Science @ifpen
N° 56 - Novembre 2024

Rédigé le 22 novembre 2024

15 minutes de lecture

Actualités

Recherche fondamentale



Christophe Copéret

Professeur à l'ETH Zürich
Membre du Conseil Scientifique d'IFPEN

Que ce soit dans nos smartphones ou dans le cadre de la transition énergétique, les batteries occupent déjà une position clef de notre vie quotidienne. Elles sont des « objets » complexes, comportant des compartiments, des composants, des électrolytes et de multiples interfaces qui permettent le stockage réversible de l'énergie.

Comme tout objet, les batteries s'usent, souffrant de la perte progressive de leur propriété de stockage. Dans le cas des batteries au lithium, un des modes de vieillissement est lié à la formation d'une couche ultrafine de l'ordre du nanomètre, qui se forme à l'interface entre l'anode et l'électrolyte. Cette couche appelée « Solid Electrolyte Interphase (SEI) » dans la langue de Shakespeare, croît avec le temps, consommant du lithium cyclable et entraînant à terme une perte en capacité.

Afin d’améliorer la durée de vie des batteries, il est important de comprendre l’origine du cycle de leur vie et le mécanisme de croissance de cette couche ultrafine. Au vu de la complexité des phénomènes de vieillissement et la difficulté à les caractériser, une approche envisageable est la modélisation. C’est exactement ce sur quoi s’est penché Mohammed BIN JASSAR au cours de sa thèse. Il a en particulier obtenu une description atomistique de la décomposition de l’électrolyte ainsi qu’une description de la croissance de la SEI et de la perte de capacité associée. L’évaluation de plusieurs approches de calcul lui a aussi permis d’augmenter l’efficacité des simulations et de montrer les limites actuelles de ces approches.

Cette thèse est une parfaite illustration des travaux doctoraux réalisés à IFPEN, à savoir d’une excellente qualité scientifique tout en s’attaquant à des problèmes et des enjeux concrets pour nos modes de vie. Il pose des bases solides sur la compréhension du mécanisme de vieillissement des batteries, un premier pas vers des modèles prédictifs et in fine l’amélioration de notre quotidien. C’est pourquoi il s’est vu attribuer le Prix de thèse Yves Chauvin 2024.

Bonne lecture.



LES BRÈVES

Thèse de **Mohammed Bin Jassar, lauréat du Prix Yves Chauvin 2024** : « ***Mieux comprendre la formation et la croissance de la Solid Electrolyte Interphase dans les batteries Li-ion par une approche de modélisation moléculaire*** »

La perte progressive d'autonomie des batteries lithium-ion, utilisées dans nos téléphones portables et dans les véhicules électriques, est notamment liée à la formation d'une couche dite « Solid Electrolyte Interphase » (SEI) qui s'installe entre une des électrodes et l'électrolyte de la batterie. La formation de cette couche SEI (Figure 1) a été étudiée théoriquement dans le cadre de cette thèse, via la modélisation moléculaire, afin de comprendre ses aspects thermodynamiques et cinétiques.

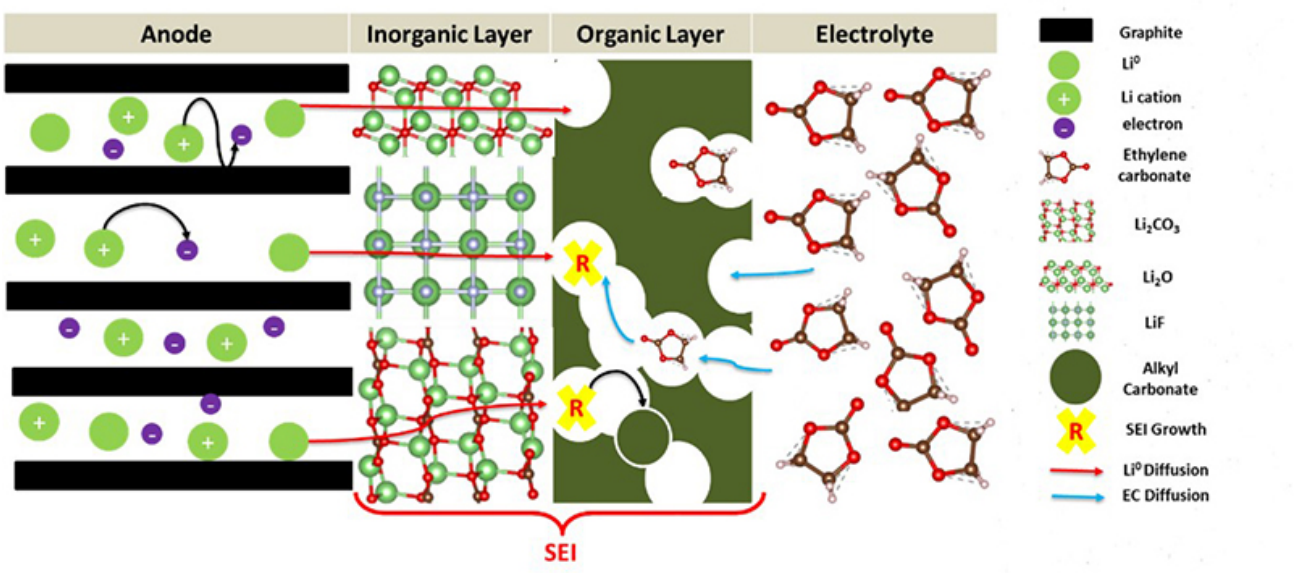


Figure 1 : Représentation schématique de l'anode graphite/lithium,
les couches inorganique et organique formant la couche SEI et l'électrolyte.

Le travail a d'abord consisté à établir une base de données des réactions chimiques impliquées en utilisant la DFT[1] pour calculer les énergies de réaction et d'activation. Les simulations kMC[2] ont ensuite révélé que des sels comme Li_2CO_3 et Li2O, issus de la dégradation de l'électrolyte, jouent un rôle crucial. Les simulations permettent également de prédire la perte de capacité de la batterie selon la composition initiale de la couche SEI (Figure 2) et suggèrent de considérer d'autres sels comme LiF issus de la dégradation [1].

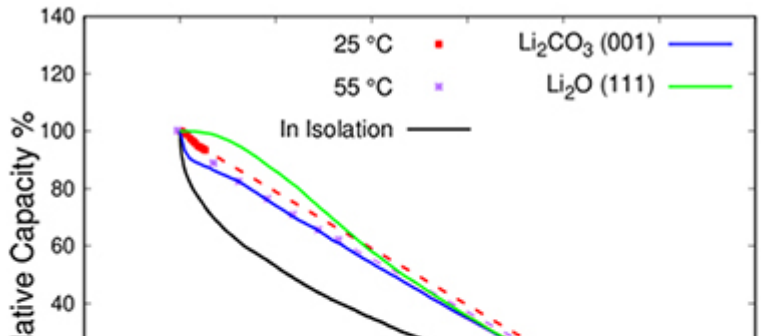


Figure 2 : Diminution de la capacité relative en fonction du temps normalisé suite aux réactions de dégradation de l'électrolyte en présence de Li2CO3 (courbe bleue), Li2O (courbe verte) et en absence de sel inorganique (courbe noire), comparée aux données expérimentales obtenues à 25 °C pour une batterie chargée à 100% [2] et à 55 °C pour une batterie chargée à 60% [3].
(Reprinted with permission from [1] - Copyright 2023 American Chemical Society)

Le second volet de la thèse s'est concentré sur l'évaluation de méthodes semi-empiriques, moins coûteuses en ressources informatiques que la DFT pure. Parmi ces méthodes, la GFN-xTB[3] s'est révélée particulièrement prometteuse, car elle conduit à des temps de calcul beaucoup plus courts, avec seulement une légère perte sur la précision du résultat. Cette méthode permet notamment de modéliser des réactions de dégradation de l'électrolyte, l'insertion des ions lithium entre les couches de graphène de l'anode, la croissance de nanoparticules de sel de Li (Li_2CO_3 e, LiF, Li2O) ou encore l'interaction entre divers composants organiques de l'électrolyte et ces nanoparticules inorganiques [4].

Enfin, des recherches ont été entamées sur deux autres aspects : la porosité de la couche organique poreuse de la SEI et la diffusion du solvant[4] principal de l'électrolyte dans cette couche. La poursuite de ces travaux devrait permettre une meilleure estimation des paramètres utilisés dans des modèles phénoménologiques, appliqués aussi bien dans l'industrie automobile qu'à IFPEN pour une meilleure description du vieillissement des batteries lithium.

[1-] La théorie de la fonctionnelle de la densité est une méthode basée sur la physique quantique permettant d'étudier les structures composées de plusieurs atomes et d'en déduire leurs propriétés physico-chimiques, comprenant leur réactivité chimique.
[2-] Méthode qui permet de simuler le comportement de systèmes évoluant selon une équation maîtresse, en utilisant des données cinétiques des réactions chimiques élémentaires.
[3-] La méthode GFN-xTB (*Geometries, Frequencies, and Noncovalent interactions extended Tight-Binding*) est une approche semi-empirique de mécanique quantique qui permet de simuler efficacement les structures moléculaires, les chemins de réaction et les interactions non covalentes.
[4-] Carbonate d'éthylène.

Références :

1. Mohammed Bin Jassar, Carine Michel, Sara Abada, Theodorus De Bruin, Sylvain Tant, Carlos Nieto-Draghi, Stephan N. Steinmann. ***A Joint DFT-kMC Study To Model Ethylene Carbonate Decomposition Reactions: SEI Formation, Growth, and Capacity Loss during Calendar Aging of Li-Metal Batteries***, ACS Appl. Energy Mater., 6, (2023), 6934–45.
   >> https://doi.org/10.1021/acsaem.3c00372

2. Maria Hellqvist Kjell, Sara Malmgren, Katarzyna Ciosek, Mårten Behm, Kristina Edström, Göran Lindbergh. ***Comparing aging of graphite/LiFePO4 cells at 22 °C and 55 °C –***

Electrochemical and photoelectron spectroscopy studies, J. Power Sources 243 (2013), 290–98.
>> https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.06.011

3. Bramy Pilipili Matadi, Sylvie Geniès, Arnaud Delaille, Thomas Waldmann, Michael Kasper, Margret Wohlfahrt-Mehrens, Frederic Aguesse, Emilie Bekaert, Isabel Jiménez-Gordon, Lise Daniel, Xavier Fleury, Michel Bardet, Jean-Frédéric Martin, Yann Bultel. ***Effects of Biphenyl Polymerization on Lithium Deposition in Commercial Graphite/NMC Lithium-Ion Pouch-Cells during Calendar Aging at High Temperature***, J. Electrochem. Soc. 164, (2017): A1089.
>> https://doi.org/10.1149/2.0631706jes

4. Mohammed Bin Jassar, Carine Michel, Sara Abada, Theodorus De Bruin, Sylvain Tant, Carlos Nieto-Draghi, Stephan N. Steinmann. ***Lessons Learned from Semiempirical Methods for the Li-Ion Battery Solid Electrolyte Interphase***, J. Phys. Chem. C, 128, (2024), 3269–80.
>> https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c08176

Contacts scientifiques : theodorus.de-bruin@ifpen.fr et Carlos Nieto-Draghi

>> NUMÉRO 56 DE SCIENCE@IFPEN

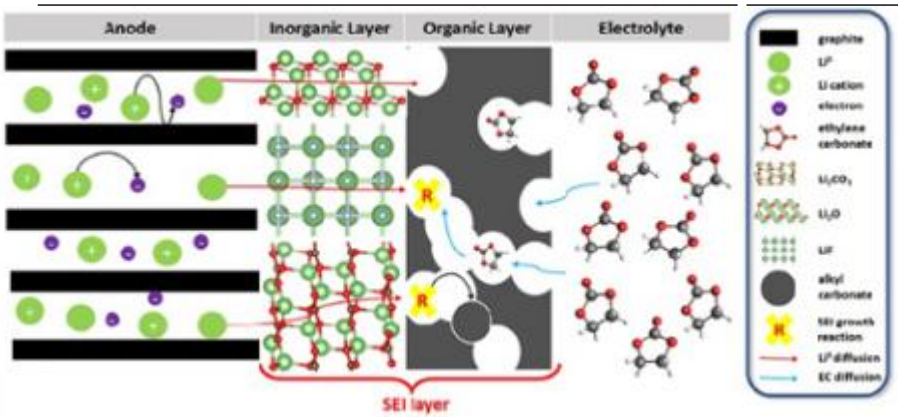
VOUS SEREZ AUSSI INTÉRESSÉ PAR



Recherche fondamentale

Actualités novembre 2024

Prix Yves Chauvin 2024 : rencontre avec le lauréat, Mohammed Bin Jassar



e et corrosion

VS6 - Comment mieux maîtriser la Perte de Capacité des Batteries au Lithium

Tout le monde a remarqué que les batteries à base d'ions lithium, utilisées dans nos téléphones portables, ordinateurs, etc., perdent progressivement de l'autonomie au point de devenir inutilisables. Cette perte d'autonomie résulte notamment d'une couche, dite SEI, qui s'installe entre une des électrodes et l'électrolyte de la batterie. Cette couche apparaît dès le premier cycle de charge/décharge de la batterie, et croît progressivement en consommant des ions de lithium, de manière irréversible et donc au détriment de la capacité de la batterie...

Batteries

Thermodynamique / Modélisation moléculaire

Électrochimie et corrosion

Prix Yves Chauvin : Modélisation moléculaire de l'interphase électrolyte solide dans les batteries au lithium

Thèse de **Daniel Carlos Da Silva** : « ***Développement d'une méthodologie de modélisation analytique des composants électriques dans un véhicule hybride : Optimisation des performances énergétiques*** »

Pour maximiser la contribution des véhicules hybrides électriques (HEV) à la décarbonation du secteur des transports, leur performance énergétique est un facteur-clé qui doit être pris en compte dès la phase de conception. Or, pour un HEV, optimiser cette conception en vue de maîtriser sa consommation recouvre non seulement un aspect de dimensionnement mais aussi un contrôle de supervision, appelé Loi de Gestion d'Énergie (EMS[1]). Une telle co-optimisation dimensionnement/contrôle est généralement abordée soit en imbriquant des algorithmes de contrôle optimal dans un algorithme d'optimisation dédié au dimensionnement, soit en utilisant de l'optimisation convexe[2] pour optimiser simultanément les deux niveaux. Cependant, la première approche est connue pour induire des contraintes computationnelles (par exemple sur le temps de calcul), tandis que la seconde peut affecter la fidélité de la modélisation en raison de contraintes inhérentes à l'optimisation convexe.

En s'inscrivant dans une nouvelle perspective, ce travail de thèse a introduit une méthodologie visant à estimer la consommation d'énergie de groupes motopropulseurs à l'aide d'une formulation entièrement explicite, illustrée sur la Figure 1. Celle-ci se traduit par un Modèle Explicite de Consommation du Groupe Motopropulseur (EPCM[3]), développé d'abord à l'aide de *modèles de composants*, pour considérer les pertes de puissance, puis de *modèles prédictifs*, situés à un deuxième niveau de modélisation, pour prendre en compte l'impact des variations de dimensionnement des composants.

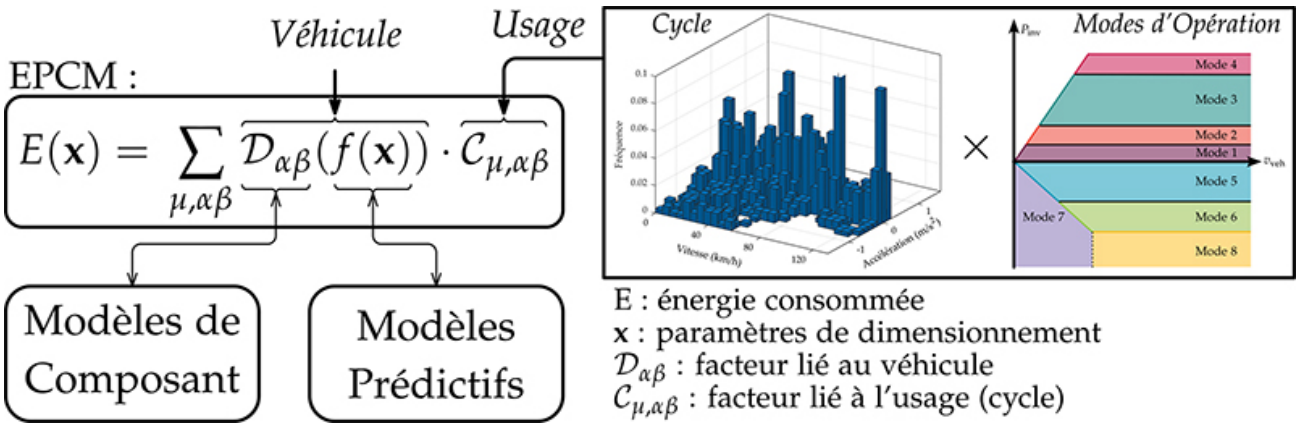


Figure 1 : Structure d'un Modèle Explicite de Consommation du Groupe Motopropulseur (EPCM)

La nouvelle méthodologie a été développée en prenant comme référence un véhicule hybride électrique à pile à combustible (FCHEV[4]). Pour les analyses énergétiques de véhicules au niveau système, le travail mené a porté, non seulement sur la modélisation des composants couramment présents dans les véhicules électriques, mais aussi sur la modélisation de l'électronique de puissance et du système de pile à combustible [1], aspects souvent négligés ou traités de manière inadaptée.

Le développement et la validation des *modèles de composants* ont été réalisés à l'aide des données obtenues avec une Toyota Mirai II lors d'essais sur un banc à rouleaux à IFPEN. L'analyse de la consommation d'hydrogène sur des cycles d'homologation a alors montré une erreur globale entre mesure et modèle de moins de cinq pour cent [2]. Ensuite, des jeux de données opératoires concernant des composants de différentes tailles ont été employés pour le développement des *modèles prédictifs* à partir d'analyses de régression. Par rapport à l'utilisation habituelle de cartographies de rendement, très spécifiques à chaque composant, de tels modèles plus généraux ont introduit une erreur inférieure à trois pour cent sur la consommation d'hydrogène [3].

En explorant l'utilisation de l'EPCM développé pour le FCHEV, au lieu d'une loi de contrôle optimale, cette thèse a montré que le recours à une EMS employant une simple fonction affine fournit une approximation raisonnable pour la co-optimisation lors des premières étapes de conception du véhicule.

Une analyse de performance computationnelle a montré ensuite que l'utilisation de l'EPCM dans un problème d'optimisation de dimensionnement peut réduire le temps d'évaluation d'un facteur 200, tout en conservant à la fois le dimensionnement obtenu avec une modélisation classique et un EMS optimal (Figure 2.a). Cette nouvelle formulation a également été étudiée sur des problèmes de dimensionnement réduits[5], ce qui nous a permis d'obtenir des expressions linéaires et quadratiques pour approximer la consommation d'hydrogène obtenue avec une formulation classique (Figure 2.b).

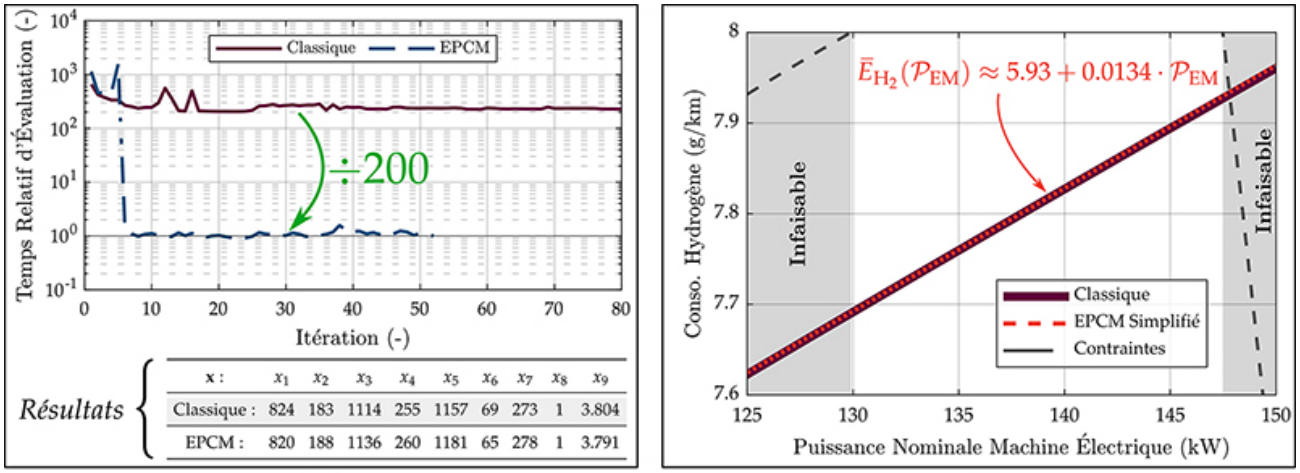


Figure 2 :
(a) Comparaison du temps d'évaluation et les résultats d'optimisation en utilisant une formulation classique et l'EPCM.
(b) Comparaison de l'estimation de consommation d'hydrogène obtenue avec une formulation classique(6) et un EPCM simplifié.

Une fois mis au point, des modèles d'une telle simplicité peuvent être utilisés pour tirer des conclusions rapides sur la performance énergétique d'un véhicule électrifié, et ils peuvent être couplés avec d'autres aspects essentiels dans la conception d'un véhicule, comme le coût et l'analyse de cycle de vie.

1- Energy Management Strategy.
2- Où la fonction-objectif est convexe (https://fr.wikipedia.org/wiki/fonction_convexe), ainsi que l'ensemble admissible (https://fr.wikipedia.org/wiki/ensemble_convexe), ce qui simplifie fortement l'optimisation.
3- Explicit Powertrain Consumption Model.
4- Fuel Cell Hybrid Electric Vehicle.
5- C'est-à-dire avec un nombre réduit de variables de dimensionnement, par exemple une ou deux.
6- C'est-à-dire utilisant un modèle quasi-statique pour chacun des composants, avec une loi de contrôle optimale.

Références :

1. D. Carlos da Silva, L. Kefsi and A. Sciarretta, ***An analytical model to optimize the powertrain sizing of Fuel Cell Hybrid Electric Vehicles***, 2022 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC), Merced, CA, USA.
   >> https://doi.org/10.1109/VPPC55846.2022.10003436

2. D. Carlos da Silva, L. Kefsi and A. Sciarretta, ***Analytical Models for the Sizing Optimization of Fuel Cell Hybrid Electric Vehicle Powertrains***, 16th International Conference on Engines & Vehicles? for Sustainable Transport (ICE2023), Capri – Naples, Italy.
   >> https://doi.org/10.4271/2023-24-0133

3. D. Carlos da Silva, L. Kefsi and A. Sciarretta, ***Closed-Form Expression to Estimate the Hydrogen Consumption of a Fuel Cell Hybrid Electric Vehicle***, IEEE Transactions on Vehicular Technology, 2024.
   >> https://doi.org/10.1109/TVT.2024.3350351

Contact scientifique : daniel.carlos-da-silva@ifpen.fr

>> NUMÉRO 56 DE SCIENCE@IFPEN

Vers une consommation énergétique plus explicite pour des véhicules électrifiés plus efficaces

Thèse de **Valentine Combaudon** : « ***Mécanismes et quantification de la génération d'hydrogène naturel en contexte intracratonique : le cas du Mid-Rift System (Kansas, USA)*** »

Depuis une dizaine d'années, l'hydrogène naturel (H_2) émis au cœur des continents, les « cratons », est source de fascination pour de nombreux géologues. Si sa présence en subsurface a été caractérisée à de nombreux endroits de la planète, on ignore encore si l'utilisation de cette source d'énergie décarbonée est susceptible d'être économiquement viable. Afin de pouvoir répondre à cette question et d'identifier ensuite les sites de forage présentant le meilleur potentiel, la quantification à large échelle de cette ressource passe par des modélisations.

Par ailleurs, si l'origine et de la quantité d'H_2 émis depuis le plancher océanique ne fait plus question depuis des décennies, le potentiel des différents minéraux des roches cratoniques à en produire, via des réactions d'interactions eau-roche, reste inconnu. Cette interrogation autour de la source d'H_2 est néanmoins essentielle afin d'évaluer la ressource correspondante.

Ce travail de thèse s'est attaqué à la question avec comme objet d'étude le rift médio-continental Nord-Américain (MRS) composé de roches très anciennes (plus d'1 milliard d'années) s'étendant sur plusieurs milliers de km. L'étude de ces roches s'est fondée sur une approche multi-échelle (du nm au cm) pour laquelle un workflow analytique a été développé (Figure 1) autour de diverses techniques d'observation : la microscopie pour l'identification des phases, le synchrotron pour la spéciation chimique et la µ-tomographie pour l'estimation des volumes de minéraux altérés [1]. L'application de ces techniques d'imagerie à différentes roches du socle du Kansas, au Sud du rift, a permis de quantifier le potentiel des formations géologiques en place à produire de l'hydrogène naturel via la quantification du fer réduit dans les minéraux, ainsi qu'à estimer les ressources déjà produites via la quantification du fer oxydé.

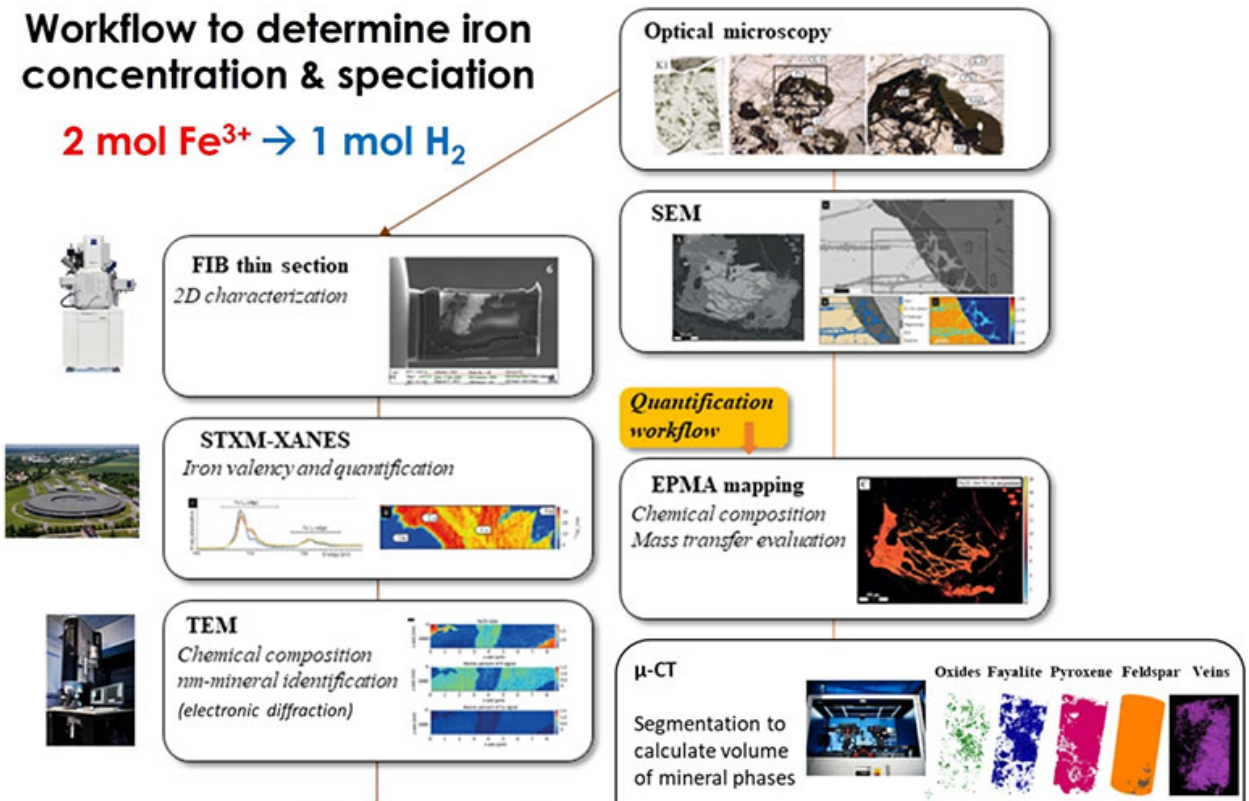


Figure 1 : Workflow analytique permettant la quantification du potentiel d'H2 à partir de l'étude multi-échelle d'une roche.

La mise en place de ce workflow a permis l'identification de la roche mère d'H_2 et la caractérisation complète du « système hydrogène » au Sud du rift [2] a ensuite pu être menée à bien (Figure 2). Outre cette « roche mère » (generating rock), on y retrouve au-dessus d'elle la roche réservoir (reservoir rock) puis la roche couverture (cap rock) et il s'avère que la production de cette ressource décarbonée y semble encore active, bien que les roches en question soient bien plus anciennes que les réservoirs pétroliers, où sont exploités les hydrocarbures fossiles.

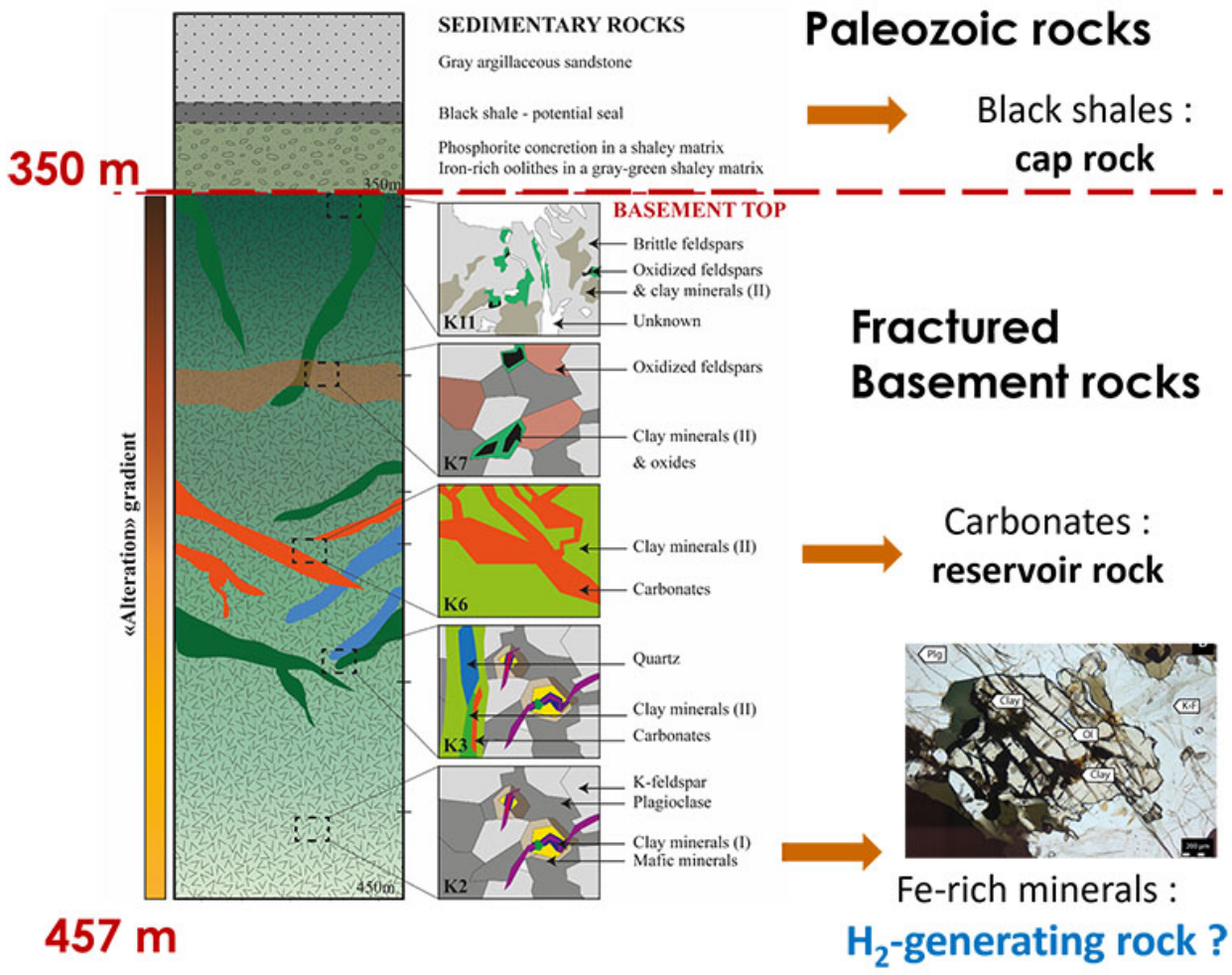


Figure 2 : Caractérisation du système Hydrogène au Sud du rift, dans le socle Précambrien du Kansas.

Enfin, la même caractérisation a été menée pour le Nord du rift, dans le Minnesota où une production active d'hydrogène a lieu en surface à l'affleurement des roches Précambriennes. Elle a permis d'identifier de nouveaux marqueurs de production et de consommation d'H_2, sous la forme d'acides gras volatiles, dans des eaux hyper-basiques et chimiquement très réduites [3]. De tels composés résultent de la consommation biologique d'H_2, ou de sa réactivité chimique avec du carbone inorganique tel que le CO_2.

Les connaissances acquises au cours de cette thèse, ainsi que les protocoles d'analyse développés, ont été intégrés à l'offre commerciale d'IFPEN visant à identifier et caractériser les zones d'exploration. L'ensemble sert d'ores déjà à l'étude d'autres sites émetteurs, et permettra sous peu d'aboutir à des modèles numériques permettant de prédire les ressources potentielles présentes en subsurface.

Références :

1. Combaudon, V., Sissmann, O., Bernard, S., Viennet, J. C., Megevand, V., Le Guillou, C., Guélard, J., Martinez, I., Guyot, F., Derluyn, H. & Deville, E., ***Are the Fe-rich-clay veins in the igneous rock of the Kansas (USA) Precambrian crust of magmatic origin***, (2024). Lithos, 474, 107583.
   >> https://doi.org/10.1016/j.lithos.2024.107583

2. Combaudon, V., Centrella S., Kularatne, K., Sissmann, O., Sénéchal, P., Deville, E. & Derluyn, H., ***Mass transfer study of a fayalite-bearing gabbro from the Kansas Precambrian basement (USA) and implications for natural hydrogen generation***, in review at Chemical Geology.

3. Combaudon, V., Sissmann, O., Guelard, J., Noirez, S., Derluyn, H., & Deville, E. ***Investigating reduced and alkaline fluids degassing CH4-H2-He with high concentrations of formate and acetate in iron-rich Precambrian shield rocks***, in review at International Journal of Hydrogen Energy.

Contact scientifique : olivier.sissmann@ifpen.fr

>> NUMÉRO 56 DE SCIENCE@IFPEN

Hydrogène naturel « continental » : mieux comprendre pour mieux exploiter son potentiel

Thèse de **Yuna Han** : « ***Optimisation de la porosité et de l'acidité de zéolithes large pore pour la transformation de sucre en molécules plateforme*** »

La valorisation de la biomasse au travers de produits et intermédiaires chimiques est une voie de plus en plus adoptée pour réduire l'empreinte carbone de l'industrie concernée. Parmi les ressources issues de la biomasse, les sucres sont très attractifs parce qu'ils contiennent beaucoup de groupements fonctionnels permettant leur transformation en produits d'intérêt (alcools, acides, etc.). Ainsi, par déshydratation du fructose, on peut obtenir du 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF), une molécule qui peut notamment servir à produire des polymères. La transformation du fructose en 5-HMF étant catalysée par des acides de Brønsted[1], on utilise actuellement des catalyseurs acides liquides en solution, mais sans possibilité de recycler ce catalyseur. Le développement d'un catalyseur acide solide est à ce titre un enjeu important.

Les zéolithes sont des matériaux poreux très intéressants a priori pour cette application, d'une part parce qu'elles sont des acides Brønsted forts, et d'autre part en raison de l'espace restreint de leurs pores qui peut limiter la formation de co-produits oligo- ou polymérisés indésirables. Cependant, les sucres sont des molécules assez encombrantes et leur diffusion dans les micropores d'une zéolithe est lente, même pour des zéolithes dites « large pore » comme la faujasite. Accélérer cette diffusion dans le cas du fructose permettrait donc a priori d'augmenter l'activité catalytique pour sa transformation, et la production d'un système de porosité hiérarchisée, facilitant l'accès aux micropores, est un moyen d'y parvenir qui a fait l'objet de ce travail.

Dans cette thèse, des traitements en milieu basique ont été utilisés pour générer une échelle de porosité mésoporeuse dans des zéolithes faujasite de type USY (Ultra Stable Y zeolite). Le traitement basique dissout le silicium de la structure zéolithique de manière sélective, sans affecter l'aluminium qui génère l'acidité de Brønsted : on parle alors de désilication. Un compromis a dû être trouvé entre la génération de mésopores et la destruction de la structure cristalline de la zéolithe. Ces zéolithes ont ensuite été testées pour la transformation de fructose en 5-HMF afin d'évaluer l'effet du système mésoporeux généré sur l'activité et la sélectivité du catalyseur.

Les premiers travaux ont montré comment l'ajout d'ions tetraalkylammonium, avec différentes longueurs de chaine alkyl, pendant le traitement basique, permet de réguler le degré de désilication et donc la formation des mésopores [1]. A cet égard, il s'avère que la teneur en aluminium de la zéolithe-mère joue également un rôle très important (Figure 1).

Ensuite, l'effet de la génération des mésopores sur l'accessibilité des sites acides de Brønsted a pu être mesuré par adsorption d'une molécule basique dotée d'un fort encombrement stérique permettant de définir des règles pour optimiser cette propriété. Bien qu'elle augmente intrinsèquement la vitesse de production de 5-HMF des catalyseurs zéolithiques, la concentration des sites acides accessibles ne permet pas d'expliquer à elle seule le bénéfice des zéolithes dans la transformation du fructose. Une analyse chimiométrique a été menée pour chercher d'autres facteurs explicatifs, et a notamment permis d'identifier, dans le catalyseur, une faible acidité de Lewis[2] résiduelle et une faible concentration en Al, cette dernière pouvant être indicatrice de l'hydrophobicité de la zéolithe.

Un autre aspect du travail a été de rechercher les chemins réactionnels de la transformation du fructose. Des techniques analytiques et spectroscopiques ont permis de montrer que le 5-HMF n'est pas un produit « primaire », mais que la réaction passe par des intermédiaires de déshydratation de la forme cyclique du fructose [2], apportant une réponse nouvelle à un débat jusqu'alors non tranché dans la littérature.

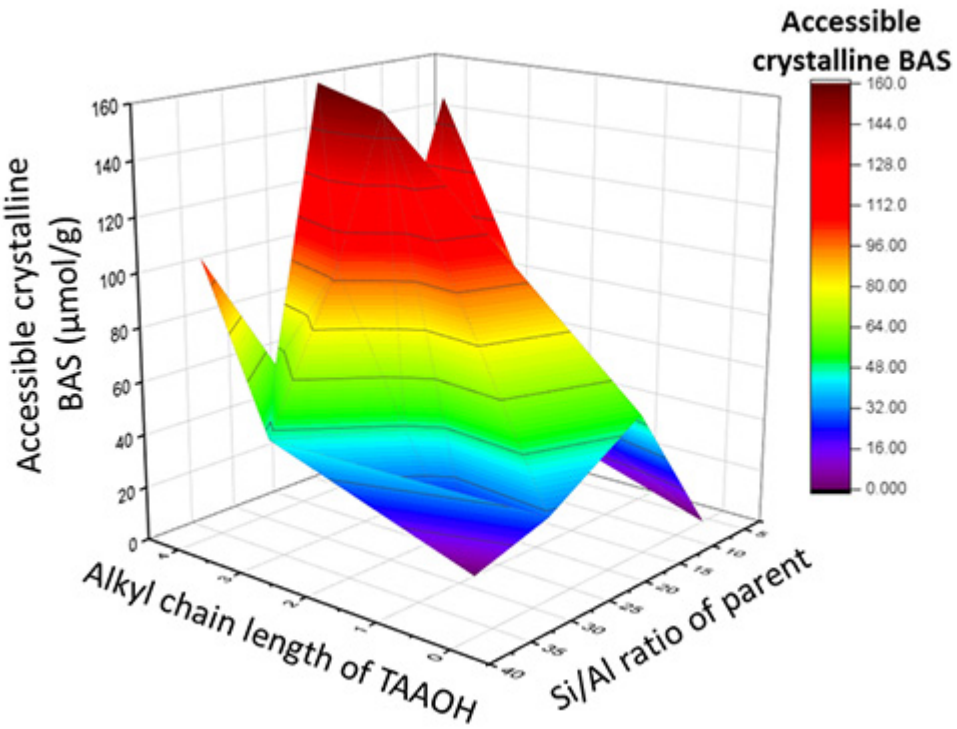


Figure 1 : Concentration de sites acides accessibles en fonction du cation tetralkylammonium et du rapport Si/Al de la zéolithe USY mère.

Ce travail de thèse a fait progresser un savoir-faire très utile concernant la modification de la porosité et de l'accessibilité des sites acides des zéolithes. Il a également permis de mieux comprendre les mécanismes de transformation de sucres par des zéolithes. Néanmoins, certaines questions restent ouvertes, concernant par exemple un rôle potentiellement important de l'hydrophobicité des zéolithes dans la transformation des sucres. Ce point a du reste initié un nouveau volet de recherche à IFPEN qui vise à mieux comprendre l'adsorption de l'eau (co-produit de la déshydratation) dans les USY à porosité hiérarchisée.

1- Acide de type « donneur de proton ».
2- Un acide de Lewis est une espèce chimique susceptible d'accepter un doublet d'électrons et donc de créer une liaison covalente.

Références :

1. Han, Y. ; Larmier, K. ; Rivallan, M. ; Pirnruber, G., ***Generation of mesoporosity in H–Y zeolites by basic or acid/basic treatments: Towards a guideline of optimal Si/Al ratio and basic reagent***, Microporous Mesoporous Mater., 2024, 365, 112906.

>> https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2023.112906

2. [2] Han, Y.; Caillol, N.; Florent, A.; Mekki-Berrada, A.; Pirngruber, G.; Larmier, K., ***Dehydration of Fructose to 5-HMF Catalyzed by Commercial Faujasite Zeolites: Kinetic Study and Influence of the Properties of the Catalyst***, ChemCatChem 2024.
   >> https://doi.org/10.1002/cctc.202400257

Contact scientifique : Kim Larmier

>> NUMÉRO 56 DE SCIENCE@IFPEN

Comment préparer de meilleurs catalyseurs zéolithiques pour la transformation de sucre

Thèse de **Antoine Sabrié** : « ***Proposition et mise en œuvre d'une topologie d'onduleur multifonctionnel à tension de bus régulée pour la traction électrique*** »

Dans les chaînes de traction des véhicules électriques, il est nécessaire de convertir la tension de type continu fournie par la batterie en tensions triphasées alternatives pour alimenter la machine électrique du véhicule. Cette conversion est réalisée à partir d'une électronique de puissance embarquée dans le véhicule, appelée onduleur. C'est également par le biais de cet onduleur que le moteur électrique est piloté, de manière à faire varier sa vitesse ou son couple.

Dans le cas idéal, on aimerait pouvoir convertir la totalité de la tension disponible pour alimenter le moteur électrique. En réalité, par le principe inhérent à la conversion par l'onduleur, on ne peut alimenter le moteur qu'avec des tensions alternatives dont l'amplitude maximale est de 57% de la valeur de tension délivrée par la batterie. Outre cette limitation, liée à la structure de la topologie utilisée, des chutes de tension variables peuvent survenir dans la chaîne de traction. Celles-ci peuvent par exemple se produire en fonction de l'état de charge de la batterie, ou en fonction de la température à laquelle évoluent les éléments de la chaîne de traction. Toutes ces chutes de tension, intrinsèques ou d'origines externes, vont alors réduire les performances de la machine pilotée.

Dans un premier temps, ces travaux de thèses ont permis d'étudier et de modéliser finement les phénomènes physiques à l'origine de chutes de tension intrinsèques des convertisseurs. À ce titre, un modèle analytique a été proposé et confronté à des données expérimentales, démontrant ainsi une bonne estimation de ces phénomènes [1].

Par ailleurs, dans l'industrie, une solution utilisée pour s'affranchir de la limitation en tension de l'onduleur est d'ajouter un convertisseur DC – DC élévateur. L'inconvénient de cette solution est qu'elle introduit un deuxième étage de conversion pouvant impacter le rendement global et la fiabilité de la chaîne de traction. De plus, ces dernières années, de nouvelles architectures ont été envisagées pour mutualiser des fonctions de conversion et ainsi réduire le coût, le volume et le poids de la chaîne de traction tout en améliorant son rendement global. C'est ainsi que des architectures d'onduleur élévateur en un étage de conversion, sans ajout d'un étage de conversion DC - DC supplémentaire, ont été proposées dans la littérature. L'une de ces architectures apparue récemment, l'onduleur à Split Source (SSI[1]), présente des avantages compétitifs par rapport à ses homologues. Néanmoins, nous avons montré que ce convertisseur était incompatible avec la traction électrique [2]. En effet, ce dernier fait perdre un degré de liberté nécessaire au pilotage d'un moteur électrique et ne présente pas de capacité à récupérer l'énergie au freinage, fonction également primordiale pour les applications de traction.

Pour surmonter ces limitations, nous avons introduit un nouveau convertisseur : le B-ASSI [2]. Compatible avec les applications de traction, il a été réalisé et validé expérimentalement à travers une preuve de concept de quelques kW (Figure 1(a)). Le pilotage du convertisseur (Modulation à Largeur d'Impulsion), ainsi que son contrôle, ont également été développés. Les résultats montrent que le B-ASSI offre plus de points de fonctionnement que les convertisseurs traditionnels (Figure 1(b)).

Enfin, ces travaux ont ouvert la voie à l'ajout d'une fonction d'abaissement de la tension d'alimentation de l'onduleur, ce qui permet d'optimiser le fonctionnement à bas régime, réduisant la température et les oscillations de couple et améliorant en définitive les performances de la machine électrique [3]. Une extension du B-ASSI, incluant cette fonctionnalité, a été proposée et validée expérimentalement.

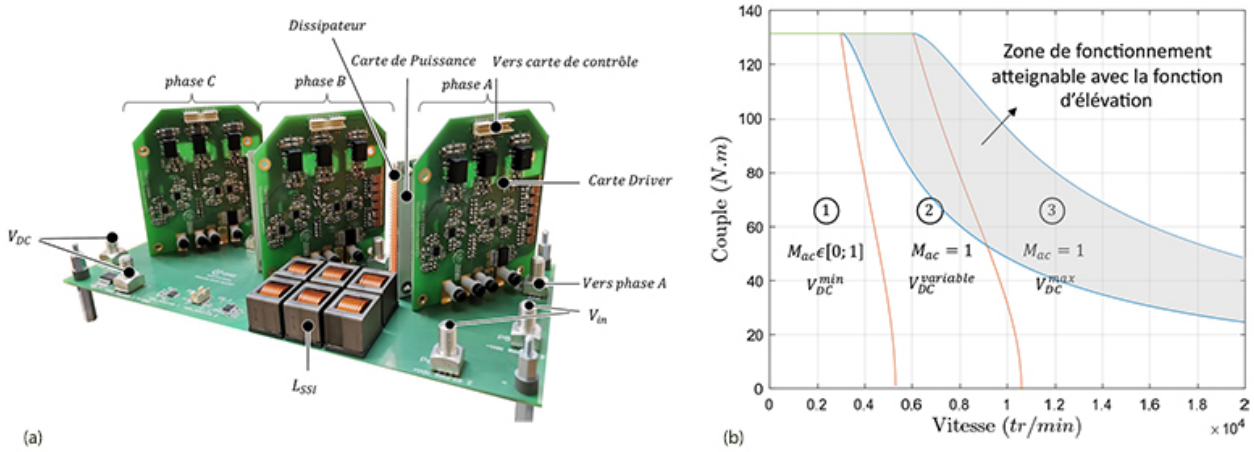


Figure 1 : (a) Preuve de concept du B-ASSI développée dans ces travaux de thèse.
(b) Extension de la zone de fonctionnement théorique de la machine électrique en utilisant le B-ASSI par rapport à un onduleur classique.

Ces travaux ouvrent la voie à une application plus large des architectures à Split Source dans la traction électrique, tout en mettant en lumière les avantages de cumuler plusieurs fonctions dans un même convertisseur pour optimiser la chaîne de traction.

[1-] Split Source Inverter.

Références :

1. A. Sabrié, A. Battiston, F. Vidal-Naquet, J. -Y. Gauthier and X. Lin-Shi, ***Analytical Derivation of Output Distortions Harmonics Caused by Voltage Source Inverter Non-Linearities in PMSM Drives***, 25th European Conference on Power Electronics and Applications (EPE'23 ECCE Europe), Aalborg, Denmark, 2023.
   >> https://hal.science/hal-04308904

2. A. Sabrié, A. Battiston, J. -Y. Gauthier, X. Lin-Shi, ***Three-phase bidirectional active split source inverter for automotive traction application***, Mathematics and Computers in Simulation, 2023.
   >> https://doi.org/10.1016/j.matcom.2023.08.045

3. A. Sabrié, A. Battiston, J. -Y. Gauthier and X. Lin-Shi, ***Investigation of the modulation index tuning advantages for voltage source inverters with adjustable DC-bus voltage***, 23rd European Conference on Power Electronics and Applications (EPE'21 ECCE Europe), Ghent, Belgium, 2021.
>> https://hal.science/hal-03811000

Contact scientifique : antoine.sabrie@ifpen.fr

>> NUMÉRO 56 DE SCIENCE@IFPEN

Vers une nouvelle génération de convertisseur pour optimiser la chaîne de traction électrique

Thèse de **Omar Maiga** : « ***Caractérisation géologique et géophysique 3D d'un système de réservoirs d'hydrogène naturel - Exemple du champ de Bourakèbougou, Mali*** »

Dans la course actuelle à la production d'un hydrogène vert et bon marché, celui qui se trouve naturellement présent dans le sous-sol terrestre soulève un intérêt grandissant dans le cadre d'un nouveau mix énergétique.

Au Mali, le champ de Bourakebougou est aujourd'hui la référence emblématique de ce type d'accumulations naturelles d'hydrogène dans le sous-sol : 25 forages exploratoires y ont démontré sa présence à forte concentration (98 mol%), à la fois dans un réservoir géologique situé à une centaine de mètres de profondeur et dans d'autres réservoirs plus profonds.

Pour mieux caractériser ces réservoirs et les processus de rétention et de préservation de l'hydrogène, un travail de thèse a été mené à IFPEN, en lien avec la société Hydroma qui exploite ce gisement.

Une étude approfondie des résultats des carottages et des diagraphies[1] réalisées, ainsi que des données géochimiques obtenues, a été menée pour mieux caractériser la nature des réservoirs d'hydrogène de Bourakebougou [1].

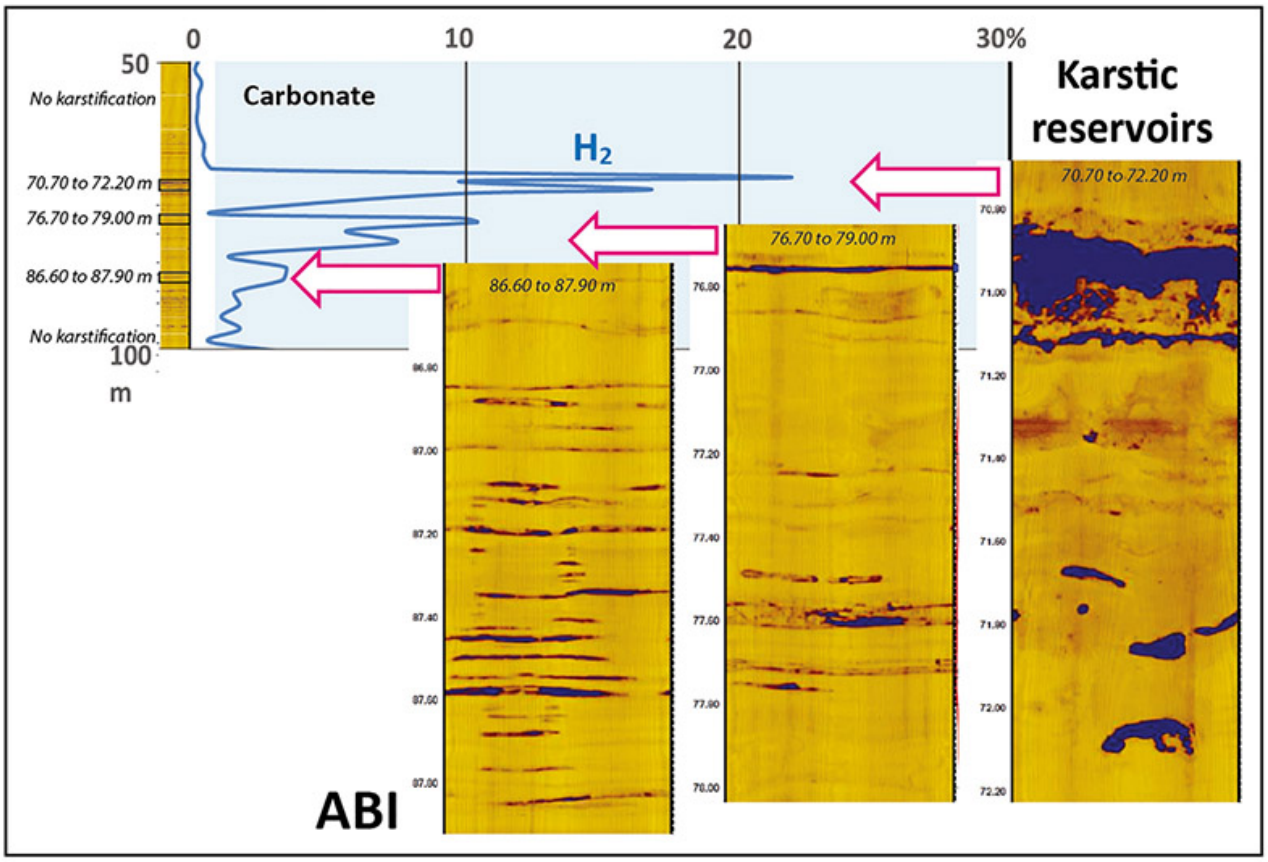


Figure 1 : Imagerie acoustique en forage au sein du réservoir principal (carbonates karstifiés) qui contient de l'Hydrogène (98 mol%) sur le champ de Bourakebougou mis en regard avec les résultats des diagraphies de gaz. D'après [1]

Le réservoir principal, le moins profond et dans lequel la teneur est la plus élevée, est constitué de carbonates dolomitiques (« cap carbonates » de la période glaciaire de la fin du Protérozoïque). Ces carbonates sont en grande partie karstifiés[2] et présentent un degré élevé d'hétérogénéité dans la porosité (0,21-14,32%). D'après l'analyse de l'imagerie de forage des réservoirs carbonatés (le réservoir principal le plus superficiel et d'autres secondaires plus profonds), l'accumulation d'hydrogène se produit principalement dans des cavités karstiques (Figure 1). D'autres réservoirs, en particulier les plus profonds, sont constitués de roches gréseuses poreuses dotées de porosités beaucoup plus homogènes (4,52-6,37%) par rapport aux carbonates massifs.

En comparant le système de réservoir étudié aux systèmes classiques de pétrole et de gaz, on constate que le réservoir d'hydrogène est un système dynamique qui se recharge progressivement en gaz riche en H_2 à une vitesse proche de celle du soutirage. Cela s'explique par le fait que l'hydrogène, largement dissous en profondeur dans les aquifères profonds (ce qui a été confirmé par les diagraphies), dégaze en raison de la baisse de pression liée à la production. Il vient ainsi recharger le réservoir karstique supérieur, sous forme d'une phase gazeuse, permettant ainsi d'y maintenir une pression relativement constante à l'échelle de quelques années.

La mobilité extrêmement élevée des molécules d'hydrogène, due à leur très petite taille, leur confère des propriétés très diffusives conduisant aux fréquents suintements en surface récemment enregistrés dans le monde entier. C'est pourquoi la plupart des discussions relatives à l'exploration de l'hydrogène naturel se concentre sur ses occurrences en surface et sur les processus de sa production. Cependant, la capacité et le processus de son piégeage sont les questions les plus critiques pour tenter de découvrir des accumulations en phase gaz, à la fois significatives et permettant une production rentable. C'est pourquoi, dans une autre phase de ce travail doctoral, une caractérisation détaillée des roches couvertures (dolérites en l'occurrence) qui retiennent l'hydrogène dans le champ de Bourakebougou a été réalisée [2].

Cette étude a révélé que la capacité d'étanchéité des dolérites est liée au fait qu'elles sont très peu fracturées et qu'aucune des fractures n'est ouverte. Le rôle des aquifères a également été mis en évidence comme contribuant à la rétention de l'hydrogène dans la subsurface. En effet, ce dernier étant peu soluble dans l'eau, dans des conditions de pression et de température faibles, il devient de moins en moins susceptible de se diffuser facilement vers la surface depuis la faible profondeur où se trouve le réservoir principal.

En conclusion, cette étude souligne que l'exploration des champs d'hydrogène naturel ne doit pas se baser uniquement sur la présence d'un processus de génération, mais également sur la présence d'un système de piégeage très efficace.

[1-] Enregistrement physique continu des variations, en fonction de la profondeur, d'une caractéristique donnée des formations traversées par un sondage.
[2-] Un karst est une structure géomorphologique résultant de l'érosion hydrochimique et hydraulique de toutes roches solubles.

Références :

1. Maiga, O., Deville, E., Laval, J. et al., 2023, ***Characterization of the spontaneously recharging natural hydrogen reservoirs of Bourakebougou in Mali***, Nature SR 13, 11876 (2023).
   >> https://doi.org/10.1038/s41598-023-38977-y

2. Maiga, O., Deville, E., Laval, J. et al., 2024, ***Trapping processes of large volumes of natural hydrogen in the subsurface: The emblematic case of the Bourakebougou H2 field in Mali*** , International Journal of Hydrogen Energy 50, 640-647.
   >> https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.10.131

Contact scientifique : Eric Deville

>> NUMÉRO 56 DE SCIENCE@IFPEN

Hydrogène naturel : processus d'accumulation en subsurface - L'exemple du champ d'H2 de Bourakebougou au Mali

Thèse de **Thomas Pigeon** : « ***Méthodes d'échantillonnage d'évènements rares et machine learning pour l'étude des mécanismes de réaction catalytiques*** »

La compréhension des propriétés chimiques des supports (alumine-gamma notamment) et phases actives des catalyseurs hétérogènes représente un défi nécessitant la description fine de systèmes à l'échelle atomique et la quantification d'événements rares à cette échelle : les réactions chimiques.

Le calcul quantique apparaît alors comme un outil pertinent pour tenter de relever ce défi. Toutefois, une amélioration continue des méthodologies numériques et des modèles atomistiques est nécessaire pour déterminer la structure complexe des sites actifs, d'une part, et leur réactivité (constante de vitesse), d'autre part. En couvrant tous ces aspects, ce travail de thèse a apporté des réponses à ce double enjeu, tout en explorant les apports d'algorithmes d'apprentissage machine (ML[1]).

La théorie de l'état de transition (TST[2]) surestime nécessairement la réactivité. Cette dernière est très souvent couplée à une approximation harmonique de la surface d'énergie potentielle (hTST), impliquant une seconde source d'incertitude sur le calcul de constante de vitesse. Pour pallier ces difficultés, une approche alternative a été mise en œuvre pour calculer directement des constantes de vitesses de réaction. Cette approche combine une méthode de simulation d'évènements rares (AMS[3]) avec de la dynamique moléculaire ab initio (AIMD[4]), implémentée avec un logiciel quantique (VASP[5]) largement utilisé par la communauté (Figure 1a).

Les outils de Machine Learning (SVM [1], Auto-Encodeurs [2]) ont permis, en premier lieu, l'identification de variables collectives (CVs) servant à définir automatiquement le progrès de l'AMS au cours d'une réaction (Figure 1b). Ils ont de plus servi à la construction d'un champ de forces interatomiques grâce auquel les calculs AIMD ont été accélérés. Certaines de ces méthodes ont ainsi permis d'évaluer les constantes de vitesses de rotation et de dissociation d'une molécule d'eau sur la surface (100) de l'alumine-gamma [1]. Ces constantes s'avèrent être jusqu'à 2 ordres de grandeur inférieures à celles obtenues par l'approche hTST, pointant l'ampleur possible des erreurs générées par cette dernière [1].

Parallèlement, en vue d'une description plus fine des sites actifs présents sur les cristallites d'alumine-gamma, plusieurs modèles complexes de facettes [3] et d'arêtes ont été élaborés [4]. Ceux-ci ont permis une interprétation plus précise des spectres expérimentaux RMN[6] du proton (Figure 1c). Les calculs ab initio ont notamment conduit à l'identification de sites localisés sur les arêtes, non inventoriés jusqu'ici.

Ces travaux, réalisés dans le double contexte de l'accord cadre INRIA-IFPEN et de la chaire ENSL-IFPEN ROAD4CAT, se prolongent aujourd'hui dans le cadre du projet MAMABIO relevant du PEPR B-BEST.

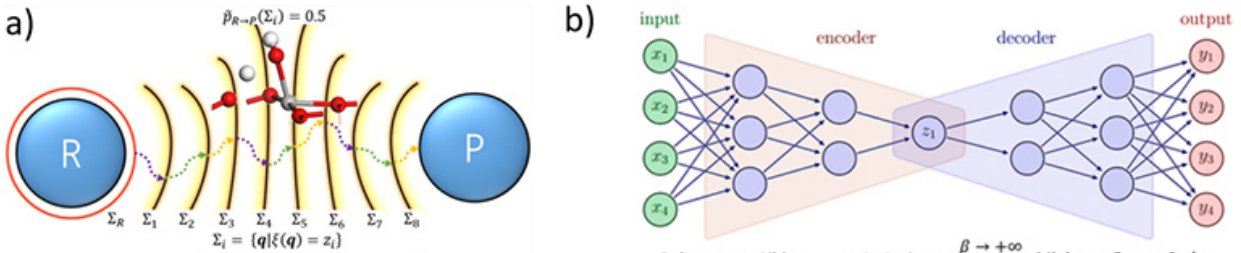


Figure 1 :
a) Schéma de l'estimateur construit par AMS pour estimer les constantes de vitesses,
b) Illustration d'un auto-encodeur et du sens physique des CVs apprises par cette méthode,
c) Attribution, construite à l'aide des modèles atomistiques, des signaux 2D de RMN 1H à des sites hydroxyles, de surface et d'arrête, de l'alumine gamma.

1- Machine Learning
2- Transition State Theory
3- Adaptive Multilevel Splitting
4- Ab Initio Molecular Dynamics
5- Vienna Ab-initio Simulation Package
6- Résonance Magnétique Nucléaire

Références :

1. T. Pigeon, G. Stoltz, M. Corral-Valero, A. Anciaux-Sedrakian, M. Moreaud, T. Lelièvre, P. Raybaud, ***Computing Surface Reaction Rates by Adaptive Multilevel Splitting Combined with Machine Learning and Ab Initio Molecular Dynamics***, J. Chem. Theory Comput. 2023, 19, 12, 3538–3550
   >> https://doi.org/10.1021/acs.jctc.3c00280

2. T. Lelièvre, T. Pigeon, G. Stoltz, W. Zhang, ***Analyzing Multimodal Probability Measures with Autoencoders***, J. Phys. Chem. B, 2024, 128, 11, 2607–2631
   >> https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.3c07075

3. T. Pigeon, C. Chizallet, P. Raybaud, ***Revisiting ?-alumina surface models through the topotactic transformation of boehmite surfaces***, J. Catal. 2022, 405, 140-151
   >> https://doi.org/10.1016/j.jcat.2021.11.011

4. A. T. F. Batista, T. Pigeon, J. Meyet, D. Wisser, M. Rivallan, D. Gajan, L. Catita, F. Diehl, A-S. Gay, C. Chizallet, A. Lesage, P. Raybaud, ***Structure, Location, and Spatial Proximities of Hydroxyls on ?-Alumina Crystallites by High-Resolution Solid-State NMR and DFT Modeling: Why Edges Hold the Key***, ACS Catal. 2023, 13, 10, 6536–6548
   >> https://doi.org/10.1021/acscatal.3c00495

Contacts scientifiques : thomas.pigeon@ifpen.fr et Pascal Raybaud

>> NUMÉRO 56 DE SCIENCE@IFPEN

Méthodologies avancées de calcul de constantes de vitesse de réactions pour des modèles innovants de catalyseurs

Thèse de **Théo Martinez** : « ***Impact des paramètres hydroclimatiques et anthropiques sur la dynamique sédimentaire du système deltaïque du Rhône à la transition Holocène-Anthropocène*** »

Les systèmes côtiers sont vulnérables face à la montée du niveau marin et aux phénomènes d'érosion. C'est par exemple le cas des deltas dont la stabilité dépend aussi des apports sédimentaires produits dans le bassin versant en amont. Ce dernier est lui-même fortement impacté par des facteurs climatiques et anthropiques, dont les variations et la pression croissante induisent par ailleurs des problèmes de gestion des ressources (aquifères) et d'aménagement du territoire (instabilité des berges, gestion des crues, etc.).

Afin de prédire l'impact des différents scénarios de changement environnementaux et ainsi permettre la mise en place de politiques locales adaptées, il est essentiel de disposer d'outils capables d'intégrer les différents paramètres hydroclimatiques et anthropiques, ainsi que leurs trajectoires temporelles. Ceci passe par le développement de modèles numériques capables de décrire les facteurs de modification du milieu naturel, ce à quoi s'est attaché ce travail de thèse dans le cas du delta du Rhône. Le défi principal a résidé dans le paramétrage du modèle, qui nécessite de savoir quantifier les différents forçages[1] et leurs conséquences sur l'environnement à différentes échelles de temps.

L'évolution du delta du Rhône depuis la dernière glaciation quaternaire est le laboratoire idéal pour étudier les interactions homme/milieu et leurs impacts sur l'environnement. L'évolution chronostratigraphique[2] du delta du Rhône et de ses affluents est en effet très bien documentée. L'interprétation numérique de cartes anciennes et de données satellitaires a permis par ailleurs de retracer l'évolution de l'occupation des sols depuis 3 siècles à l'échelle du bassin versant [1]. Cette information a ensuite été traduite en potentiel d'érosion et en flux de particules transportées vers le delta. L'exploitation de ces différentes données a permis de calibrer une modélisation stratigraphique de l'évolution passée du delta (Figure 1).

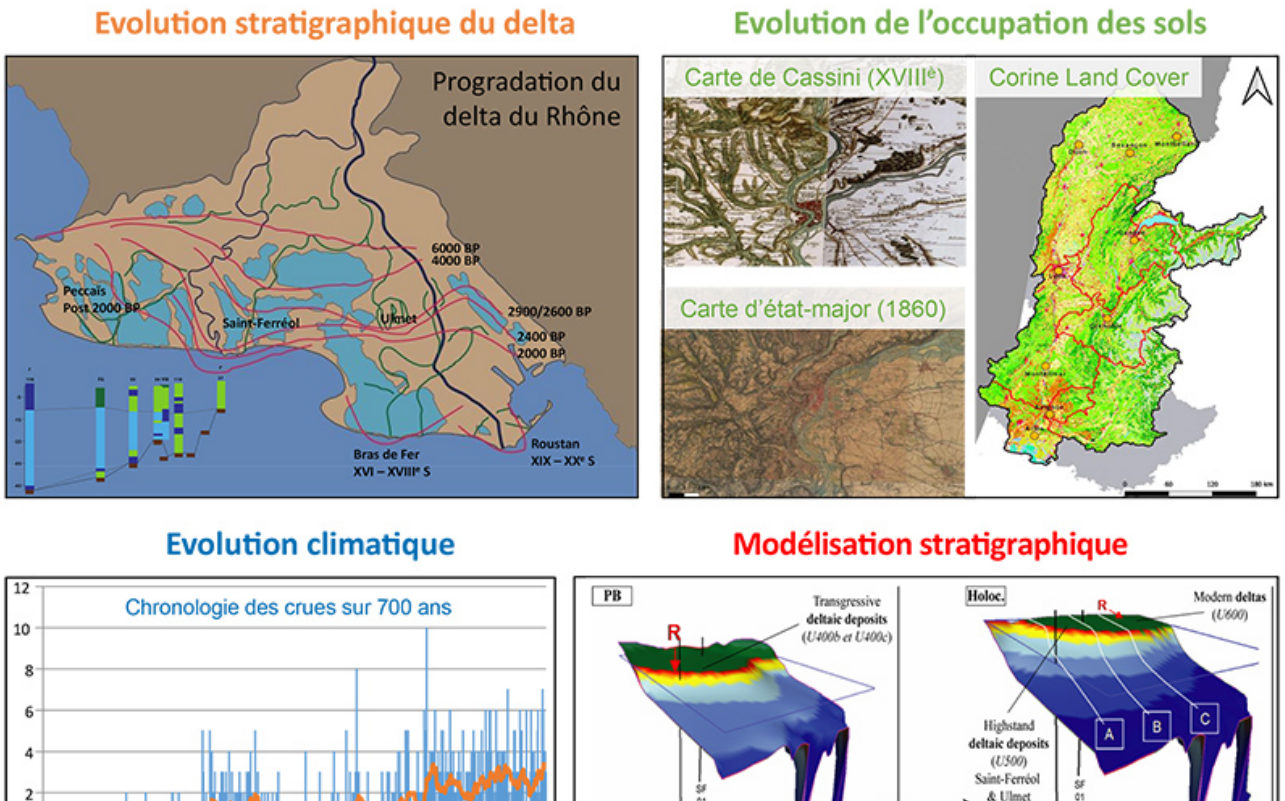


Figure 1 : Stratégie d'intégration
1) des informations sédimentaires du delta,
2) des volumes de sédiments érodés dans le bassin versant par analyse de cartes anciennes,
3) de l'évolution climatique, afin de
4) calibrer une approche de modélisation stratigraphique.

Ceci a permis de restituer 6 principales phases de flux hydrosédimentaires de l'Holocène[3], avec un seuil marqué à partir de 3000 cal. BP[4] (Figure 2) [2].

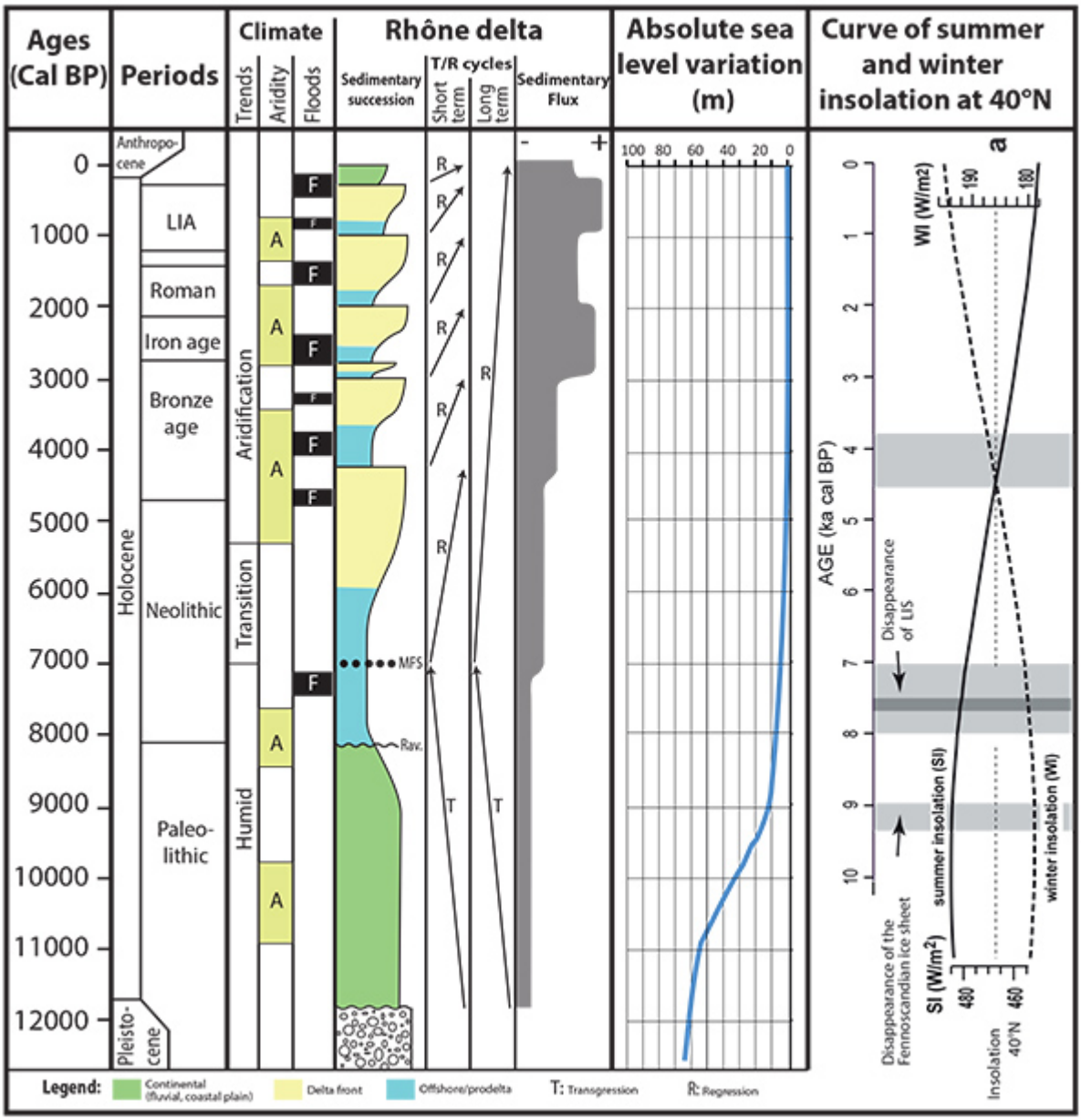


Figure 2 : Evolution du delta du Rhône et des flux sédimentaires au cours du temps en regard de l'évolution du niveau marin et des paramètres climatiques au cours de l'Holocène.

Sur cette base, des scénarios prédictifs de l'évolution du système deltaïque ont été proposés.

Les volumes de sédiments associés aux différentes phases de construction du delta du Rhône, au cours des 11700 dernières années, ont été calculés grâce à une étude stratigraphique à haute résolution :

- Il a fallu plus de 4000 ans pour que le delta du Rhône commence à se développer vers 7000 ans cal. BP. Les volumes sédimentaires estimés depuis l'Holocène moyen jusqu'à l'Holocène tardif sont associés à des événements hydroclimatiques.

- Les changements du taux de sédimentation, associés à des périodes de forçages climatiques et anthropiques, sont identifiés autour de 3000 cal. BP.

Ces changements semblent représenter une bifurcation majeure avec un forçage humain plus répandu et plus intensif à partir de cette période (Figure 2) [2].

Les résultats de simulations prospectives indiquent qu'en l'absence d'une augmentation du flux sédimentaire, le trait de côte du delta pourrait reculer de plusieurs kilomètres à l'horizon 3000, avec une diminution de 60% de sa surface (Figure 3). Pour compenser une remontée du niveau marin de 50 cm/siècle (scénario optimiste), il faudrait que le flux sédimentaire soit 3 fois plus important que le flux actuel, et 5 fois plus important pour une remontée de 90 cm/siècle (scénario pessimiste).

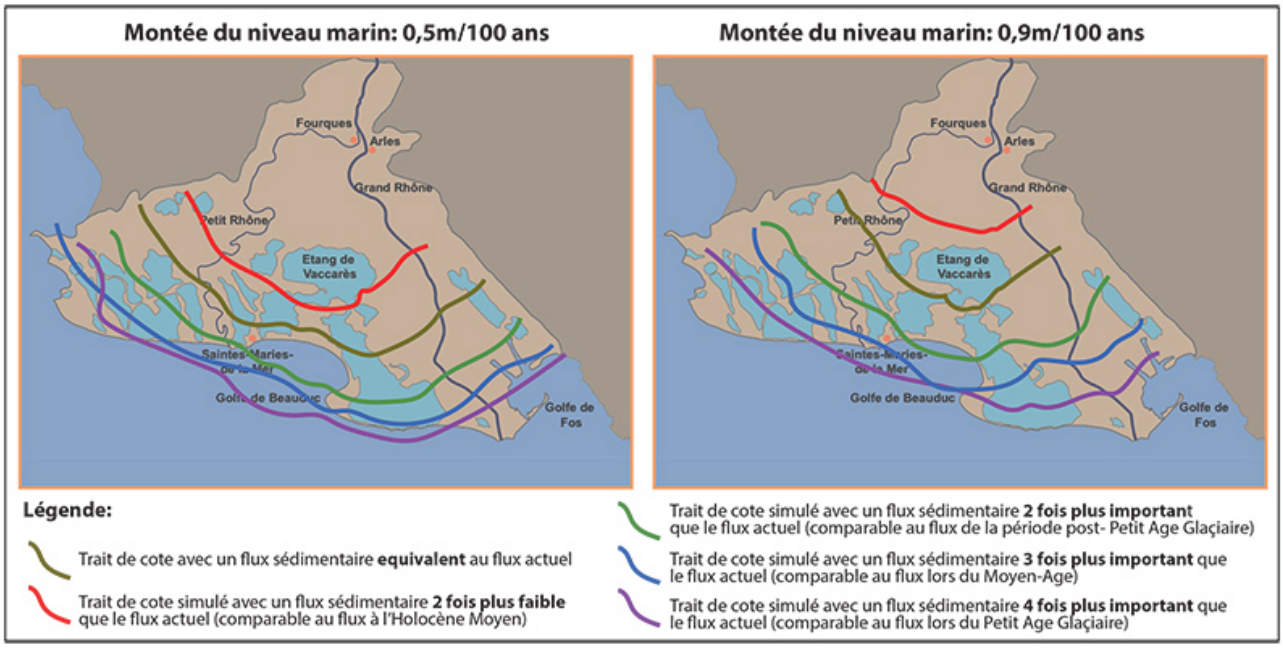


Figure 3 : Evolution du trait de côte du delta du Rhône à l'horizon 3000
obtenu par modélisation pour 2 scénarios de remontée du niveau marin :
0,5m/100 ans (scénario optimiste du GIEC)
et 0,9m/100 ans (scénario pessimiste du GIEC).

Sur la base de données quantitatives de flux hydrosédimentaires restitués depuis 12000 ans, ce travail apporte des éléments de réponse concernant l'évolution future d'un système deltaïque comme celui du Rhône. Ainsi, en plus de la méthodologie déployée, il illustre la capacité de la simulation numérique à produire des scénarios d'anticipation à plus ou moins long terme pour des phénomènes

associés à l’activité anthropique ou climatique.

1- Contraintes externes appliquées à un système en équilibre.
2- Relative à l’organisation et à la division des strates de roches en fonction de leurs relations d'âge.
3- Epoque géologique s'étendant sur les 12 000 dernières années.
4- Calendar years before the present.

Références :

1. T. Martinez, A. Hammoumi, G. Ducret, M. Moreaud, R. Deschamps, H. Piegay, J-F. Berger, ***Deep learning ancient map segmentation to assess historical landscape changes***, 2023, Journal of Maps, 19:1.
   >> https://doi.org/10.1080/17445647.2023.2225071

2. Martinez, T., Deschamps, R., Amorosi, A., Jouet, G., Vella, C., Ducret, G., Berger, J.F., ***Holocene stratigraphic architecture of a Mediterranean delta and implication for sediment budget evolution: Example of the Rhône delta***, 2024, Sedimentary Geology.
   >> https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2023.106574

Contact scientifique : remy.deschamps@ifpen.fr

>> NUMÉRO 56 DE SCIENCE@IFPEN

Dynamique passée et future du delta du Rhône : impact des paramètres hydroclimatiques et anthropiques

Thèse de **Mathis Pasquier** : « ***Quantification d'incertitudes pour la dispersion turbulente de polluants à l'échelle micro-urbaine*** »

Dans les zones urbaines, le trafic routier représente une part importante des émissions de polluants, avec un impact significatif sur la qualité de l'air, ce qui constitue un problème majeur de santé publique. La dispersion atmosphérique peut être prise en compte de manière approfondie par des modèles de dynamique des fluides (CFD[1]). Cependant, les incertitudes aléatoires, d'origine naturelle ou anthropique, peuvent affecter sa prédictivité.

Concernant cette prédiction, le travail de doctorat a visé à évaluer quantitativement l'impact relatif de paramètres incertains : d'une part météorologiques et d'autre part liés au trafic routier. Il s'est basé pour cela sur des simulations « haute fidélité[2] » de la dispersion de la pollution à l'échelle micro urbaine (quartier).

Tout d'abord, une chaîne de modélisation complète a été construite afin de produire des représentations spatiales bi-dimensionnelles des concentrations de polluants dans des géométries urbaines réelles. Celle-ci combinait un code CFD basé sur la méthode Lattice Boltzmann (LBM), un simulateur de trafic microscopique (échelle du véhicule) et un modèle d'émissions du trafic routier. Ce code LBM a fait l'objet de développements pour les écoulements fortement turbulents et a été validé sur des cas-tests académiques avant d'être appliqué à une géométrie et des émissions routières réalistes, en l'occurrence celles des NOx (Figure 1).

Les calculs réalisés à la suite ont notamment démontré que la prise en compte des données d'émissions non uniformes, liées aux phases d'accélération/décélération des véhicules circulant en agglomération, modifiait l'estimation de l'exposition des habitants à la pollution [1].

Une analyse de sensibilité a ensuite été réalisée à l'aide de cette chaîne de calcul, afin d'identifier quelles sources d'incertitudes en entrée ont le plus d'influence sur les sorties d'intérêt. A cette fin, des modèles de substitution[3] peu coûteux à évaluer ont été construits, de manière à limiter le temps de simulation CFD.

Les sorties regardées étaient des cartes, moyennées en temps, relatives à la concentration en polluants et à la probabilité de dépassement de seuil. Les variables d'entrée incertaines étaient quant à elles : la direction du vent et son intensité, le volume et la composition du trafic (proportion de véhicules diesel et essence) ainsi que la limitation de vitesse sur le réseau routier. Des cartes de sensibilité spatiales 2D (Figure 2) et les indices de sensibilité globaux sur tout le domaine ont ainsi été obtenus [2].

Menée à l'échelle locale et avec des données reflétant des conditions les plus réalistes possibles (géométrie, météo, émissions), cette étude a notamment conclu au fait que la direction du vent et la proportion de moteurs diesel étaient les facteurs les plus influents.

Ce travail a également démontré tout l'intérêt du type d'approche employé, combinant CFD et méthodes statistiques, pour comprendre l'influence de paramètres multiples en situation complexe. En termes d'application, cela rend possible d'objectiver l'impact de telle ou telle décision d'aménagement

ou de régulation.

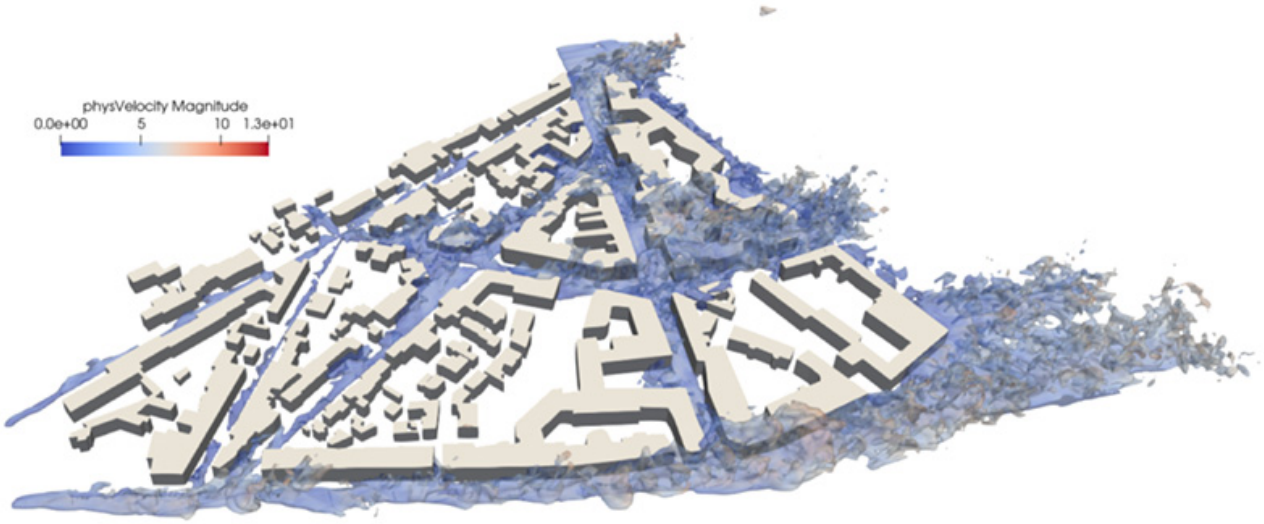


Figure 1 : iso-contours des concentrations de polluants sous un vent d'ouest dans un quartier urbain en banlieue parisienne avec des émissions stationnaires non uniformes de la circulation routière.

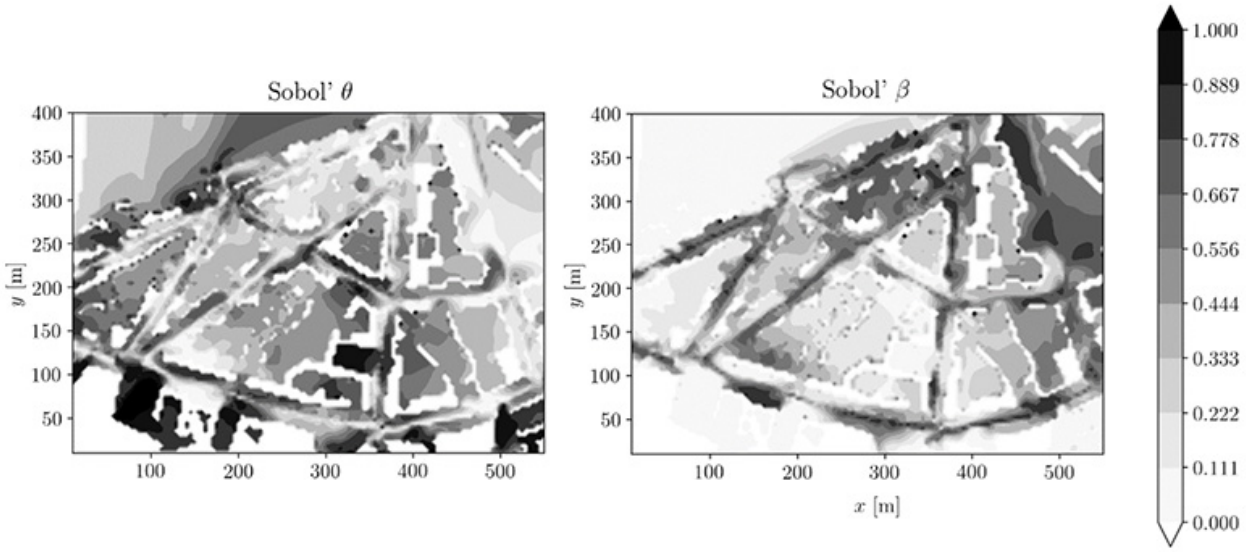


Figure 2 : Cartes 2D des indices de Sobol' (4) montrant la contribution relative de l'angle du vent entrant (à gauche)
et de la proportion de moteurs diesel/essence (à droite).

1- Computational Fluid Dynamics.
2- Permettant la prise en compte de la turbulence.
3- Décomposition en modes propres orthogonaux couplée à une régression par processus Gaussien

(POD-GPR).
4- Indice de sensibilité d'une variable de sortie à une variable d'entrée (basé sur une décomposition de variance).

Références :

1. Mathis Pasquier, Stéphane Jay, Jérôme Jacob, Pierre Sagaut. ***A Lattice-Boltzmann-Based Modelling Chain for Traffic-Related Atmospheric Pollutant, Dispersion at the Local Urban Scale***. Building and Environment, 2023, 242, pp.110562.
   >> https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2023.110562

2. Noé Fellmann, Mathis Pasquier, Céline Helbert, Adrien Spagnol, Delphine Sinoquet, Christophette Blanchet-Scalliet. ***Sensitivity analysis for sets : application to pollutant concentration maps***. Quality and Reliability Engineering International, Special issue, 2024.
   >> https://doi.org/10.1002/qre.3638

Contact scientifique : Stéphane Jay

>> NUMÉRO 56 DE SCIENCE@IFPEN

Quantification d’incertitudes pour la dispersion turbulente de polluants liés au trafic routier à l’échelle micro-urbaine

Thèse de **Joudy Dankar** : « ***Mechanistic study of the photocatalytic reduction of CO_2 over Pt/TiO_2 using an operando FTIR approach*** »

La réduction photocatalytique du CO_2 en « carburants solaires C_1/C_2 »[1] est une réaction de conversion attrayante car elle présente l'avantage d'éliminer ce gaz à effet de serre tout en fournissant un produit valorisable.

Cependant jusqu'à aujourd'hui, malgré les nombreux efforts déployés, le niveau de conversion du CO_2 reste très faible, même pour les catalyseurs les plus actifs du marché et un manque de compréhension perdure quant aux mécanismes réactionnels à l'œuvre.

Afin d'apporter une réponse à ce dernier point, ce travail de thèse a porté sur l'étude d'un système photocatalytique modèle de type Pt/TiO_2 et a déployé pour cela, au sein d'un photoréacteur (Figure 1), une méthodologie operando[2] couplant plusieurs techniques :

- la spectroscopie infrarouge (FTIR) pour caractériser la surface du catalyseur irradiée ;
- la spectromètrie de masse et la chromatographie en phase gaz pour analyser les effluents gazeux générés.

Cette manière de procéder a permis d'établir des corrélations entre la structure / surface du catalyseur et son activité. De plus, diverses analyses « ex situ » ont été réalisées, incluant l'analyse Thermogravimétrique (ATG), la spectrométrie photoélectronique X (XPS), la microscopie électronique en transmission (TEM), ainsi que du traitement des données spectrales par approche chimiométrique (MCR-ALS) et l'utilisation d'isotopes lors de mesures operando FTIR spécifiques ($^{13}CO_2$, D_2O). Ceci a permis de déterminer les facteurs gouvernant l'activité photocatalytique du système étudié.

Les informations obtenues soulignent en particulier : i) l'importance de la présence d'impuretés carbonées sur la surface de catalyseurs (conduisant à une surestimation de l'activité) [1] ii) l'effet bénéfique de conditions d'irradiation cyclées [2] et iii) le rôle central des espèces acétates dans la réaction de photoréduction du CO2 [3].

Ces observations révèlent des dynamiques complexes prenant place lors de la réduction photocatalytique du CO_2. Elles fournissent aussi un levier potentiel pour améliorer les performances du photocatalyseur de cette réaction via la modulation de la chimie/propriétés de surface et/ou des conditions réactionnelles.

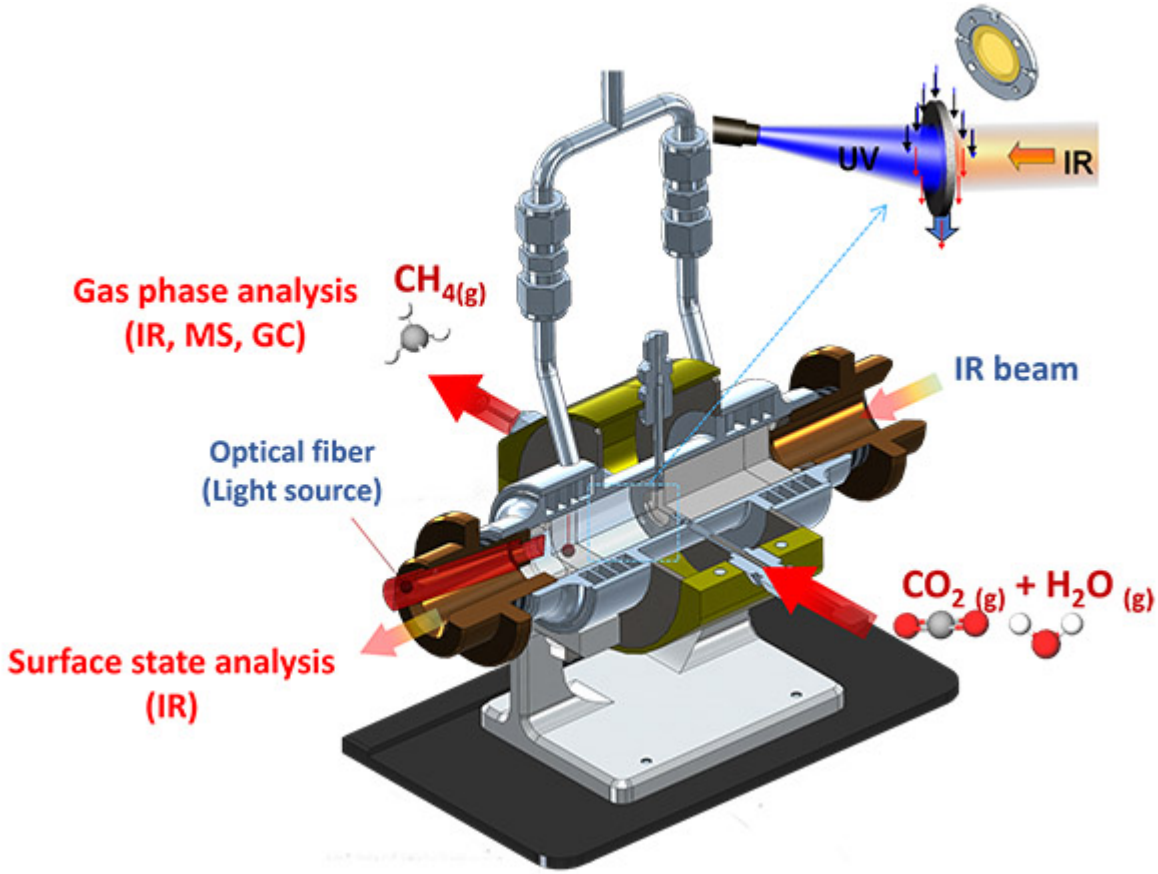


Figure 1 : Schéma du spectrophotoréacteur permettant l'analyse simultanée de la surface irradiée (IR) et des effluents sortants (IR, MS, GC).

[1-] Gaz de synthèse, méthane/méthanol, acide formique, C_2 + carburants liquides.
[2-] Dans les conditions de réaction, avec suivi des évolutions et des produits.

Références :

1. Dankar, Joudy; Pagis, Céline; Rivallan, Mickael; El-Roz, Mohamad, ***Operando* FTIR study of the photocatalytic reduction of CO_2 in the presence of water vapor over Pt/TiO_2: on the role of surface residual C-species**, Sustainable Energy Fuels, 2023,7, 2819-2823.
   >> DOI : https://doi.org/10.1039/D3SE00227F

2. Dankar, Joudy; Rouchon, Virgile; Pagis, Céline; Rivallan, Mickael; El-Roz, Mohamad, **Exploring the effect of the reaction conditions on the mechanism of the photocatalytic reduction of CO_2 in the vapor phase over Pt/TiO_2: an *operando* FTIR study**, Inorg. Chem. Front., 2023,10, 7155-7166.
   >> DOI : https://doi.org/10.1039/D3QI01758C

3. Dankar, Joudy; Rouchon, Virgile; Rivallan, Mickael; Pagis, Céline; El-Roz, Mohamad, **Evidence on C–C Coupling to Acetate as Key Reaction Intermediate in Photocatalytic Reduction of CO_2 over Pt/TiO_2**, ACS Appl. Mater. Interfaces 2024, 16, 32, 42210–42220.
>> DOI : https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.4c07256

Contact scientifique : mickael.rivallan@ifpen.fr

>> NUMÉRO 56 DE SCIENCE@IFPEN

Elucidation par spectroscopie infrarouge operando des mécanismes de photoréduction du CO2 sur catalyseurs Pt/TiO2

Thèse de **Anne-Sophie Esneu** : « ***Étude des mécanismes d'endommagement des formations lors de la réinjection des fluides géothermiques*** »

L'injectivité dans les formations géologiques est un enjeu connu qui affecte des domaines d'activités liés aux énergies nouvelles et au climat (géothermie, stockage souterrain de CO_2, etc.). Le colmatage des formations géologiques, problème récurrent qui engendre des pertes d'injectivité, est lié au fait que les eaux réinjectées sont fréquemment chargées en éléments organiques et minéraux en suspension, sous forme de particules colloïdales. Pour tenter d'y remédier, ou tout au moins de le minimiser, il est important de bien comprendre les mécanismes à l'œuvre.

C'est ce à quoi s'est attaché ce travail de thèse, via une approche microfluidique (Figure 1) combinant deux techniques de visualisation : l'imagerie optique [1] et l'imagerie par fluorescence induite par laser [2]. Il a permis d'identifier les différents sites et régimes de dépôt ainsi que de décrire les mécanismes de colmatage, avec notamment la mise en évidence d'un phénomène d'agrégation induit par cisaillement [3]. L'ensemble des résultats obtenus grâce à la microfluidique a été validé sur des systèmes plus réels (par exemple une suspension de particules de polystyrène dans des massifs reconstitués de sable ou des particules d'argiles dans les micromodèles) et a débouché sur des pistes de remédiation du phénomène.

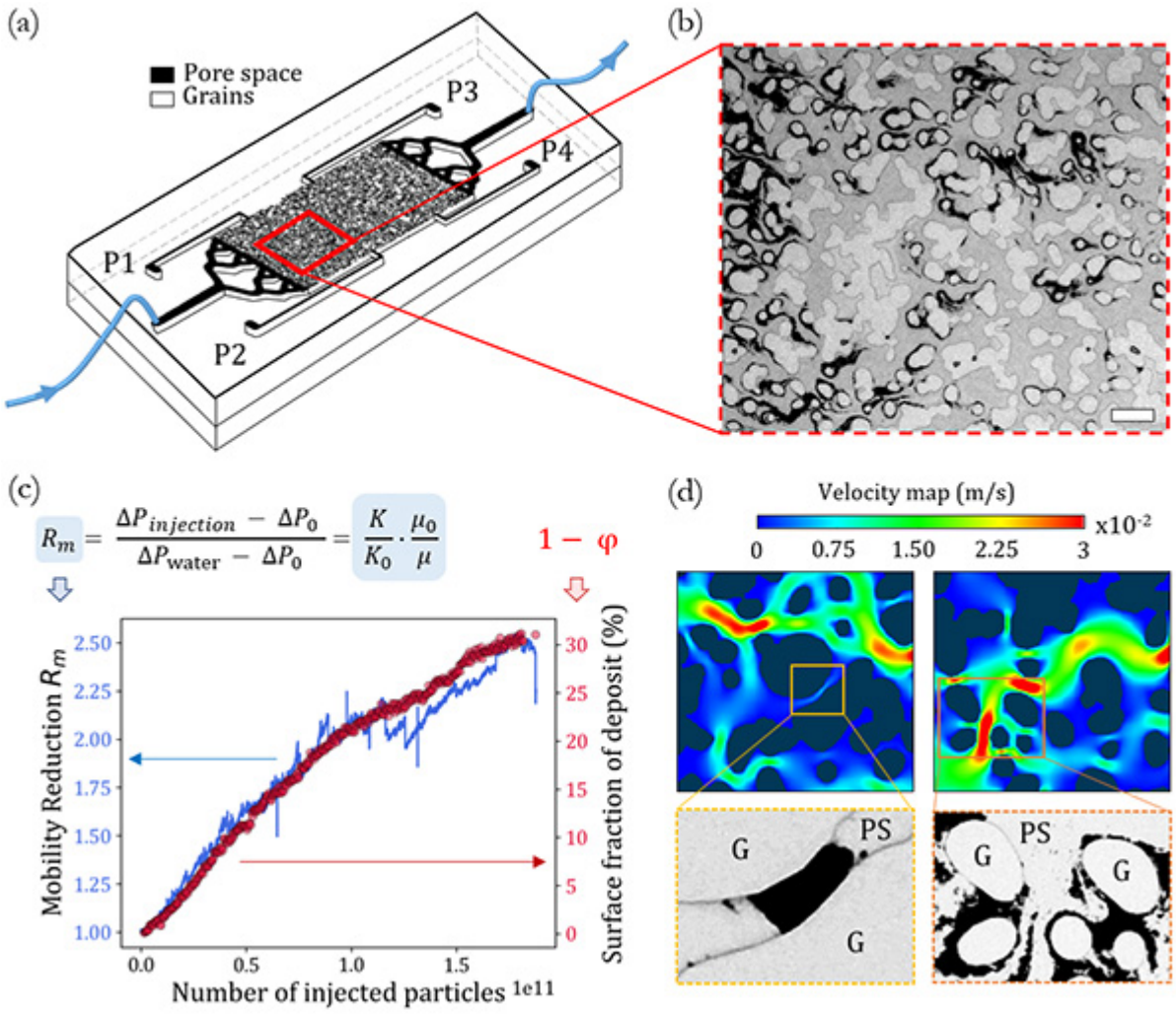


Figure 1 :
(a) Représentation schématique du micromodèle utilisé. P1/P2/P3 et P4 correspondent à des prises de mesures de pression.
(b) Exemple d'observation par imagerie classique du transport de particules dans le milieu poreux. Les dépôts, l'espace poreux et les grains apparaissent respectivement en noir, gris foncé et gris clair. La barre d'échelle correspond à 850 µm.
(c) Evolution caractéristique du coefficient de réduction de mobilité Rm au cours de l'injection d'une suspension particulaire et de la réduction de porosité associée, obtenue par traitement d'image.
(d) Observations locales des sites et nature des dépôts selon la localisation dans le milieu poreux et la vitesse locale d'écoulement obtenue par simulation numérique. G et PS correspondent à un grain et à l'espace poreux, respectivement. Le dépôt apparait en noir.

Références :

1. A.-S. Esneu, C. Marlière, L. Nabzar, A. Erriguible, S. Glockner, S. Marre and J. Boujlel. ***Transport and clogging of colloidal particles: effects of concentration and geometry of the porous medium***. In Proceedings of World Geothermal Congress 2023, Beijing, China, October 2023.

2. A.-S. Esneu, V. Ricordeau, A. Perez, G. Pilla, M. Bardi and J. Boujlel. ***The use of Laser-Induce Fluorescence Imaging to investigate transport phenomena of complex fluids in a 2D porous medium***. Under review in Transport in Porous Media.

3. A.-S. Esneu, A. Erriguible, S. Glockner, S. Marre and J. Boujlel. ***2D heterogeneous porous medium permeability reduction by shear-induced aggregation***. Submitted in Physics Review Letters.

Contacts scientifiques : anne-sophie.esneu@ifpen.fr et jalila.boujlel@ifpen.fr

>> NUMÉRO 56 DE SCIENCE@IFPEN

La Microfluidique pour comprendre et résoudre le colmatage géologique



Demeter Partners est l’un des pionniers du capital investissement dans le secteur des cleantechs en France, en Espagne et en Allemagne. Quelles entreprises et quels projets soutenez-vous ?

Sophie Paturle : Depuis notre création en 2005, nous accompagnons des entreprises de toutes tailles, de l’amorçage pour des start-up dont l’innovation sort à peine du laboratoire, jusqu’aux PME déjà établies.

Nous investissons aussi dans des infrastructures, ce qui nous permet de couvrir l’intégralité des types de besoin de financement en fonds propres.

Notre ambition est de transformer des projets innovants en entreprises rentables. Nous sommes convaincus que l’on peut à la fois jouer un rôle positif dans la transition énergétique et l’environnement et réaliser des performances financières.

Au total, nous avons accompagné 65 entreprises en 10 ans. La durée moyenne d’une opération se situant entre 5 et 7 ans, notre portefeuille se renouvelle régulièrement. Au cours des 6 derniers mois, nous avons investi dans 10 start-up, 4 entreprises en capital développement et 1 projet d’infrastructure.

Quels sont les besoins de ces entreprises et comment y répondez-vous ?

S.P. : Ils sont de deux sortes et varient selon le stade de développement de l’entreprise.

Il y a bien sûr les besoins financiers : démarrage d’une jeune pousse, croissance d’une PME, financement d'une infrastructure à grande échelle, etc.

L'accompagnement est aussi très important. Il s'agit par exemple d'aider une start-up à construire un business plan, à protéger sa propriété intellectuelle et à recruter, ou bien de soutenir une PME dans l'élaboration d'une stratégie de développement et de diversification.

En outre, grâce aux partenaires que nous fédérons (investisseurs, industriels, pôles de compétitivité, pouvoirs publics, etc.), nous permettons aux entrepreneurs d’élargir leur réseau. Cela passe notamment par les réunions du Club Demeter, mais aussi par des rencontres thématiques organisées au fil de l’année.

IFPEN soutient l’action de Demeter Partners depuis sa création. Que vous apporte ce partenariat ?

S.P. : IFPEN est effectivement un partenaire historique, et au sens fort du terme : sponsor de Demeter 1, souscripteur des fonds successifs et membre de l’ensemble de nos comités. Nous avons développé des liens étroits à tous les niveaux, de l’unité de recherche à la direction générale.

Sa renommée internationale et les collaborations qu'il a tissées nous ont également aidés à bâtir un véritable éco-système des cleantechs. Sa réputation contribue d'ailleurs à la crédibilité des entreprises que nous accompagnons lorsqu'elles prospectent de nouveaux clients.

Par ailleurs, IFPEN apporte aussi un avis d'expert au sein des comités consultatifs qui examinent les projets que nous envisageons de financer. Enfin, nous nous appuyons sur ses compétences en propriété intellectuelle pour aider les entrepreneurs qui ont des besoins dans ce domaine.



Trois questions à Sophie Paturle, associée fondateur de la société de capital investissement Demeter Partners

VOUS SEREZ AUSSI INTÉRESSÉ PAR

Prix Yves Chauvin 2024 : rencontre avec le lauréat, Mohammed Bin Jassar
Numéro 56 de Science@ifpen - Travaux de doctorants et prix Yves Chauvin
22 novembre 2024

Lien vers la page web :