

Modélisation multi-échelle des propriétés thermo-radiatives d'une céramique de CeO₂ à haute température

Léo GAILLARD^{1,2*}, Pierre-Marie GEFFROY², Abderezak AOUALI¹, Benoit ROUSSEAU¹

¹Laboratoire de Thermique et d'Énergie de Nantes

Polytech' Nantes Bat. ISITEM, rue Christian Pauc, La Chantrerie – 44306 Nantes Cedex 3

²Institut de Recherche sur les CERamiques

Centre Européen de la Céramique, 12, rue Atlantis – 87068 Limoges

*(auteur correspondant : leo.gaillard@univ-nantes.fr)

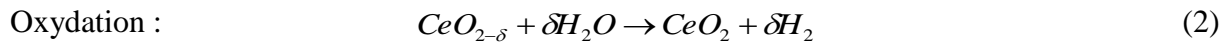
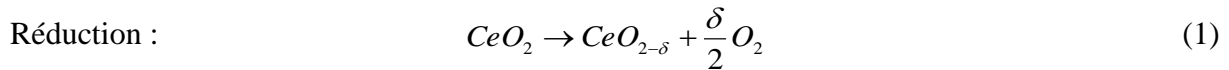
Résumé - Une modélisation multi-échelle permettant de prédire l'émissivité spectrale normale d'une céramique de CeO₂ de 1,95mm d'épaisseur de 900 à 1500°C pour une pression partielle en oxygène de 10⁻⁵ atm est présentée dans cet article. L'approche combine un modèle à deux-flux modifié et un modèle de Drude-Lorentz. Le rôle joué par la microstructure de la céramique est restitué au travers du coefficient de diffusion de transport estimé à 20°C à partir des réflectances et de transmittances normales hémisphériques. Les coefficients d'absorption sont obtenus via le modèle de Drude-Lorentz dont les paramètres sont déduits de mesures de conductivité électrique réalisées de 900 à 1500°C. Le modèle prédit une émissivité de l'échantillon de CeO₂ importante, supérieure à 0,80, dès 900°C.

Nomenclature

c	célérité de la lumière, m.s ⁻¹	σ	conductivité, S.m ⁻¹
d	épaisseur de l'échantillon, m	σ_{tr}	coefficient de diffusion de transport, m ⁻¹
e	charge élémentaire, C	τ_{tr}^0	épaisseur optique de transport, m ⁻¹
E	émittance spectrale	χ	contribution à la fonction diélectrique
k	indice d'absorption	Ω	fréquence de vibration, s ⁻¹
m^*	masse effective, kg	ω	nombre d'onde, cm ⁻¹
n	indice de réfraction	<i>Indices et exposants</i>	
n_e	nombre de porteurs de charge, m ⁻³	e	électronique
\emptyset	diamètre de l'échantillon, m	NH	normale hémisphérique
p	porosité, %	NN	normale normale
R_l	coefficient de Fresnel	opt	optique
R	réflectance spectrale	p	plasma
T	transmittance spectrale	ph	phonon
<i>Symboles grecs</i>		$plas$	plasmon
α	coefficient d'absorption, m ⁻¹	TO	transverse optique
γ	amortissement, s ⁻¹	0	pulsation nulle
δ	écart à la stœchiométrie	∞	pulsation infinie
ε	fonction diélectrique	\sim	complexe
ε_v	permittivité du vide, F.m ⁻¹	$-$	effectif

1. Introduction

Les céramiques poreuses à base d'oxyde de cérium, ou cérine (CeO₂) font partie des matériaux les plus prometteurs pour la production d'hydrogène vert par thermochimie solaire. Ce procédé de conversion proposé par Abanades et Flamant [1] en 2006 est basé sur l'exploitation d'un cycle thermochimique en 2 étapes, activé par apport de chaleur solaire concentrée. Il s'agit d'un cycle redox dont la réduction se fait à 1500°C et l'oxydation à 900°C à P_{O₂} ~ 10⁻⁵ atm. L'oxydation permet la conversion de vapeur d'eau en dihydrogène (H₂) :



Ce principe réactionnel fonctionne également pour la conversion de CO_2 en CO , pour la production de syngas. Les travaux les plus proches d'une application industrielle de ce procédé, comme ceux de Zoller *et al.* [2], focalisent le rayonnement solaire collecté par un champ d'héliostats vers un réacteur thermochimique (50 kW) placé au sommet d'une tour solaire. Les céramiques poreuses sont ici insolées uniquement par une face, générant un important gradient thermique ($\sim 300^\circ\text{C}$ sur 40 mm de longueur de propagation du rayonnement), limitant le taux de conversion à 4%. Un des verrous à lever pour l'amélioration de ce rendement est donc l'homogénéisation de la température du réacteur. Une voie consiste en la combinaison d'approches de design numérique à des procédés de fabrication additive de pièces céramiques afin de concevoir de nouvelles architectures poreuses. Le mode de transport de chaleur au sein du matériau étant dominé par les transferts radiatifs [3], le design, basé sur des codes de Monte Carlo à Lancer de Rayon, sert à déterminer la géométrie 3D homogénéisant au mieux la distribution volumique du rayonnement solaire au sein de la structure. L'exactitude des modélisations n'est garantie que par la bonne connaissance des propriétés radiatives de la cérine dans les conditions mettant en jeu les processus thermochimiques ($900\text{-}1500^\circ\text{C}$, $P_{\text{O}_2} = 10^{-5}$ atm).

Or, à ce jour, les propriétés thermo-radiatives de la cérine sont principalement connues à température ambiante [4-6] et les régimes de transports de charges électriques induites par le cycle redox (Eq. 1 et 2) ont peu été évalués aux hautes températures [7]. La présence de charges électroniques peut générer des mécanismes d'absorption des rayonnements infrarouge (IR) et visible suffisants pour garantir à un brin d'une structure 3D (de $50\ \mu\text{m}$ à 1 mm d'épaisseur) un comportement radiatif opaque dans ces domaines spectraux. Les travaux visant à optimiser des architectures 3D poreuses de CeO_2 comme ceux de Sas Brunser *et al.* [8], tiennent compte de cette hypothèse d'opacité. Or, ce comportement est déduit de mesures radiatives effectuées à 20°C sur une céramique dont l'épaisseur est à minima 4 fois plus importante. Pour asseoir les approches de design, il est important de définir exactement les propriétés radiatives de la cérine aux conditions d'utilisation sur des échantillons dont la taille de grains et les épaisseurs sont identiques à celles des ligaments qui constitueront les architectures 3D dans le réacteur.

Dans ce contexte, les travaux de cet article présentent une modélisation multi-échelle du comportement émissif d'une céramique massive de cérine centimétrique en la considérant comme l'association de grains homogènes compactés sur le plan radiatif. A l'échelle de la céramique, l'ensemble des grains est susceptible d'absorber et de diffuser collectivement le rayonnement. Au niveau d'un grain, les mécanismes d'absorption du rayonnement sont directement impactés par le transport des charges électriques. La modélisation combine ainsi un modèle à 2-flux modifié (2FM) [9] pour restituer le comportement radiatif effectif de la céramique et un modèle de Drude-Lorentz (DL) [10] pour tenir compte des contributions électroniques. Les modèles ainsi que les hypothèses justifiant leur emploi sont présentés. Les spectres modélisés au final seront discutés, ainsi que l'hypothèse d'opacité.

2. Modélisation des propriétés optiques effectives de l'échantillon de CeO_2

2.1. Modèle à deux flux modifié (2FM)

Le modèle 2FM permet de remonter analytiquement à l'émissivité spectrale normale effective $\bar{E}(\omega, T)$ d'un matériau à partir de ses coefficients de diffusion de transport et d'absorption effectifs, à une température donnée T . Ce modèle est une extension de l'approximation de Schuster-Schwartzschild appliquée à l'équation de transfert radiatif

(ETR)[10]. Elle permet de la résoudre sur une géométrie 1D à la suite d'une discrétisation de l'espace en 2 hémisphères opposés. Les flux arrivant et partant de part et d'autre de l'échantillon 1D sont alors considérés comme diffus. Dombrovsky *et al.* ont apporté une modification à ce modèle en 2006 [9] en utilisant l'approximation de transport qui consiste à réécrire la fonction de phase dans le terme intégral de l'ETR en une somme d'une composante collimatée et d'une composante diffuse.

La résolution de l'ETR en tenant compte des conditions à la limite permet de remonter à la réflectance normale hémisphérique $R_{NH}(\omega)$ et la transmittance normale hémisphérique $T_{NH}(\omega)$ à température ambiante en fonction de plusieurs paramètres $A(\omega)$, $B(\omega)$, $C(\omega)$, $D(\omega)$, $E(\omega)$ et $\zeta(\omega)$ dépendants du coefficient de diffusion de transport $\bar{\sigma}_{tr,20^\circ C}(\omega)$, du coefficient d'absorption $\bar{\alpha}_{20^\circ C}(\omega)$, de l'indice de réfraction $n_{20^\circ C}(\omega)$ de CeO_2 et de l'épaisseur de l'échantillon d . ω est le nombre d'onde exprimé en cm^{-1} . $R_{NN}(\omega)$ est la réflectance normale normale.

$$R_{NH}(\omega) = R_{NN}(\omega) + D(\omega) \left(1 + \frac{B(\omega)}{\zeta(\omega)} + C(\omega) \right) \text{ et } T_{NH}(\omega) = T_{NN}(\omega) + D(\omega) \left(\frac{A(\omega)}{\zeta(\omega)} + (1 + R_1)E(\omega) \right) \quad (3)$$

L'avantage de cette approche analytique est qu'elle permet de restituer des grandeurs radiatives pouvant être mesurées expérimentalement via une sphère intégrante adossée à un spectromètre IRTF où les échantillons centimétriques sont soumis à un flux pseudo-collimaté. $\bar{\sigma}_{tr,20^\circ C}(\omega)$ et $\bar{\alpha}_{20^\circ C}(\omega)$ peuvent être alors estimés à partir des couples R_{NH} et T_{NH} mesurés à l'aide d'une minimisation non-linéaire basée sur l'algorithme de Nelder-Mead.

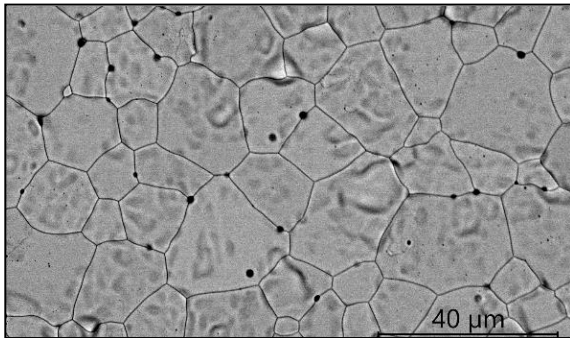


Figure 1a : Image MEB de la surface de l'échantillon de CeO_2 , $T=20^\circ\text{C}$.

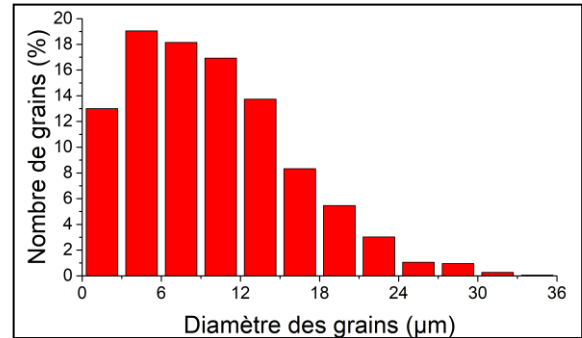


Figure 1b : Distribution de la taille des grains de l'échantillon de CeO_2 , $T=20^\circ\text{C}$.

Gamme spectrale	Source	Détecteur	Lame séparatrice
600 – 12 000 cm^{-1}	Globar	MCT medium band	KBr
9 000 – 20 000 cm^{-1}	Tungstène	Diode silicium	CaF_2

Tableau 1 : Ensemble source/détecteur/lame séparatrice utilisés en fonction de la gamme spectrale étudiée.

Les mesures de $R_{NH}(\omega)$ et $T_{NH}(\omega)$ ont été réalisées à 20°C au LTeN de Nantes avec un spectromètre IR Bruker 80v, de $\omega = 600$ à $20\,000\ \text{cm}^{-1}$ (i.e. 0,5 à 16,7 μm). Pour ce faire, deux ensembles de source/détecteur/lame séparatrice répertoriés dans le Tableau 1 ont été employés. L'échantillon étudié est une pastille de CeO_2 de 24 mm de diamètre avec une épaisseur de 1,92 mm et une densité de 98%, issue d'un frittage à 1650°C pendant 2h. Il est composé de grains polyédriques à même de renforcer la diffusion volumique du rayonnement au sein de l'échantillon. Assimilés à des disques, ils ont un diamètre moyen de 9,82 μm (Fig. 1) [11]. Les analyses chimiques montrent que la pastille frittée est exempte de toute impureté chimique.

2.2. Modèle de fonction diélectrique de Drude-Lorentz (DL)

En descendant en échelle spatiale, les propriétés radiatives d'un grain micronique sont intrinsèques : le grain est considéré comme un domaine cristallin ayant un comportement radiatif homogène. Ces propriétés radiatives sont alors liées à la dynamique vibrationnelle d'oscillateurs élémentaires (phonon, plasmon, polaron, ...). La réponse optique d'un grain peut directement s'exprimer via la loi de Fresnel à partir de sa fonction diélectrique complexe $\tilde{\varepsilon}(\omega)$, qui tient compte de la dépendance spectrale des contributions élémentaires χ_i intervenant dans ce domaine spectral. Les effets liés à la rugosité de surface sont ici négligés. Il reste à déterminer les absorptions propres au CeO₂ sur le domaine de température d'intérêt de cette étude (900-1500°C) : celle de son unique phonon prédit par la théorie des groupes (structure fluorine) [4] et celle de son plasmon. Les électrons responsables de ce dernier sont issus de l'étape de réduction (Eq. 1). Dans ce travail, nous utilisons un modèle DL qui se décompose en deux termes [12] :

$$\tilde{\varepsilon}(\omega, T) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Omega_{TO}^2(T)\Delta\varepsilon}{\Omega_{TO}^2(T) - \omega^2 + i\gamma_{TO}(T)\omega} - \frac{\Omega_p^2(T)}{\omega(\omega - i\gamma_p(T))} \quad (4)$$

Le premier terme χ_{ph} décrit la réponse optique de l'unique oscillateur harmonique amorti. Cette contribution à la fonction diélectrique peut se décrire à partir de 3 paramètres : sa fréquence de pulsation transverse optique $\Omega_{TO}(T)$, sa contribution statique $\Delta\varepsilon = \varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}$, avec ε_0 la fonction diélectrique à pulsation nulle, ε_{∞} la fonction diélectrique à pulsation infinie, et son amortissement transverse optique $\gamma_{TO}(T)$.

Le second terme χ_{plas} décrit la réponse optique des électrons libres dans un milieu en fonction d'une fréquence plasma $\Omega_p(T)$ et de son amortissement $\gamma_p(T)$. Ce jeu de paramètres est déduit de mesures thermo-physiques effectuées à l'IRCER de Limoges, ainsi que des données issues de la littérature. Ainsi, Ω_p est déterminé à partir des écarts à la stœchiométrie $\delta = f(T, P_{O_2})$ mesurés par analyse thermo-gravimétrique (ATG) par Panlener et Blumenthal [13], en supposant la masse effective m^* connue. A partir de la fonction diélectrique complexe, il est possible de remonter à la conductivité optique complexe qui a pulsation nulle ($\omega = 0$), donne la conductivité électrique statique mesurée expérimentalement [12]. Ainsi, connaissant la conductivité électronique mesurée $\sigma_e(T)$ et les valeurs de $\Omega_p(T)$, $\gamma_p(T)$ peut être calculé selon les expressions suivantes :

$$\Omega_p(T) = \sqrt{\frac{n_e(T)e^2}{m^* \varepsilon_v}} \quad \text{avec} \quad \gamma_p(T) = \sqrt{\varepsilon_v \frac{\Omega_p^2(T)}{\sigma_e(T)}} \quad (5)$$

Une fois les valeurs de $\tilde{\varepsilon}(\omega, T)$ connues, il est possible de déduire l'indice d'absorption d'un grain ainsi que le coefficient d'absorption effectif de la céramique fonction de la réponse collective de l'ensemble des grains :

$$\bar{\alpha}(\omega) = \frac{4\pi k(\omega, T)(1-p)c}{\omega} = \frac{4\pi \text{Im}(\sqrt{\tilde{\varepsilon}(\omega, T)})(1-p)c}{\omega} \quad (6)$$

avec p la porosité de l'échantillon et c la célérité de la lumière dans le vide.

Les mesures de conductivité électronique réalisées sont faites à l'aide d'un montage 4 pointes en température et atmosphère contrôlées. Ce montage mesure la résistance électrique d'un barreau de CeO₂ (3×3×25 mm) issu de la découpe d'une pastille de même microstructure que celle des mesures par spectroscopie en 2.1. La résistance électrique permet d'accéder à la conductivité électrique du matériau, qui est la somme de ses conductivités électronique et ionique. Les mesures sont réalisées sur une large plage de P_{O₂} (1-10⁻²³ atm), ce qui permet

d'identifier et quantifier la conductivité majoritaire, puisqu'à température constante, la conductivité électronique dépend de la P_{O_2} contrairement à la conductivité ionique.

3. Résultats et discussion

3.1. Estimation des propriétés radiatives effectives de la céramique de CeO_2 à $20^\circ C$

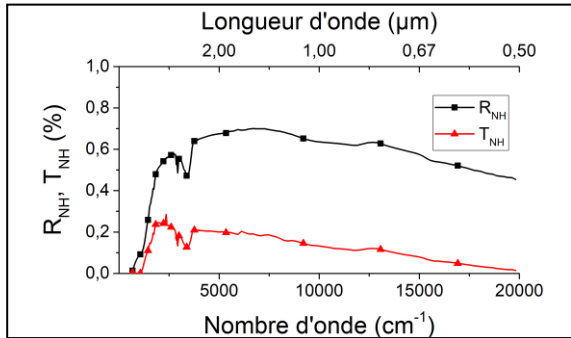


Figure 2a : Mesures de R_{NH} et T_{NH} de la pastille de CeO_2 à $20^\circ C$ sous air.

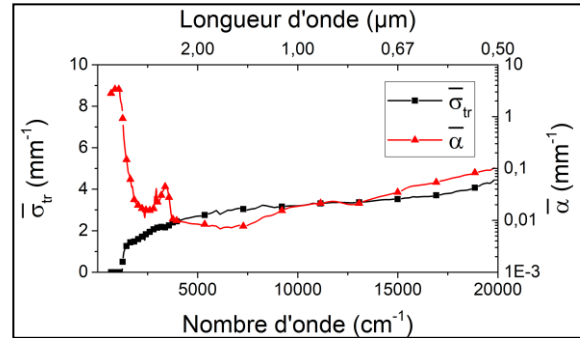


Figure 2b : $\bar{\sigma}_{tr}$ et $\bar{\alpha}_{20^\circ C}$ issus du modèle 2FM pour la pastille de CeO_2 à $20^\circ C$ sous air.

Les dépendances spectrales de $R_{NH}(\omega)$ et $T_{NH}(\omega)$ mesurées à $20^\circ C$ pour l'échantillon de cérine caractérisé sont présentées sur la Fig. 2a. Le pouvoir rétrodiffusant moyen ($\sim 0,5$) de la pastille dans le domaine spectral étudié est important et est lié à la nature même de la microstructure granulaire exposée dans la Fig. 1a). Il subsiste une fenêtre de semi-transparence indiquant que le coefficient d'absorption est peu élevé. Ceci est bien reflété dans la Fig. 2b) où $\bar{\sigma}_{tr,20^\circ C}(\omega) \sim 40 \bar{\alpha}_{20^\circ C}(\omega)$. Le modèle 2FM atteint ses limites pour de trop faibles valeurs de $R_{NH}(\omega)$ ou des valeurs nulles de $T_{NH}(\omega)$ dans la zone inférieure à 1200 cm^{-1} . Par la suite, le coefficient de diffusion de transport sera considéré comme étant invariant de 20 à $1500^\circ C$ ce qui signifie que la géométrie 3D de la microstructure reste la même.

3.2. Estimation des coefficients d'absorption effectifs $\bar{\alpha}$ de $900^\circ C$ à $1500^\circ C$

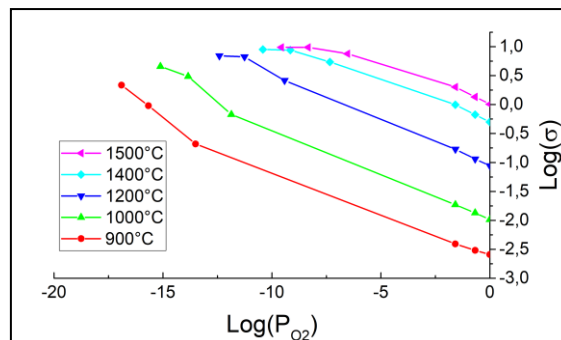


Figure 3 : Diagramme de Patterson de CeO_{2-d} de 900 à $1500^\circ C$.

Les mesures 4 points réalisées sont rassemblées dans un diagramme de Patterson (Fig. 3). L'absence de palier électrolytique montre une conductivité électronique majoritaire sur toute la gamme de température et de P_{O_2} explorée [14]. Les valeurs sont légèrement supérieures à la littérature [7], ce qui peut s'expliquer par la porosité plus faible de l'échantillon étudié ici : 2% contre 15%. Le fait que le régime de transport majoritaire soit électronique justifie bien l'utilisation du modèle DL. Les valeurs sont répertoriées dans le Tableau 2, avec les valeurs de $\Omega_p(T)$ et $\gamma_p(T)$ correspondantes pour une $P_{O_2} = 10^{-5} \text{ atm}$. On notera la non-monotonie de l'amortissement plasma, qui pourrait s'expliquer par le fait que les calculs ont été fait en

considérant constante m^* la masse effective des électrons dans le matériau. Ces valeurs sont utilisées comme paramètres pour calculer la contribution du plasmon à la constante diélectrique dans le modèle DL.

Température (°C)	σ_e (S.cm ⁻¹)	Ω_p (cm ⁻¹)	γ_p (cm ⁻¹)
900	0,0122	2650	$8,09 \times 10^6$
1000	0,0615	5550	$7,05 \times 10^6$
1200	0,5571	18940	$9,08 \times 10^6$
1400	2,7296	51070	$1,35 \times 10^7$
1500	5,0100	74670	$1,57 \times 10^7$

Tableau 2 : Conductivité électronique, fréquence plasma et amortissement plasma de CeO₂ à $P_{O_2} = 10^{-5}$ atm de 900 à 1500°C.

Les paramètres reproduisant la réponse optique du phonon utilisés dans le modèle DL ont été extraits de la littérature [4, 14, 15]. Ces derniers pouvant varier de manière non-négligeable d'une étude à l'autre, ce sont les paramètres donnant la réponse optique la plus proche de celle des mesures à 20°C qui ont été sélectionnés : $\Omega_{TO}(T) = 272 \text{ cm}^{-1}$, $\gamma_{TO}(T) = 16 \text{ cm}^{-1}$, $\epsilon_0 = 24,5$ et $\epsilon_\infty = 5,31$ [15].

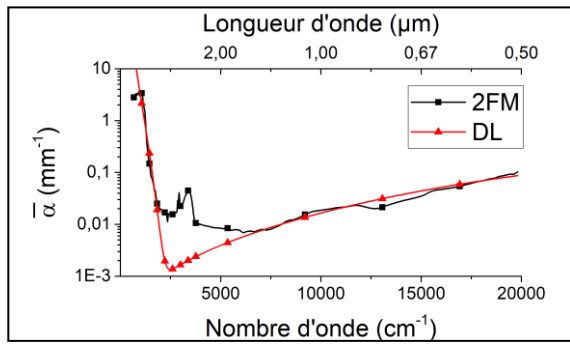


Figure 4a : Coefficient d'absorption $\bar{\alpha}$ à 20°C à partir du modèle DL pour une porosité de 2% comparé à $\bar{\alpha}_{20^\circ\text{C}}$.

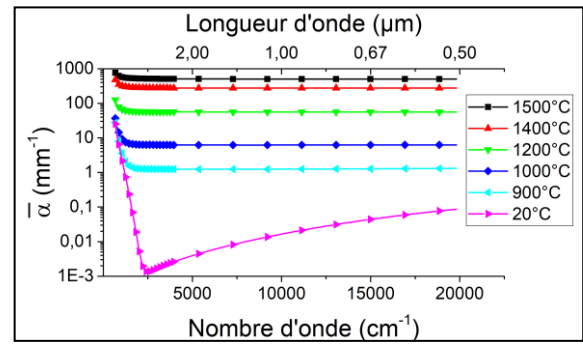


Figure 4b : Coefficients d'absorption $\bar{\alpha}$ de 20°C à 1500°C à partir du modèle DL pour une porosité de 2%.

$\bar{\alpha}(\omega, 20^\circ\text{C})$ est recalculé à partir de l'indice d'absorption $k(\omega, 20^\circ\text{C})$ (Fig. 4a, Eq. 4-6). La comparaison de cette quantité issue du modèle DL avec le coefficient d'absorption effectif estimé par le modèle 2FM montre un très bon accord sauf pour la zone spectrale centrée autour de 3200 cm^{-1} . La différence est due à une absorption lié à un groupement hydroxyle non introduit dans le modèle DL. $\bar{\alpha}(\omega, T)$ de 20 à 1500°C est représenté sur la Fig. 4b. Le coefficient d'absorption effectif augmente significativement avec la température jusqu'à atteindre 500 mm^{-1} à 1500°C.

3.3. Modélisation de l'émissivité spectrale normale effective en température

L'étape finale de cette étude est l'injection du coefficient de diffusion de transport effectif $\bar{\sigma}_{tr}(\omega)$ modélisé dans la partie 3.1 ainsi que les coefficients d'absorption effectifs $\bar{\alpha}(\omega, T)$ modélisés dans la partie 3.2 pour chaque température dans l'expression de l'émissivité effective donnée par l'approche modèle 2FM. Ce dernier permet de prédire l'émissivité, $E(\omega) = 1 - R_{NH}(\omega) - T_{NH}(\omega)$, de la céramique pour chaque température. Pour comparaison, il est également représenté l'émissivité directement issue du modèle DL *via* les lois de Fresnel

(Fig. 6a). Si à température ambiante, le modèle 2FM a un apport significatif, ce n'est plus le cas à haute température. En effet, le poids des absorptions lié au plasmon s'intensifie avec la température faisant que le coefficient d'absorption effectif a une valeur surpassant nettement celle du coefficient de diffusion. Dès 900°C, les courbes calculées via les deux modèles se superposent, ce qui tendrait à montrer d'un point de vue radiatif, qu'une céramique polycristalline de CeO_2 portée à haute température, peut avoir le même comportement que celui d'un monocristal de même épaisseur et de même composition chimique dans le domaine spectral allant du moyen infrarouge au visible. Une mesure directe de l'émissivité spectrale normale à haute température permettrait d'explorer cette hypothèse. A 1500°C les valeurs du coefficient d'absorption sont trop grandes pour le modèle 2FM, rendant le calcul de l'émissivité impossible.

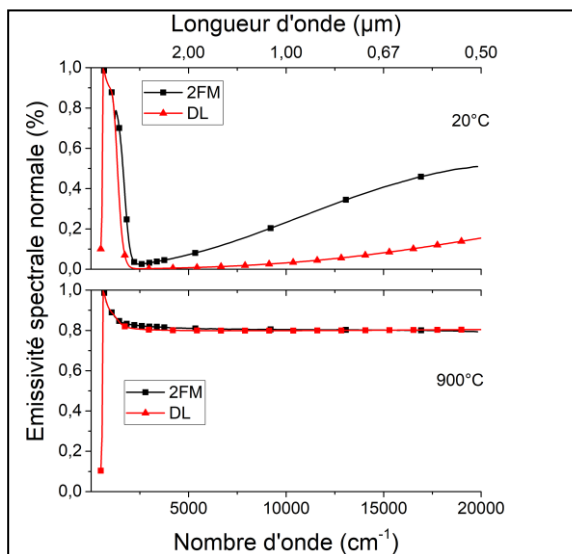


Figure 6a : Emissivités spectrales effectives d'une céramique de CeO_2 issues des modèles 2FM et DL à 20 et 900°C, $P_{\text{O}_2} = 10^{-5} \text{ atm}$.

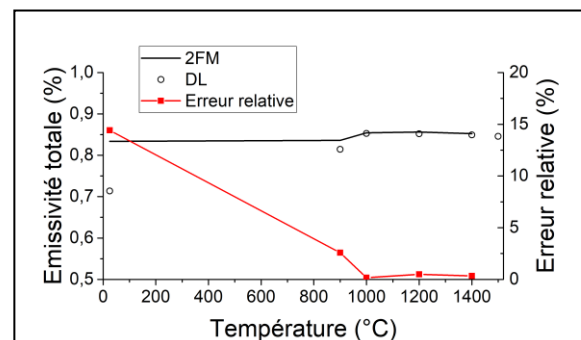


Figure 6b : Emissivités totales effectives d'une céramique de CeO_2 issues des modèles 2FM et DL de 20 à 1500°C, $P_{\text{O}_2} = 10^{-5} \text{ atm}$.

La Fig. 6b) indique que les 2 modèles permettent de restituer l'accroissement de l'émissivité totale en température (Fig. 6b) ce qui témoigne d'un pouvoir absorbant croissant de la céramique de CeO_2 . Pour un brin de 1,92 mm d'épaisseur ayant cette microstructure, CeO_2 est donc bien opaque. Cette aptitude est préservée tant que l'épaisseur du brin n'est pas inférieure à la valeur de seuil de 9 μm ($T_{\text{NH}}(\omega) \geq 0,01$). Cette épaisseur seuil est plus petite que l'épaisseur minimale d'un brin pouvant être réalisée par fabrication additive. Cette étude indique que les approches de design radiatif peuvent être implémentées en considérant la phase solide d'une architecture 3D de cérine comme étant systématiquement opaque quand la production d'hydrogène par thermochimie solaire est envisagée.

4. Conclusion

Cette étude multi-physique a permis de montrer qu'une céramique de CeO_2 , aux conditions de production d' H_2 solaire, est opaque de 1200 à 20 000 cm^{-1} i.e. de 0,5 à 8,33 μm , de 900 à 1500°C pour une P_{O_2} de 10^{-5} atm , tant que son épaisseur est supérieure à 9 μm . Ce seuil est suffisant pour garantir que les architectures 3D de CeO_2 conçues par fabrication additive soient dotées de ligaments ou de parois opaques aux conditions de fonctionnement. Ces travaux montrent également le poids important qu'ont les charges électroniques au niveau des propriétés d'absorption de ce matériau polycristallin, au point que l'impact de la microstructure

sur ces propriétés radiatives en est négligeable. Cette étude devra être comparée à des mesures réelles d'émissivité spectrale normale en température. Cela permettrait de vérifier certaines hypothèses fortes faites en amont du modèle, notamment concernant la stabilité de la microstructure de CeO₂, la masse effective de ses électrons considérée constante en température ou encore sur la contribution des transitions électroniques au grand nombre d'onde. Leur impact sur la fonction diélectrique est considéré négligeable comparé à l'accroissement de l'intensité du plasmon. La modélisation multi-échelle présente ici un intérêt pour sonder la transition radiative (de la semi-transparence vers l'opacité) à microstructure et épaisseur fixées de céramique pour les températures inférieures à 900°C.

Références

- [1] S. Abanades *et al.*, Thermochemical hydrogen production from a two-step solar-driven water-splitting cycle based on cerium oxides, *Sol. Energy*, 80-12 (2006), 1611-1623.
- [2] S. Zoller *et al.*, A solar tower fuel plant for the thermochemical production of kerosene from H₂O and CO₂, *Joule*, 6-7 (2022), 1606-1616.
- [3] P. Furler *et al.*, Heat transfer and fluid flow analysis of a 4 kW solar thermochemical reactor for ceria redox cycling, *Chem. Eng. Sci.*, 137 (2015), 373-383.
- [4] F. Marabelli *et al.*, Covalent insulator CeO₂ : Optical reflectivity measurements, *Phys. Rev. B*, 36-2 (1987), 1238-1243.
- [5] S. Ackermann *et al.*, Spectral hemispherical reflectivity of nonstoichiometric cerium dioxide, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 159-18 (2017), 167-171.
- [6] K. Ganesan *et al.*, Visible and near-infrared optical properties of ceria ceramics, *Infrared Phys. Technol.*, 57 (2013), 101-109.
- [7] R. N. Blumenthal *et al.*, Studies of the Defect Structure of Nonstoichiometric Cerium Dioxide, *J. Electrochem. Soc.*, 118-1 (1971), 123.
- [8] S. Sas Brunser *et al.*, Design and Optimization of Hierarchically Ordered Porous Structures for Solar Thermochemical Fuel Production Using a Voxel-Based Monte Carlo Ray-Tracing Algorithm, *ACS Eng. Au*, 3-5 (2023), 326-334.
- [9] L. Dombrovsky *et al.*, Modified two-flux approximation for identification of radiative properties of absorbing and scattering media from directional-hemispherical measurements, *J. Opt. Soc. Am. A*, 23-1 (2006), 91-98.
- [10] J. R. Howell *et al.*, *Thermal Radiation Heat Transfer*. CRC Press, 2020.
- [11] O. Rozenbaum *et al.*, Influence of the texture on the radiative properties of semitransparent materials. Comparison between model and experiment, *High Temp.-High Press.*, 32-1 (2000), 61-66.
- [12] F. Gervais, Optical conductivity of oxides, *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, 39-2-3 (2002), 29-92.
- [13] R. J. Panlener *et al.*, A thermodynamic study of nonstoichiometric cerium dioxide, *J. Phys. Chem. Solids*, 36-11 (1975), 1213-1222.
- [14] L. Gaillard *et al.*, Étude des propriétés de transport de l'oxygène dans la cériine pour le design d'architectures poreuses produisant de l'hydrogène en solaire concentré, *JA du GFC 2023*, (Limoges, 21-23 mars 2023).
- [15] S. Mochizuki, Infrared optical properties of cerium dioxide, *Phys. Status Solidi B*, 114-1 (1982), 189-199.
- [16] K. Clausen *et al.*, Inelastic neutron scattering investigation of the lattice dynamics of ThO₂ and CeO₂, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 83-7 (1987), 1109-1112.