoréacteur,

— améliorer la méthode de détermination de la distribution de taille des particules en lien avec le modèle de forme.

En supposant une géométrie sphérique, l'équation du transfert radiatif a ensuite été résolue dans la géométrie du photoréacteur d'étude pour obtenir les vitesses spécifiques locales d'absorption du rayonnement. Une attention particulière a été accordée à l'approximation de la diffusion simple, validée dans le cadre de nos cas d'étude et qui nous a permis de travailler à partir d'une solution analytique très commode d'utilisation pour les différentes études que nous avons réalisées dans ce chapitre.

Il a été démontré que les systèmes photocatalytiques hétérogènes étudiés dans ce travail que les vitesses volumétriques moyennes de production d'hydrogène suivent une loi de couplage thermocinétique non linéaire en fonction de la vitesse locale d'absorption du rayonnement. La modélisation a été à nouveau confrontée à nos mesures afin d'identifier un unique paramètre d'agrégation des

constantes cinétiques utilisé dans la suite du manuscrit comme paramètre prédictif. Nous avons pu constater que l'ajout de co-catalyseur améliore le paramètre d'agrégation des constantes cinétiques (réduction de k_{rec} et augmentation de k_{red}) d'un facteur d'environ 4.

Nous avons travaillé sur l'influence de la taille des particules sur les vitesses volumétriques moyennes de production d'hydrogène, en se basant uniquement sur des considérations radiatives. Nous avons démontré qu'une diminution de la taille des particules permet d'améliorer significativement les productivités. En effet diminuer d'un facteur 10 le rayon des particules, permet d'améliorer les productivités d'un facteur 6 environ ce qui reste à prouver expérimentalement. De plus l'ajout de co-catalyseur de réduction de protons à la surface des particules permet d'améliorer d'un facteur d'environ 2 les productivités dans les conditions de synthèse solvothermale testées dans ce travail. Nous avons pu mettre en évidence qu'un travail sur la réification du paramètre d'agrégation des constantes cinétiques s'imposait, par la théorie de Marccus Gerischer par exemple, pour être capable de prendre en considération les phénomènes de diminution des recombinaisons des paires électron|trou, fonction de la taille des particules et de la présence ou non de co-catalyseurs.

Les efficacités énergétiques volumétrique et surfacique ont été également discutées. Nous avons pu voir qu'il était nécessaire d'absorber le maximum du rayonnement incident et nous nous sommes fixé comme critère d'atteindre 99% de l'absorptivité maximale pour que les efficacités énergétiques surfacique et volumétrique soient approximativement égales. Notons qu'une diminution de l'épaisseur du photoréacteur permet de maximiser les productivités volumiques tout en diminuant le coût lié à l'agitation du procédé. Néanmoins dans le domaine du solaire, il est d'usage de travailler à partir de l'efficacité énergétique surfacique. L'optimum thermodynamique correspondant à cette dernière ne peut être atteint qui si l'on est capable de diluer le rayonnement incident. A titre d'exemple si l'on travaille sur un procédé photoréactif solaire mettant en œuvre CdS, le rayonnement devra être dilué 10 000 fois. Nous avons démontré que l'introduction de co-catalyseurs à la surface des particules permet de diminuer le facteur de dilution du rayonnement d'environ une décade pour le dimensionnement et l'optimisation de procédés solaires photoréactifs .

CHAPITRE 6

Conclusions et perspectives

Pour faire face à la transition énergétique, la production renouvelable de vecteurs énergétiques stockables s'impose comme une évidence dans le mix énergétique de demain. La conversion de l'énergie solaire en carburants solaires semble être une solution prometteuse, puisqu'elle permettrait de couvrir tous les besoins énergétiques de l'humanité pour la mobilité (voire au delà) et qu'il s'agit d'une source propre et renouvelable. La première étape de ce défi consiste à produire de l'hydrogène, la molécule de base dans la synthèse des carburants solaires, par le mécanisme de la photosynthèse artificielle grâce au rayonnement solaire et à l'eau. Il s'agit d'une méthode de synthèse qui répondrait aux critères environnementaux *a contrario* des méthodes actuelles de production, basées sur l'utilisation de ressources fossiles, que nous avons détaillées dans le chapitre 2 de ce manuscrit.

Le défi est de taille, puisqu'il faut d'une part développer des systèmes photocatalytiques efficaces et peu coûteux et d'autre part déployer des procédés photoréactifs solaires mettant en œuvre la photosynthèse artificielle en atteignant ou dépassant 10% d'efficacité énergétique pour être industrialisable. Afin de concevoir et optimiser ces procédés solaires, complexes, contrôlés à différentes échelles par de l'interaction du rayonnement avec la matière (sensibilité à la géométrie et aux conditions aux limites), il devient nécessaire de développer des modèles prédictifs et génériques.

Le chapitre 3 était consacré à la présentation d'un modèle développé dans notre équipe de recherche pour la conception et l'optimisation des procédés photoréactifs solaires. Il s'articule autour de plusieurs corpus de la physique et commence par la connaissance des propriétés optiques du milieu continu considéré, extraites à l'heure actuelle des bases de données de la littérature ou estimées expérimentalement. La résolution des équations de Maxwell, à partir de la connaissance de la distribution de la taille des particules et de la géométrie de ces dernières permet d'accéder aux propriétés radiatives pour résoudre l'Équation du Transfert Radiatif rigoureusement (méthode de

Monte Carlo) ou à partir d'approximation analytique (diffusion simple) et obtenir les grandeurs radiatives d'intérêt.

En parallèle, les mécanismes réactionnels et les cinétiques de réaction sont des informations incontournables à l'établissement d'une loi de couplage thermocinétique qui permet d'obtenir des expressions linéaires ou non linéaires, fonction du système photocatalytique étudié, des vitesses réactionnelles volumétriques et des efficacités énergétiques.

Puisqu'un modèle n'a de sens que si ce dernier est validé par des mesures, le laboratoire est équipé d'un banc optique de précision dont l'objectif est de réaliser des mesures de transmittivités, pour valider la modélisation des propriétés radiatives, que l'on peut décliner selon deux modes de fonctionnement :

— dans des conditions de concentration (ou autrement dit d'épaisseur optique) où la diffusion est qualifiée de simple, il est possible d'inverser la transmittivité (modélisée simplement par une exponentielle décroissante) pour en déduire la section efficace d'absorption,

— lorsque la concentration est plus élevée, la diffusion devient multiple et il n'existe plus de modèle simple pour décrire la transmittivité. On ne travaille alors que sur une validation globale des propriétés radiatives en confrontant la transmittivité modélisée (calculée par la méthode de Monte Carlo) aux valeurs expérimentales.

A l'échelle supérieure, un banc expérimental, composé principalement d'une source incidente quasi collimatée normale, d'un photoréacteur dont la géométrie peut être modélisée par une lame d'épaisseur infinie en 1D cartésien permet de réaliser des mesures sur :

— la phase photonique dont on déduit les vitesses volumétriques moyennes d'absorption du rayonnement et les transmittivités à partir de mesures de densité de flux de photons (éventuellement spectrales),

— sur l'hydrogène pour obtenir les vitesses volumétriques moyennes de production à partir d'une mesure d'augmentation temporelle de la pression,

que l'on confronte ensuite aux grandeurs modélisées.

Dans un but de compréhension et de validation du modèle multi-échelle que nous développons, la mise en œuvre de différents systèmes photocatalytiques a été présentée.

Le chapitre 4 était dédié à l'étude d'un système photocatalytique en phase homogène dont la structure du catalyseur est inspirée des hydrogénases. Ce système suit une loi de couplage linéaire où les vitesses volumétriques de production sont des fonctions linéaires des vitesses volumétriques d'absorption du rayonnement. Nous nous sommes principalement concentrés dans ce chapitre sur la prise en compte de la fluorescence de l'éosine Y, utilisée comme photosensibilisateur, décrite comme un phénomène de diffusion inélastique. La fluorescence a été étudiée aux différentes échelles du modèle avec :

— la détermination expérimentale des propriétés radiatives (spectre d'extinction, rendement quantique de fluorescence et spectre d'émission),

— l'estimation des grandeurs radiatives d'intérêt. Nous noterons que différentes approximations analytiques comme l'ordre $j = 0$ et la diffusion simple ont été présentées et permettent de prendre en compte la fluorescence simplement dans le modèle,

— la formulation de la loi de couplage thermocinétique et l'identification des rendements quantiques.

L'objectif étant de concevoir et optimiser les procédés photoréactifs, dans le cas d'une loi de couplage linéaire, nous avons montré qu'atteindre 99% de l'absorptivité maximale est un premier point d'optimisation qui permet ensuite de travailler à l'optimum thermodynamique de l'efficacité énergétique (volumétrique). De plus, la vitesse volumétrique de production est le paramètre dimensionnant par l'intermédiaire de la surface spécifique éclairée qui doit être maximisée pour minimiser les volumes mis en jeu et l'énergie mécanique associée.

Le chapitre 5 était quant à lui dédié à l'étude de systèmes photocatalytiques en phase hétérogène : des semiconducteurs ont été mis en suspension dans une solution électrolytique de donneurs sacrificiels d'électrons.

Nous nous sommes consacrés à la mise en œuvre, dans le photoréacteur d'étude, de particules commerciales modèles de sulfure de cadmium puis à l'impact d'un dépôt de co-catalyseur de réduction des protons à la surface des particules.

Grâce à des clichés de microscopie électronique à balayage, une fois le modèle géométrique des particules le plus adapté sélectionné (dans notre cas sphérique et cubique), la distribution de taille a pu être déterminée. En complément, les propriétés optiques actuellement obtenues dans les bases de données de la littérature ont permis de calculer les propriétés radiatives en sphères et cubes équivalents. Ces dernières ont été confrontées à des mesures au banc optique de précision. Nous avons pu démontrer que la géométrie sphérique est à l'heure actuelle la plus appropriée pour modéliser les particules même si elle n'est pas un modèle totalement satisfaisant sur la plage spectrale de l'étude. L'Équation du Transfert Radiatif a ensuite été résolue numériquement par la méthode de Monte Carlo permettant d'obtenir la solution de référence et nous avons démontré que l'approximation de la diffusion simple est une excellente approximation analytique de la référence.

Nous avons développé une loi de couplage thermocinétique non linéaire (en racine carrée) nécessitant de travailler à partir de la vitesse locale d'absorption du rayonnement. Nous avons alors identifié dans notre modèle un unique paramètre d'agrégation des constantes cinétiques à partir des données expérimentales mesurées grâce à notre banc d'étude.

En ne tenant compte que de considérations purement radiatives, nous avons démontré que diminuer la taille des particules et ajouter des co-catalyseurs à leur surface permet d'améliorer significativement les productivités en hydrogène.

Nous nous sommes également concentrés sur la conception et l'optimisation des procédés photoréactifs solaires présentant une loi de couplage thermocinétique non linéaire et nous avons montré qu'en atteignant 99% du maximum de l'absorptivité que :

— les productivités volumétriques peuvent être optimisées en diminuant la taille moyenne des particules,

— l'efficacité énergétique surfacique est le paramètre à optimiser en diluant le rayonnement incident pour atteindre l'optimum thermodynamique de fonctionnement. Nous avons également démontré que la présence de co-catalyseurs à la surface des particules, en améliorant la catalyse, permet de diminuer le facteur de dilution en s'approchant ainsi d'une solution technologique réaliste.

Ce travail a permis de mettre en évidence quelques perspectives de recherche pour continuer à gagner en connaissance et développer le caractère prédictif et générique du modèle :

1. concernant tout d'abord le calcul prédictif des propriétés optiques des catalyseurs ou des photosensibilisateurs, 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 des molécules mises en jeu. Néanmoins un travail important reste à faire pour démontrer le caractère prédictif de ces méthodes pour les applications visées ici,
2. dans le cas de matériaux composites, un effort reste à faire sur la modélisation des propriétés optiques. On cherchera alors à savoir si des lois de mélange (type Bruggeman) sont satisfaisantes ou s'il faut travailler à partir de particules composites et de fichiers CAO où il est possible de représenter la géométrie complexe des particules *via* les outils disponibles dans les fichiers du programme ADDA (qui présente par ailleurs ses propres limites en termes de paramètre de taille et de marche d'indice). Cependant, en l'état actuel de nos connaissances, il n'est pas possible de spécifier l'indice de réfraction de la particule, ni celui des co-catalyseurs (déposés en plots à la surface par exemple) indépendamment. Dépasser cette limitation sera un des objectifs futurs pour la détermination des propriétés radiatives d'une particule hétérogène,
3. la modélisation, la détermination expérimentale et la validation des propriétés radiatives représentent sans aucun doute un des enjeux majeurs de la thématique. La distribution de la taille et la géométrie des particules, dont dépendent significativement les propriétés radiatives, devront être consolidés par des analyses complémentaires (microtomographie 3D par exemple),
4. à l'échelle de la validation des propriétés radiatives au banc optique, les particules de CdS semblent s'agréger facilement et nous pouvons imaginer travailler à partir de codes existants, pour l'estimation des propriétés radiatives d'agrégats de sphères que l'on pourra ensuite confronter à des mesures expérimentales. De plus il semblerait essentiel de travailler sur la modélisation de la géométrie complexe de la sphère d'intégration utilisée sur notre banc optique de précision (angle solide de collecte du rayonnement), ce qui aurait un impact important sur les transmittivités modélisées notamment sur la partie du spectre conduisant à un comportement diélectrique,
5. sur l'aspect du couplage thermocinétique, le modèle simple mais générique proposé devra être amélioré, en s'attaquant à la réification de ses paramètres notamment à la constante de

recombinaison (spécifiques du catalyseur choisi) dont les fondements théoriques résident dans la physique du solide,

6. au niveau du transfert radiatif, nous pouvons également mentionner le besoin de rechercher l'existence de micro-bulles invisibles à l'œil nu mais jouant le rôle de diffuseurs,
7. nous noterons que nous travaillons avec une source artificielle (panneau de LEDs) dont la densité de flux de photons est constante dans le temps ce qui n'est pas le cas lorsque l'on se place dans des conditions solaires où les fluctuations et intermittences (dynamiques solaires) doivent être prises en compte dans le modèle afin de calculer les performances du procédés. De plus, ce manuscrit traite à toutes les échelles du modèle, de géométries "simples" (sphères, 1D cartésien) et il faut s'atteler aux systèmes "réels" en prenant en compte les géométries complexes à toutes les échelles, qui donne des marges supplémentaires d'optimisation. Tous ces points correspondent au travail de thèse de Victor Gattepaille en cours au laboratoire,
8. enfin, l'un des objectifs de la photosynthèse artificielle étant de produire des carburants solaires, une des prochaines étapes sera d'étudier des systèmes photocatalytiques capables de réduire le dioxyde de carbone.

ANNEXE A

Estimation de la transmittivité des vitres du photoréacteur

On se propose dans cette annexe de calculer la transmittivité des vitres du photoréacteur, constituée de verre, pour corriger :

1. les mesures de densités de flux de photons entrants dans le photoréacteur mesurée, $q_{in,1}$, par une méthode physique, la cartographie de surface, que l'on souhaite comparer aux valeurs mesurées par une méthode chimique ; l'actinométrie présentée dans le chapitre 3 où l'on obtient directement $q_{in,2}$ comme présenté sur le schéma de la figure A.1,

2. les valeurs de densité de flux de photons à l'arrière du photoréacteur mesurée $q_{out,2}$. Ces valeurs nous permettent de calculer des transmittivtés que l'on souhaite corriger par l'impact de l'interface eau/verre/air pour obtenir $q_{out,1}$ afin de comparer nos résultats issus des algorithmes de Monte Carlo qui donnent accès à la transmittivité calculée à partir de $q_{out,1}$ (il n'y pas d'interfaces prisent en compte dans les algorithmes) selon :

$$T = \frac{q_{out,1}}{q_{in,2}} \tag{A.1}$$

Pour un rayon incident monochromatique (457 nm) collimaté normal, la transmission totale T_{tot} pour une interface air/verre/eau avec e pour l'épaisseur du verre (5 mm) que l'on supposera absorbant peut s'écrire [260] :

$$T_{tot} = T_{n_1/n_2} \times T_{n_2/n_3} \times e^{-k_a e} \tag{A.2}$$

Avec

$$T_{n_1/n_2} = \frac{4n_1n_2}{(n_1+n_2)^2} = 0,953 \tag{A.3}$$

et

$$T_{n_2/n_3} = \frac{4n_2n_3}{(n_2+n_3)^2} = 0,994 \tag{A.4}$$

k_a le coefficient d'absorption du verre [m^{-1}] (au banc optique de précision avec un système expérimental présentant deux interfaces air/verre, une transmittivité de 0,897 a été mesurée et la valeur de k_a a pu ainsi être estimée à 2,5 m^{-1} à partir de l'équation A.2) et un indice de réfraction pour l'air n_1 de 1, pour le verre n_2 de 1,55 et pour l'eau n_3 de 1,33.

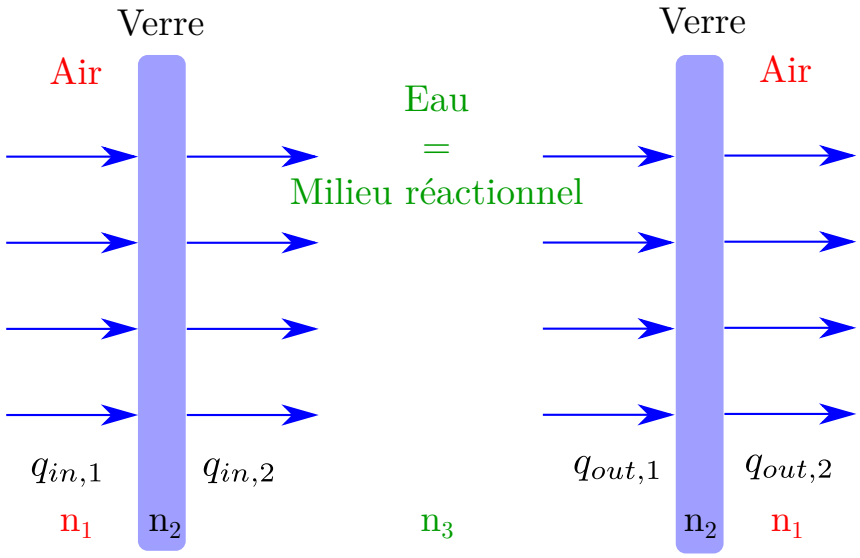


FIGURE A.1 – Schéma d'optique géométrique du photoréacteur.

Puisque les mesures de densités de flux de photons incidentes par la méthode physique (cartographie de surface) ont été réalisées dans l'air et que l'on souhaite connaître les valeurs de densité de flux incidentes en prenant en compte les effets d'interface, d'une part pour comparer les valeurs obtenues avec l'actinomètrie et d'autre part pour les utiliser lors de nos expériences de production, les densités de flux de photons mesurées devront être corrigées (divisées) par **0,935** (voir équation A.2).

Ensuite, les valeurs de densité de flux de photons mesurées au capteur à l'arrière du photoréacteur lors des expériences de production doivent également être corrigées. Si nous faisons l'hypothèse

qu'une faible épaisseur d'air entre le capteur et la vitre existe alors les transmittivités devront être corrigées (divisées) par **0,935** également. Notons qu'avec le photoréacteur rempli d'eau ultra pure (avec la vitre avant et la vitre arrière), la transmittivité a été mesuré à 0,90 ± 0.06. Cette différence entre la valeur modélisée et la valeur expérimentale peut s'expliquer par le fait que le panneau de LED bleu n'est pas une source parfaitement collimatée normale.

D'autre part, une mesure de la transmittivité de la solution électrolytique (sans CdS) dans le cas étudié dans le chapitre 5 a été réalisée et les résultats sont présentés sur la figure A.2. Les donneurs sacrificiels que nous utilisons n'absorbent pas le rayonnement à nos longueurs d'onde de travail mais la présence d'impuretés dont les concentrations sont inconnues nous ont conduit à discuter ce phénomène dans nos mesures.

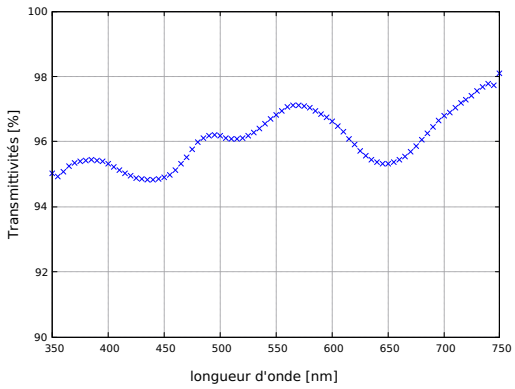


FIGURE A.2 – Représentation graphique de la transmittivité sur une gamme spectrale [350 nm, 750 nm] mesurée au banc optique pour une solution aqueuse de donneurs sacrificiels : $Na_2S,9H_2O$ à une concentration de 0,25M et Na_2SO_3 à une concentration de 0,5M.

L'absorption du rayonnement par la solution électrolytique doit donc également être prise en compte pour corriger les transmittivités mesurées à l'arrière du photoréacteur. L'estimation de la diminution de la transmittivité causée par l'absorption des donneurs sacrificiels dans le photoréacteur T_λ à partir des mesures obtenues au banc optique $T_{\lambda,spectro}$ peut être réalisée de la façon suivante :

$$T_\lambda = exp\left(\frac{ln(T_{\lambda,spectro})}{0,01} \times E\right) \tag{A.5}$$

avec E l'épaisseur de liquide dans le photoréacteur (2,5 cm). Afin d'obtenir une valeur moyenne, les transmittivités monochromatiques sont pondérées par la densité de probabilité d'émission de la source incidente $p^i(\lambda)$ (le panneau de LEDs dans notre cas) :

$$T_{correction} = \int_0^{+\infty} d\lambda\, T_\lambda p^i(\lambda) \tag{A.6}$$

On obtient alors une transmittivité $T_{correction}$ de 0,88.

Il y a deux phénomènes à prendre en compte lorsque l'on corrige les transmittivités mesurées à l'arrière du photoréacteur (dans le cas étudié dans le chapitre 5) :

— l'interface eau/verre/air,

— l'absorption des donneurs sacrificiels.

Le produit (0,88 × 0,90) des transmittivités correspondant à ces deux phénomènes donne une valeur de 0,792. Une mesure de la transmittivité à l'arrière du photoréacteur rempli d'une solution aqueuse électrolytique ($Na_2S,9H_2O$ à une concentration de 0,25M et Na_2SO_3 à une concentration de 0,5M) donne une valeur de 0,81 ± 0,05 en accord avec la valeur de 0,792. Toutes les transmittivités présentée dans le chapitre 5 ont donc été corrigées par 0,81.

ANNEXE B

Modèle et solution analytique de diffusion simple

B.1 Modèle de la vitesse locale d'absorption du rayonnement $\bar{\mathcal{A}}^{(DS)}(x)$ 274

B.2 Calcul de l'absorptivité $\bar{\mathcal{P}}_A^{(DS)}$ 277

B.3 Expression de la transmittivité $T^{(DS)}$ 280

B.4 Détermination de la réflectivité $R^{(DS)}$ 282

B.5 Comparaison du modèle de la diffusion simple et de la troncature du développement en ordre de diffusion à l'ordre $j = 1$ . . 283

Dans cette annexe, nous présenterons la mise en équation du modèle de la diffusion simple de façon analogue (mais que l'on peut évidemment obtenir par résolution de l'Équation du Transfert Radiatif) permettant d'aboutir aux solutions analytiques de la vitesse locale d'absorption du rayonnement $\bar{\mathcal{A}}^{(DS)}(x)$, l'absorptivité $\bar{\mathcal{P}}_A^{(DS)}$, la transmittivité $T^{(DS)}$ et enfin la réflectivité $R^{(DS)}$.

Nous considérerons un milieu composé de deux espèces : une qui absorbe uniquement le rayonnement, numérotée **1** et une qui absorbe et diffuse de façon inélastique le rayonnement, numérotée **2**. Les propriétés radiatives sont les suivantes :

— L'espèce **1** est caractérisée par son coefficient d'absorption $k^1_{a,\lambda}$,

— L'espèce **2** est caractérisée par son coefficient d'extinction k_λ, d'absorption noté $k_\lambda(1-\alpha_s)$ et de diffusion $k_\lambda\alpha_s$ avec α_s l'albédo de diffusion simple (indépendant de la longueur d'onde),

— L'espèce **2** diffuse le rayonnement de façon isotrope et l'on considère des propriétés radiatives grises dés que les photons ont été diffusés telles que le coefficient d'extinction est noté $\bar{k}$ (voir chapitre 3). Dans cette annexe nous supposerons que les photons diffusés par l'espèce **2** ne peuvent interagir qu'avec l'espèce **2**.

Nous mettons en œuvre ce milieu composé des espèces **1** et **2** dans une lame infinie d'épaisseur E éclairée par une source de photons caractérisée par sa densité de probabilité d'émission $p^i(\lambda)$ et par une densité de flux de photons q_{in} collimatée normale.

B.1 Modèle de la vitesse locale d'absorption du rayonnement $\bar{\mathcal{A}}^{(DS)}(x)$

Dans un premier temps nous établirons une expression en ne traitant qu'une seule longueur d'onde sur la source de photons incidente. Considérons une position x_1 dans une lame d'épaisseur E. La solution composée des 2 espèces est mise en œuvre et l'on cherche alors à modéliser l'absorption des photons par l'espèce **2** à la position x_1. On peut alors décrire les photons de la façon suivante :

— soit les photons incidents sont atténués de façon exponentielle par les espèces **1** et **2** le long du chemin optique (représenté par la flèche bleue sur le schéma de la figure B.1a) jusqu'à la position x_1. Ces photons ont alors une probabilité $k_\lambda(1-\alpha_s)$ d'être absorbés par l'espèce **2** en x_1. Il s'agit des photons balistiques dont nous avons développé la solution dans le corps du manuscrit qui ne représente pas de difficultés significatives,

— soit les photons incidents arrivent en x_0 atténués de façon exponentielle par les espèces **1** et **2** le long du chemin optique entre 0 et x_0 (représenté par la flèche bleue sur la figure B.1b). Parmi les photons absorbés en x_0, $k_\lambda\alpha_s$ représente la probabilité qu'un photon incident soit diffusé par l'espèce **2** selon une fonction de phase isotrope et de façon inélastique (représenté par la flèche verte sur la figure B.1).

  Les photons diffusés seront alors atténués le long du chemin optique (représenté par la flèche verte sur la figure B.1b) de façon exponentielle uniquement selon le coefficient d'extinction noté $\bar{k}$ de l'espèce **2** jusqu'à la position x_1 puis absorbés en cette position avec une probabilité $\bar{k}(1-\alpha_s)$.

Le modèle de diffusion simple s'écrit alors de la façon suivante :

$$\bar{\mathcal{A}}_\lambda^{(DS)}(x_1) \quad = \quad \bar{\mathcal{A}}_\lambda^{(DS)+}(x_1) + \bar{\mathcal{A}}_\lambda^{(DS)-}(x_1) \tag{B.1}$$

avec

$$\bar{\mathcal{A}}_\lambda^{(DS)+}(x_1) = q_{\lambda,in}\int_0^{x_1} dx_0\, e^{-(k^1_{a,\lambda}+k_\lambda)\,x_0} k_\lambda\alpha_s \int_0^1 d\mu\; e^{-\frac{\bar{k}(x_1-x_0)}{\mu}}\,\frac{\bar{k}(1-\alpha_s)}{-2\mu} \tag{B.2}$$

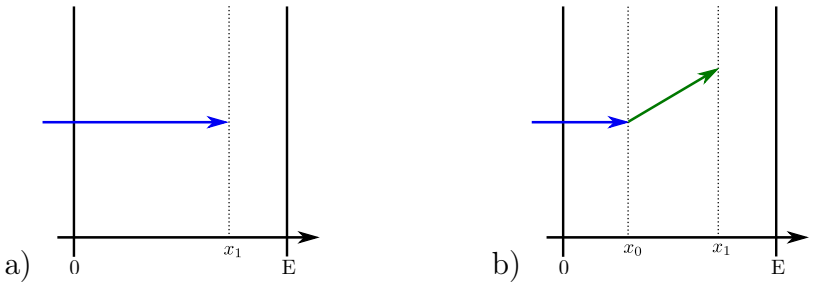


FIGURE B.1 – Représentation schématique de l'absorptivité en diffusion simple a) Les photons incidents absorbés sont absorbés en x_1 - b) Les photons incidents sont diffusés en x_0 puis ces derniers absorbés en x_1.

et

$$\bar{\mathcal{A}}_{\lambda}^{(DS)-}(x_1) = q_{\lambda,in} \int_{x_1}^{E} dx_0 \; e^{-(k_{a,\lambda}^1 + k_\lambda)\, x_0} k_\lambda \alpha_s \int_{-1}^{0} d\mu \; e^{-\frac{\bar{k}(x_1 - x_0)}{\mu}} \frac{\bar{k}(1-\alpha_s)}{2\mu} \tag{B.3}$$

- **Solution analytique de $\bar{\mathcal{A}}_{\lambda}^{(DS)+}(x_1)$**

La résolution de l'intégrale sur les directions μ nous donne l'expression suivante :

$$\bar{\mathcal{A}}_{\lambda}^{(DS)+}(x_1) = q_{\lambda,in} k_\lambda \bar{k} \frac{\alpha_s}{2}(1-\alpha_s) \int_{0}^{x_1} dx_0 \; e^{-(k_{a,\lambda}^1 + k_\lambda)x_0} \left[-Ei(-\frac{\bar{k}(x_1 - x_0)}{\mu}) \right]_0^1 \tag{B.4}$$

où l'on prendra la limite de l'exponentielle intégrale pour la borne inférieure de l'intégrale pour $\mu \mapsto 0$ qui revient à

$$\lim_{x \to +\infty} Ei(-x) = 0 \tag{B.5}$$

permettant d'obtenir l'expression suivante pour la résolution de l'intégrale sur les positions

$$\begin{aligned} \bar{\mathcal{A}}_{\lambda}^{(DS)+}(x_1) &= q_{\lambda,in} \mathcal{B} \Big[e^{-(k_{a,\lambda}^1 + k_\lambda)x_0} Ei(-\bar{k}(x_1 - x_0)) \\ &- e^{-(k_{a,\lambda}^1 + k_\lambda)x_1} Ei\left((k_{a,\lambda}^1 + k_\lambda - \bar{k})(x_1 - x_0) \right) \Big]_0^{x_1} \end{aligned} \tag{B.6}$$

Afin d'obtenir l'expression suivante, il suffira de prendra la limite pour $x_0 \mapsto x_1$ de l'expression B.6 pour la borne supérieure :

$$\begin{aligned} \bar{\mathcal{A}}_{\lambda}^{(DS)+}(x_1) &= q_{\lambda,in} \mathcal{B} \left(e^{-(k_{a,\lambda}^1 + k_\lambda)x_1} \left\{ \frac{1}{2} \, ln \left(\frac{\bar{k}^2}{(\bar{k} - (k_{a,\lambda}^1 + k_\lambda))^2} \right) + Ei\left((k_{a,\lambda}^1 + k_\lambda - \bar{k})x_1 \right) \right\} \right. \\ &- \left. Ei(-\bar{k}x_1) \right) \end{aligned}$$

avec

$$\mathcal{B} = \frac{\alpha_s(1-\alpha_s)}{2}\frac{k_\lambda \bar{k}}{(k^1_{a,\lambda}+k_\lambda)} \tag{B.7}$$

et Ei la fonction exponentielle intégrale disponible dans la plupart des librairies de calcul scientifique définie par

$$Ei(x) = -\int_{-x}^{+\infty} dt \frac{e^{-t}}{t} \tag{B.8}$$

• **Solution analytique de $\bar{\mathcal{A}}^{(DS)-}_\lambda(x_1)$**

La résolution de l'intégrale sur les directions μ nous donne l'expression suivante :

$$\begin{aligned} \bar{\mathcal{A}}^{(DS)-}_\lambda(x_1) &= q_{\lambda,in}k_\lambda(1-\alpha_s)e^{-(k^1_{a,\lambda}+k_\lambda)\,x_1} \\ &+ q_{\lambda,in}k_\lambda\bar{k}\frac{\alpha_s}{2}(1-\alpha_s)\int_{x_1}^{E} dx_0\; e^{-(k^1_{a,\lambda}+k_\lambda)x_0}\left[Ei\left(-\frac{\bar{k}(x_1-x_0)}{\mu}\right)\right]_{-1}^{0} \end{aligned} \tag{B.9}$$

où l'on prendra la limite de l'exponentielle intégrale pour la borne supérieure de l'intégrale pour $\mu \mapsto 0$ qui revient à

$$\lim_{x\to+\infty} Ei(-x) = 0 \tag{B.10}$$

permettant d'obtenir l'expression suivante pour la résolution de l'intégrale sur les positions :

$$\begin{aligned} \bar{\mathcal{A}}^{(DS)-}_\lambda(x_1) &= q_{\lambda,in}\mathcal{B}\Big[e^{-(k^1_{a,\lambda}+k_\lambda)x_0}Ei(-\bar{k}(x_1-x_0)) \\ &- e^{-(k^1_{a,\lambda}+k_\lambda)x_1}Ei\left((k^1_{a,\lambda}+k_\lambda-\bar{k})(x_1-x_0)\right)\Big]_{x_1}^{L} \end{aligned} \tag{B.11}$$

et la résolution de l'intégrale sur les positions donne l'expression finale telle que

$$\begin{aligned} \bar{\mathcal{A}}^{(DS)-}_\lambda(x_1) &= q_{\lambda,in}\mathcal{B}\Big[e^{-(k^1_{a,\lambda}+k_\lambda)E}\,Ei\left(\bar{k}(x_1-E)\right) \\ &- e^{-(k^1_{a,\lambda}+k_\lambda)x_1}\,Ei\left(\left(k^1_{a,\lambda}+k_\lambda+\bar{k}\right)(x_1-E)\right) - \frac{e^{-\bar{k}x_1}}{2}\,ln\left(\frac{\bar{k}^2}{\left(k^1_{a,\lambda}+k_\lambda+\bar{k}\right)^2}\right)\Big] \end{aligned} \tag{B.12}$$

En rassemblant $\bar{\mathcal{A}}_{\lambda}^{(DS)+}(x_1)$ et $\bar{\mathcal{A}}_{\lambda}^{(DS)-}(x_1)$ pour l'ordre $j = 1$, en ajoutant l'ordre $j = 0$, et en remplaçant x_1 par x, la solution analytique de la vitesse locale d'absorption du rayonnement pour l'approximation de la diffusion simple est définie pour tout x comme :

$$\begin{aligned}\bar{\mathcal{A}}_{\lambda}^{(DS)}(x) &= q_{\lambda,in} k_\lambda (1-\alpha_s) e^{-(k_{a,\lambda}^1 + k_\lambda)\, x} \\ &+ q_{\lambda,in}\mathcal{B}\left[e^{-(k_{a,\lambda}^1+k_\lambda)x}\left\{\frac{1}{2}\, ln\left(\frac{(k_{a,\lambda}^1+k_\lambda+\bar{k})^2}{(\bar{k}-(k_{a,\lambda}^1+k_\lambda))^2}\right) - Ei\left(\left(k_{a,\lambda}^1+k_\lambda+\bar{k}\right)(x-E)\right)\right.\right. \\ &+ \left.\left. Ei\left(\left(k_{a,\lambda}^1+k_\lambda-\bar{k}\right)x\right)\right\} + e^{-(k_{a,\lambda}^1+k_\lambda)E}\, Ei\left(\bar{k}(x-E)\right) - Ei(-\bar{k}x)\right]\end{aligned} \tag{B.13}$$

Pour retrouver une expression polychromatique il suffit d'intégrer l'expression sur les longueurs d'onde pondérée par la densité de probabilité d'émission de la source :

$$\bar{\mathcal{A}}^{(DS)}(x) = \int_0^{+\infty} d\lambda\, p_\lambda(\lambda)\bar{\mathcal{A}}_{\lambda}^{(DS)}(x) \tag{B.14}$$

En fonction du besoin l'expression est déclinable de plusieurs façons et par exemple elle sera utilisée dans le chapitre 5 dans le cas d'une suspension de particules de CdS où la diffusion est élastique et seul le CdS absorbe le rayonnement. Elle sera utilisée en monochromatique dans le cas d'un modèle d'invariance du transport. Il suffira alors d'égaliser $k_{a,\lambda}^1$ à zéro et de prendre $k_\lambda = \bar{k} = k^*$.

B.2 Calcul de l'absorptivité $\bar{\mathcal{P}}_A^{(DS)}$

Dans un premier temps, nous nous concentrerons sur l'établissement de l'expression de l'absorptivité monochromatique (spectral|gris) $\mathcal{P}_{A,\lambda}^{(DS)}$. Il suffit d'intégrer l'expression B.1 sur toutes les positions x dans le réacteur de 0 à E :

$$\bar{\mathcal{P}}_{A,\lambda}^{(DS)} = \frac{E}{q_{in,\lambda}} \int_0^E dx\, \bar{\mathcal{A}}_{\lambda}^{(DS)}(x_1) \tag{B.15}$$

l'expression à résoudre est donc la suivante :

$$\begin{aligned}\bar{\mathcal{P}}_{A,\lambda}^{(DS)} &= \int_0^E dx \Big\{ e^{-(k_{a,\lambda}^1+k_\lambda)x} k_\lambda(1-\alpha_s) \\ &+ \mathcal{B}\Bigg[e^{-(k_{a,\lambda}^1+k_\lambda)x} \Bigg\{ \frac{1}{2}\, ln\left(\frac{(k_{a,\lambda}^1+k_\lambda+\bar{k})^2}{(\bar{k}-(k_{a,\lambda}^1+k_\lambda))^2}\right) - Ei\left((k_{a,\lambda}^1+k_\lambda+\bar{k})\,(x-E)\right) \\ &+ Ei\left((k_{a,\lambda}^1+k_\lambda-\bar{k})x\right)\Big\} + e^{-(k_{a,\lambda}^1+k_\lambda)E} Ei\left(\bar{k}(x-E)\right) - Ei(-\bar{k}x)\Bigg]\Big\} \end{aligned} \tag{B.16}$$

Pour faciliter la résolution et la lecture de la résolution, l'équation B.16 a été découpée en 6 termes selon :

• **Terme 1**

$$\text{Terme 1} = \int_0^E dx\, e^{-(k_{a,\lambda}^1+k_\lambda)x} k_\lambda(1-\alpha_s) = \frac{k_\lambda}{(k_{a,\lambda}^1+k_\lambda)}(1-\alpha_s)[1-e^{-(k_{a,\lambda}^1+k_\lambda)E}] \tag{B.17}$$

Ce terme ne présente aucune difficulté pour la résolution de l'intégrale sur les positions

• **Terme 2**

$$\text{Terme 2} = ln\left(\frac{(k_{a,\lambda}^1+k_\lambda+\bar{k})^2}{(\bar{k}-(k_{a,\lambda}^1+k_\lambda)}\right)\int_0^E dx\, e^{-(k_{a,\lambda}^1+k_\lambda)x} \tag{B.18}$$

$$\text{Terme 2} = \frac{1}{(k_{a,\lambda}^1+k_\lambda)} ln\left(\frac{(k_{a,\lambda}^1+k_\lambda+\bar{k})^2}{(\bar{k}-(k_{a,\lambda}^1+k_\lambda))^2}\right)\left(1-e^{-(k_{a,\lambda}^1+k_\lambda)E}\right) \tag{B.19}$$

Ce terme ne présente aucune difficulté pour la résolution de l'intégrale sur les positions

• **Terme 3**

$$\text{Terme 3} = \int_0^E dx\, e^{-(k_{a,\lambda}^1+k_\lambda)x} Ei\left((k_{a,\lambda}^1+k_\lambda+\bar{k})(x-E)\right) \tag{B.20}$$

$$\begin{aligned}\text{Terme 3} &= \frac{1}{k_{a,\lambda}^1+k_\lambda}\Big[e^{(-(k_{a,\lambda}^1+k_\lambda)x)} Ei((k_{a,\lambda}^1+k_\lambda+\bar{k})(x-E)) \\ &- e^{-(k_{a,\lambda}^1+k_\lambda)E} Ei(\bar{k}(x-E))\Big]_0^E \end{aligned} \tag{B.21}$$

pour laquelle on cherchera la limite en $x \mapsto L$ pour la borne supérieure permettant d'obtenir l'expression suivante :

$$\begin{aligned}\text{Terme 3} &= \frac{1}{(k_{a,\lambda}^1+k_\lambda)}\Bigg[e^{-(k_{a,\lambda}^1+k_\lambda)E}\Bigg\{\frac{1}{2}\, ln\left(\frac{(k_{a,\lambda}^1+k_\lambda+\bar{k})^2}{\bar{k}^2}\right) + Ei(-\bar{k}E)\Bigg\} \\ &- Ei\left(-E\left(k_{a,\lambda}^1+k_\lambda+\bar{k}\right)\right)\Bigg] \end{aligned} \tag{B.22}$$

- **Terme 4**

$$\text{Terme 4} = \int_0^E dx\, e^{-(k^1_{a,\lambda}+k_\lambda)x} Ei((k^1_{a,\lambda}+k_\lambda-\bar{k})x) \tag{B.23}$$

$$\text{Terme 4} = \frac{1}{k^1_{a,\lambda}+k_\lambda}\left[Ei(-\bar{k}x) - e^{-(k^1_{a,\lambda}+k_\lambda)x} Ei(((k^1_{a,\lambda}+k_\lambda)-\bar{k})x)\right]_0^E \tag{B.24}$$

où l'on cherchera la limite lorsque $x \mapsto 0$ pour la borne inférieure pour obtenir l'expression :

$$\begin{aligned}\text{Terme 4} &= \frac{1}{(k^1_{a,\lambda}+k_\lambda)}\left[Ei(-\bar{k}E) - e^{-(k^1_{a,\lambda}+k_\lambda)E} Ei\left(\left((k^1_{a,\lambda}+k_\lambda)-\bar{k}\right)E\right)\right. \\ &- \left.\frac{1}{2}\,ln\left(\frac{\bar{k}^2}{\left(\bar{k}-(k^1_{a,\lambda}+k_\lambda)\right)^2}\right)\right]\end{aligned} \tag{B.25}$$

- **Terme 5**

$$Terme5 = e^{-(k^1_{a,\lambda}+k_\lambda)E}\int_0^E dx\, Ei(\bar{k}(x-E)) \tag{B.26}$$

$$\text{Terme 5} = e^{-(k^1_{a,\lambda}+k_\lambda)E}\left[(x-L)Ei(\bar{k}(x-E)) - \frac{1}{\bar{k}}e^{\bar{k}(x-E)}\right]_0^E \tag{B.27}$$

et l'on prendra la limite pour $x \mapsto E$ pour la borne supérieure pour obtenir :

$$\text{Terme 5} = e^{-(k^1_{a,\lambda}+k_\lambda)E}\left[-\frac{1}{\bar{k}} + EEi(-\bar{k}E) + \frac{1}{\bar{k}}e^{-\bar{k}E}\right] \tag{B.28}$$

- **Terme 6**

$$\text{Terme 6} = \int_0^E dx\,(-Ei(-\bar{k}x)) \tag{B.29}$$

$$\text{Terme 6} = \left[-EEi(-\bar{k}E) - \frac{1}{\bar{k}}e^{-\bar{k}E} + \frac{1}{\bar{k}}\right] \tag{B.30}$$

Ce terme ne présente aucune difficulté pour la résolution de l'intégrale sur les positions.

Finalement en rassemblant chacun des termes, l'expression analytique de l'absorptivité $\mathcal{P}_{A,\lambda}^{(DS)}$ devient

$$\begin{aligned}\bar{\mathcal{P}}_{A,\lambda}^{(DS)} &= \frac{k_\lambda}{(k_{a,\lambda}^1 + k_\lambda)}(1-\alpha_s)[1-e^{-(k_{a,\lambda}^1+k_\lambda)E}] \\ &+ \mathcal{B}\Bigg(\frac{1}{(k_{a,\lambda}^1 + k_\lambda)}\Big\{Ei(-\bar{k}E)(1+e^{-(k_{a,\lambda}^1+k_\lambda)E}) - Ei(-E((k_{a,\lambda}^1+k_\lambda)-\bar{k})) \\ &+ \frac{1}{2}\,ln\left(\frac{(k_{a,\lambda}^1+k_\lambda+\bar{k})^2}{\bar{k}^2}\right) + e^{-(k_{a,\lambda}^1+k_\lambda)E}\left[\frac{1}{2}\,ln\left(\frac{(\bar{k}-(k_{a,\lambda}^1+k_\lambda))^2}{\bar{k}^2}\right)\right. \\ &- \left. Ei\left(E\left((k_{a,\lambda}^1+k_\lambda)-\bar{k}\right)\right)\right]\Big\} + (e^{-(k_{a,\lambda}^1+k_\lambda)E}-1)\left(EEi(-\bar{k}E) + \frac{(e^{-\bar{k}E}-1)}{\bar{k}}\right)\Bigg)\end{aligned} \tag{B.31}$$

L'absorptivité polychromatique $\mathcal{P}_A^{(DS)}$ est simplement obtenue en intégrant l'expression B.31 sur les longueurs d'onde pondérée par la densité de probabilité d'émission de la source incidente $p_\lambda(\lambda)$ telle que :

$$\bar{\mathcal{P}}_A^{(DS)} = \int_0^{+\infty} d\lambda\, p_\lambda(\lambda)\bar{\mathcal{P}}_{A,\lambda}^{(DS)} \tag{B.32}$$

Cette expression peut également être déclinée de plusieurs façons et nous en donnerons un exemple d'utilisation dans le chapitre 4 où le milieu est composé de deux espèces qui interagissent avec le rayonnement avec une espèce fluorescente (diffusion inélastique).

B.3 Expression de la transmittivité $T^{(DS)}$

Cette section est consacrée à l'établissement de la transmittivité $T^{(DS)}$. Considérons une position x dans une lame infinie d'épaisseur E où les photons peuvent être décrits de la façon suivante :

— Soit les photons incidents sortent du photoréacteur atténués exponentiellement par les espèces **1** et **2** le long du chemin optique représenté en bleu sur la figure B.2a,

— Soit les photons incidents arrivent en x atténués de façon exponentielle par les espèces **1** et **2** le long du chemin optique entre 0 et x (représenté par la flèche bleue sur la figure B.1b). Parmi les photons absorbés en x, $k_\lambda\alpha_s$ représente la probabilité qu'un photon soit diffusé par l'espèce **2** selon une fonction de phase isotrope et de façon inélastique (représenté par la flèche verte sur la figure B.1. Les photons diffusés seront alors atténués le long du chemin optique (représenté par la flèche verte sur la figure B.1) de façon exponentielle uniquement selon le

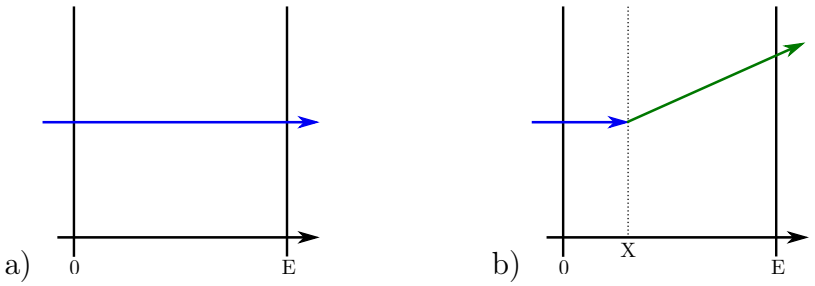


FIGURE B.2 – Représentation schématique de diffusion simple pour la transmittivité a) Les photons incidents sont directement transmis - b) Les photons incidents sont diffusés en x puis transmis.

coefficient d'extinction noté $\bar{k}$ de l'espèce **2** jusqu'à la sortie de la lame.

L'expression de la transmittivité s'exprime de façon analogue selon

$$\bar{T}^{(DS)} = e^{-(k^1_{a,\lambda}+k_\lambda)E} + k_\lambda \frac{\alpha_s}{2} \int_0^E dx e^{-(k^1_{a,\lambda}+k_\lambda)x} \int_0^1 d\mu \, e^{\frac{-\bar{k}(E-x)}{\mu}} \tag{B.33}$$

dont l'intégration sur les directions donne :

$$\bar{T}^{(DS)} = e^{-(k^1_{a,\lambda}+k_\lambda)E} + k_\lambda \frac{\alpha_s}{2} \int_0^E dx \; e^{-(k^1_{a,\lambda}+k_\lambda)X} \left[\bar{k}(E-x) Ei\left(\frac{\bar{k}(x-E)}{\mu} \right) + \mu \; e^{\frac{\bar{k}(x-E)}{\mu}} \right]_0^1 \tag{B.34}$$

où il suffit de prendre la limite de la primitive en $x \mapsto 0$ permettant d'obtenir l'expression suivante à résoudre sur les positions :

$$\bar{T}^{(DS)} = e^{-(k^1_{a,\lambda}+k_\lambda)E} + k_\lambda \frac{\alpha_s}{2} \int_0^E dx \; e^{-(k^1_{a,\lambda}+k_\lambda)x} \left[\bar{k}(E-x) Ei(-\bar{k}(E-x)) + e^{-\bar{k}(E-x)} \right] \tag{B.35}$$

L'expression finale de la solution analytique en diffusion simple de la transmittivité $T^{(DS)}$ s'écrit :

$$\begin{aligned} T^{(DS)} &= e^{-(k^1_{a,\lambda}+k_\lambda)E} + \frac{\mathcal{B}}{(k^1_{a,\lambda}+k_\lambda)(1-\alpha_s)} \left\{ e^{-(k^1_{a,\lambda}+k_\lambda)E} \left(\frac{1}{2} \, ln \left(\frac{\bar{k}^2}{(\bar{k}-(k^1_{a,\lambda}+k_\lambda))^2} \right) \right. \right. \\ &- Ei(E((k^1_{a,\lambda}+k_\lambda)-\bar{k}))) \\ &- \left. (-(k^1_{a,\lambda}+k_\lambda)E+1) Ei(-\bar{k}E) \right\} + \frac{\mathcal{B}}{\bar{k}(1-\alpha_s)} (e^{-\bar{k}E} - e^{-(k^1_{a,\lambda}+k_\lambda)E}) \end{aligned} \tag{B.36}$$

B.4 Détermination de la réflectivité $R^{(DS)}$

La démarche pour l'établissement de la réflectivité $\bar{R}^{(DS)}$ est identique à celle présentée pour la transmission $\bar{T}^{(DS)}$. Notons simplement que les photons incidents ne peuvent pas être réfléchis car le rayonnement incident est collimaté normal. L'expression établie de façon analogue est la suivante :

$$\bar{R}^{(DS)} = \frac{\alpha_s}{2} k_\lambda \int_0^E dx\, e^{-(k^1_{a,\lambda}+k_\lambda)x} \int_{-1}^0 \mathrm{d}\mu\, e^{\frac{\bar{k}x}{\mu}} \tag{B.37}$$

En posant que $\mu = -\beta$ et $d\mu = -d\beta$, l'expression est de la forme suivante :

$$\bar{R}^{(DS)} = \frac{\alpha_s}{2} k \int_0^E dx\, e^{-(k^1_{a,\lambda}+k_\lambda)x} \int_0^1 \mathrm{d}\beta\, e^{-\frac{\bar{k}x}{\beta}} \tag{B.38}$$

La résolution de l'intégrale sur les directions s'exprime de la façon suivante

$$\bar{R}^{(DS)} = \frac{\alpha_s}{2} k_\lambda \int_0^E dx\, e^{-(k^1_{a,\lambda}+k_\lambda)x} \left[\bar{k}xEi\left(-\frac{\bar{k}x}{\beta}\right) + \beta e^{\frac{-\bar{k}x}{\beta}}\right]_0^1 \tag{B.39}$$

puis l'intégrale sur les positions à résoudre est la suivante

$$R = \frac{\alpha_s}{2} k_\lambda \int_0^E dx\, e^{-(k^1_{a,\lambda}+k_\lambda)x} \left[\bar{k}xEi(-\bar{k}x) + e^{-\bar{k}x}\right] \tag{B.40}$$

L'expression finale de la solution analytique de la réflectivité en diffusion simple est la suivante :

$$\begin{aligned} R^{(DS)} &= \frac{\mathcal{B}}{(k^1_{a,\lambda}+k_\lambda)^2(1-\alpha_s)} \Big\{ Ei(-((k^1_{a,\lambda}+k_\lambda)+\bar{k})E) - ((k^1_{a,\lambda}+k_\lambda)E+1)e^{-(k^1_{a,\lambda}+k_\lambda)E} Ei(-\bar{k}E) \\ &- e^{-(k^1_{a,\lambda}+k_\lambda)E} Ei(-\bar{k}E) - \frac{1}{2} ln\left(\frac{(\bar{k}+(k^1_{a,\lambda}+k_\lambda))^2}{\bar{k}^2}\right)\Big\} + \frac{\mathcal{B}}{\bar{k}(1-\alpha_s)}(1-e^{E(-((k^1_{a,\lambda}+k_\lambda)+\bar{k})}) \end{aligned}$$

B.5 Comparaison du modèle de la diffusion simple et de la troncature du développement en ordre de diffusion à l'ordre $j = 1$

Cette section est dédiée à une comparaison du modèle de la diffusion simple et du développement en ordre de diffusion tronqué à l'ordre $j = 1$ sur l'absorptivité et son égalisation avec la transmittivité et la réflectivité. D'une façon générale, l'expression de l'absorptivité développée dans cette annexe peut s'écrire de la façon suivante :

$$\bar{\mathcal{P}}_A^{(DS)} = (1 - \alpha_s)\, f + (1 - \alpha_s)\alpha_s\, g = \bar{\mathcal{P}}_A^{(0)} + \bar{\mathcal{P}}_A^{(1)} \tag{B.41}$$

avec f et g des fonctions quelconques. L'expression B.41 n'est pas directement égale à la transmittivité et la réflectivité modélisées en diffusion simple :

$$\bar{\mathcal{P}}_A^{(DS)} \neq 1 - T^{(DS)} - R^{(DS)} \tag{B.42}$$

Si le terme $\alpha_s g$ de l'expression B.41 n'est pas considéré alors l'égalisation suivante est vraie :

$$\bar{\mathcal{P}}_A^{(DS)} = 1 - T^{(DS)} - R^{(DS)} \tag{B.43}$$

Essayons de mettre des images physiques sur ce que nous venons de présenter. Le terme $(1 - \alpha_s)\, f$ correspond aux photons balistiques absorbés. La proportion de photons balistiques diffusés $(\alpha_s\, f)$ peut être ensuite soit absorbée, soit transmise ou encore réfléchie. Parmi les photons balistiques diffusés puis absorbés, une proportion sera alors à nouveau diffusée. C'est cette proportion qui fait la différence présentée par l'expression B.42 et qui correspond au terme $\alpha_s\, g$. Dans la troncature, cette proportion est prise en compte et l'absorptivité qui lui est due est ensuite simplement négligée. Le modèle de la diffusion simple sur l'absorptivité tel que nous l'avons développé prend également cette proportion en compte. Cependant si l'on exprime l'absorptivité à partir des transmittivités et des réfléctivités, alors cette proportion n'existe pas.

ANNEXE C

Formulation de la suspension étudiée dans l'exemple d'application n°2 : suspensions de semiconducteurs

C.1 Température de Krafft **286**
C.2 Concentration Micellaire Critique (CMC) **286**
C.3 Choix du tensioactif **286**
C.4 Optimisation de la concentration en SDS **287**

Du fait de leur masse volumique très supérieure à celle de l'eau, les particules de CdS ont une tendance naturelle à sédimenter. Pour essayer de palier à ce problème, nous avons choisi d'utiliser un tensioactif qui permettrait d'aider les particules à ne pas s'agréger et donc à rester plus facilement en suspension.

Il n'existe pas de solutions "miracle" pour formuler une suspension. Cependant on s'accorde à dire qu'il préférable d'être en dessous de la Concentration Micellaire Critique (CMC). Dans le cas où des expériences ont été réalisées au dessus de la CMC, il faut s'assurer que la température de travail est au dessus de la température de Krafft [261]. Il s'agit de deux notions que nous allons développer de façon plus détaillée dans les sections C.1 et C.2. Notons que toutes les expériences présentées dans cette annexe ont été réalisées dans le PR1.

C.1 Température de Krafft

En solution aqueuse, la solubilité d'un tensioactif dont la concentration est supérieure ou égale à la CMC augmente avec la température. En effet, au dessus d'une température, que l'on appellera température de Krafft, une augmentation brutale de la solubilité est observée, en dessous le tensioactif précipite. La concentration électrolytique et en particulier la concentration du contre ion du tensioactif, Na^+ dans le cas de SDS par exemple, modifie la température de Krafft [262, 263]. Il a été démontré que la température de Krafft augmente d'environ 10°C tous les 0,6 M d'ions Na^+ ajouté [264]. La température de Krafft de SDS dans de l'eau pure est de 10°C. Aux concentrations en donneurs sacrificiels de 0,25 M en $Na_2S,9H_2O$ et 0,5 M en Na_2SO_3, la concentration des cations Na^+ atteint 1,5 mol.L^{-1} au total. La température de solubilité de SDS est alors d'environ 35°C.

C.2 Concentration Micellaire Critique (CMC)

La Concentration Micellaire Critique (CMC) correspond à la concentration en tensioactif à partir de laquelle l'ajout de tensioactif entraînera la formation de micelles. La concentration en monomère (molécule libre) restera quant à elle constante. En solution aqueuse (sans électrolytes) et à 25°C, la CMC du SDS est de 7-10 mM tandis que celle du CTAB est de 1 mM. La température et la concentration en électrolyte, et notamment en gégénion (contre ion du tensioactif) influence fortement la CMC. Dans le cas du CTAB, la suspension ne contenant pas d'ions bromure, la CMC ne changent pas, cependant dans le cas du SDS l'ajout des sels Na_2SO_3 et $Na_2S,9H_2O$ modifie la concentration en cation Na^+ et donc la CMC [265–267]. Les auteurs de la publication [265] propose un modèle empirique qui permet de calculer la CMC du SDS en fonction de la concentration en ion Na^+ notée $[Na^+]$ telle que :

$$log(\text{CMC}) = -0,4577\, log[Na^+] - 3,2484 \tag{C.1}$$

représentée sur la figure C.1 en trait plein, et validé par les points expérimentaux (en bleu) de la publication [267]. Nous pouvons retenir que pour une concentration en ions Na^+ de 1,5 M, la CMC du SDS à été calculée à $4{,}68\times10^{-4}$ mol/L soit 0,135 g/L.

C.3 Choix du tensioactif

Notre étude s'est portée sur la formulation de la suspension en utilisant du Dodecylesulfate de Sodium (SDS ou laurylsulfate de sodium), un tensioactif anionique composé d'un groupement sulfate (contre-ion sodium) hydrophile et d'une longue chaîne carbonée de 12 atomes hydrophobes

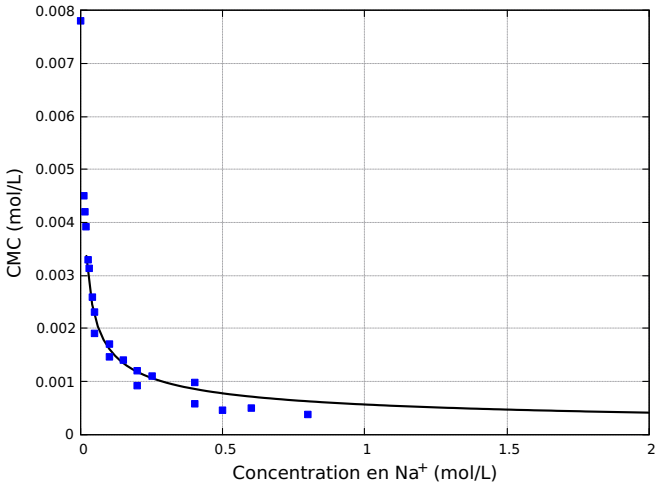


FIGURE C.1 – Evolution de la CMC du SDS en fonction de la concentration en ions Na^+. En trait plein l'évolution de la CMC en fonction de $[Na^+]$ obtenue par le modèle empirique (voir équation C.1) et en bleue les points expérimentaux [265, 267].

et du bromure d'hexadécyltriméthylammonium (CTAB), un tensioactif cationique composé d'une amine quaternaire substituée par des groupements hydrocarbonés hydrophobes (3 méthyls et une chaîne carbonée C16). Chacun des tensioactifs a été mis en œuvre dans la suspension dont les détails de préparation sont présentés dans le chapitre 5. Comme présenté sur la figure C.2, d'une part nous pouvons observer que le CTAB ne permet pas d'améliorer la vitesse de production d'hydrogène comparer à l'expérience sans tensioactif et d'autre part que l'ajout de SDS augmente significativement la production. Le tensioactif qui sera alors utilisé dans toutes les expériences présentées dans le chapitre 5 sera le SDS. La section suivante C.4 correspond à un travail sur l'optimisation de la concentration en SDS.

C.4 Optimisation de la concentration en SDS

Toutes les expériences présentées dans cette section ont été réalisées à 35°C au dessus de la température de Krafft afin de solubiliser avec certitude le tensioactif. Les résultats de la vitesse moyenne de production en hydrogène pour différentes concentrations en SDS sont récapitulées sur la figure C.3.

Notre choix s'est porté sur une concentration en SDS satisfaisant les critères suivants :

— *La concentration en tensioactif doit être inférieure à la CMC* : cela nous a permis d'éliminer les concentrations à 0,2 et 0,1 g/L puisque cette dernière étant trop proche de la CMC (à 0,13

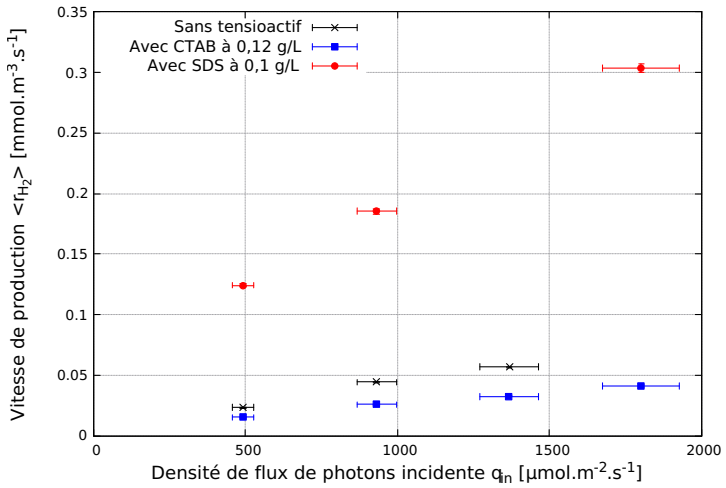


FIGURE C.2 – Représentation de la vitesse moyenne de production d'hydrogène $\langle r_{H_2} \rangle_{\mathrm{XP}}$ en fonction de la densité de flux de photons incidente q_{in} pour $C_{\mathrm{CdS}} = 0{,}1$ g/L, 0,25 M en $Na_2S,9H_2O$, 0,5 M en Na_2SO_3 sans tensioactif (à 25°C), avec du CTAB à 0,12 g/L (35°C) et avec SDS à 0,1 g/L (à 35°C).

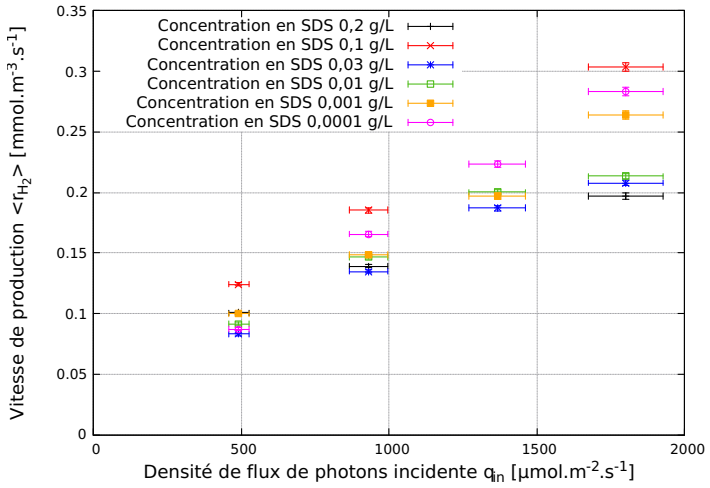


FIGURE C.3 – Réprésentation de la vitesse volumétrique moyenne de production d'hydrogène en fonction de la densité de flux de photons incidente q_{in} pour différentes valeurs concentration en SDS avec 0,1 g/L de CdS, 0,25 M $Na_2S,9H_2O$, 0,5 M Na_2SO_3 à une température de 35°C.

g/L pour rappel) par mesure de précaution,

— Par prévention pour les expériences où nous allons augmenter la concentration en CdS avec un rapport CdS/SDS constant, la concentration en SDS devait également être inférieur à la CMC pour toutes les expériences, nous avons donc éliminé l'expérience à 0,03 g/L.

Les concentrations à 0,01, 0,001 et 0,0001 g/L ne présentant pas de variations significatives. Nous avons alors choisi de convenir de la concentration à 0,001 g/L qui nous donne un rapport de concentrations ($\frac{C_{CdS}}{C_{SDS}}$) de 100 que l'on gardera constant pour toutes nos expériences en s'assurant de travailler à la température de 35°C supérieure à la température de Krafft.

ANNEXE D

Co-catalyse

D.1 Protocole de préparation des particules : CdS|Pt 291
D.2 Protocole de préparation des particules : CdS|MoS_2 293
D.3 Analyses des particules composites 294
D.3.1 Analyses MP-AES 294
D.3.1.1 Principe 294
D.3.1.2 Dosage : protocole expérimental et méthode 295
D.3.2 Analyses XPS 296
D.3.2.1 Présentation du matériel et principe 296
D.3.2.2 Méthode de traitement des analyses 299

Cette annexe est dédiée à la présentation des différents protocoles de dépôt des co-catalyseurs platine et MoS_2, des méthodes d'analyse mises en œuvre (et de leurs différents principes), des protocoles déployés pour chaque analyse et enfin des résultats détaillés de ces analyses.

D.1 Protocole de préparation des particules : CdS|Pt

Dans cette partie, nous nous concentrerons sur la présentation des conditions expérimentales de dépôt du platine sur les particules de CdS. Toutes les expériences de dépôt ont été réalisées dans un erlenmeyer bouché.

Différents protocoles ont été testés selon les références [191, 233, 239] :

• **Protocole n°1 : milieu basique [239]**

Une solution à 1M en NaOH (Sigma Aldrich) a tout d'abord été préparée. Dans une fiole de 200 mL sont ensuite introduits 0,2 g de CdS commercial (Acros Organics), la masse d'H_2PtCl_6,xH_2O (Aldrich) nécessaire à l'obtention de la fraction massique théorique souhaitée et enfin le volume a été ajusté à partir de la solution basique de NaOH préparée. La suspension a été placée sous ultrasons à l'aiguille à soniquer (cycle 1, amplitude 100) pendant 20 minutes puis inertée à l'argon pendant 20 minutes avant irradiation par le panneau de LED pendant 2 heures sous agitation à une densité de flux de photons de 1367 μmol.m^{-2}.s^{-1} (la solution est placée à 15 cm de la source). Les particules ont ensuite été séparées de la phase liquide par centrifugation (10000 g, 21°C, 5 minutes - Thermos scientific HERAEUS Biofuge Primo R). Le surnageant a été conservé pour réaliser les analyses MP-AES après filtration (filtre 0,45 μm). Les particules sont lavées 3 fois par centrifugation avec de l'eau ultra pure puis séchées pendant 15 h dans une étuve à 110°C.

• **Protocole n°2 : milieu acide chlorhydrique [233]**

Dans une fiole de 200 mL ont été introduits 0,2 g de CdS (Acros Organics) et la masse d'H_2PtCl_6,xH_2O (Aldrich) nécessaire à l'obtention de la fraction massique théorique souhaitée puis le volume a été ajusté avec de l'eau ultra pure. Le pH de la solution a été ajusté à 2,3 avec de l'acide chlorhydrique concentré (37%). La suspension a été placée sous ultrasons à l'aiguille à soniquer (cycle 1, amplitude 100) pendant 20 minutes puis inertée à l'argon pendant 20 minutes avant irradiation par le panneau de LED pendant 2 heures sous agitation à une densité de flux de photons de 1367 μmol.m^{-2}.s^{-1} (la solution est placée à 15 cm de la source). Les particules ont été séparées de la phase liquide par centrifugation (10000 g, 21°C, 5 minutes - Thermos scientific HERAEUS Biofuge Primo R). Le surnageant a été conservé pour réaliser les analyses MP-AES après filtration (filtre 0,45 μm). Les particules ont été lavées 3 fois par centrifugation avec de l'eau ultra pure puis séchées pendant 15 h dans une étuve à 110°C. Les particules ont été placées dans un four à 520°C sous flux d'air pendant 45 minutes puis à nouveau lavées à l'eau ultra pure par centrifugation (10000 g, 21°C, 5 minutes).

• **Protocole n°3 : milieu acide organique [191]**

Dans le cas de particules de CdS traitée (etched en anglais) le protocole suivant a été appliqué : 0,2 g de CdS (Acros Organics) ont été mélangés à une solution d'acide acétique à 1,2 M (200 mL). Le pH de la solution a été ajusté à 4,5 avec une solution de soude à 1M. La suspension a été chauffée à 60°C sous agitation pendant 30 minutes puis les particules ont été filtrées, lavées à l'eau ultra pure et enfin séchées pendant 15 h dans une étuve à 110°C. Une suspension contenant 0,2 g de CdS (etched ou non) contenant la masse d'H_2PtCl_6,xH_2O (Aldrich) nécessaire à l'obtention de la fraction massique théorique souhaitée dont le volume a été complété avec une solution d'acide acétique à 0,25 M dont le pH a été ajusté à 4,5 M a été préparée. La suspension a ensuite été placée

sous ultrasons à l'aiguille à soniquer (cycle 1, amplitude 100) pendant 20 minutes puis inertée à l'argon pendant 20 minutes avant irradiation par le panneau de LED pendant 30 minutes sous agitation à une densité de flux de photons de 1367 μmol.m^{-2}.s^{-1} (la suspension est placée à 15 cm de la source). Les particules ont ensuite été séparées de la phase liquide par centrifugation (10000 g, 21°C, 5 minutes - Thermos scientific HERAEUS Biofuge Primo R). Le surnageant a été conservé pour réaliser les analyses MP-AES après filtration (filtre 0,45 μm). Les particules sont lavées 3 fois par centrifugation avec de l'eau ultra pure puis séchées pendant 15 h dans une étuve à 110°C.

D.2 Protocole de préparation des particules : CdS|MoS_2

Cette section est consacrée à la présentation de la méthode de dépôt de MoS_2 sur les particules de CdS.

Le composite CdS|MoS_2 a été préparé *via* un protocole de synthèse solvothermale [253] comme suit : 0,2 g de CdS (Aldrich) sont dispersés dans 25 mL d'un mélange DMF (Sigma Aldrich)|H_2O ultra pure (pour un ratio volumique 2 :1) par un traitement ultrasonique pendant 30 minutes. On ajoute ensuite la masse nécessaire de molybdate d'ammonium (Merck), un équivalent, pour obtenir la fraction massique finale souhaitée avec 30 équivalents de thiourée (Sigma Aldrich). La suspension est agitée pendant une heure puis transférée dans un autoclave en inox de 45 mL avec une jupe en teflon chauffée à 200°C pendant 24 h avant d'être refroidie naturellement jusqu'à température ambiante. La poudre est collectée par centrifugation (10000 g, 15 min, 20°C - Thermos scientific HERAEUS Biofuge Primo R) puis lavée 3 fois dans les mêmes conditions de centrifugation avec de l'eau distillée. Enfin la poudre est placée à l'étude à 110°C pendant 15 h.

D.3 Analyses des particules composites

Deux techniques d'analyses ont été mises en oeuvre pour étudier les dépôts à la surface des particules de CdS :

— Une analyse indirecte sur la phase liquide de synthèse par MP-AES,

— Une analyse directe sur les particules composites par XPS.

D.3.1 Analyses MP-AES

D.3.1.1 Principe

Un atome possède de très nombreux niveaux d'énergie. Pour qu'il y ait émission, l'atome doit avant tout être excité. L'excitation correspond à l'absorption d'une quantité d'énergie par l'atome suite à la collision de cet atome avec une autre particule. Cette quantité d'énergie absorbée entraîne le déplacement d'un électron de l'atome vers un niveau d'énergie supérieure. L'atome est alors dit "excité" et instable. Il va donc chercher à retrouver son état fondamental par une ou plusieurs transitions électroniques d'un état de niveau énergétique supérieur à un état inférieur qui conduit à l'émission d'un photon ayant une énergie correspondant à la différence d'énergie entre les deux niveaux énergétiques. Il s'agit de l'émission. L'énergie des photons est spécifique de l'élément et de la transition concernée. La spectrométrie d'émission atomique plasma micro-onde est une technique d'analyse multi-élémentaire reposant sur différentes étapes :

— atomisation d'éléments présents une solution sous l'effet de la chaleur émise par un plasma,

— excitation de ces éléments sous l'effet de la chaleur,

— retour à l'état fondamental de ces éléments, accompagné par l'émission d'une radiation de longueur d'onde spécifique de l'élément.

Contrairement à d'autres techniques de spectrométrie d'émission atomique telles que l'ICP, seuls des atomes sont formés dans le plasma (pas d'ions). Le fait de travailler avec un plasma permet d'obtenir une température d'atomisation très chaude, ce qui donne accès à un grand nombre d'atomes.

L'appareil se compose de plusieurs parties, comme décrit succinctement sur la figure D.1. L'échantillon prélevé à l'aide de la pompe péristaltique arrive en aérosol en fines gouttelettes grâce au nébuliseur. Le liquide arrive alors dans la chambre de nébulisation qui sert à filtrer les gouttelettes : elle amène les plus fines au plasma et rejette les plus grosses vers la poubelle. Arrivées au plasma, les gouttelettes vont être chauffées à 5000-6000 K. La première étape est alors l'évaporation du solvant,

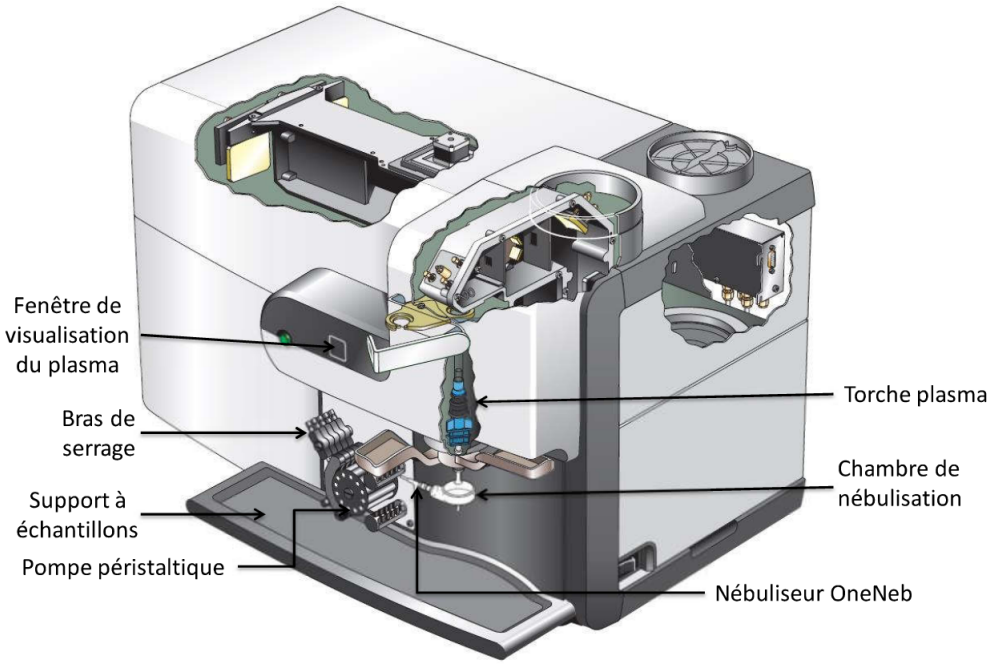


FIGURE D.1 – Schéma de l'appareil MP-AES utilisé pour nos analyses [268].

entraînant la formation de sels qui seront atomisés à la température du plasma. Les atomes alors formés passent à l'état excité sous l'effet de la chaleur puis reviennent à leur état fondamental. C'est à ce moment-là qu'ils émettent de la lumière à différentes longueurs d'ondes caractéristiques des éléments en présence. Un système optique et un réseau servent à séparer les longueurs d'onde et à différencier celles provenant de l'azote (plasma) de celles émises par l'échantillon. A chaque position de réseau correspond une longueur d'onde. Le détecteur est une caméra CCD, ce qui permet une analyse très rapide.

D.3.1.2 Dosage : protocole expérimental et méthode

Une solution d'acide nitrique à 2% volumique a été préparée. Une solution mère à 57 ppm d'H_2PtCl_6,xH2O obtenue par solubilisation dans la solution d'acide nitrique a été préparée afin de réaliser une gamme étalon (5 concentrations). Les solutions ont ensuite été analysées à 265 nm et 299 nm afin d'obtenir une droite d'étalonnage de l'intensité obtenue à l'appareil en fonction de la concentration en ions Pt^{4+}. Les échantillons à analyser correspondent à la phase liquide récupérée après centrifugation lors de la phase de séparation des phases comme présenté dans les protocoles dans la section D.1. Chaque échantillon a été filtré pour éliminer d'éventuelles particules solides qui pourraient endommager le nébuliseur de la MP-AES puis dilué avec de l'eau ultra pure 10 fois et

enfin le pH a été ajusté à 4 avec de l'acide nitrique concentré (65%). Grâce à la droite d'étalonnage, il est possible de connaître la quantité de platine dans la phase liquide et par différence avec la quantité initialement introduite de remonter à la quantité déposée sur les particules de CdS. Nous noterons qu'aucune analyse MP-AES n'a été réalisée pour le dépôt de MoS_2 à la surface de CdS puisque la phase liquide est composée d'un solvant organique, le DMF, incompatible avec l'appareil. Les résultats de cette analyse sont présentés dans le chapitre 5 de ce manuscrit.

D.3.2 Analyses XPS

D.3.2.1 Présentation du matériel et principe

Cette technique est basée sur la mesure de l'énergie cinétique des photoélectrons éjectés d'un échantillon sous l'impact de rayons X d'énergie hν connue et de l'ordre du keV. Cet effet photoélectrique ne se produit que lorsque l'énergie du photon est supérieure à l'énergie de liaison de l'électron sur son orbitale atomique. Le spectre en énergie de ces photoélectrons comporte des raies dont l'interprétation permet une analyse chimique qualitative et quantitative de la surface de l'échantillon. Nous pouvons distinguer deux types de photoélectrons émis :

— les électrons faiblement liés provenant des couches externes de valence et de conduction. Ces électrons sont plus souvent étudiés à l'aide de sources de photons UV et concernent la spectroscopie de photoélectrons Ultra violet (UPS). Ils permettent la détermination des structures électroniques des molécules et surtout des solides ;

— les électrons internes des niveaux de cœur, fortement liés, qui nécessitent l'interaction de photons d'énergie supérieure à 100 eV, dans le domaine des rayons X mous, pour être émis. Cette spectroscopie est couramment appelée XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) ou ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) et l'ordre de grandeur des raies X utilisées communément comme source d'excitation est de 1,5 keV (raie Al Kα et Mg Kα). Des électrons d'Auger sont également générés que nous décrirons ci-après.

Le résultat du balayage en énergie cinétique des électrons émis est un spectre composé de raies se superposant à un fond continu d'émission électronique. Les raies obtenues correspondent principalement aux niveaux de cœur des atomes présents mais le spectre comporte également des pics Auger. Ces pics se distinguent par une largeur plus importante et leur position en fonction de l'énergie cinétique est indépendante de l'énergie du faisceau de rayons X, contrairement aux pics de niveaux de cœur. Le spectre ESCA peut également présenter : des pics satellites correspondant à une excitation d'un électron de valence vers un état lié du système d'énergie plus élevée (shake-up) ou à une injection d'un autre électron vers le continuum (shake-off) ce processus apparaît simultanément avec le processus de photoionisation. Sur le spectre, cela se traduit par l'apparition d'un pic satellite discret du côté des fortes énergies de liaison par rapport au pic principal. Ces deux pics sont distants

d'une quantité égale à la différence d'énergie entre l'état fondamental et les états excités de l'ion après photoémission.

En spectroscopie de photoélectrons X, tout électron des couches électroniques de cœur ou de valence dont l'énergie est inférieure au rayonnement incident peut être extrait du matériau analysé. L'analyse des spectres XPS permet alors d'accéder :

— aux constituants d'un substrat par reconnaissance du spectre des énergies de liaison des électrons de cœur qui sont spécifiques d'un atome,

— à l'environnement chimique d'un élément. L'énergie d'un électron d'un élément donné dépend de son environnement chimique. En effet, elle est déterminée par l'interaction de Coulomb avec les autres électrons et par le potentiel attractif du noyau. Tout changement chimique de l'environnement de cet élément induira une redistribution spatiale des charges électroniques de valence et la création d'un potentiel différent pour l'électron considéré entraînant le changement de son énergie de liaison. Ainsi, la mesure du déplacement d'un pic (communément appelé déplacement chimique) apporte des informations sur les états de liaison à la surface d'un substrat,

— à des informations sur la densité d'états électroniques et sur la structure de bande du solide à partir des spectres de la bande de valence (0 à 30 eV),

— à une analyse quantitative des atomes présents sur la surface. L'intensité ou la surface du pic de photoélectrons, correspondant à un élément donné, est proportionnelle à la concentration de cet élément. Ainsi en couplant l'analyse XPS avec une modélisation mathématique des signaux, nous pouvons dans certaines conditions accéder à une quantification des éléments constituants la surface du matériau analysé.

Pour finir nous pouvons dire que la spectroscopie XPS est une méthode d'analyse de surface non destructive dans la plupart des cas. Elle a l'avantage par rapport la spectroscopie Auger, que nous allons décrire ci-dessous, d'être plus sensible à l'environnement et aux liaisons chimiques d'un élément. Conditions d'analyse :

— source X Omicron DAR 400 utilisant l'anode Mg (E = 1253,6 eV),

— analyseur hémisphérique Omicron EA 125 travaillant en énergie de passage constante (Constant Analyser Energy mode) égale à 20 eV,

— angle entre la source X et l'analyseur HSA égal à 55°,

— échantillon positionné perpendiculairement à l'analyseur HSA (détection normale),

— Porte échantillon contenant des matériaux non-magnétiques (principalement le molybdène) et relié à la terre durant les mesures.

Le bâti ultravide est composé de différents appareils d'analyse de surface permettant de réaliser les spectroscopies électroniques XPS (X ray Photoélectron Spectroscopy), AES (Auger Electron Spectroscopy) et SAM (Scanning Auger Microscopy), ils sont tous de marque OMICRON comme présenté sur la figure D.2 :

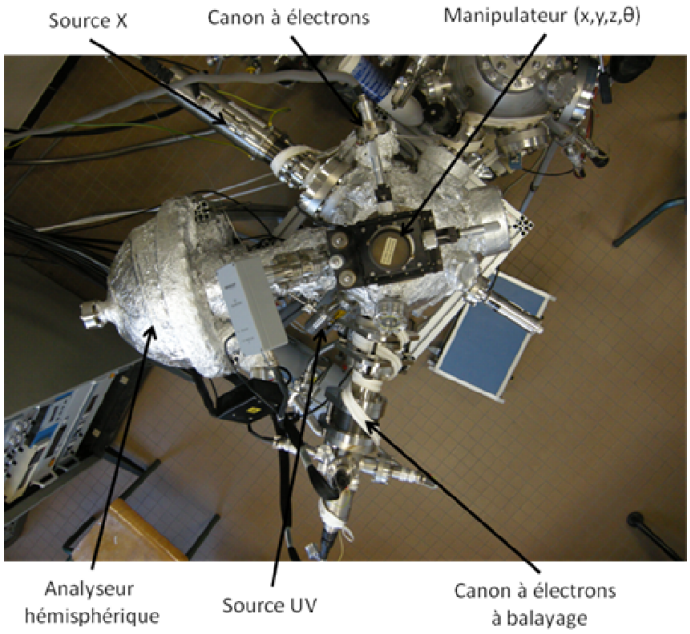


FIGURE D.2 – Photographie de l'appareil XPS utilisé pour nos analyses.

— analyseur d'électrons hémisphérique (HSA),
— source de rayon X,
— source UV,
— canon à électrons,
— canon à électrons à balayage

L'analyseur est un analyseur hémisphérique (modèle EA 125 de marque Omicron). Les avantages d'un tel analyseur sont principalement : la grande résolution (faible largeur instrumentale) pouvant atteindre 10 meV sur une large plage d'énergie (0 à 2000 eV), et la possibilité de faire une étude angulaire du fait de son faible angle solide de collection ($< 8°$). Il existe plusieurs types de sources utilisées en spectroscopie de photoélectrons suivant l'énergie de la radiation que l'on veut obtenir. Nous pouvons en retenir trois : les lampes à rayonnement ultraviolet de faible énergie utilisées pour les études UPS (voir ci-après), les tubes à rayons X que nous allons décrire et le rayonnement synchrotron d'énergie variable comprise entre 40 et 10000 eV. La source à rayon X équipant notre bâti est le modèle DAR 400 de marque Omicron. Des électrons, émis par un filament incandescent, sont accélérés par une différence de potentiel de 15 kV entre le filament et l'anode. Ces électrons ionisent les atomes de l'anode qui émettent alors un rayonnement X caractéristique du matériau dont elle est constituée. La source comporte deux types d'anode associés à deux filaments, l'une est en magnésium, l'autre en aluminium. Nous pouvons noter que les électrons qui viennent percuter l'anode sont très fortement décélérés : il y a donc émission d'un rayonnement X continu dit 'de

freinage' ou Bremsstrahlung. Cependant ce rayonnement est très faible en comparaison des raies Kα émises par les anodes ionisées. Le rayonnement émis par l'une ou l'autre des anodes n'est pas monochromatique, il a une raie d'émission principale Kα1,2 mais également des raies satellites (certaines sources sont équipées d'un monochromateur qui élimine ces raies satellites). De plus, une feuille d'aluminium très fine placée en sortie de la source permet de stopper les électrons Auger créés par l'anode. Également, les anodes sont refroidies par un système constitué d'un circuit d'eau déionisée, très peu conductrice (résistance de l'ordre de 10^8 Ω) évitant ainsi les pertes de courant.

D.3.2.2 Méthode de traitement des analyses

Cette section est dédiée à la présentation de la méthodologie d'obtention des différentes proportions des éléments déposés à la surface des particules de CdS. Le logiciel utilisé pour le traitement des données récoltées par l'analyseur XPS est XPSPEAK4.1® (logiciel gratuit en libre accès : https ://xpspeak.software.informer.com/4.1). Nous noterons que les analyses XPS ont été réalisées uniquement sur les particules dont la fraction de l'élément déposé est supérieur ou égale à 5% massique théorique afin d'être au dessus du seuil de détection de l'appareil.

Tout d'abord, un premier balayage sur la gamme d'énergie de 0 à 1200 eV est réalisé et nous en donnons un exemple sur la figure D.3a. L'attribution de chaque pic est réalisée grâce aux données référencées dans la littérature ou dans les handbook spécialisés [269]. On s'intéresse ensuite aux signaux d'intérêt :

— pour le platine : le doublet associé aux orbitales $4f$ comme présenté sur la figure D.3b,

— pour MoS_2 le doublet associé aux orbitales $3d$ du molybdène comme présenté sur la figure D.4.

Pour ces signaux, le temps de balayage est plus important sur la fenêtre d'énergie d'intérêt afin d'améliorer la résolution. Si l'élément déposé à la surface des particules l'est sous différents degrés d'oxydation, le signal associé aux orbitales que nous venons de présenter correspondra à la somme des contributions de l'élément sous ses différents états.

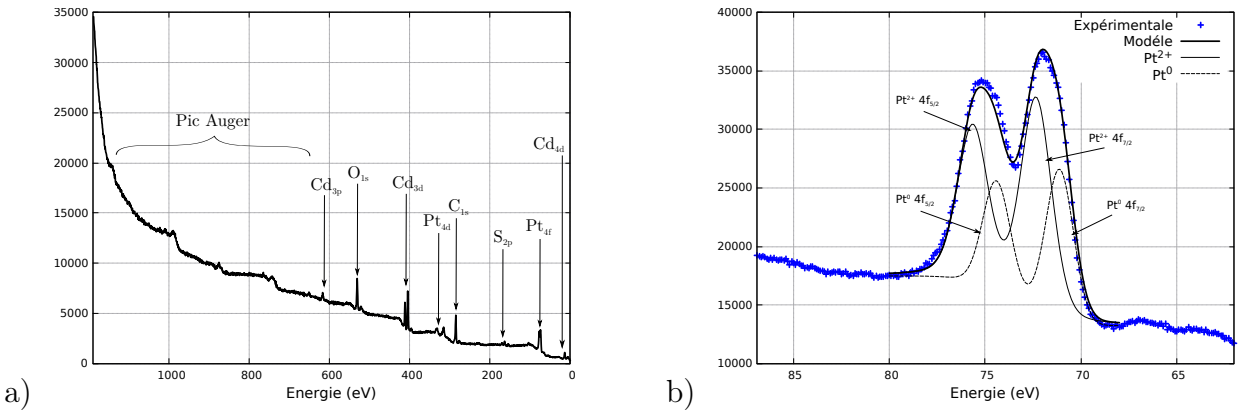


FIGURE D.3 – a) Spectre XPS complet d'une particule de CdS avec un dépôt de platine à la surface (selon le protocole de dépôt n ° 3) à 5% wt et présentation de l'attribution élémentaire de chacun des pics observés - b) exemple d'un spectre XPS sur la fenêtre d'énergie d'intérêt du platine associé au doublet Pt_{4f} du platine. Les points expérimentaux sont en bleu, le modèle XPS obtenus par le logiciel XPSPEAK4.1® en trait plein et les déconvolutions associés à chaque degré d'oxydation sont en trait fin.

Intéressons nous tout d'abord au traitement des signaux associés aux spectres de CdS avec l'élément platine déposé à sa surface. Le doublet du Pt (voir figure D.3b), correspondrait à la somme des participations des signaux du platine présent au minimum sous deux degrés d'oxydation (Pt^0 et/ou Pt^{2+}). Après déconvolution de ce signal *via* le logiciel XPSPEAK4.1®, nous obtenons deux doublets qu'il est possible d'après les valeurs d'énergie détaillées dans le tableau D.1 issues de la littérature d'attribuer à un degrés d'oxydation du platine. Notons que l'attribution d'un double ne se fait que sur un des deux pics du doublet. Le premier doublet (représenté en pointillé sur la figure D.3a autour 71 eV) est attribué au platine métallique Pt^0 et le second a un état oxydé du platine, Pt^{2+}. Nous noterons qu'il est difficile de définir précisément l'environnement du platine (oxyde, hydroxyde ou sulfure) puisque les valeurs d'énergie sont très proches. L'aire de chacun des doublets nous permet ensuite de déterminer une proportion de chacune des espèces présentes à la surface des particules de CdS comme nous l'avons présenté dans le tableau 5.11 dans la section 5.7.2 du chapitre 5. Sur exactement le même principe que celui présenté pour le platine, une analyse des éléments déposés à la surface des particules de CdS selon le protocole de dépôt de MoS_2 a été réalisée. D'après la figure D.4 et les données référencées dans la littérature présentées dans le tableau D.2, le doublet en ligne pleine est associé au molybdène Mo^{4+} tandis que le doublet en pointillé est attribué à Mo^{6+} qui correspondrait au produit secondaire de la synthèse MoS_3. L'aire de chacun des doublets nous permet ensuite de déterminer une proportion de chacune des espèces présentes à la surface des particules de CdS comme nous l'avons présenté dans le tableau 5.12 dans la section

	Pt^0	PtS	$Pt(OH)_2$	PtO
Energie (eV)	71.0 [233, 238] 70.4 - 71.5 [239] 71.4 [229]	72.4 [233, 238]	72.4 [233, 238] 72.3 [239]	72.2 [233, 238]

TABLE D.1 – Tableau récapitulatif des énergies associées aux orbitales $4f$ (7/2) du platine pour les différentes formes oxydées issues des données de la littérature.

5.7.3.

	Mo^{4+}	Mo^{6+}
Energie (eV)	232,4 [253] 231,8 [270] 232,2 [251] 232,6 [245]	235,5 [253] 235,9 [246]

TABLE D.2 – Tableau récapitulatif des énergies du molybdène pour l'orbitale $3d$ (3/2) pour les différentes formes oxydées Mo^{4+} et Mo^{6+} issues des données de la littérature.

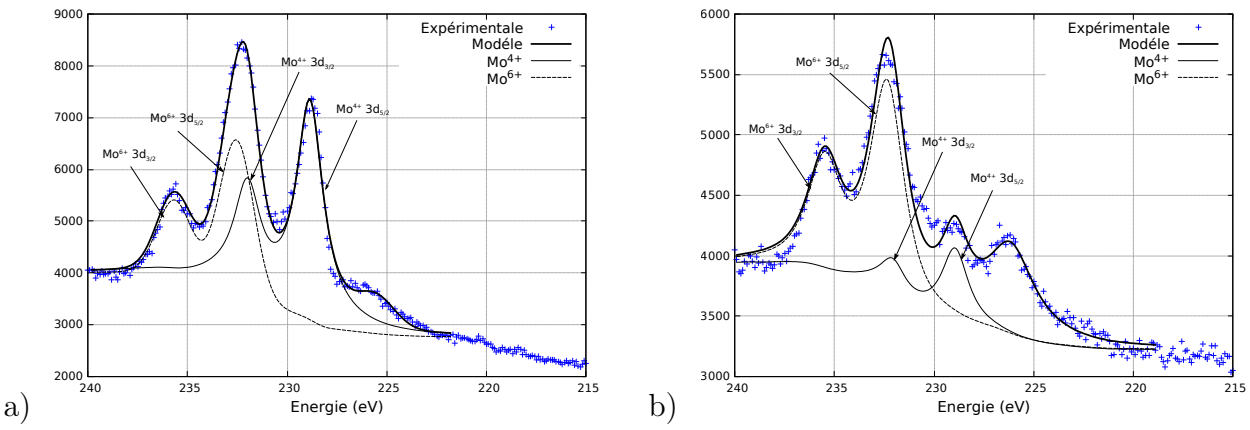


FIGURE D.4 – Exemple de spectres XPS du doublet 3d du molybdène a) pour des particules de MoS_2 synthétisées seules et b) pour des particules déposées à la surface de CdS. Les points experimentaux sont en bleu, le modèle XPS obtenus par le logiciel XPSPEAK4.1® en trait plein et les déconvolutions associés à chaque degré d'oxydation sont en trait fin.

ANNEXE E

Résultats expérimentaux détaillés

E.1 Résultats associés au chapitre 4 . . . . . **303**
E.2 Résultats associés au chapitre 5 . . . . . **305**
E.2.1 Pour CdS 305
E.2.2 Pour CdS|MoS_2 306

Cette annexe est dédiée à une présentation détaillée des résultats expérimentaux présentés dans ce manuscrit. Pour rappel, l'incertitude sur q_{in} est estimée à 5%, les valeurs de q_{out}^T sont obtenues en moyennant 10 valeurs mesurées à l'arrière du photoréacteur.

E.1 Résultats associés au chapitre 4

Les vitesses volumétriques moyennes d'absorption du rayonnement expérimentales sont présentées dans le chapitre 4 et repris dans cette annexe. Les valeurs de transmission utilisées pour l'identification du rendement quantique de fluorescence correspondent à une moyenne sur toute la durée de l'expérience (en gras dans les tableaux). La numérotation des expériences est celle reprise dans le tableau 4.1.

- Expérience 1

q_{in} μmol.m^{-2}.s^{-1}	q_{out}^{T} μmol.m^{-2}.s^{-1}	T_{XP} %	$T_{\mathrm{XP}}^{(0)}$ %	T_{XP}^{F} %	$\langle\mathcal{A}\rangle_{\mathrm{XP}}^{(\Phi_{\mathrm{F}}=0)}$ mol.m^{-3}.s^{-1}	$\langle r_{H_2}\rangle_{\mathrm{XP}}$ mol.m^{-3}.s^{-1}
491	31 ± 3	6,3	2,5	3,8	1,3E-2 ± 1E-3	6,7E-5 ± 2E-6
931	52 ± 5	5,6	2,2	3,4	1,9E-2 ± 2E-3	1,22E-4 ± 3E-6
1367	68 ± 6	5,0	1,9	3,0	2,9E-2 ± 2E-3	1,75E-4 ± 5E-6
1802	92 ± 8	5,1	2,2	2,9	3,8E-2 ± 3E-3	2,30E-4 ± 6E-6
-	-	**6 ± 1**	**2,2 ± 0,4**	**3,3 ± 0,6**	-	-

- Expérience 2

q_{in} μmol.m^{-2}.s^{-1}	q_{out}^{T} μmol.m^{-2}.s^{-1}	T_{XP} %	$T_{\mathrm{XP}}^{(0)}$ %	T_{XP}^{F} %	$\langle\mathcal{A}\rangle_{\mathrm{XP}}^{(\Phi_{\mathrm{F}}=0)}$ mol.m^{-3}.s^{-1}	$\langle r_{H_2}\rangle_{\mathrm{XP}}$ mol.m^{-3}.s^{-1}
236	40 ± 2	14,8	10,2	4,6	5,7E-3 ± 4E-4	4,9E-5 ± 5E-6
491	91 ± 4	17,0	11,7	5,3	1,2E-2 ± 1E-3	8,1E-5 ± 2E-6
1367	203 ± 9	17,2	11,7	5,5	3,3E-2 ± 3E-3	1,97E-4 ± 1E-6
-	-	**16 ± 2**	**11 ± 1**	**5,1 ± 0,7**	-	-

- Expérience 3

q_{in} μmol.m^{-2}.s^{-1}	q_{out}^{T} μmol.m^{-2}.s^{-1}	T_{XP} %	$T_{\mathrm{XP}}^{(0)}$ %	T_{XP}^{F} %	$\langle\mathcal{A}\rangle_{\mathrm{XP}}^{(\Phi_{\mathrm{F}}=0)}$ mol.m^{-3}.s^{-1}	$\langle r_{H_2}\rangle_{\mathrm{XP}}$ mol.m^{-3}.s^{-1}
491	16 ± 1	3,3	0,10	3,2	1,6E-2 ± 1E-3	6,1E-5 ± 2E-6
931	29 ± 2	3,1	0,12	3,0	2,9E-2 ± 2E-3	1,16E-4 ± 3E-6
1367	38 ± 2	2,8	0,11	2,7	4,3E-2 ± 3E-3	1,74E-4 ± 5E-6
1802	58 ± 3	2,6	0,13	2,5	5,7E-2 ± 3E-3	2,55E-4 ± 7E-6
-	-	**2,9 ± 0,4**	**0,12 ± 0,05**	**2,8 ± 0,5**	-	-

- Expérience 4

q_{in} μmol.m^{-2}.s^{-1}	q_{out}^{T} μmol.m^{-2}.s^{-1}	T_{XP} %	$T_{\mathrm{XP}}^{(0)}$ %	T_{XP}^{F} %	$\langle\mathcal{A}\rangle_{\mathrm{XP}}^{(\Phi_{\mathrm{F}}=0)}$ mol.m^{-3}.s^{-1}	$\langle r_{H_2}\rangle_{\mathrm{XP}}$ mol.m^{-3}.s^{-1}
491	54 ± 3	11	7	4	1,5E-2 ± 1E-3	7,8E-5 ± 2E-6
931	90 ± 5	10	6	4	2,9E-2 ± 2E-3	1,29E-4 ± 3E-6
1367	115 ± 6	9	5	3	4,4E-2 ± 3E-3	1,97E-4 ± 5E-6
1802	118 ± 3	7	4	3	5,9E-2 ± 3E-3	2,81E-4 ± 7E-6
-	-	**9 ± 3**	**5 ± 1**	**4 ± 1**	-	-

- Expérience 5

q_{in} μmol.m^{-2}.s^{-1}	q_{out}^{T} μmol.m^{-2}.s^{-1}	T_{XP} %	$T_{\mathrm{XP}}^{(0)}$ %	T_{XP}^{F} %	$\langle \mathcal{A} \rangle_{\mathrm{XP}}^{(\Phi_{\mathrm{F}}=0)}$ mol.m^{-3}.s^{-1}	$\langle r_{H_2} \rangle_{\mathrm{XP}}$ mol.m^{-3}.s^{-1}
491	12 ± 1	2,5	0	2,5	1,5E-2 ± 1E-3	4,7E-5 ± 1E-6
931	22 ± 2	2,3	0	2,3	3,1E-2 ± 2E-3	8,4E-5 ± 2E-6
1367	30 ± 2	2,2	0	2,2	4,5E-2 ± 3E-3	1,12E-4 ± 3E-6
1802	37 ± 3	2,0	0	2,0	6,0E-2 ± 3E-3	1,28E-4 ± 4E-6
-	-	**2,3 ± 0,3**	**0**	**2,3 ± 0,3**	-	-

E.2 Résultats associés au chapitre 5

Les résultats expérimentaux présentés dans cette section correspondent à de la densité de flux de photons mesurées à l'arrière du photoréacteur, et à la vitesse volumétrique moyenne de production de d'hydrogène.

E.2.1 Pour CdS

• Pour les expériences réalisées à une concentration de 0,1 g/L en CdS (toutes présentées dans le manuscrit) :

q_{in} μmol.m^{-2}.s^{-1}	q_{out}^{T} μmol.m^{-2}.s^{-1}	$\langle r_{H_2} \rangle_{\mathrm{XP}}$ mol.m^{-3}.s^{-1}
1802	810 ± 50	2,56E-4
1367	630 ± 40	1,91E-4
931	440 ± 30	1,44E-4
491	240 ± 20	9,68E-5
1802	820 ± 50	2,45E-4
1367	680 ± 30	1,83E-4
931	470 ± 30	1,23E-4
491	261 ± 20	6,88E-5
1802	1010 ± 60	2,63E-4
1367	780 ± 40	2,41E-4
931	550 ± 30	1,94E-4
491	290 ± 20	1,03E-4
1802	1000 ± 60	2,33E-4
1367	780 ± 40	1,79E-4
931	550 ± 30	1,35E-4
491	310 ± 20	7,99E-5

• Pour les expériences réalisées à une concentration de 0,02 g/L en CdS (les valeurs grises sont celles que nous n'avons pas présentées dans le manuscrit)

q_{in} μmol.m^{-2}.s^{-1}	q_{out}^{T} μmol.m^{-2}.s^{-1}	$\langle r_{H_2} \rangle_{XP}$ mol.m^{-3}.s^{-1}
1802	1120 ± 70	1,38E-4
1367	840 ± 50	1,20E-4
931	590 ± 40	8,25E-5
491	330 ± 20	4,52E-5
1367	820 ± 40	1,06E-4
931	570 ± 30	7,91E-5
491	310 ± 20	5,47E-5
1802	1200 ± 70	6,62E-5
1367	930 ± 50	4,88E-5
931	670 ± 40	2,90E-5
491	370 ± 20	2,07E-5
1802	1160 ± 60	6,19E-5
1367	920 ± 50	4,91E-5
1367	990 ± 50	4,35E-5
931	690 ± 40	3,12E-5
491	370 ± 20	1,98E-5

E.2.2 Pour CdS|MoS_2

- Expérience à 0,2% massique à 0,02 g/L

q_{in} μmol.m^{-2}.s^{-1}	q_{out}^{T} μmol.m^{-2}.s^{-1}	$\langle r_{H_2} \rangle_{XP}$ mol.m^{-3}.s^{-1}
1367	870 ± 50	6,62E-5
931	610 ± 40	4,91E-5
491	320 ± 20	2,70E-5

- Expérience à 0,5% massique à 0,02 g/L

q_{in} μmol.m^{-2}.s^{-1}	q_{out}^{T} μmol.m^{-2}.s^{-1}	$\langle r_{H_2} \rangle_{XP}$ mol.m^{-3}.s^{-1}
1367	945 ± 30	8,40E-5
931	670 ± 30	6,60E-5
491	356 ± 20	3,98E-5

- Expérience à 2% massique à 0,02 g/L

q_{in} μmol.m^{-2}.s^{-1}	q_{out}^{T} μmol.m^{-2}.s^{-1}	$\langle r_{H_2} \rangle_{\mathrm{XP}}$ mol.m^{-3}.s^{-1}
1367	1000 ± 50	8,95E-5
931	710 ± 40	6,76E-5
491	380 ± 20	3,86E-5

- Expérience à 5% massique à 0,02 g/L

q_{in} μmol.m^{-2}.s^{-1}	q_{out}^{T} μmol.m^{-2}.s^{-1}	$\langle r_{H_2} \rangle_{\mathrm{XP}}$ mol.m^{-3}.s^{-1}
1367	940 ± 50	6,89E-5E-5
931	650 ± 40	4,81E-5
491	350 ± 20	2,82E-5

Nomenclature

$\mathcal{A}(x)$	Vitesse volumétrique locale d'absorption du rayonnement	$[\mathrm{mol}_{h\nu}.\mathrm{m}^{-3}.\mathrm{s}^{-1}]$
$\mathcal{A}'(x)$	Vitesse spécifique locale d'absorption du rayonnement	$[\mathrm{mol}_{h\nu}.\mathrm{kg}^{-1}.\mathrm{s}^{-1}]$
$\langle\mathcal{A}\rangle$	Vitesse volumétrique moyenne d'absorption du rayonnement	$[\mathrm{mol}_{h\nu}.\mathrm{m}^{-3}.\mathrm{s}^{-1}]$
$\widetilde{\mathcal{A}}$	Vitesse particulaire d'absorption du rayonnement	$[\mathrm{mol}_{h\nu}.\mathrm{part}^{-1}.\mathrm{s}^{-1}]$
a_L	Surface spécifique éclairée	$[\mathrm{m}^{-1}]$
c	Vitesse de la lumière	$[\mathrm{m.s}^{-1}]$
D	Facteur de dilution	[-]
$\mathscr{E}$	Energie de photodissociation de la molécule d'eau	[eV]
E	Épaisseur du photoréacteur ou d'une lame infinie	[m]
f_λ	Fonction de distribution	$[\mathrm{mol}_{h\nu}.\mathrm{m}^{-3}.\mathrm{sr}^{-1}.\mathrm{nm}^{-1}]$
$\mathcal{F}$	Constante de Faraday	$[\mathrm{C.mol}^{-1}]$
g_λ	Paramètre d'asymétrie	[-]
$G(x)$	Irradiance	$[\mathrm{mol}_{h\nu}.\mathrm{m}^{-2}.\mathrm{s}^{-1}]$
h	Constante de Planck	[J.s]
$H_{H_2\|m}$	Constante de Henry dans le milieu réactionnel	$[\mathrm{Pa.m}^{-3}.\mathrm{mol}^{-1}]$
k	Coefficient d'extinction	$[\mathrm{m}^{-1}]$
k_a	Coefficient d'absorption	$[\mathrm{m}^{-1}]$
k_d	Coefficient de diffusion	$[\mathrm{m}^{-1}]$
k_{CIS}	Constante cinétique de Conversion Inter-Système	$[\mathrm{s}^{-1}]$
k_{e^-}	Constante cinétique de transfert d'électron	$[\mathrm{s}^{-1}]$
k_{F}	Constante cinétique de désexcitation par fluorescence	$[\mathrm{s}^{-1}]$

k_{NR_1}	Constante cinétique de désexcitation par NR_1	[s^{-1}]
k_{NR_2}	Constante cinétique de désexcitation par NR_2	[s^{-1}]
k_{ox}	Constante cinétique d'oxydation	[s^{-1}]
k_{red}	Constante cinétique de réduction	[s^{-1}]
k_{rec}	Constante cinétique de recombinaison	[$\mathrm{part.mol}^{-1}.\mathrm{s}^{-1}$]
K	Constante de photoinhibition	[$\mathrm{m}^3.\mathrm{mol}^{-1}$]
L	Luminance	[$\mathrm{mol}_{h\nu}.\mathrm{s}^{-1}.\mathrm{m}^{-2}.\mathrm{sr}^{-1}.\mathrm{nm}^{-1}$]
m	Indice de réfraction	[-]
n	Partie réelle de l'indice de réfraction	[-]
n_{e^-}	Nombre d'électrons par particule	[$\mathrm{mol.part}^{-1}$]
$\mathcal{N}_a$	Nombre d'Avogadro	[mol^{-1}]
N_p	Nombre de particules	[$\mathrm{part.m}^{-3}$]
p_{h^+}	Nombre de trous par particule	[$\mathrm{mol.part}^{-1}$]
$p_\lambda(\lambda)$	Densité de probabilité d'émission	[m^{-1}]
$p_\lambda^i(\lambda)$	Densité de probabilité d'émission de la source	[m^{-1}]
$p_\lambda^F(\lambda)$	Densité de probabilité d'émission fluorescente	[m^{-1}]
$p_\lambda^L(\lambda)$	Densité de probabilité d'émission luminescente	[m^{-1}]
$p_{\Omega,\lambda}(\vec{\omega}\|\vec{\omega}')$	Fonction de phase	[sr^{-1}]
$\mathcal{P}_A$	Absorptivité	[-]
P_{atm}	Pression atmosphérique	[Pa]
P_0	Pression initiale	[Pa]
$P(j)$	Proportion de photons absorbés à l'ordre j	[-]
P_{H_2}	Pression partielle en hydrogène	[Pa]
q_{in}	Densité de flux de photons incidente	[$\mathrm{mol}_{h\nu}.\mathrm{m}^{-2}.\mathrm{s}^{-1}$]
q_{out}	Densité de flux de photons sortante	[$\mathrm{mol}_{h\nu}.\mathrm{m}^{-2}.\mathrm{s}^{-1}$]
q_{out}^T	Densité de flux de photons sortante transmise	[$\mathrm{mol}_{h\nu}.\mathrm{m}^{-2}.\mathrm{s}^{-1}$]
$q_{out}^{T,(0)}$	Densité de flux de photons sortante transmise due aux photons balistiques	[$\mathrm{mol}_{h\nu}.\mathrm{m}^{-2}.\mathrm{s}^{-1}$]
$q_{out}^{T,(D)}$	Densité de flux de photons sortante transmise due aux photons diffus	[$\mathrm{mol}_{h\nu}.\mathrm{m}^{-2}.\mathrm{s}^{-1}$]
q_{out}^R	Densité de flux de photons sortante réfléchie	[$\mathrm{mol}_{h\nu}.\mathrm{m}^{-2}.\mathrm{s}^{-1}$]
$r_{H_2}(x)$	Vitesse volumétrique locale de production d'hydrogène	[$\mathrm{mol}_{H_2}.\mathrm{m}^{-3}.\mathrm{s}^{-1}$]

$\langle r_{H_2} \rangle$	Vitesse volumétrique moyenne de production d'hydrogène	[$\mathrm{mol}_{H_2}.\mathrm{m}^{-3}.\mathrm{s}^{-1}$]
R	Réflectivité	[-]
$\mathcal{R}$	Constante universelle des gaz parfaits	[$\mathrm{J.K}^{-1}.\mathrm{mol}^{-1}$]
S_{pro}	Surface projetée	[m^2]
T	Transmittivité	[-]
$\mathcal{T}$	Température	[°C] ou [°K]
V_G	Volume de gaz dans le photoréacteur d'étude	[m^3]
V_L	Volume de liquide dans le photoréacteur d'étude	[m^3]
$\bar{V}_p$	Volume moyen des particules	[m^3]
w	Poids d'un algorithme de Monte-Carlo	[-]
x	Paramètre de taille	[-]

Lettres Grecs

α_s	Albédo de diffusion simple	[-]
$\tilde{\beta}$	Paramètre d'agrégation des constantes cinétiques	[$\mathrm{mol.part}^{-1}.\mathrm{s}^{-1}$]
χ	Facteur de conversion mol en joules	[$\mathrm{J.mol}_{h\nu}^{-1}$]
$\delta(X)$	erreur relative d'une grandeur	[-]
$\Delta_r G^0$	Enthalpie libre de réaction	[$\mathrm{J.kg}^{-1}$] ou [$\mathrm{J.mol}^{-1}$]
$\Delta_r H^0$	Enthalpie de réaction ou combustion	[$\mathrm{J.kg}^{-1}$] ou [$\mathrm{J.mol}^{-1}$]
$\Delta\mathscr{E}^0$	Force électromotrice	[V]
$\langle \eta \rangle$	Efficacité énergétique	[-]
$\langle \eta^S \rangle$	Efficacité énergétique surfacique	[-]
$\langle \eta^V \rangle$	Efficacité énergétique volumétrique	[-]
η_{e^-}	Rendement de transfert d'électrons	[-]
η_{NR_2}	Rendement de désexcitation Non Radiative 2	[-]
ϵ	coefficient d'extinction molaire	[$\mathrm{L.mol}^{-1}.\mathrm{cm}^{-1}$]
κ	Partie imaginaire de l'indice de réfraction	[-]
λ	Longueur d'onde	[m]
λ_0	Longueur d'onde du rayonnement dans le vide	[m]
λ_e	Longueur d'onde du rayonnement dans le milieu	[m]
ϕ	Coefficient stœchiométrique	[-]
Φ_{CIS}	Rendement quantique de Conversion Inter-Système	[-]

Φ_{F}	Rendement quantique de fluorescence	[-]
Φ_{L}	Rendement quantique de luminescence	[-]
Φ_{NR_1}	Rendement quantique de désexcitation Non Radiative 1	[-]
Φ_{prim}	Rendement quantique de désexcitation Primaire	[-]
φ	Rendement quantique apparent à partir des définitions en photochimie	$[\mathrm{mol}_{H_2}.\mathrm{mol}_{h\nu}^{-1}]$
φ'	Rendement quantique apparent à partir des définitions de ce manuscrit	$[\mathrm{mol}_{H_2}.\mathrm{mol}_{h\nu}^{-1}]$
ρ_m	Rendement d'un processus d'interaction lumière-matière	[-]
ρ_p	Masse volumique des particules	$[\mathrm{kg.m}^{-3}]$
σ	Section efficace d'extinction	$[\mathrm{m}^2.\mathrm{mol}^{-1}]$ ou $[\mathrm{m}^2.\mathrm{kg}^{-1}]$
σ_a	Section efficace d'absorption	$[\mathrm{m}^2.\mathrm{mol}^{-1}]$ ou $[\mathrm{m}^2.\mathrm{kg}^{-1}]$
σ_d	Section efficace de diffusion	$[\mathrm{m}^2.\mathrm{mol}^{-1}]$ ou $[\mathrm{m}^2.\mathrm{kg}^{-1}]$
τ	Épaisseur optique	[-]
μ	cosinus d'un angle	[-]
$d\vec{\omega}$	Angle solide élémentaire	[sr]

Exposants, indices et autres notations

$[\bullet]$	Relatif à la concentration molaire d'une espèce en solution
$\langle\bullet\rangle$	Relatif à une moyenne volumétrique
$\bar{\bullet}$	Grandeur moyenne ou grandeur calculée à partir d'une valeur moyenne
$\bullet'$	Relatif à une grandeur massique
$\bullet^*$	Relatif à une grandeur selon l'invariance d'échelle du transport
$\tilde{\bullet}$	Relatif à une notation par particule
$\bullet(x)$	Grandeur locale
$\bullet^{(DS)}$	Grandeur relative à l'approximation de la diffusion simple
$\bullet^{(j)}$	Grandeur à l'ordre j
$\bullet^{(\Phi_{\mathrm{F}}=0)}$	Grandeur calculée lorsque le rendement quantique de fluorescence est égal à zéro
$\bullet^{\mathrm{REF}}$	Grandeur de référence
$\bullet_\lambda$	Grandeur monochromatique
$\bullet_{max}$	Relatif au maximum d'une grandeur
$C_\bullet$	Relatif à la concentration massique d'une espèce

$\bullet_{XP}$ Relatif à de l'expérimental

Abréviations

BC	Bande de Conduction
BV	Bande de Valence
CIS	Conversion Inter-Système
CMC	Concentration Micellaire Critique
DFT	Théorie de la Fonctionnelle de la Densité
ETR	Equation du Transfert Radiatif
F	Fluorescence
GES	Gaz à Effet de Serre
L	Luminescence
M	Métal
NR_1	Non Radiatif 1
NR_2	Non Radiatif 2
pdf	densité de probabilité d'émission
SC	Semi-conducteur
XPS	Spectroscopie de photoélectrons X

Bibliographie

[1] Jean-Francois Cornet. Ingénierie des systèmes photoréactifs. Institut Pascal. http://www.institutpascal.uca.fr/index.php/fr/recherches/gepeb/genie-des-bioreacteurs-et-procedes-de-production-bioenergie/60-gepeb/528-ingenierie-des-systemes-photoreactifs. Page consultée le 8 octobre 2020.

[2] Jean-François Cornet. *Procédés Limités par le Transfert de Rayonnement en Milieu Hétérogène : Etude des couplages cinétiques et énergétiques dans les photo-bioréacteurs par une approche thermodynamique. Milieux fluides et réactifs.* Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2007.

[3] Jérémi Dauchet, Jean-François Cornet, Fabrice Gros, Matthieu Roudet, and Claude-Gilles Dussap. Chapter one - photobioreactor modeling and radiative transfer analysis for engineering purposes. In Jack Legrand, editor, *Photobioreaction Engineering*, volume 48 of *Advances in Chemical Engineering*, pages 1 – 106. Academic Press, 2016.

[4] Ghiles Dahi. *Etude expérimentale et modélisation par approche radiative d'un photoréacteur pour la production d'hydrogène.* PhD thesis, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II, 2016.

[5] Hannah Ritchie and Max Roser. Energy. Our World in Data. https://ourworldindata.org/energy. Page consultée le 16 avril 2020.

[6] IEA. Global energy and CO_2 emission in 2020. https://www.iea.org/reports/global-energy-review-2020. Page consultée le 17 avril 2020.

[7] ADEME. https://ademe.fr. Page consultée le 17 avril 2020.

[8] CO_2 emissions. http://globalcarbonatlas.org/en/CO2-emissions. Page consultée le 20 avril 2020.

[9] The world bank. https://donnees.banquemondiale.org/indicateur, page consultée le 3 avril 2020.

[10] Energy-related carbon dioxyide emissions by state 2005-2016.

[11] Peak oil demand and long-run prices. https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/spencer-dale-group-chief-economist/peak-oil-demand-and-long-run-oil-prices.html, page consultée le 19 avril 2020.

[12] Haisheng Chen, Thang Ngoc Cong, Wei Yang, Chunqing Tan, Yongliang Li, and Yulong Ding. Progress in electrical energy storage system : A critical review. *Progress in Natural Science*, 19(3) :291 – 312, 2009.

[13] Canan Acar and Ibrahim Dincer. Comparative assessment of hydrogen production methods from renewable and non-renewable sources. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(1) :1 – 12, 2014.

[14] Ibrahim Dincer and Canan Acar. Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(34) :11094 – 11111, 2015.

[15] Karine SURLA. Hydrogène. *Techniques de l'ingénieur Fabrication des grands produits industriels en chimie et pétrochimie*, base documentaire : TIB319DUO.(ref. article : j6368), 2019.

[16] Association française pour l'hydrogène et les piles à combustibles. https://afhypac.org/documentation/solutions-h2/, page consultée le 27 avril 2020.

[17] National institute of standards and technology. https://webbook.nist.gov/, page consultée le 20 avril 2020.

[18] Jean GALLARDA. Liquéfaction de l'hydrogène. *Techniques de l'ingénieur Opérations unitaires : traitement des gaz*, base documentaire : TIB485DUO.(ref. article : j3603), 2001.

[19] B Sakintuna, F Lamaridarkrim, and M Hirscher. Metal hydride materials for solid hydrogen storage : A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(9) :1121–1140, June 2007.

[20] Alexander Mitsos and Paul I. Barton, editors. *Microfabricated power generation devices : design and technology*. Wiley-Vch, Weinheim, 2009. OCLC : 255063675.

[21] Farida Darkrim-Lamari and Pierre Malbrunot. Combustible hydrogène utilisation. *Techniques de l'ingénieur Énergie durable et biocarburants*, base documentaire : TIB494DUO.(ref. article : be8566), 2013.

[22] E. Shoko, B. McLellan, A.L. Dicks, and J.C. Diniz. Hydrogen from coal : Production and utilisation technologies. *International Journal of Coal Geology*, 65(3) :213 – 222, 2006.

[23] Nicolas Boudet, Pierre Marion, and Magalie Roy-Auberger. Gazéification du charbon. *Techniques de l'ingénieur Procédés industriels de base en chimie et pétrochimie*, base documentaire : TIB329DUO.(ref. article : j5200), 2009.

[24] Fabrice Giroudière and André Le Gall. Production des gaz de synthèse par vaporeformage. *Techniques de l'ingénieur Procédés industriels de base en chimie et pétrochimie*, base documentaire : TIB329DUO.(ref. article : j5480), 2012.

[25] S. Shiva Kumar and V. Himabindu. Hydrogen production by pem water electrolysis – a review. *Materials Science for Energy Technologies*, 2(3) :442 – 454, 2019.

[26] Stuart Licht. Solar water splitting to generate hydrogen fuel - a photothermal electrochemical analysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30(5) :459 – 470, 2005.

[27] J. Rossmeisl, A. Logadottir, and J.K. Nørskov. Electrolysis of water on (oxidized) metal surfaces. *Chemical Physics*, 319(1) :178 – 184, 2005.

[28] Alain Damien. Hydrogène par électrolyse de l'eau. *Opérations unitaires - Génie de la réaction chimique*, (ref. article : j6366), 1992.

[29] Frano Barbir. Pem electrolysis for production of hydrogen from renewable energy sources. *Solar Energy*, 78(5) :661 – 669, 2005.

[30] S.A. Grigoriev, P. Millet, S.V. Korobtsev, V.I. Porembskiy, M. Pepic, C. Etievant, C. Puyenchet, and V.N. Fateev. Hydrogen safety aspects related to high-pressure polymer electrolyte membrane water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(14) :5986 – 5991, 2009.

[31] M.A. Laguna-Bercero. Recent advances in high temperature electrolysis using solid oxide fuel cells : A review. *Journal of Power Sources*, 203 :4 – 16, 2012.

[32] W. Doenitz, R. Schmidberger, E. Steinheil, and R. Streicher. Hydrogen production by high temperature electrolysis of water vapour. *International Journal of Hydrogen Energy*, 5(1) :55 – 63, 1980.

[33] M.A. Liepa and A. Borhan. High-temperature steam electrolysis : Technical and economic evaluation of alternative process designs. *International Journal of Hydrogen Energy*, 11(7) :435 – 442, 1986.

[34] James E. Funk. Thermochemical hydrogen production : past and present. *International Journal of Hydrogen Energy*, 26(3) :185 – 190, 2001.

[35] James Hinkley and Christos Agrafiotis. Chapter 9 : Solar thermal energy and its conversion to solar fuels via thermochemical processes. In Kaveh Rajab Khalilpour, editor, *Polygeneration with Polystorage for Chemical and Energy Hubs*, pages 247 – 286. Academic Press, 2019.

[36] V. Barbarossa, S. Brutti, M. Diamanti, S. Sau, and G. De Maria. Catalytic thermal decomposition of sulphuric acid in sulphur–iodine cycle for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31(7) :883 – 890, 2006.

[37] L.E. Brecher, S. Spewock, and C.J. Warde. The westinghouse sulfur cycle for the thermochemical decomposition of water. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2(1) :7 – 15, 1977.

[38] G.H. Farbman. Hydrogen production by the westinghouse sulfur cycle process : program status. *International Journal of Hydrogen Energy*, 4(2) :111 – 122, 1979.

[39] R. Carty, K. Cox, J. Funk, M. Soliman, W. Conger, L. Brecher, and S. Spewock. Process sensitivity studies of the westinghouse sulfur cycle for hydrogen generation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2(1) :17 – 22, 1977.

[40] B. C. R. Ewan and R. W. K. Allen. Limiting thermodynamic efficiencies of thermochemical cycles used for hydrogen generation. *Green Chem.*, 8 :988–994, 2006.

[41] Xavier Deglise and André Donnot. Bois énergie propriétés et voies de valorisation. *Techniques de l'ingénieur Énergies renouvelables*, base documentaire : TIB594DUO.(ref. article : be8535), 2017. fre.

[42] Ian Narváez, Alberto Orío, Maria P. Aznar, and José Corella. Biomass gasification with air in an atmospheric bubbling fluidized bed. effect of six operational variables on the quality of the produced raw gas. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35(7) :2110–2120, 1996.

[43] X.T. Li, J.R. Grace, C.J. Lim, A.P. Watkinson, H.P. Chen, and J.R. Kim. Biomass gasification in a circulating fluidized bed. *Biomass and Bioenergy*, 26(2) :171 – 193, 2004.

[44] Eric Trably, Gwendoline Christophe, Eric Latrille, and Christian Larroche. Production de biohydrogène voie fermentaire sombre. *Techniques de l'ingénieur Énergie durable et biocarburants*, base documentaire : TIB494DUO.(ref. article : bio3351), 2018.

[45] Stanley R. Bull. *Hydrogen production by photoprocesses.* Solar Energy Research Institute, 1988.

[46] Ibrahim Dincer. Green methods for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(2) :1954 – 1971, 2012.

[47] Aldo Steinfeld. Solar thermochemical production of hydrogen - a review. *Solar Energy*, 78(5) :603 – 615, 2005.

[48] C. N. R. Rao and Sunita Dey. Solar thermochemical splitting of water to generate hydrogen. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 114(51) :13385–13393, 2017.

[49] O. Khaselev, A. Bansal, and J.A. Turner. High-efficiency integrated multijunction photovoltaic - electrolysis systems for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 26(2) :127 – 132, 2001.

[50] R. García-Valverde, N. Espinosa, and A. Urbina. Optimized method for photovoltaic-water electrolyser direct coupling. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(17) :10574 – 10586, 2011.

[51] A. Siegel and T. Schott. Optimization of photovoltaic hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 13(11) :659 – 675, 1988.

[52] James R. Bolton. Solar photoproduction of hydrogen : A review. *Solar Energy*, 57(1) :37 – 50, 1996.

[53] CEA. Photoelectrochemical cells. 61 :26, 2001.

[54] Bak T., Nowotny J., Rekas M., and Sorrell C.C. Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Materials-related aspects. *International Journal of Hydrogen Energy*, 27(10) :991 – 1022, 2002.

[55] Yasuhiro Tachibana, Lionel Vayssieres, and James R. Durrant. Artificial photosynthesis for solar water-splitting. *Nature Photonics*, 6(8) :511–518, July 2012.

[56] Xin Li, Jiaguo Yu, Jingxiang Low, Yueping Fang, Jing Xiao, and Xiaobo Chen. Engineering heterogeneous semiconductors for solar water splitting. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(6) :2485–2534, 2015.

[57] Krishnan Rajeshwar. Fundamentals of Semiconductor Electrochemistry and Photoelectrochemistry. In Allen J. Bard, editor, *Encyclopedia of Electrochemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, December 2007.

[58] Juan Corredor, María J Rivero, Carmen M Rangel, Frederic Gloaguen, and Inmaculada Ortiz. Comprehensive review and future perspectives on the photocatalytic hydrogen production. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 94(10) :3049–3063, October 2019.

[59] Michael Gratzel. Photosynthesis : Water Cleavage into Hydrogen and Oxygen by Visible Light. *Artificial Photosynthesis*, 14 :9, 1981.

[60] Jing Qi, Wei Zhang, and Rui Cao. Solar-to-Hydrogen Energy Conversion Based on Water Splitting. *Advanced Energy Materials*, 8(5) :1701620, February 2018.

[61] Ryu Abe. Recent progress on photocatalytic and photoelectrochemical water splitting under visible light irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology C : Photochemistry Reviews*, 11(4) :179–209, December 2010.

[62] Kazuhiro Takanabe. Photocatalytic water splitting : Quantitative approaches toward photocatalyst by design. *ACS Catalysis*, 7(11) :8006–8022, 2017.

[63] Dan Kong, Yun Zheng, Marcin Kobielusz, Yiou Wang, Zhiming Bai, Wojciech Macyk, Xinchen Wang, and Junwang Tang. Recent advances in visible light-driven water oxidation and reduction in suspension systems. *Materials Today*, 21(8) :897–924, October 2018.

[64] Akihiko Kudo and Yugo Miseki. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chem. Soc. Rev.*, 38(1) :253–278, 2009.

[65] Teng Zhang and Wenbin Lin. Metal–organic frameworks for artificial photosynthesis and photocatalysis. *Chem. Soc. Rev.*, 43(16) :5982–5993, 2014.

[66] Urmimala Maitra, S. R. Lingampalli, and C. N. R. Rao. Artificial photosynthesis and the splitting of water to generate hydrogen. *Current Science*, 106(4) :10, 2014.

[67] James Barber and Phong D. Tran. From natural to artificial photosynthesis. *Journal of The Royal Society Interface*, 10(81) :20120984, April 2013.

[68] Shanshan Chen, Tsuyoshi Takata, and Kazunari Domen. Particulate photocatalysts for overall water splitting. *Nature Reviews Materials*, 2(10) :17050, October 2017.

[69] Lan Yuan, Chuang Han, Min-Quan Yang, and Yi-Jun Xu. Photocatalytic water splitting for solar hydrogen generation : fundamentals and recent advancements. *International Reviews in Physical Chemistry*, 35(1) :1–36, January 2016.

[70] Zheng Wang, Can Li, and Kazunari Domen. Recent developments in heterogeneous photocatalysts for solar-driven overall water splitting. *Chemical Society Reviews*, 48(7) :2109–2125, 2019.

[71] Canan Acar, Ibrahim Dincer, and Calin Zamfirescu. A review on selected heterogeneous photocatalysts for hydrogen production : Review heterogeneous photocatalysts hydrogen production from water. *International Journal of Energy Research*, 38(15) :1903–1920, December 2014.

[72] Adel A. Ismail and Detlef W. Bahnemann. Photochemical splitting of water for hydrogen production by photocatalysis : A review. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 128 :85 – 101, 2014.

[73] Motonori Watanabe. Dye-sensitized photocatalyst for effective water splitting catalyst. *Science and Technology of Advanced Materials*, 18(1) :705–723, 2017.

[74] Serena Berardi, Samuel Drouet, Laia Francàs, Carolina Gimbert-Suriñach, Miguel Guttentag, Craig Richmond, Thibaut Stoll, and Antoni Llobet. Molecular artificial photosynthesis. *Chemical Society Reviews*, 43(22) :7501–7519, 2014.

[75] Theresa M. McCormick, Brandon D. Calitree, Alexandra Orchard, Nadine D. Kraut, Frank V. Bright, Michael R. Detty, and Richard Eisenberg. Reductive side of water splitting in artificial photosynthesis : New homogeneous photosystems of great activity and mechanistic insight. *Journal of the American Chemical Society*, 132(44) :15480–15483, 2010.

[76] Pingwu Du, Kathryn Knowles, and Richard Eisenberg. A homogeneous system for the photogeneration of hydrogen from water based on a platinum(ii) terpyridyl acetylide chromophore and a molecular cobalt catalyst. *Journal of the American Chemical Society*, 130(38) :12576–12577, 2008.

[77] Horst Hennig. Homogeneous photo catalysis by transition metal complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 182(1) :101 – 123, 1999.

[78] Trevor R. Simmons, Gustav Berggren, Marine Bacchi, Marc Fontecave, and Vincent Artero. Mimicking hydrogenases : From biomimetics to artificial enzymes. *Coordination Chemistry Reviews*, 270-271 :127 – 150, 2014. Frontiers in Organometallic Chemistry : 2014.

[79] Christoph Topf, Uwe Monkowius, and Günther Knör. Design, synthesis and characterization of a modular bridging ligand platform for bio-inspired hydrogen production. *Inorganic Chemistry Communications*, 21 :147 – 150, 2012.

[80] Jing-Xin Jian, Chen Ye, Xu-Zhe Wang, Min Wen, Zhi-Jun Li, Xu-Bing Li, Bin Chen, Chen-Ho Tung, and Li-Zhu Wu. Comparison of h_2 photogeneration by [FeFe]-hydrogenase mimics with cdse qds and $Ru(Bpy)_3cl_2$ in aqueous solution. *Energy Environ. Sci.*, 9 :2083–2089, 2016.

[81] Christophe Orain, François Quentel, and Frederic Gloaguen. Photocatalytic Hydrogen Production Using Models of the Iron-Iron Hydrogenase Active Site Dispersed in Micellar Solution. *ChemSusChem*, 7(2) :638–643, February 2014.

[82] Eric D. Cline, Samantha E. Adamson, and Stefan Bernhard. Homogeneous catalytic system for photoinduced hydrogen production utilizing iridium and rhodium complexes. *Inorganic Chemistry*, 47(22) :10378–10388, 2008.

[83] Jonas I. Goldsmith, William R. Hudson, Michael S. Lowry, Timothy H. Anderson, and Stefan Bernhard. Discovery and high-throughput screening of heteroleptic iridium complexes for photoinduced hydrogen production. *Journal of the American Chemical Society*, 127(20) :7502–7510, 2005.

[84] Athanasios Zarkadoulas, Eugenia Koutsouri, Christina Kefalidi, and Christiana A. Mitsopoulou. Rhenium complexes in homogeneous hydrogen evolution. *Coordination Chemistry Reviews*, 304-305 :55 – 72, 2015.

[85] Joseph R Lakowicz. *Principles of Fluorescence Spectroscopy.* Plenum Press - New-York and London, 1983.

[86] David M Jameson. *Introduction to Fluorescence.* CRC Press - Taylor Francis Group, 2014.

[87] Ute Resch-Genger and M. Ameloot, editors. *Standardization and quality assurance in fluorescence measurements I : techniques.* Number 5 in Springer series on fluorescence. Springer, New York, 2008.

[88] Mohammad A. Omary and Howard H. Patterson. Luminescence, Theory. In *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, pages 636–653. Elsevier, 2017.

[89] Dongwook Lee, Onas Bolton, Byoung Choul Kim, Ji Ho Youk, Shuichi Takayama, and Jinsang Kim. Room Temperature Phosphorescence of Metal-Free Organic Materials in Amorphous Polymer Matrices. *Journal of the American Chemical Society*, 135(16) :6325–6329, April 2013.

[90] Shuzo Hirata, Kenro Totani, Junxiang Zhang, Takashi Yamashita, Hironori Kaji, Seth R. Marder, Toshiyuki Watanabe, and Chihaya Adachi. Efficient Persistent Room Temperature Phosphorescence in Organic Amorphous Materials under Ambient Conditions. *Advanced Functional Materials*, 23(27) :3386–3397, July 2013.

[91] Hui-Qin Zheng, Xiao-Bo Wang, Ji-Yong Hu, Jin-An Zhao, Chen-Xia Du, Yao-Ting Fan, and Hong-Wei Hou. Photo-catalytic H_2 evolution, structural effect and electron transfer mechanism based on four novel [$2Fe_2S$] model complexes by photochemical splitting water. *Solar Energy*, 132 :373–385, July 2016.

[92] Xueqiang Li, Mei Wang, Lin Chen, Xiuna Wang, Jingfeng Dong, and Licheng Sun. Photocatalytic Water Reduction and Study of the Formation of Fe^1Fe^0 Species in Diiron Catalyst Sytems. *ChemSusChem*, 5(5) :913–919, May 2012.

[93] René Becker, Tessel Bouwens, Esther C. F. Schippers, Toon van Gelderen, Michiel Hilbers, Sander Woutersen, and Joost N. H. Reek. Photocatalytic hydrogen generation by vesicle-embedded [FeFe]Hydrogenase mimics : A mechanistic study. *Chemistry – A European Journal*, 25(61) :13921–13929, 2019.

[94] Esther Oliveros André M. Braun, Marie-Thérèse Maurette. *Technologie photochimique*. Presses polytechniques romandes, 1986.

[95] Jingxiang Low, Jiaguo Yu, Mietek Jaroniec, Swelm Wageh, and Ahmed A. Al-Ghamdi. Heterojunction Photocatalysts. *Advanced Materials*, 29(20) :1601694, May 2017.

[96] Hua Tong, Shuxin Ouyang, Yingpu Bi, Naoto Umezawa, Mitsutake Oshikiri, and Jinhua Ye. Nano-photocatalytic Materials : Possibilities and Challenges. *Advanced Materials*, 24(2) :229–251, January 2012.

[97] Zhang Zhibo, Wang Chen-Chi, Zakaria Rama, and Ying Jackie. Role of particle size in nanocrystalline TiO_2-based photocatalysts. *Journal of Physical Chemistry B*, 102 :10871–10878, 1998.

[98] A. L. Stroyuk, A. I. Kryukov, S. Ya. Kuchmii, and V. D. Pokhodenko. Quantum Size Effects in Semiconductor Photocatalysis. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 41(4) :207–228, July 2005.

[99] Shipra Mital Gupta and Manoj Tripathi. An overview of commonly used semiconductor nanoparticles in photocatalysis. *High Energy Chemistry*, 46(1) :1–9, January 2012.

[100] Szu-Chun Yu, Chao-Wei Huang, Chi-Hung Liao, Jeffrey C.S. Wu, Sun-Tang Chang, and Kuei-Hsien Chen. A novel membrane reactor for separating hydrogen and oxygen in photocatalytic water splitting. *Journal of Membrane Science*, 382(1-2) :291–299, October 2011.

[101] Chen-Chia Lo, Chao-Wei Huang, Chi-Hung Liao, and Jeffrey C.S. Wu. Novel twin reactor for separate evolution of hydrogen and oxygen in photocatalytic water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(4) :1523–1529, February 2010.

[102] Rohini Bala Chandran, Sasuke Breen, Yuanxun Shao, Shane Ardo, and Adam Z. Weber. Evaluating particle-suspension reactor designs for Z-scheme solar water splitting *via* transport and kinetic modeling. *Energy & Environmental Science*, 11(1) :115–135, 2018.

[103] M. Ashokkumar. An overview on semiconductor particulate systems for photoproduction of hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 23(6) :427 – 438, 1998.

[104] Masaaki Kitano and Michikazu Hara. Heterogeneous photocatalytic cleavage of water. *J. Mater. Chem.*, 20(4) :627–641, 2010.

[105] Tadayoshi Sakata and Tomoji Kawai. Heterogeneous photocatalytic production of hydrogen and methane from ethanol and water. *Chemical Physics Letters*, 80(2) :341–344, June 1981.

[106] E A Kozlova and V N Parmon. Heterogeneous semiconductor photocatalysts for hydrogen production from aqueous solutions of electron donors. *Russian Chemical Reviews*, 86(9) :870–906, 2017.

[107] Zheng Xing, Xu Zong, Jian Pan, and Lianzhou Wang. On the engineering part of solar hydrogen production from water splitting : Photoreactor design. *Chemical Engineering Science*, 104 :125 – 146, 2013.

[108] Cunping Huang, Weifeng Yao, Ali T-Raissi, and Nazim Muradov. Development of efficient photoreactors for solar hydrogen production. *Solar Energy*, 85(1) :19 – 27, 2011.

[109] V. Preethi and S. Kanmani. Performance of four various shapes of photocatalytic reactors with respect to hydrogen and sulphur recovery from sulphide containing wastestreams. *Journal of Cleaner Production*, 133 :1218 – 1226, 2016.

[110] R. Priya and S. Kanmani. Batch slurry photocatalytic reactors for the generation of hydrogen from sulfide and sulfite waste streams under solar irradiation. *Solar Energy*, 83(10) :1802 – 1805, 2009.

[111] Lev Davydov, Panagiotis G. Smirniotis, and Sotiris E. Pratsinis. Novel differential reactor for the measurement of overall quantum yields. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38(4) :1376–1383, 1999.

[112] Alberto E. Cassano, Carlos A. Martin, Rodolfo J. Brandi, and Orlando M. Alfano. Photoreactor analysis and design : Fundamentals and applications. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34(7) :2155–2201, 1995.

[113] O.M Alfano, D Bahnemann, A.E Cassano, R Dillert, and R Goslich. Photocatalysis in water environments using artificial and solar light. *Catalysis Today*, 58(2) :199 – 230, 2000.

[114] Roberto L. Pozzo, Rodolfo J. Brandi, José L. Giombi, Miguel A. Baltanás, and Alberto E. Cassano. Design of fluidized bed photoreactors : Optical properties of photocatalytic composites of titania cvd-coated onto quartz sand. *Chemical Engineering Science*, 60(10) :2785 – 2794, 2005.

[115] Gustavo E. Imoberdorf, Alberto E. Cassano, Horacio A. Irazoqui, and Orlando M. Alfano. Optimal design and modeling of annular photocatalytic wall reactors. *Catalysis Today*, 129(1) :118 – 126, 2007.

[116] Tristan Aillet. *Conception et mise en œuvre de réacteurs photochimiques intensifiés.* PhD thesis, 2014. Thèse de doctorat dirigée par Prat, Laurent E. et Loubière, Karine Génie des Procédés et de l'Environnement Toulouse, INPT 2014.

[117] Robbie Radjagobalou. *Etude expérimentale et modélisation d'une réaction de photooxygénation avec sensibilisateur soluble ou supporté dans des photoréacteurs continus milli-structurés éclairés par des LED.* PhD thesis, 2019. Thèse de doctorat dirigée par Loubière, Karine et Dechy-Cabaret, Odile Génie des Procédés et de l'Environnement Toulouse, INPT 2019.

[118] Petr Kln and Jakob Wirz. *Photochemistry of Organic Compounds.* John Wiley Sons, Ltd, Chichester, UK, February 2009.

[119] J.B. Birks. Fluorescence quantum yield measurements. *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A : Physics and Chemistry*, 80A(3) :389, May 1976.

[120] Sheng Huang, Yu Lin, Jian-Hua Yang, and Ying Yu. CdS-Based Semiconductor Photocatalysts for Hydrogen Production from Water Splitting under Solar Light. *American Chemical Society*, 1140 :219–241, January 2013.

[121] M Sathish and R Viswanath. Photocatalytic generation of hydrogen over mesoporous CdS nanoparticle : Effect of particle size, noble metal and support. *Catalysis Today*, 129(3-4) :421–427, December 2007.

[122] Ningzhong Bao, Liming Shen, Tsuyoshi Takata, Kazunari Domen, Arunava Gupta, Kazumichi Yanagisawa, and Craig A. Grimes. Facile Cd Thiourea Complex Thermolysis Synthesis of Phase Controlled CdS Nanocrystals for Photocatalytic Hydrogen Production under Visible Light. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(47) :17527–17534, November 2007.

[123] Lei Cheng, Quanjun Xiang, Yulong Liao, and Huaiwu Zhang. CdS-Based photocatalysts. *Energy & Environmental Science*, 11(6) :1362–1391, 2018.

[124] Claudio Minero, Valter Maurino, and Davide Vione. Photocatalytic Mechanisms and Reaction Pathways Drawn from Kinetic and Probe Molecules. In Pierre Pichat, editor, *Photocatalysis and Water Purification*, pages 53–72. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, March 2013.

[125] J Marugan, R Vangrieken, A Cassano, and O Alfano. Intrinsic kinetic modeling with explicit radiation absorption effects of the photocatalytic oxidation of cyanide with TiO_2 and silica-supported TiO2 suspensions. *Applied Catalysis B : Environmental*, 85(1-2) :48–60, December 2008.

[126] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136 :B864–B871, Nov 1964.

[127] David S Sholl and Janice A Steckel. Density Functional Theory. page 253.

[128] V. Lucarini, K-E Peiponen, J-J Saarinen, and E.M Vartianien. *Kramers-Krönig relations in optical materials research*, volume 110 of *Springer*. 1914.

[129] Mikhail N. Polyanskiy. Refractive index database. https://refractiveindex.info, Page consultée le 25 Juin 2020.

[130] In Edward D. Palik, editor, *Handbook of Optical Constants of Solids*, pages xiii – xv. Academic Press, Burlington, 1997.

[131] Julien Charon. *Resolution by Monte Carlo method of the electromagnetic scattering by a suspension of complex-shaped particles*. Theses, Université de Perpignan, December 2017.

[132] Jérémi Dauchet. *Analyse radiative des photobioréacteurs*. PhD thesis, 2012.

[133] Michael Mishchenko, Joachim Hovenier, and Larry Travis. *Light scattering by nonspherical particles*. Elsevier, 1999.

[134] H Berberoglu and L Pilon. 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, December 2007.

[135] Laurent Pilon, Halil Berberoğlu, and Razmig Kandilian. Radiation transfer in photobiological carbon dioxide fixation and fuel production by microalgae. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 112(17) :2639–2660, November 2011.

[136] Rodolphe Vaillon, Jean-Michel Geffrin, Christelle Eyraud, Olivier Merchiers, Pierre Sabouroux, and Bernard Lacroix. A new implementation of a microwave analog to light scattering measurement device. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 112(11) :1753–1760, July 2011.

[137] Julius Adams Stratton. *Electromagnetic theory.* Wiley. 1914.

[138] Adams Julius Stratton. *Electromagnetic theory.* Wiley. 1941.

[139] Günther Korb and Wilford Zdunkowski. Distribution of radiative energy in ground fog. *Tellus*, 22(3) :298–320, June 1970.

[140] Mathieu Galtier. *Approche statistique du rayonnement dans les milieux gazeux hétérogènes : de l'échantillonnage des transitions moléculaires au calcul de grandeurs radiatives.* PhD thesis, 2014.

[141] James J., William Duderstadt, and R. Martin. *Transport theory.*

[142] Ocean Optics Web Book : A collaborative web-based book on optical oceanography. http://www.oceanopticsbook.info/. Page consultée le 28-01-2020.

[143] Alexander D. Klose and Andreas H. Hielscher. Fluorescence tomography with simulated data based on the equation of radiative transfer. *Opt. Lett.*, 28(12) :1019–1021, Jun 2003.

[144] Alexander D. Klose, Vasilis Ntziachristos, and Andreas H. Hielscher. The inverse source problem based on the radiative transfer equation in optical molecular imaging. *Journal of Computational Physics*, 202(1) :323 – 345, 2005.

[145] Yousef Sobouti. Fluorescent Scattering in Planetary Atmospheres. II. Coupling among Transitions. *Astophysical Journal*, 135 :938, May 1962.

[146] Vladimir I. Haltrin and George W. Kattawar. Self-consistent solutions to the equation of transfer with elastic and inelastic scattering in oceanic optics : I. model. *Appl. Opt.*, 32(27) :5356–5367, Sep 1993.

[147] Eva Cerezo and Francisco J. Seron. Inelastic Scattering and Participating Media.Application to the ocean. In *Eurographics 2003 - Short Presentations.* Eurographics Association, 2003.

[148] H.C. Van De Hulst. *Multiple Light Scattering.* Academic Press, 1980.

[149] Qilong Min and Minzheng Duan. A successive order of scattering model for solving vector radiative transfer in the atmosphere. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 87(3-4) :243–259, September 2004.

[150] Peng-Wang Zhai, Yongxiang Hu, Charles R. Trepte, and Patricia L. Lucker. A vector radiative transfer model for coupled atmosphere and ocean systems based on successive order of scattering method. *Optics Express*, 17(4) :2057, February 2009.

[151] A A Kokhanovsky. Analytical solutions of multiple light scattering problems : a review. *Measurement Science and Technology*, 13(3) :233–240, March 2002.

[152] William L. Dunn and J. Kenneth Shultis. *Exploring Monte Carlo methods*. Elsevier/Academic Press, Amsterdam ; Boston, 2012. OCLC : ocn692291772.

[153] V. Rochatte, G. Dahi, A. Eskandari, J. Dauchet, F. Gros, M. Roudet, and J.F. Cornet. 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, January 2017.

[154] Matt Pharr and Greg Humphreys. *Physically based rendering, From Theory to Implementation*. Morgan Kaufmann, Boston, second edition, 2010.

[155] Jean-François Cornet. Calculation of optimal design and ideal productivities of volumetrically lightened photobioreactors using the constructal approach. *Chemical Engineering Science*, 65(2) :985–998, January 2010.

[156] J. Pruvost, L. Pottier, and J. Legrand. Numerical investigation of hydrodynamic and mixing conditions in a torus photobioreactor. *Chemical Engineering Science*, 61(14) :4476–4489, July 2006.

[157] H.J Kuhn, S.E. Braslavsky, and R. Schmidt. Chemical actinometry (IUPAC technical report). *Pure and Applied Chemistry*, 76(12) :2105–2146, 2004.

[158] J.-F. Cornet, A. Marty, and J.-B. Gros. Revised Technique for the Determination of Mean Incident Light Fluxes on Photobioreactors. *Biotechnology Progress*, 13(4) :408–415, August 1997.

[159] Wegner Ernst E. and Adamson Arthur W. 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, February 1966.

[160] Robbie Radjagobalou, Jean-François Blanco, Victoria Dias da Silva Freitas, Caroline Supplis, Fabrice Gros, Odile Dechy-Cabaret, and Karine Loubière. A revised experimental protocol for implementing the actinometry method with the Reinecke's salt. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 382 :111934, September 2019.

[161] Trevor R. Simmons, Gustav Berggren, Marine Bacchi, Marc Fontecave, and Vincent Artero. Mimicking hydrogenases : From biomimetics to artificial enzymes. *Coordination Chemistry Reviews*, 270-271 :127–150, July 2014.

[162] François Quentel, Guillaume Passard, and Frederic Gloaguen. Electrochemical hydrogen production in aqueous micellar solution by a diiron benzenedithiolate complex relevant to [FeFe] hydrogenases. *Energy & Environmental Science*, 5(7) :7757, 2012.

[163] Mohammad Mirmohades, Sonja Pullen, Matthias Stein, Somnath Maji, Sascha Ott, Leif Hammarström, and Reiner Lomoth. Direct Observation of Key Catalytic Intermediates in a Photoinduced Proton Reduction Cycle with a Diiron Carbonyl Complex. *Journal of the American Chemical Society*, 136(50) :17366–17369, December 2014.

[164] René Becker, Tessel Bouwens, Esther C. F. Schippers, Toon Gelderen, Michiel Hilbers, Sander Woutersen, and Joost N. H. Reek. Photocatalytic Hydrogen Generation by Vesicle Embedded [FeFe]Hydrogenase Mimics : A Mechanistic Study. *Chemistry – A European Journal*, 25(61) :13921–13929, November 2019.

[165] Marianne Catte, Christian Achard, Claude Gilles Dussap, and Jean Bernard Gros. Prediction of gas solubilities in pure and mixed solvents using a group contribution method. *Industrial & engineering chemistry research*, 32(9) :2193–2198, 1993.

[166] J. P. O'Connell and J. M. Prausnitz. Thermodynamics of gas solubility in mixed solvents. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 3(4) :347–351, 1964.

[167] E. Brunner. Löslichkeit von Wasserstoff in Aminen. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 82(8) :798–805, 1978.

[168] R. Sander. Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(8) :4399–4981, April 2015.

[169] Caroline Supplis, Fabrice Gros, Ghiles Dahi, Jérémi Dauchet, Matthieu Roudet, Frederic Gloaguen, and Jean-François Cornet. Spectral radiative analysis of bio-inspired H_2 production in a benchmark photoreactor : A first investigation using spatial photonic balance. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(17) :8221–8231, April 2018.

[170] Markus Grabolle, Monika Spieles, Vladimir Lesnyak, Nikolai Gaponik, Alexander Eychmüller, and Ute Resch-Genger. Determination of the Fluorescence Quantum Yield of Quantum Dots : Suitable Procedures and Achievable Uncertainties. *Analytical Chemistry*, 81(15) :6285–6294, August 2009.

[171] G. Weber and W. J. TEALE. Fluorescence excitation spectrum of organic compounds in solution. *Royal society of chemistry*, 54 :640–648, 1957.

[172] G. R. Fleming, A. W. E. Knight, J. M. Morris, R. J. S. Morrison, and G. W. Robinson. Picosecond fluorescence studies of xanthene dyes. *Journal of the American Chemical Society*, 99(13) :4306–4311, June 1977.

[173] Seema Acharya and Babulal Rebery. Fluorescence spectrometric study of eosin yellow dye–surfactant interactions. *Arabian Journal of Chemistry*, 2(1) :7–12, July 2009.

[174] Triplet state quantum yields for some arom atic hydrocarbons and xanthene dyes in dilute solution. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 299(1458) :348–353, July 1967.

[175] A. Penzkofer, A. Beidoun, and M. Daiber. Intersystem-crossing and excited-state absorption in eosin Y solutions determined by picosecond double pulse transient absorption measurements. *Journal of Luminescence*, 51(6) :297–314, May 1992.

[176] A Seret and E Gandin. Flash Photolysis Of Eosin In Aqueuous Micellar Dispersions. *Chemical Physics Letters*, 135(4) :5, 1987.

[177] Rohatgi-Mukherjee K.K. and I. Lopez-Arbeloa. Correlation of liquide structure with the photophysics of rhodamine B (acidic, basic and ester forms) in water-ethanol miwed solvent. *J. Photochem. Photobiol. A*, 58 :277–288, 1991.

[178] L. I. Grossweiner and E. F. Zwicker. Transient Measurements of Photochemical Processes in Dyes. I. The Photosensitized Oxidation of Phenol by Eosin and Related Dyes. *The Journal of Chemical Physics*, 34(4) :1411–1417, April 1961.

[179] Philippe E. Leclere, Gurusamy Manivannan, Rupak Changkakoti, Yvon L. M. Renotte, Yves F. Lion, and Roger A. Lessard. Xanthene dyes in poly(vinyl alcohol) matrix with and without chromium(VI)/electron donor : kinetics of photobleaching. page 35, Quebec City, Canada, January 1994.

[180] G. Manivannan, P. Leclere, S. Semal, R. Changkakoti, Y. Renotte, Y. Lion, and R. A. Lessard. Photobleaching of xanthene dyes in a poly(vinyl alcohol) matrix. *Applied Physics B Laser and Optics*, 58(1) :73–77, January 1994.

[181] Masashi Imamura. Irreversible Photobleaching of the Solutions of Fluorescent Dyes. IV. Photoreactions in Methanol, Isopropanol and Ketones, and the General Conclusion for the Photobleaching of Eosine. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 30(3) :249–254, March 1957.

[182] Masashi Imamura and Masao Koizumi. Irreversible Photobleaching of the Solution of Fluorescent Dyes. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 29(8) :913–918.

[183] Nathan G. Greeneltch, Amber S. Davis, Nicholas A. Valley, Francesca Casadio, George C. Schatz, Richard P. Van Duyne, and Nilam C. Shah. Near-infrared surface-enhanced raman spectroscopy (nir-sers) for the identification of eosin y : Theoretical calculations and evaluation of two different nanoplasmonic substrates. *The Journal of Physical Chemistry A*, 116(48) :11863–11869, 2012. PMID : 23102210.

[184] Sebastian Kozuch and Jan M. L. Martin. “turning over” definitions in catalytic cycles. *ACS Catalysis*, 2(12) :2787–2794, 2012.

[185] Gerald Oster and Albert H. Adelman. Long-lived states in photochemical reactions. I. Photoreduction of eosin. *Journal of the American Chemical Society*, 78(5) :913–916, 1956.

[186] Xiao-Bo Wang, Hui-Qin Zheng, Heng Rao, Hong-Chang Yao, Yao-Ting Fan, and Hong-Wei Hou. Synthesis of a new iron-sulfur cluster compound and its photocatalytic H_2 evolution activity through visible light irradiation. *Applied organometallic chemistry*, 30 :638–644, 2016.

[187] Ming Zhou, Gilles P. Robertson, and Jacques Roovers. Comparative Study of Ruthenium(II) Tris(bipyridine) Derivatives for Electrochemiluminescence Application. *Inorganic Chemistry*, 44(23) :8317–8325, November 2005.

[188] Robin Gueret, Laurélie Poulard, Matthew Oshinowo, Jérôme Chauvin, Mustapha Dahmane, Grégory Dupeyre, Philippe P. Lainé, Jérôme Fortage, and Marie-Noëlle Collomb. Challenging the $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ Photosensitizer with a Triazatriangulenium Robust Organic Dye for Visible-Light-Driven Hydrogen Production in Water. *ACS Catalysis*, 8(5) :3792–3802, May 2018.

[189] Fluorescence Spectra Viewers. List of interactive fluorescence spectra viewers on the web. https://www.nightsea.com/sfa-sharing/fluorescence-spectra-viewers. Page consultée le 28-08-2018, February 2015.

[190] T. Karstens and K. Kobs. Rhodamine B and rhodamine 101 as reference substances for fluorescence quantum yield measurements. *The Journal of Physical Chemistry*, 84(14) :1871–1872, July 1980.

[191] Jean Francois Reber and Milos Rusek. Photochemical hydrogen production with platinized suspensions of cadmium sulfide and cadmium zinc sulfide modified by silver sulfide. *The Journal of Physical Chemistry*, 90(5) :824–834, February 1986.

[192] Niklaus Buehler, Kurt Meier, and Jean Francois Reber. Photochemical hydrogen production with cadmium sulfide suspensions. *The Journal of Physical Chemistry*, 88(15) :3261–3268, July 1984.

[193] H. Minoura and M. Tsuiki. Anodic reactions of several reducing agents on illuminated cadmium sulfide electrode. *Electrochimica Acta*, 23 :1377–1382, 1978.

[194] Ningzhong Bao, Liming Shen, Tsuyoshi Takata, and Kazunari Domen. Self-Templated Synthesis of Nanoporous CdS Nanostructures for Highly Efficient Photocatalytic Hydrogen Production under Visible Light. *Chemistry of Materials*, 20(1) :110–117, January 2008.

[195] L Borrell, S Cerveramarch, J Gimenez, R Simarro, and J Andujar. A comparative study of CdS-based semiconductor photocatalysts for solar hydrogen production from sulphide + sulphite substrates. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 25(1-2) :25–39, January 1992.

[196] Bradley R. Karas and Arthur B. Ellis. Luminescent photoelectrochemical cells. 2. Doped cadmium sulfide photoelectrodes as probes of excited-state processes which influence optical to electrical energy conversion. *Journal of the American Chemical Society*, 102(3) :968–980, January 1980.

[197] Masao Kaneko and Okura Ichiro, editors. *Photocatalysis : Science and Technology*. Springer, 2003.

[198] Xiaogang Yang and Dunwei Wang. Photophysics and Photochemistry at the Semiconductor/Electrolyte Interface for Solar Water Splitting. In *Semiconductors and Semimetals*, volume 97, pages 47–80. Elsevier, 2017.

[199] Tooru Inoue, Tadashi Watanabe, Akira Fujishima, and Kenichi Honda. Investigation of cds photoanode reaction in the electrolyte solution containing sulfide ion. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 52(5) :1243–1250, 1979.

[200] Malcolm F. Finlayson, Bob L. Wheeler, Narioyshi Kakuta, Koon H. Park, Allen J. Bard, Alan Campion, Marye A. Fox, Stephen E. Webber, and John M. White. Determination of flat-band position of cadmium sulfide crystals, films, and powders by photocurrent and impedance techniques, photoredox reaction mediated by intragap states. *The Journal of Physical Chemistry*, 89(26) :5676–5681, 1985.

[201] Tadashi Watanabe, Akira Fujishima, and Ken-ichi Honda. Potential variation at the semiconductor-electrolyte interface through a change in ph of the solution. *Chemistry Letters*, 3(8) :897–900, 1974.

[202] Tooru Inoue. Suppression of Surface Dissolution of CdS Photoanode by Reducing Agents. *Journal of The Electrochemical Society*, 124(5) :719, 1977.

[203] Yuexiang Li, Juan Du, Shaoqin Peng, Dan Xie, Gongxuan Lu, and Shuben Li. Enhancement of photocatalytic activity of cadmium sulfide for hydrogen evolution by photoetching. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(8) :2007–2013, April 2008.

[204] S. Weisenberger and A. Schumpe. Estimation of gas solubilities in salt solutions at temperatures from 273 K to 363 K. *AIChE Journal*, 42(1) :298–300, January 1996.

[205] Adrian Schumpe. The estimation of gas solubilities in salt solution. *Chemical Engineering Science*, 48(1) :153–158, 1993.

[206] Moriaki Wakaki, Takehisa Shibuya, and Keiei Kudo. *Physical properties and data optical materials*. CRC press. 2007.

[207] Sadao Adachi. *Handbook on physical properties of semiconductors*. Kluwer Academic Publishers, Boston, 2004.

[208] Léa Hermet. *Détermination des propriétés radiatives de particules photocatalytiques de différentes géométries dans le cadre d'applications à la production d'hydrogène en photoréacteur*. PhD thesis, Université Clermont Auvergne, Master 2, 2019.

[209] Craig F. Bohren and Donald R. Huffman. *Frontmatter*. Wiley, 2007.

[210] M.A. Yurkin, V.P. Maltsev, and A.G. Hoekstra. The discrete dipole approximation for simulation of light scattering by particles much larger than the wavelength. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 106(1-3) :546–557, Jul 2007.

[211] M. Yurkin. ADDA. https://scattport.org/index.php/programs-menu/volume-integral-menu/59-adda, Page consultée le 3 Août 2020.

[212] Vincent Rochatte. *Développement et modélisation d'un photobioréacteur solaire à dilution interne du rayonnement*. PhD thesis, 2016.

[213] Daniel W. Mackowski and Michael I. Mishchenko. Calculation of the Tmatrix and the scattering matrix for ensembles of spheres. *J. Opt. Soc. Am. A*, 13(11) :2266–2278, Nov 1996.

[214] D.W. Mackowski and M.I. Mishchenko. A multiple sphere t-matrix fortran code for use on parallel computer clusters. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 112(13) :2182 – 2192, 2011. Polarimetric Detection, Characterization, and Remote Sensing.

[215] A. Bejan. Unification of Three Different Theories Concerning the Ideal Conversion of Enclosed Radiation. *Journal of Solar Energy Engineering*, 109(1) :46–51, 02 1987.

[216] P. Salvador. Semiconductors photoelectrochemistry : A kinetic and thermodynamic analysis in the light of equilibrium and nonequilibrium models. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(26) :6128–6141, 2001.

[217] Mahsa Motegh, Jiajun Cen, Peter W. Appel, J. Ruud van Ommen, and Michiel T. Kreutzer. Photocatalytic reactor efficiencies and simplified expressions to assess their relevance in kinetic experiments. *Chemical Engineering Journal*, 207 - 208 :607 – 615, 2012. 22nd International Symposium on Chemical Reaction Engineering (ISCRE 22).

[218] George J. Kavarnos. *Fundamentals of photoinduced electron transfer*. VCH Publishers, New York, NY, 1993.

[219] Vincenzo Balzani, editor. *Electron transfer in chemistry*. Wiley-VCH, Weinheim ; New York, 2001. OCLC : ocm45736689.

[220] Jinhui Yang, Donge Wang, Hongxian Han, and Can Li. Roles of Cocatalysts in Photocatalysis and Photoelectrocatalysis. *Accounts of Chemical Research*, 46(8) :1900–1909, August 2013.

[221] Savio J. A. Moniz, Stephen A. Shevlin, David James Martin, Zheng-Xiao Guo, and Junwang Tang. Visible-light driven heterojunction photocatalysts for water splitting – a critical review. *Energy & Environmental Science*, 8(3) :731–759, 2015.

[222] Huanli Wang, Lisha Zhang, Zhigang Chen, Junqing Hu, Shijie Li, Zhaohui Wang, Jianshe Liu, and Xinchen Wang. Semiconductor heterojunction photocatalysts : design, construction, and photocatalytic performances. *Chemical Society Reviews*, 43(15) :5234, July 2014.

[223] E H Rhoderick. The physics of Schottky barriers. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 3(8), 1970.

[224] Ioannis Vamvasakis, Bin Liu, and Gerasimos S. Armatas. Size Effects of Platinum Nanoparticles in the Photocatalytic Hydrogen Production Over 3D Mesoporous Networks of CdS and Pt Nanojunctions. *Advanced Functional Materials*, 26(44) :8062–8071, November 2016.

[225] Arthur J. Nozik and Rüdiger Memming. Physical Chemistry of Semiconductor Liquid Interfaces. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(31) :13061–13078, January 1996.

[226] Guannan He, Yimin Zhang, and Qinyu He. MoS_2/CdS Heterostructure for Enhanced Photoelectrochemical Performance under Visible Light. *Catalysts*, 9(4) :379, April 2019.

[227] Xiaojun Lian, Mang Niu, Yan Huang, and Daojian Cheng. MoS_2-CdS heterojunction with enhanced photocatalytic activity : A first principles study. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 120 :52–56, September 2018.

[228] Weixia Gu, Fan Yang, Chen Wu, Yi Zhang, Miaoyuan Shi, and Xiying Ma. Fabrication and investigation of the optoelectrical properties of MoS_2/CdS heterojunction solar cells. *Nanoscale Research Letters*, 9(1) :662, 2014.

[229] Gang Xin, Bei Yu, Yuanjiao Xia, Tian Hu, Luman Liu, and Caifu Li. Highly Efficient Deposition Method of Platinum over CdS for H_2 Evolution under Visible Light. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(38) :21928–21934, September 2014.

[230] Kasper Wenderich and Guido Mul. Methods, Mechanism, and Applications of Photodeposition in Photocatalysis : A Review. *Chemical Reviews*, 116(23) :14587–14619, December 2016.

[231] Xu Zong, Guopeng Wu, Hongjian Yan, Guijun Ma, Jingying Shi, Fuyu Wen, Lu Wang, and Can Li. Photocatalytic H_2 Evolution on MoS_2/CdS Catalysts under Visible Light Irradiation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(4) :1963–1968, February 2010.

[232] Michio Matsumura, Yukinari Saho, and Hiroshi Tsubomura. Photocatalytic hydrogen production from solutions of sulfite using platinized cadmium sulfide powder. *The Journal of Physical Chemistry*, 87(20) :3807–3808, September 1983.

[233] Qinglin Li, Zhengshi Chen, Xinbua Zheng, and Zhensheng Jin. Study of Photoreduction of $PtCl_6^{2-}$ on CdS. *The Journal of Physical Chemistry*, 96(14) :5959–5962, 1992.

[234] Dengwei Jing and Liejin Guo. A Novel Method for the Preparation of a Highly Stable and Active CdS Photocatalyst with a Special Surface Nanostructure. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(23) :11139–11145, June 2006.

[235] Weifeng Yao, Xiulan Song, Cunping Huang, Qunjie Xu, and Qiang Wu. Enhancing solar hydrogen production via modified photochemical treatment of Pt/CdS photocatalyst. *Catalysis Today*, 199 :42–47, January 2013.

[236] Juan Feng, Changhua An, Linxiu Dai, Junxue Liu, Guijuan Wei, Song Bai, Jun Zhang, and Yujie Xiong. Long-term production of H_2 over Pt/CdS nanoplates under sunlight illumination. *Chemical Engineering Journal*, 283 :351–357, January 2016.

[237] John R. Harbour, Robert Wolkow, and Michael L. Hair. Effect of platinization on the photoproperties of cadmium sulfide pigments in dispersion. Determination by hydrogen evolution, oxygen uptake, and electron spin resonance spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry*, 85(26) :4026–4029, December 1981.

[238] Zhensheng Jint. On the conditions and mechanism of PtO_2, formation in the photoinduced conversion of H_2PtCl_6. *Journal of Photochemical and photobiology A : Chemistry*, 81 :177–182, 1994.

[239] Yabo Wang, Yongsheng Wang, and Rong Xu. Photochemical Deposition of Pt on CdS for H_2 Evolution from Water : Markedly Enhanced Activity by Controlling Pt Reduction Environment. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(2) :783–790, January 2013.

[240] T Wang, A Vazquez, A Kato, and L D Schmidt. Sulfur on Noble Metal Catalyst Particles. *Journal of catalysis*, 78, 1982.

[241] M Barbeni, E Pelizzetti, E Borgarello, N Serpone, M Gratzel, L Balducci, and M Visca. Hydrogen from hydrogen sulfide cleavage. Improved efficiencies via modification of semiconductor particulates. *International Journal of Hydrogen Energy*, 10(4) :249–253, 1985.

[242] Nick Serpone, Enrico Borgarello, and Michael Gratzel. Visible Light Induced Generation of Hydrogen from H_2S in Mixed Semiconductor Dispersions ; Improved Efficiency through Inter-particle Electron Transfer. page 3.

[243] N. Z. Muradov, M. I. Rustamov, A. D. Guseinova, and Yu. V. Bazhutin. Photocatalytic production of hydrogen from H_2S solutions over CdS/Pt colloids. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 33(2) :279–283, September 1987.

[244] E.B. Maxted. The poisoning of metallic catalysts. volume 3 of *Advances in Catalysis*, pages 129 – 178. Academic Press, 1951.

[245] Juan Xu and Xuejun Cao. Characterization and mechanism of MoS_2/CdS composite photocatalyst used for hydrogen production from water splitting under visible light. *Chemical Engineering Journal*, 260 :642–648, January 2015.

[246] Ying Liu, Yu-Xiang Yu, and Wei-De Zhang. MoS_2/CdS Heterojunction with High Photoelectrochemical Activity for H_2 Evolution under Visible Light : The Role of MoS_2. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(25) :12949–12957, June 2013.

[247] Bing Han and Yun Hang Hu. MoS_2 as a co-catalyst for photocatalytic hydrogen production from water. *Energy Science & Engineering*, 4(5) :285–304, October 2016.

[248] Zhebo Chen, Arnold J. Forman, and Thomas F. Jaramillo. Bridging the Gap Between Bulk and Nanostructured Photoelectrodes : The Impact of Surface States on the Electrocatalytic and Photoelectrochemical Properties of MoS_2. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(19) :9713–9722, May 2013.

[249] N. Singh, G. Jabbour, and U. Schwingenschlögl. Optical and photocatalytic properties of two-dimensional MoS_2. *The European Physical Journal B*, 85(11), November 2012.

[250] Yang Liu, Hongtao Yu, Xie Quan, and Shuo Chen. Green Synthesis of Feather-Shaped MoS_2/CdS Photocatalyst for Effective Hydrogen Production. *International Journal of Photoenergy*, 2013 :1–5, 2013.

[251] Chuanxi Wang, Huihui Lin, Zhenzhu Xu, Hao Cheng, and Chi Zhang. One-step hydrothermal synthesis of flowerlike MoS_2/CdS heterostructures for enhanced visible-light photocatalytic activities. *RSC Advances*, 5(20) :15621–15626, 2015.

[252] Yong-Jun Yuan, Zijian Li, Shiting Wu, Daqin Chen, Ling-Xia Yang, Dapeng Cao, Wen-Guang Tu, Zhen-Tao Yu, and Zhi-Gang Zou. Role of two-dimensional nanointerfaces in enhancing the photocatalytic performance of 2D-2D MoS_2/CdS photocatalysts for H_2 production. *Chemical Engineering Journal*, 350 :335–343, October 2018.

[253] Bo Chai, Mengqiu Xu, Juntao Yan, and Zhandong Ren. Remarkably enhanced photocatalytic hydrogen evolution over MoS_2 nanosheets loaded on uniform CdS nanospheres. *Applied Surface Science*, 430 :523–530, February 2018.

[254] Xu Zong, Hongjian Yan, Guopeng Wu, Guijun Ma, Fuyu Wen, Lu Wang, and Can Li. Enhancement of Photocatalytic H_2 Evolution on CdS by Loading MoS_2 as Cocatalyst under Visible Light Irradiation. *Journal of the American Chemical Society*, 130(23) :7176–7177, June 2008.

[255] A Castellanos-Gomez, N Agraït, and G Rubio-Bollinger. Optical identification of atomically thin dichalcogenide crystals. *Applied Physics Letters*, 96(21) :213116, 2010.

[256] Song-Lin Li, Hisao Miyazaki, Haisheng Song, Hiromi Kuramochi, Shu Nakaharai, and Kazuhito Tsukagoshi. Quantitative raman spectrum and reliable thickness identification for atomic layers on insulating substrates. *ACS Nano*, 6(8) :7381–7388, 2012. PMID : 22838842.

[257] Yilei Li, Alexey Chernikov, Xian Zhang, Albert Rigosi, Heather M. Hill, Arend M. van der Zande, Daniel A. Chenet, En-Min Shih, James Hone, and Tony F. Heinz. Measurement of the optical dielectric function of monolayer transition-metal dichalcogenides : mos_2, $MoSe_2$, ws_2, and WSe_2. *Phys. Rev. B*, 90 :205422, Nov 2014.

[258] Weitao Tang. Electrical, electronic and optical properties of mos_2 and ws_2. 2016.

[259] Chanyoung Yim, Maria O'Brien, Niall McEvoy, Sinéad Winters, Inam Mirza, James G. Lunney, and Georg S. Duesberg. Investigation of the optical properties of mos2 thin films using spectroscopic ellipsometry. *Applied Physics Letters*, 104(10) :103114, 2014.

[260] Siegel H., Siegel R., and Howell J. R. *Thermal Radiation Heat Transfer*. Hemisphere Publishing Corporation, third edition edition. 1992.

[261] Chantal LARPENT. *Tensioactifs*. Ed. Techniques Ingénieur, 1995.

[262] Bourrel Maurice and Schechter Robert S. *Microemulsions and related systems*. 1988.

[263] Cabane Bernard and Henon Sylvie. *Liquides. Solutions, dispersions, émulsions, gels*. 2007.

[264] Norman A. Mazer, George B. Benedek, and Martin C. Carey. An investigation of the micellar phase of sodium dodecyl sulfate in aqueous sodium chloride solutions using quasielastic light scattering spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry*, 80(10) :1075–1085, 1976.

[265] Nakayama Haruo and Shinoda K. The effect of added salts on the solubilities and Krafft points of sodium dodecyl sulfate and potassium perfluoro-octanoate. *Bulletin of the chemical Society of Japan*, 40(8) :1797–1799, 1967.

[266] M.L. Corrin and William D. Harkins. The Effect of Salts on the Critical Concentration for the Formation of Micelles in colloidal Electrolytes. *Journal of the American Chemical Society*, 69 :683 – 688, 1947.

[267] Dutkiewicz E. and Jakubowska A. Effect of electrolytes on the physicochemical behaviour of sodium dodecyl sulphate micelles. *Colloid & Polymer Science*, 280(11) :1009–1014, November 2002.

[268] Sigma Clermont. Fascicule de travaux pratiques de chimie minérale de premiére année.

[269] John F. Moulder. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy : A reference book of standard for identification and interpretation of XPS data.* Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation, 1992.

[270] Xiaoxia Zuo, Kun Chang, Jing Zhao, Zhengzheng Xie, Hongwei Tang, Bao Li, and Zhaorong Chang. Constructing noble-metal-free Z-scheme photocatalytic overall water splitting systems using MoS_2 nanosheets modified CdS as a H_2 evolution photocatalyst. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(1) :51–58, 2016.

Résumé : Dans le cadre de la transition énergétique, la conversion de l'énergie solaire en carburants adaptés à la mobilité, semble être une solution prometteuse. L'un des premiers accessibles est sans nul doute l'hydrogène qui peut être obtenu par photodissociation de la molécule d'eau sous l'effet d'un rayonnement absorbé par un système photocatalytique. Ce mécanisme est connu sous le nom de photosynthèse artificielle. Le défi à relever est de taille car il faut trouver des systèmes chimiques efficaces et peu coûteux mais aussi concevoir, développer puis optimiser les procédés photoréactifs mettant en œuvre ces réactions, à terme à grande échelle. Ce dernier objectif ne peut être atteint dans un temps raisonnable que si l'on dispose de modèles prédictifs et génériques qui intègrent les phénomènes physiques décrivant les échelles sous-jacentes ayant un impact sur les observables du procédé.

Ce travail s'intéresse à la modélisation d'un photoréacteur limité et contrôlé par le transfert de rayonnement mettant en œuvre des systèmes photocatalytiques pour la production d'hydrogène solaire ainsi qu'à sa validation expérimentale. Le modèle commence par la détermination des propriétés optiques et radiatives du système photocatalytique étudié ce qui relève de l'électromagnétisme. Puis, la résolution de l'Équation du Transfert Radiatif (ETR), avec diffusion élastique ou inélastique selon le cas pratique, permet d'accéder à la vitesse volumétrique locale d'absorption du rayonnement au sein du photoréacteur. Enfin, la formulation d'une loi de couplage thermocinétique et une moyenne à l'échelle du réacteur permettent de déterminer les observables que sont la vitesse volumétrique moyenne de production d'hydrogène et l'efficacité énergétique. Un banc optique de précision muni d'une sphère d'intégration permet de valider expérimentalement les propriétés radiatives. Un banc d'étude composé principalement de sources lumineuses LED et d'un photoréacteur plan étanche rempli d'un milieu photoréactif permet d'accéder aux observables expérimentales *via* une mesure de la pression dans le ciel gazeux du réacteur pour plusieurs valeurs de densité de flux incidente de photons et de concentrations en photocatalyseur. Le modèle est ensuite utilisé pour identifier sur les expériences un seul paramètre agrégeant les constantes cinétiques de la réaction. Deux systèmes photocatalytiques représentatifs de la diversité des systèmes étudiés dans la littérature ont été mis en œuvre : 1) un système moléculaire avec catalyseur de réduction des protons bio-inspiré en phase homogène et 2) un système à base de particules micrométriques de CdS (semiconducteurs) avec ou sans cocatalyseur MoS_2 en phase hétérogène.

Le modèle permet *in fine* d'étudier et d'optimiser différents paramètres d'ingénierie déterminant les performances cinétiques et énergétiques du procédé photoréactif, en fonction de sa géométrie et des conditions solaires de fonctionnement. La possibilité d'atteindre des gains d'efficacité énergétique très importants en développant des photoréacteurs à dilution interne du rayonnement est mise en évidence.

Mots clés : génie des systèmes photoréactifs, photoréacteur, hydrogène, solaire, photosynthèse artificielle, transfert de rayonnement, couplage thermocinétique, luminescence

Summary: As part of the energy transition, converting solar energy into fuels suitable for mobility appears to be a promising solution. One of the first accessible is undoubtedly hydrogen, which can be obtained by photodissociation of the water molecule under the effect of radiation absorbed by a photocatalytic system. This mechanism is known as artificial photosynthesis. The challenge is serious because it is necessary to find effective and inexpensive chemical systems but also to design, develop and optimize the photoreactive processes implementing these reactions, in the long term on a large scale. This last objective can only be achieved in a reasonable time if we have predictive and generic models that integrate the physical phenomena describing the underlying scales having an impact on the observables of the process.

This work is concerned with the modeling of a photoreactor limited and controlled by photon transport implementing photocatalytic systems for the production of solar hydrogen as well as its experimental validation. The model begins with the determination of the optical and radiative properties of the studied photocatalytic system which falls under electromagnetism. Then, solving the Radiative Transfer Equation (RTE), with elastic or inelastic scattering depending on the practical case, provides access to the local volumetric rate of photons absorbed within the photoreactor. Finally, the formulation of a thermokinetic coupling law and an average on the scale of the reactor make it possible to determine the observables which are the average volumetric rate of hydrogen production and energy efficiency. An optical bench equipped with an integrating sphere allows experimental validation of the radiative properties. A study bench composed mainly of LED light sources and a gas tight planar photoreactor filled with a photoreactive medium provides access to experimental observables *via* a measurement of the pressure in the gas headspace of the reactor for several flux incident photon flux density values and photocatalyst concentrations. The model is then used to identify from the experiments a single lumped parameter for the kinetic constants of the reaction. Two photocatalytic systems representative of the diversity of systems studied in the literature have been implemented: 1) a molecular system with a bio-inspired catalyst for protons reduction in homogeneous phase and 2) a system based on micrometric particles of CdS (semiconductors) with or without MoS_2 cocatalyst in heterogeneous phase.

The model ultimately makes it possible to study and optimize various engineering parameters determining the kinetic and energy performances of the photoreactive process, depending on its geometry and the solar operating conditions. The possibility of achieving very significant energy efficiency gains by developing photoreactors with internal radiation dilution is highlighted.

Keywords: photoreactive systems engineering, photoreactor, hydrogen, solar, artificial photosynthesis, radiative transfer, thermokinetic coupling, luminescence