

THESE DE DOCTORAT DE

NANTES UNIVERSITÉ

ECOLE DOCTORALE N° 602

Sciences de l'Ingénierie et des Systèmes

Spécialité : « *Energétique-Thermique-Combustion* »

Par

Léo GAILLARD

**Influence des propriétés de transport de l'oxygène de la cérine
sur le design radiatif d'architectures poreuses produisant de
l'hydrogène en solaire concentré**

Thèse présentée et soutenue à Nantes, le 03/11/2025

Unité de recherche : Laboratoire de Thermique et Energie de Nantes (LTeN)
Institut de Recherche sur les CERamiques (IRCER)

Rapporteurs avant soutenance :

Jean-Christophe BATSALE Professeur des Universités, ENSAM
Aline ROUGIER Directrice de recherche, CNRS

Composition du Jury :

Président :	Olivier JOUBERT	Professeur des Universités, Nantes Université
Examineurs :	José GONZALEZ-AGUILAR	Senior researcher, IMDEA Energía, IMDEA
	Thomas PIERRE	Professeur des Universités, Université Bretagne Sud
Dir. de thèse :	Benoit ROUSSEAU	Directeur de recherche, CNRS
Co-dir. de thèse :	Pierre-Marie GEFFROY	Directeur de recherche, CNRS
Co-enc. De thèse :	Abderezak AOUALI	Maître de conférences, Nantes Université

Titre : Influence des propriétés de transport de l'oxygène de la cérine sur le design radiatif d'architectures poreuses produisant de l'hydrogène en solaire concentré.....

Mots clés : thermochimie solaire, cérine, propriétés électriques, émittance, hydrogène, hautes températures

Résumé : Réduire le gradient thermique présent dans le réacteur et issu du chauffage par rayonnement solaire concentré permettrait d'augmenter le rendement de production d'hydrogène par thermochimie solaire employant de la cérine. Pour cela, cette thèse vise à caractériser et comprendre ce matériau composant l'architecture poreuse servant de réacteur. Les architectures considérées sont des structures poreuses réalisées par fabrication additive. Les caractérisations électrochimiques ont été réalisées dans des conditions similaires à celle de la thermochimie solaire : de 900 à 1500 °C, faible pO_2 . Elles ont permis d'identifier et quantifier les conductivités électriques majoritaires et minoritaires du matériau. Cela a aussi permis de montrer que pour augmenter les cinétiques chimiques, le diamètre des brins de la structure

poreuse doit être fins, 50 μm . Les mesures de conductivité électroniques ont servies à modéliser l'émittance du matériau aux mêmes températures, faisant le lien entre les propriétés électrochimiques et les propriétés radiatives. Cela a permis de calculer les épaisseurs minimales pour que le matériau soit opaque en fonction de la température. Son opacité n'est pas nécessairement garantie avant 1500 °C, selon les tailles de brins choisis. Enfin un banc de mesure de l'émittance spectrale normale à haute température a été développé afin de vérifier les modélisations. Le banc fonctionne de 400 à plus de 1500 °C sous air, sur une gamme spectrale incluant le moyen et le proche infrarouge. L'émittance mesurée de la cérine correspond bien à celle modélisée.

Title : Oxygen transport properties influence of the cerium oxide on the radiative design of porous architectures producing concentrated solar hydrogen.....

Keywords : solar thermochemistry, ceria, electric properties; emittance, hydrogen, high temperature

Abstract : Reducing the thermal gradient present in the reactor and resulting from concentrated solar radiation heating would increase the efficiency of hydrogen production by solar thermochemistry using cerium. To this end, this thesis aims to characterize and understand this material, which forms the porous architecture used as a reactor. The architectures considered are porous structures produced by additive manufacturing. Electrochemical characterizations were performed under conditions similar to those of solar thermochemistry: 900 to 1500°C, low pO_2 . They allowed identifying and quantifying the main and minority electric conductivities of the material. They also showed that to increase the chemical kinetics, the diameter of the strands of the porous structure

must be thin, 50 μm . The electronic conductivity measurements were used to model the emittance of the material at the same temperatures, linking the electrochemical properties to the radiative properties. This made it possible to calculate the minimum thicknesses required for the material to be opaque as a function of temperature. Its opacity is not necessarily guaranteed below 1500 °C, depending on the chosen strand sizes. Finally, a test bench for measuring normal spectral emissivity at high temperatures was developed to verify the models. The bench operates from 400 to over 1500 °C in air, over a spectral range including the mid and near infrared. The measured emittance of cerium corresponds well to the modeled emissivity.