

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Saad DAHLEB Blida 1

Faculté de Technologie

Département des Énergies Renouvelables



Mémoire de Projet de Fin d'Études

Pour l'obtention du diplôme Master en Énergies Renouvelables

Option : Conversion Photovoltaïque

Thème :

Production de l'hydrogène vert à partir de l'eau utilisant les énergies renouvelables : conception de réacteur et application.

Présentés par :

- AOUED Abdennor
- BOUKERRICHE Sara

Devant les membres du jury :

M^{me} ZAÏTER Sabrina

U. Saad Dahleb-Blida

Présidente

M^{me} GUEBLI Wassila

U. Saad Dahleb-Blida

Examinatrice

M^{me} BOUDJEMAA Amel

CRAPC

Promotrice

Mr. CHEKNANE Omar

U. Saad Dahleb-Blida

Co-Promoteur

Juillet 2024

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Remerciements

Au terme de notre travail, nous souhaitons exprimer nos remerciements les plus sincères et profonds. Tout d'abord, nous remercions Dieu le Tout-Puissant pour Sa guidance et Sa bienveillance.

*Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à notre superviseure, **Mme BOUDJEMAA Amel**, pour avoir accepté de nous encadrer et pour ses conseils et recommandations précieux qui ont grandement enrichi notre travail.*

*Nous exprimons également notre gratitude envers le **Pr CHEKNANE Omar** pour son soutien continu.*

Nous leur assurons notre profond respect et les remercions d'avoir joué un rôle essentiel dans cette étape cruciale pour nous.

Nous souhaitons également adresser nos remerciements à tous les enseignants qui ont contribué à notre éducation, ainsi qu'aux membres du comité qui ont accepté d'évaluer notre travail.

Un remerciement spécial à mes chers parents pour leur soutien constant, leur amour et leurs encouragements. Leur soutien indéfectible a été la fondation de toutes mes réalisations.

À mes collègues, je vous remercie sincèrement pour votre collaboration et votre soutien continus, qui ont été essentiels pour le succès de ce projet commun.

Que Dieu nous guide toujours dans Sa volonté et nous permette de contribuer à la construction et au progrès de notre communauté.

Dédicace

Au nom de Dieu, le Miséricordieux,

Nous commençons par remercier Dieu qui a illuminé notre chemin et nous a donné la force de mener à bien ce travail. Ensuite, nous passons à la dédicace :

*À mes chers parents, **BOUBAKEUR** et **FATIMA**, je reconnais que vous avez été les soutiens essentiels tout au long de mon parcours académique. Grâce à votre amour et à votre soutien constant, je parviens aujourd'hui à accomplir ce travail qui représente mes accomplissements. Que Dieu me rende toujours digne de vous et nous réunisse dans le paradis.*

*À mon superviseur respecté, Madame "**Amel BOUDJEMAA**", ainsi qu'aux professeurs "**Omar CHEKNANE**" et "**Abdelhalim ZOUKEL**", je vous exprime ma sincère gratitude pour vos précieux conseils et votre soutien continu. Vos contributions ont été cruciales pour le succès de ce travail.*

*Et à mon binôme **Sara**, je vous remercie pour votre soutien précieux tout au long de ce parcours.*

À mes amis de promotion 2024, votre amitié et votre soutien ont enrichi cette expérience académique.

'AOUED Abdennor'

Dédicace

*Du profond de mon cœur je dédie ce travail à tous ceux qui me sont
chers ;*

*Mon père **Ali***

Puisse Dieu l'accueillir dans son vaste paradis.

*Ma chère mère **Zakia***

*Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez
depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagne
toujours. Que ce modeste travail soit le fruit de vos innombrables
sacrifices.*

À mon superviseur respecté,

*Madame **Amel BOUDJEMAA***

*Professeur **Omar CHEKNANE***

*Professeur **Abdelhalim ZOUKEL***

*Je vous exprime ma sincère gratitude pour vos précieux conseils et votre
soutien continu. Vos contributions ont été cruciales pour le succès de ce
travail.*

*Mon cher mari **Amine***

*Je vous remercie pour tout le soutien que vous m'avez toujours soutenu
et encouragé tout au long de mes études.*

*Tous les membres de la famille **IFREK***

*À mon binôme **Abdenoor***

Tous mes amis et mes collègues de promotion 2024

'BOUKERRICHE SARA'

ملخص

وفي مواجهة الحاجة الملحة للتحويل في مجال الطاقة والبحث عن حلول مستدامة، فإن إنتاج الهيدروجين بوسائل التحفيز الضوئي من الطاقات المتجددة يوفر آفاقا واعدة. الهدف من هذه الأطروحة هو تطوير ودراسة مفاعل ضوئي جديد على شكل لوحة باستخدام عملية التحفيز الضوئي. يعد إنتاج الهيدروجين من مياه البحر عن طريق التحفيز الضوئي هو النهج الواعد أكثر بسبب موارد الوفيرة، والتكلفة المنخفضة، وسهولة البناء على نطاق واسع. أظهرت نتائج هذه الدراسة أن المفاعل لديه نشاط أفضل مقارنة بالمفاعل التقليدي مزدوج الجدار.

Résumé

Face à l'urgence de la transition énergétique et à la recherche de solutions durables, la production d'hydrogène par voie photocatalytique à partir d'énergies renouvelables offre une perspective prometteuse. L'objectif de cette mémoire est de développer et étudier un nouveau photoréacteur sous forme panneau utilisant le procédé photocatalytique. La production d'hydrogène à partir de l'eau de mer par photocatalyse est l'approche la plus prometteuse en raison de ses ressources abondantes, de son faible coût et de sa facilité de construction à grande échelle. Les résultats ont montré que le réacteur présente une meilleure activité comparée au réacteur traditionnel à double paroi.

Abstract

Faced with the urgency of the energy transition and the search for the sustainable solutions, the hydrogen production using photocatalysis from renewable energies offers a promising prospect. The objective of present work is to develop and study a new photoreactor in panel form using the photocatalytic process. Hydrogen production from seawater using photocatalysis process is the most promising approach due to its abundant resources, low cost, and ease of construction on the large scale. The results showed that the panel reactor has better activity compared to the traditional double-walled reactor.

Table des matières

CHAPITRE 01 Recherche bibliographique	3
1.1 Introduction	4
1.2 Les énergies renouvelables.....	4
1.3 Le dihydrogène.....	5
1.4 Production d'hydrogène à partir d'énergies renouvelables	5
1.4.1 Production d'hydrogène à partir de l'eau_Electrolyse	6
1.5 Photoélectrolyse	7
1.5.1 Électrolyse couplée à l'énergie solaire.....	9
1.5.2 Photolyse directe de l'eau pour la production d'hydrogène.....	11
1.6 Semi-conducteur.....	14
1.7 Photoréacteurs	15
1.7.1 Contexte historique	15
1.7.2 État de l'art sur les photoréacteurs	16
1.7.3 Les photoréacteurs pour la production d'hydrogène.....	22
1.8 Conclusion.....	23
CHAPITRE 02 Préparation et caractérisation des matériaux	24
1.9 Partie 1 : Préparation du matériau	25
1.9.1 Introduction	25
1.9.2 Protocole de synthèse de CuO.....	25
1.10 Partie 2 : Caractérisation du matériau	26
1.10.1 Techniques de caractérisation.....	26
1.10.2 Conditions expérimentales	28
1.10.3 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	28
1.10.4 Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	30
1.11 Résultats et discussion de la caractérisation du CuO	31
1.11.1 Diffraction des rayons X	31
1.11.2 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	32
1.11.3 Caractérisation du CuO par Infra Rouge à transformée de Fourier (FTIR)	33
1.12 Conclusion.....	34
CHAPITRE 03 Conception de réacteur.....	35
1.13 Introduction	36
1.14 Types de Photoréacteurs.....	36

1.14.1	Mode de fonctionnement.....	36
1.14.2	Phases impliquées	37
1.14.3	Équations de conception.....	37
1.14.4	Sources lumineuses	40
1.15	Considérations de conception du réacteur.....	41
1.16	Conception de réacteur.....	42
1.17	Structure du réacteur et leurs composants.....	42
1.17.1	Chambre de réaction.....	42
1.17.2	Entrée d'eau	43
1.17.3	Sortie d'hydrogène.....	44
1.18	Conception technique.....	45
1.18.1	Configuration.....	45
1.18.2	Couvercles supérieurs et inférieurs	45
1.18.3	Vis et attaches rapides	45
1.18.4	Spécifications sur les ratings de pression et de température	45
1.18.5	Dimensions des entrées et des sorties	46
1.18.6	Matériaux et conception	46
1.19	Avantages et performances	47
1.20	Développements futurs.....	47
1.21	Conclusion.....	47
CHAPITRE 04 Production de l'hydrogène via la réaction de photo-réduction de l'eau		48
1.22	Introduction	49
1.23	Production de l'hydrogène utilisant la cellule à double paroi.....	50
1.24	Production de l'hydrogène utilisant un réacteur sous forme de panneau.....	53
1.25	Conclusion.....	56

Liste des figures :

FIGURE 1.1 CHAINE D'UNE CELLULE PHOTO-ELECTROCHIMIQUE A BASE DE TiO ₂ -x ET LE TRANSFERT DE CHARGE	9
FIGURE 1.2 SCHEMA PRINCIPE D'UN SYSTEME PV COUPLE A UN ELECTROLYSEUR (AVEC ET SANS CONVERTISSEUR)	10
FIGURE 1.3 SCHEMA DE PRINCIPE DU CYCLE PHOTOTHERMOCHIMIQUE DEVELOPPE AU FSEC COMPORTANT UNE ETAPE DE PRODUCTION PHOTOCHEMIQUE DE H ₂ PAR UN APPORT DE PHOTONS DE LONGUEUR D'ONDE SUPERIEURE A 350 NM [T-RAISSI ET AL. 2007].....	11
FIGURE 1.4 SCHEMA DE PRINCIPE DE LA SEPARATION DE CHARGE [30][31] ET [32]	12
FIGURE 1.5 POSITIONS DES NIVEAUX D'ENERGIE POUR DIFFERENTS SEMICONDUCTEURS DANS UNE SOLUTION ELECTROLYTIQUE A pH = 1 [38]	13
FIGURE 1.6 EXEMPLES DE GEOMETRIES DE PHOTOREACTEURS PRESENTES DANS [43].....	17
FIGURE 1.7 LES PHOTOREACTEURS INSPIRES DU SOLAIRE THERMIQUE	19
FIGURE 1.8 SCHEMA DE REPRESENTATION DE DEUX TECHNOLOGIES DE REACTEURS INCLINES A FILM TOMBANT AVEC UNE SURFACE DE COLLECTE DE 27,6 M ² . EFFICACE POUR LE TRAITEMENT DE LA MAJORITE DES CONTAMINANTS.....	20
.	
FIGURE 1.9 PHOTOREACTEUR A DOUBLE PAROI [62].....	21
FIGURE 1.10 SCHEMA DE PRINCIPE DU PHOTOREACTEUR A PANIERS CONIQUES INCLINES BREVETE PAR [67].....	22
FIGURE 2.1 MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB).....	28
FIGURE 2.2 LE SPECTROPHOTOMETRE (SPECORD 200 PLUS).....	30
FIGURE 2.3 APPAREIL DE FTIR (ALPHA).....	30
FIGURE 2.4 DIFFRACTOGRAMME DE RAYONS X DE CUO.....	31
FIGURE 2.5 CLICHES MEB DU CUO	32
FIGURE 2.6 COURBE (AHU) ² EN FONCTION DE HU POUR DU CUO	33
FIGURE 2.7 SPECTRE FTIR DU CUO	34
FIGURE 3.1 SCHEMA D'UN REACTEUR DE PRODUCTION D'HYDROGENE.....	40
FIGURE 3.2 SYSTEME DE GENERATION D'HYDROGENE PAR PHOTOCATALYSE SOLAIRE.....	41
FIGURE 3.3 SCHEMA D'UN REACTEUR DE PRODUCTION D'HYDROGENE.....	42

FIGURE 3.4 CONCEPTION DE REACTEUR.....	44
FIGURE 3.5 DIMENSIONS DES ENTREES ET DES SORTIES.....	46
FIGURE 4.1 PRINCIPE DE LA PHOTOCATALYSE SUR TiO ₂	49
FIGURE 4.2 MONTAGE EXPERIMENTAL DE MESURE DU VOLUME D'HYDROGENE DANS LA CELLULE A DOUBLE PAROI	51
FIGURE 4.3- CHROMATOGRAMME DE L'HYDROGENE PRODUIT.....	51
FIGURE 4.4 EVOLUTION DU VOLUME D'HYDROGENE SUR CuO UTILISANT L'EAU DE MER COMME ELECTROLYTE A UNE TEMPERATURE DE 50 °C ET EN PRESENCE DE CAPTEUR DE TROUS	53
FIGURE 4.5 MONTAGE EXPERIMENTAL DE MESURE DU VOLUME D'HYDROGENE UTILISANT UN REACTEUR SOUS FORME DE PANNEAU.....	55
FIGURE 4.6 EVOLUTION DU VOLUME D'HYDROGENE SUR CuO UTILISANT LE REACTEUR SOUS FORME PANNEAU.....	55

Abréviations

- ❖ **n** : ordre de diffraction (nombre entier),
- ❖ λ (nm) : Longueur d'onde du faisceau de rayon X (= 1,5406 Å)
- ❖ d_{hkl} (nm) : distance inter-réticulaire,
- ❖ θ (°) : angle de diffraction.
- ❖ **D** : la taille moyenne des cristallites.
- ❖ **2 θ** : Angle de Bragg au sommet de la raie la plus intense.
- ❖ ρ_{exp} est la masse volumique expérimentale (g.cm⁻³).
- ❖ α : Le coefficient d'absorption en cm⁻¹.
- ❖ **R_∞** : La réflectance diffuse relative quand le parcours de la lumière est infiniment petit
- ❖ **E_g** : bande de gap (eV)
- ❖ **h**: constante de Planck (6,6260 x 10⁻³⁴)
- ❖ **v** : fréquence de la lumière (Hz)
- ❖ **n** : nature de la transition (n = 2 ou 1/2 pour une transition directe ou indirecte)
- ❖ **a**: constante dépend des propriétés du matériau.
- ❖ **I(r,s)** : l'intensité radiative en position r et direction s
- ❖ $\kappa(\mathbf{r})$: coefficient d'absorption
- ❖ $\sigma(\mathbf{r})$: coefficient de diffusion
- ❖ $\Phi(\mathbf{s},\mathbf{s}')$: fonction de phase pour la diffusion
- ❖ **S(r,s)** : terme source de lumière
- ❖ **I(x)** : l'intensité lumineuse à une profondeur x dans le milieu
- ❖ **I₀** : l'intensité initiale de la lumière
- ❖ κ : coefficient d'absorption.
- ❖ $\frac{dCH_2O}{dt}$: taux de variation de la concentration d'eau dans le réacteur.
- ❖ **F_{H₂O,in}** : flux d'entrée de l'eau.
- ❖ **F_{H₂O}** : flux de sortie de l'eau.
- ❖ **V_r** : volume du réacteur.
- ❖ **r_{H₂O}** : vitesse de réaction de décomposition de l'eau
- ❖ $\frac{dCH_2}{dt}$: taux de variation de la concentration d'hydrogène dans le réacteur
- ❖ **F_{H₂,in}** : flux d'entrée de l'hydrogène (souvent nul)

- ❖ **FH_{2,out}** : flux de sortie de l'hydrogène.
- ❖ **rH₂** : vitesse de production de l'hydrogène.
- ❖ **r** : vitesse de réaction.
- ❖ **k** : constante de vitesse de réaction.
- ❖ **I₀** : intensité de la lumière incidente.
- ❖ **a_λ** : coefficient d'absorption de la lumière par le photocatalyseur à la longueur d'onde λ
- ❖ **Φ_{eff}** : efficacité quantique (fraction des photons absorbés qui participent effectivement à la réaction).
- ❖ **CH₂O** : concentration de l'eau.
- ❖ **rH₂** : vitesse de production de l'hydrogène.
- ❖ **kH₂** : la constante de vitesse de la réaction de production d'hydrogène.
- ❖ **[H₂O]** : la concentration d'eau.
- ❖ **[e⁻]** est la concentration d'électrons. $[e^-]=1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$
- ❖ **PEC** : cellules photoélectrochimiques
- ❖ **TiO₂** : dioxyde de titane
- ❖ **WO₃** : trioxyde de tungstène
- ❖ **Fe₂O₃** : hématite
- ❖ **CdS** : sulfure de cadmium
- ❖ **Bi₂S₃** : sulfure de bismuth
- ❖ **RCS** : région de la charge spatiale
- ❖ **FEM** : force électromotrice
- ❖ **S²⁻** : ion sulfure
- ❖ **SO₃²⁻** : sulfite ion
- ❖ **H₂S** : sulfure d'hydrogène
- ❖ **CuO** : oxyde de cuivre
- ❖ **PMP** : point maximale de puissance
- ❖ **DC** : direct current
- ❖ **NPs** : nanoparticules

Introduction générale

La demande croissante en énergie et la raréfaction future des ressources énergétiques favorisent la recherche et le développement de nouvelles sources d'énergie. Des sources d'énergies renouvelables, dont le solaire, peuvent apporter une solution à ces problèmes. Malgré leur abondance, il existe de nombreux verrous technologiques pour récupérer et stocker ces énergies sous la forme d'électricité. Leur intermittence, vis-à-vis des conditions climatiques, entraîne des difficultés d'utilisation notamment pour leur incorporation à un réseau électrique.

L'hydrogène est un futur vecteur d'énergie envisagé pour le stockage d'électricité, via sa conversion électrochimique dans une pile à combustible. Toutefois, sa production, son stockage et sa distribution demeurent des enjeux primordiaux à son développement industriel. Si la plupart des méthodes de production d'hydrogène actuelles s'appuie sur des énergies fossiles, des méthodes en voie de développement visent à convertir l'énergie solaire directement en hydrogène.

L'hydrogène vert, produit à partir de sources d'énergie renouvelables comme l'énergie solaire ou éolienne, se présente comme une alternative propre et durable aux combustibles fossiles. Son potentiel est immense, capable de révolutionner divers secteurs, notamment les transports, la production d'électricité et les industries lourdes. Parmi les méthodes prometteuses pour sa production, le procédé par photocatalyse se distingue. Ce procédé est en plein développement, poursuit ce même objectif. La photocatalyse est généralement utilisée pour la dépollution d'effluents liquides ou gazeux, cependant, la possibilité de convertir ces effluents en une source d'énergie, notamment sous forme d'hydrogène, demeure une alternative intéressante. La production d'hydrogène par photocatalyse est gouvernée par de nombreux facteurs.

Dans ce contexte, l'objectif de ce projet de fin d'étude est la mise en place de nouveau réacteur photocatalytique afin d'améliorer la quantité d'hydrogène produite et aussi l'utilisation de ce procédé à l'échelle industrielle. Pour la réalisation de nos objectifs, la première partie du travail présentée au chapitre I sera consacrée à l'étude

bibliographique et où nous explorerons les concepts fondamentaux et les avancées récentes dans le domaine de la photocatalyse et de la production d'hydrogène.

La deuxième partie (chapitre II) sera consacrée à l'élaboration et caractérisation du matériau type CuO. Le chapitre III fera l'objet de la conception de réacteur complète et fiable d'un réacteur de production d'hydrogène vert, en mettant l'accent sur les détails techniques et d'ingénierie qui garantissent une performance élevée et une sécurité opérationnelle à long terme. Le chapitre IV sera consacré à l'application du réacteur dans la réaction de production de l'hydrogène.



CHAPITRE 01

Recherche bibliographie

1.1 Introduction

La croissance démographique, le développement économique et les besoins énergétiques sont étroitement liés, et il est crucial de trouver des solutions innovantes et durables pour répondre à ces besoins tout en préservant l'environnement et en atténuant les effets du changement climatique. La recherche de nouvelles sources d'énergie a eu un impact profond sur la répartition géographique des populations à travers le monde, façonnant les tendances démographiques, économiques et sociales à l'échelle mondiale et régionale [1]. Le contexte énergétique actuel qui se situe dans une contradiction entre une croissance démographique importante et une nécessité de réduire les émissions de polluants.

La production d'hydrogène exige beaucoup d'énergie, car elle part de molécules riches en hydrogène, particulièrement stables, tels que l'eau ou le méthane. Les productions industrielles de masse se sont donc tout d'abord orientées vers les options les plus efficaces du point de vue économique [2]. Pour produire de l'hydrogène, plusieurs possibilités sont étudiées, certaines sont déjà arrivées à maturité technologique et d'autres sont encore au stade de développement :

- A partir de carburants fossiles (gaz naturel ou charbon) par vaporeformage, oxydation partielle ou reformage sec. Le carburant privilégié est le gaz naturel mais d'autres hydrocarbures sont aussi utilisés.
- A partir de l'eau, pour cela, l'électricité utilisée pourrait venir des énergies renouvelables.
- A partir des méthodes biologiques.

Actuellement, la majorité de l'hydrogène est produit à partir du gaz naturel. Ce processus de fabrication n'est néanmoins pas tenable à long terme en raison des réserves limitées de gaz naturel et du problème non résolu des émissions de gaz à effet de serre redoutable tel que CO₂.

1.2 Les énergies renouvelables

Les énergies renouvelables sont des sources d'énergie extraites de ressources naturelles renouvelables telles que le soleil, le vent, l'eau, la chaleur géothermique et

la biomasse. Elles se distinguent par leur capacité à se renouveler sur des échelles de temps relativement courtes par rapport aux combustibles fossiles, qui sont non

renouvelables. Les énergies renouvelables contribuent à réduire les émissions nocives pour l'environnement par rapport aux combustibles fossiles, tout en renforçant l'indépendance énergétique des pays.

1.3 Le dihydrogène

Le dihydrogène (H_2), plus communément appelé hydrogène, est un gaz incolore, inodore et extrêmement inflammable. Il est constitué d'un proton et d'un électron dans son noyau, en faisant ainsi l'élément chimique le plus léger. L'hydrogène peut être produit de différentes manières, y compris par l'utilisation de photocatalyseurs dans des processus de décomposition de l'eau sous l'effet de la lumière. Utilisé largement dans l'industrie, il est crucial dans la production d'engrais, le raffinage du pétrole, et comme source d'énergie dans les piles à combustible pour produire de l'électricité.

1.4 Production d'hydrogène à partir d'énergies renouvelables

L'hydrogène peut être non seulement synthétisé à partir des hydrocarbures et de la biomasse, mais aussi à partir de l'eau qui est une ressource abondante sur Terre (océans et mers, rivière, eau de pluie). Les formes d'énergie nécessaires pour produire de l'hydrogène à partir de l'eau peuvent être classées comme suit : thermiques, électriques, photoniques, biochimiques. Les énergies thermiques et électriques peuvent être obtenues à partir de ressources renouvelables telles que l'énergie solaire, le vent, ou encore les ressources géothermiques. L'énergie photonique se résume au rayonnement solaire. Quant aux déchets d'origine organiques, ils constituent la forme d'énergie biochimique nécessaire à la production d'hydrogène. Les différentes méthodes de production d'hydrogène, par dissociation de l'eau et utilisation de l'énergie solaire, sont traitées dans de nombreux ouvrages [3]. Il est possible de citer :

- La dissociation photo-électrochimique de l'eau,
- La dissociation photocatalytique de l'eau,
- Les systèmes photovoltaïques couplés à l'électrolyse,
- La conversion thermochimique,
- Les méthodes photobiologiques,

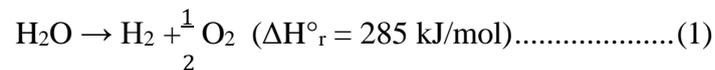
- La conversion plasma-chimique,... etc.

1.4.1 Production d'hydrogène à partir de l'eau

Electrolyse

L'électrolyse est la décomposition d'une substance chimique sous l'effet d'un courant électrique qui permet de réaliser des réactions d'oxydoréduction. La séparation par électrolyse consiste à éliminer une ou plusieurs espèces dissoutes sous forme d'un solide déposé sur ou dans l'électrode.

La décomposition de l'eau par électrolyse s'écrit de manière globale :

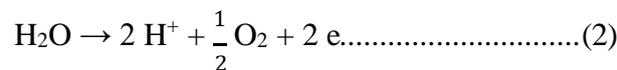


Cette décomposition, nécessitant un apport d'énergie électrique, dépend essentiellement de l'enthalpie et de l'entropie de réaction. Cela correspond à un potentiel théorique de décomposition de l'ordre 1.23 V/molécules d'eau à 298 K. En pratique, le potentiel est plutôt entre 1.7 et 2.3 V, ce qui correspond à des rendements d'électrolyse de 70 à 85 % [4]. Une cellule d'électrolyse est constituée de deux électrodes (anode et cathode) et un générateur de courant continu séparée par un électrolyte (milieu conducteur ionique) qui peut être [5] :

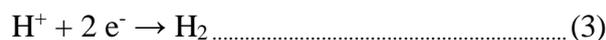
- ✓ Soit une solution aqueuse acide ou basique ;
- ✓ Soit une membrane polymère échangeuse de protons ;
- ✓ Soit une membrane céramique conductrice d'ions O_2^- .

Dans le cas d'une membrane échangeuse de protons, on a les réactions suivantes :

- A la cathode, l'eau se dissocie en oxygène et en proton. Les électrons partent dans le circuit.



- A l'anode, les protons passent à travers la membrane et se recombinent avec les électrons pour donner l'hydrogène :



1.5 Photoélectrolyse

Depuis quelques années, le processus photo-électrochimique à l'interface semi-conducteur/électrolyte est étudié à cause de son application possible dans la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique ou chimique.

La conversion directe des radiations solaires en énergie stockée sous forme d'hydrogène à base de semi-conducteur photo anodique de titane (TiO_2) de type n [6.]. Les semi-conducteurs de type n présentent une énergie de la bande interdite plus basse pour la photo anode, en particulier le trioxyde de tungstène (WO_3) et l'hématite (Fe_2O_3) [7], sulfure de cadmium CdS [8.] et sulfure de bismuth Bi_2S_3 [9].

Plusieurs études se sont intéressées à la production catalytique de l'hydrogène sous illumination, en utilisant des composés à structure définie tels que, pérovskite [10], spinelle [11] et la délafossite [12] à cause de son application comme catalyseur [13] et photoélectrode [14].

Le type de conduction (n ou p) et le potentiel de la bande plate (V_{bp}), (V_{bp} correspondant au potentiel où le photocourant commence à se manifester), c'est-à-dire le potentiel pour lequel les paires électrons-trou (e^- , t^+) générées par la lumière, sont séparées par le champ électrique de jonction dans la région de la charge spatial (RCS). Une production efficace d'hydrogène nécessite une faible bande interdite E_g du semi-conducteur pour absorber une grande part du spectre solaire et un potentiel de jonction à l'interface semi-conducteur/électrolyte fort. Ce potentiel permet de séparer efficacement les paires électron-trou (e^- , t^+) générées par la lumière dans le semi-conducteur. Des cellules photoélectrochimiques (PEC) illuminées par la lumière solaire peuvent décomposer l'eau en hydrogène et en oxygène à condition que le gap soit supérieur à 2 eV en fessant compte des surtensions aux électrodes. De telles cellules emploient des électrodes photoactives immergées dans un électrolyte aqueux ou dans l'eau.

Quatre étapes principales sont mises en jeu dans le processus PEC de dissociation de l'eau. La première est la génération d'une charge électronique à la surface de la photoanode (type n) soumise au rayonnement solaire, produisant des paires (e^- , t^+). La deuxième étape est l'oxydation de l'eau à la photoanode par les trous, produisant des molécules d'oxygène. La troisième étape est celle du transport

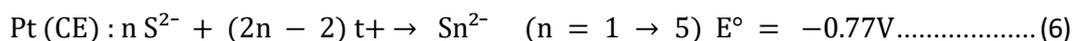
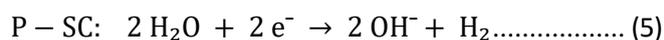
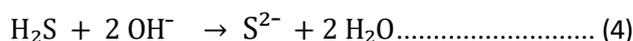
des ions hydrogène (H⁺) et des électrons de la photoanode à la cathode via le circuit extérieur.

Enfin, la réduction des H⁺ à la cathode forme des molécules d'hydrogène à l'aide des électrons [15] (voir **figures 1.1**). L'énergie minimale théorique du photon devant être adsorbée par une photoanode est de 1.23 eV, c'est la force électromotrice (FEM) minimale théorique nécessaire aux cellules (PEC) pour dissocier la molécule d'eau.

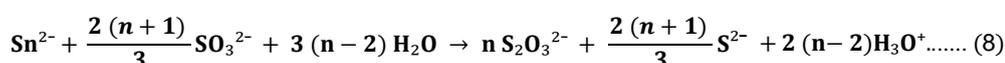
Dans le semi-conducteur de type *p*, les trous t⁺ sont responsables de la conduction électrique. Le comportement d'un semi-conducteur de type *p* en présence d'un couple redox dont le potentiel est situé dans la bande interdite est analogue à celui d'un matériau de type *n*. Dans ce cas, le champ dans la région RCS déplace les électrons vers la surface et les trous vers le semi-conducteur. Ainsi, l'irradiation d'un matériau de type *p* donne naissance à d'un photocourant cathodique.

La photoélectrochimie est simplifiée avec l'utilisation d'une poudre (semi-conducteur) en suspension dans un milieu aqueux contenant S²⁻ ou SO₃²⁻, comme un capteur des trous (dans le cas de type *p*). Les réactions photocatalytiques [16] présentent un double avantage ; la photodégradation de H₂S en polysulfures S_n²⁻, produits moins nocifs, et simultanément le stockage de l'énergie lumineuse sous forme d'hydrogène. Cette voie pourrait fournir en particulier une alternative à l'élimination de H₂S qui, autrement, nécessiterait une succession de processus assez complexes.

Les réactions redox qui résultent dans la photogénération de H₂ par solvation de H₂S dans l'électrolyte sont :



Le but de l'addition de SO₃²⁻ à haute température (~50°C) est la régénération des agents sulfures [16] :



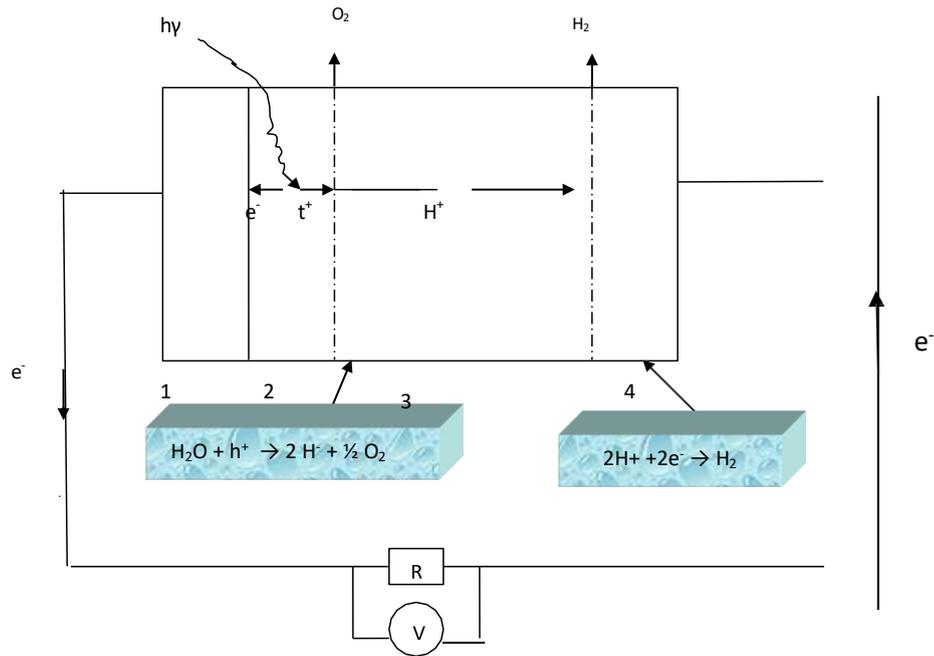


Figure 1.1 Chaîne d'une cellule photo-électrochimique à base de TiO₂-x et le transfert de charge [15].

1.5.1 Électrolyse couplée à l'énergie solaire

L'électricité produite à partir du rayonnement solaire représente une alternative viable pour la production d'hydrogène par électrolyse [17] et [18] (**Figure 1.2a**). Avec un panneau photovoltaïque (PV), convertissant l'énergie solaire en énergie électrique nécessaire pour l'électrolyse de l'eau, il est possible de produire de l'hydrogène avec une grande pureté. La littérature aborde largement les caractéristiques et performances de ces systèmes composés d'un convertisseur photovoltaïque et d'un dispositif pour l'électrolyse [19], [20] [20].

Les deux systèmes, PV et électrolyseur, sont parfaitement connus et étudiés. Néanmoins la combinaison des deux technologies représente un certain challenge [21]. Les systèmes combinant le PV à l'électrolyse sont onéreux. Il est alors important d'être en mesure de maintenir la production d'énergie du générateur PV à un niveau optimal.

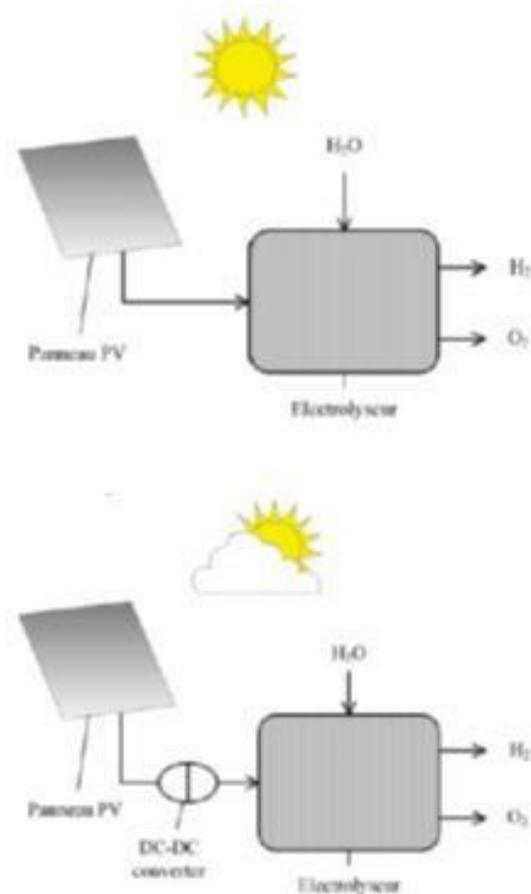


Figure 1.2 Schéma principe d'un système PV couple a un électrolyseur : (a) avec et (b) sans convertisseur [19], [20] et [28].

Indépendamment de l'ensoleillement et de la température, le système doit fonctionner à son point maximal de puissance (PMP, grandeur qui correspond à l'efficacité de conversion de l'énergie moyenne en fonction du potentiel de charge [22], [23]) afin d'obtenir un rendement d'efficacité global maximum. Toutefois, le couplage direct réduit la flexibilité dans le dimensionnement des lors que la plage de tension de l'électrolyseur doit correspondre à la plage des tensions possibles au PMP dans le générateur PV.

La courbe caractéristique intensité-potentiel (I-V) change en fonction du rayonnement solaire et de la température. Ainsi donc, des méthodes de suivi du PMP couplent à un convertisseur DC-DC (**Figure 1.2b**), générant une tension de sortie régulée, isolée de la tension d'entrée, ont été développées [24] a construit une installation de production d'hydrogène, de 350 kW, à partir d'un système PV couple à

un électrolyseur alcalin avec une efficacité globale de 13 à 15 %, selon les conditions de température.

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

Les différents procédés discutés jusqu'ici étaient des procédés de photolyse indirecte. Le rayonnement solaire ne servait que d'intermédiaire fournissant l'énergie (électricité ou chaleur) nécessaire pour amorcer une ou plusieurs réactions ayant pour résultat la production d'oxygène, d'hydrogène ou des deux. Dans cette partie, nous allons voir une autre méthode conduisant, cette fois-ci, à la photodécomposition directe de l'eau. Dans ce cas le rayonnement lumineux comportant une étape de production photochimique de H₂ par un apport de photons de longueur d'onde supérieure à 350 nm [25] n'est plus un intermédiaire énergétique, il permet grâce à un photocatalyseur, généralement un semiconducteur, la décomposition directe de l'eau en oxygène et hydrogène (Eq. (1)) ont montré la possibilité de décomposer photoélectrochimiquement l'eau par l'utilisation du dioxyde de titane, TiO₂, comme photocatalyseur [28, 29]. Cette étude a permis à la communauté scientifique d'identifier une autre voie d'utilisation des semiconducteurs pour la conversion de l'énergie solaire. Elle a aussi été le point de départ de nombreux travaux dédiés, non seulement à la photolyse de l'eau mais aussi au traitement des polluants par photocatalyse [31], [32], [33], [34].

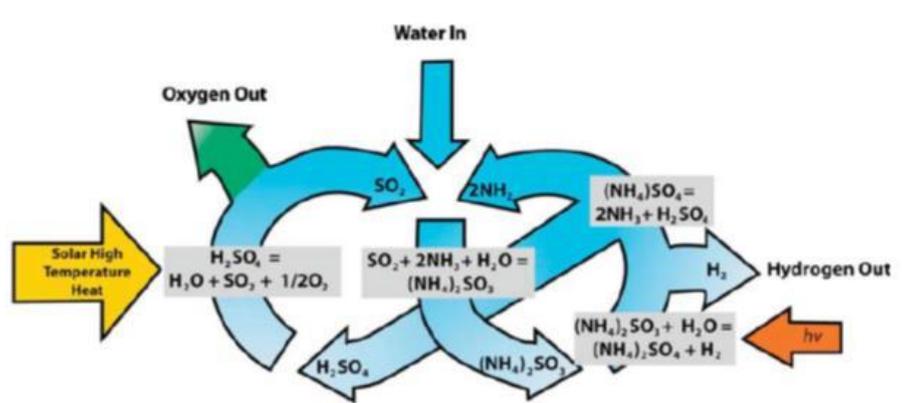


Figure 1.3 Schéma de principe du cycle photothermochimique développé au FSEC comportant une étape de production photochimique de H₂ par un apport de photons de longueur d'onde supérieure à 350 nm [25]

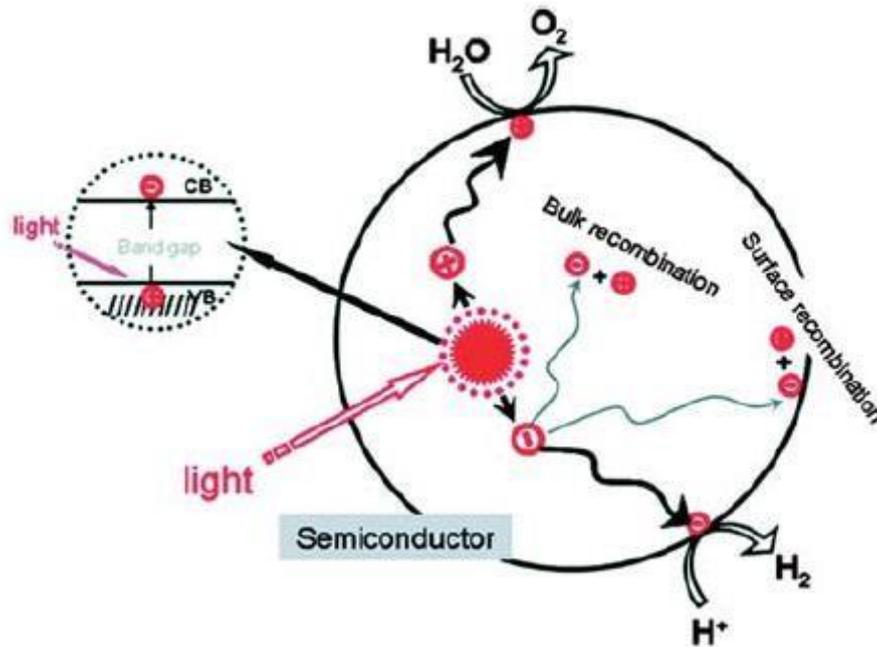


Figure 1.4 Schéma de principe de la séparation de charge [26], [27] et [28]

La production photocatalytique d'hydrogène, aussi bien que le traitement photocatalytique des polluants dans l'eau/air, nécessite la génération de paires électron/trou (**Figure 1.4**). Toutefois, l'utilisation de ces paires n'est pas la même pour les deux cas. Dans le cas du traitement des polluants, les mécanismes réactionnels passent par la génération de radicaux libres induisant la photodécomposition du polluant. Pour la production d'hydrogène, les trous vont oxyder l'eau en protons et oxygène, alors que les électrons de la BC vont réduire les protons H^+ pour produire des molécules de dihydrogène. D'un point de vue théorique, l'énergie libre minimum qu'il faut fournir pour la photodécomposition de l'eau équivaut à une différence de potentiel égale à 1,23 V. En présence d'énergie rayonnante, un semiconducteur est capable de décomposer l'eau en oxygène et hydrogène selon les niveaux d'énergie de ses BV et de BC. Dans le meilleur des cas, le niveau de la BC doit être au-dessus (plus négative) que le niveau de réduction du proton, et le niveau de la BV doit être en dessous (plus positive) que le niveau d'oxydation de l'eau pour une production d'oxygène par photolyse de l'eau.

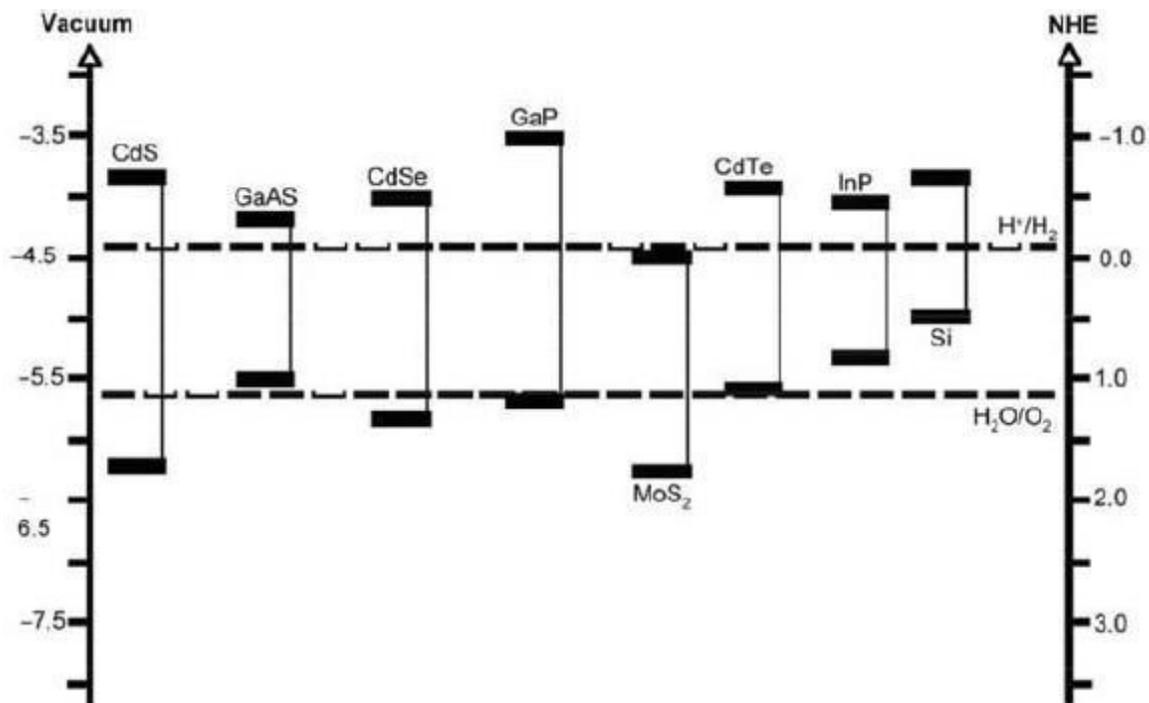


Figure 1.5 : Position des niveaux d'énergie pour différents semiconducteurs dans une solution électrolyte à pH = 1 [35]

(La Figure 1.5) montre quelques exemples de positionnement des bandes de BV pour différents catalyseurs ainsi que leurs niveaux d'énergie en fonction du niveau d'énergie de la décomposition d'eau. Ces niveaux dépendent étroitement du pH de la solution avec laquelle ils sont en contact. Nous remarquons dans cette même figure, que seuls le CdS, le CdSe et le GaP sont en mesure d'être utilisés dans le visible pour la photodécomposition de l'eau à pH 1.

Les photoréacteurs et les cellules photoélectrochimiques utilisant des semiconducteurs, sont deux procédés permettant de convertir l'énergie solaire en vecteurs énergétiques stockables par photolyse directe. De nombreuses études concernant le développement de nouveaux semiconducteurs pour optimiser l'efficacité de ces procédés ont été réalisées. Les systèmes basés sur le catalyseur TiO_2 sont de loin les plus répandus et les plus développés en raison, notamment, de sa photoactivité catalytique et de sa stabilité chimique [36]. Le principal défaut, en particulier dans le cadre de cette étude, est la largeur élevée de sa bande interdite (3,2

eV) qui ne permet d'absorber que dans l'ultraviolet et non dans le visible, utilisant ainsi uniquement 7% du spectre du rayonnement solaire. Afin de pouvoir produire de l'hydrogène à grande échelle, il est important d'avoir des matériaux utilisant la totalité du spectre solaire, l'idéal étant d'utiliser les photons UV-visible pour les réactions, et les photons de plus grande longueur d'onde infrarouge pour le fonctionnement des systèmes auxiliaires (production d'énergie thermique).

1.6 Semi-conducteur

Un semi-conducteur est un composé intermédiaire entre les matériaux isolants et les métaux. La conductivité électrique dépend de la température et surtout de la largeur de la bande interdite E_g et croît avec la température. Pour un semi-conducteur intrinsèque, la conductivité électrique est une fonction de la température et de E_g . Le mot intrinsèque implique que les propriétés électriques sont indépendantes des défauts chimiques cristallographiques du semi-conducteur.

Au zéro absolu, un semi-conducteur intrinsèque serait un isolant. Si on augmente la température, les électrons des atomes qui constituent les semi-conducteurs (électron de valence) vont absorber une partie de cette énergie et en présence d'un champ électrique externe, ces électrons libres peuvent contribuer à la conduction électrique.

Dans un semi-conducteur extrinsèque de type p, les trous t^+ sont responsables de la conduction électrique et par définition, les trous se comportent comme une charge positive de même grandeur que celle de l'électron et de masse nulle. Sur le plan énergétique la rupture des liaisons est équivalente au passage des électrons de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC), un électron qui quitte la bande de valence laisse derrière lui un trou.

Quand un électrolyte redox est mis en contact avec une faible électrode semi-conductrice, un équilibre s'établit avec un transfert de charges à l'interface. Ce transfert est à l'origine de la formation d'une région appelée « région de la charge spatiale : RCS » et a pour résultat l'alignement des niveaux de Fermi E_f (pour le semi-conducteur) et le potentiel redox $E_{ox/red}$ (pour l'électrolyte).

1.7 Photoréacteurs

Les réactions photocatalytiques peuvent aussi être réalisées dans des dispositifs appelés photoréacteurs. Beaucoup moins répandus que les photobioréacteurs pour les applications de photosynthèse artificielle, ils sont de plus en plus développés et étudiés. En présence de photocatalyseur, la création de la paire électron/trou permet la photodécomposition de l'eau en oxygène et hydrogène (Eq. (1)). Les photoréacteurs diffèrent significativement des autres réacteurs chimiques non seulement par leurs géométries, mais aussi par l'importance accordée à la collecte efficace des photons. Les paramètres opérationnels, tels que la température et la pression, sont généralement mis au second plan, même si leur prise en compte est nécessaire au stade de l'optimisation finale. De nombreux catalyseurs ont été testés pour la production d'hydrogène, le plus répandu d'entre eux est sans conteste le TiO_2 malgré une absorption uniquement dans le domaine de l'ultraviolet comme évoqué précédemment. Par ailleurs, Rosseler et al., ont recensé les différents systèmes chimiques et biologiques permettant de produire de l'hydrogène à partir du rayonnement solaire [37]. Ils ont conclu que l'hydrogène est souvent généré comme un produit secondaire à partir d'électrons et de protons dérivés de substrats à haute énergie tels que les alcanes et les alcools. Dans les systèmes où H_2 est l'objet de la réaction photochimique, sa génération est entraînée par un donneur sacrificiel d'électrons.

1.7.1 Contexte historique

Il y a soixante ans, la photochimie était simplement un outil supplémentaire pour les cinétiens [1]. Elle était reconnue comme un outil particulièrement utile dans l'étude de la cinétique des réactions, car elle permettait de comprendre la nature de l'étape d'activation. Elle offrait également la possibilité de comprendre comment les molécules transfèrent l'énergie lors des collisions. Cependant, la sélectivité unique des réactions photocatalytiques et leur potentiel dans la production de produits chimiques désirés ont rapidement suscité l'espoir d'une exploitation industrielle des procédés photochimiques.

À la fin des années cinquante et au début des années soixante, la photochimie était déjà devenue une science capable de fournir des quantités précises d'énergie pour des

transformations bien définies, dont certaines ont servi de base à des procédés commerciaux compétitifs [2]. Les types de réactions chimiques basés sur les exemples que vous avez donnés. Voici une tentative de classification des réactions chimiques associées à chaque exemple :

1. **Oxidation (liquide)** - Processus chimique où une substance perd des électrons ou gagne de l'oxygène ; les liquides peuvent inclure divers composés organiques ou inorganiques soumis à ce processus.
2. **Photolyse (gaz)** - Décomposition d'une substance sous l'effet de la lumière, généralement utilisée pour des composés organiques ou inorganiques.

Ces exemples couvrent une variété de types de réactions chimiques, y compris la substitution, l'addition, la polymérisation, l'oxydation et la décomposition sous l'effet de la lumière (photolyse). Chaque type de réaction a ses propres caractéristiques et mécanismes spécifiques.

1.7.2 État de l'art sur les photoréacteurs

Les photoréacteurs sont des dispositifs permettant la mise en contact, de manière efficace, des photons et des réactifs avec le photocatalyseur. Ils diffèrent significativement des autres réacteurs chimiques non seulement par leurs géométries, mais aussi par l'importance accordée à la collecte et la répartition efficace de la lumière. Le mélange dans le réacteur est un paramètre important permettant d'assurer l'homogénéité de la température et de la concentration des réactifs, mais en aucun cas l'homogénéité de la distribution des photons dans le réacteur. Cette inhomogénéité sera la conséquence de la géométrie (distance entre la source de lumière et les différentes zones du réacteur, en particulier pour les sources non collimatées) ou de la composition du milieu (absorption/extinction, réflexion/diffusion du rayonnement par la phase matérielle). [Esswein, et Nocera ont défini la procédure à adopter pour le développement d'un photoréacteur [38]:

- 1) les besoins en matière première (à quoi servira le réacteur),
- 2) les conditions opératoires (mono ou polyphasique), hydrodynamique (fermée, continue etc.) et un potentiel recyclage,
- 3) le nombre de réacteurs ainsi que leurs géométries (forme et dimension),
- 4) le débit d'alimentation du réacteur ou le temps de réaction,

- 5) la température et la pression du réacteur ainsi que la quantité de catalyseur,
- 6) les besoins pour éviter l'inhibition et l'explosion,
- 7) les besoins en terme de régulation thermique,
- 8) les matériaux pour la construction du réacteur,
- 9) le contrôle, la sécurité et la maintenance du réacteur.

Dans le cas d'une réaction photocatalytique, il faudra aussi prendre en compte pour le développement du photoréacteur :

- (i) la source d'irradiation,
- (ii) la disposition de la source de lumière par rapport au milieu réactionnel,
- (iii) les contraintes liées à l'entrée de la lumière dans le réacteur (mode, matériaux et entretien),
- (iv) les caractéristiques du réacteur.

Pour un photoréacteur, la géométrie du réacteur et la disposition spatiale de la source de lumière et du réacteur sont très importantes. P.L. Yue [39] a différencié trois types de configurations répandues (**Figure 1.6**) Dans les trois cas, la source de lumière est perpendiculaire à l'écoulement dans le réacteur.

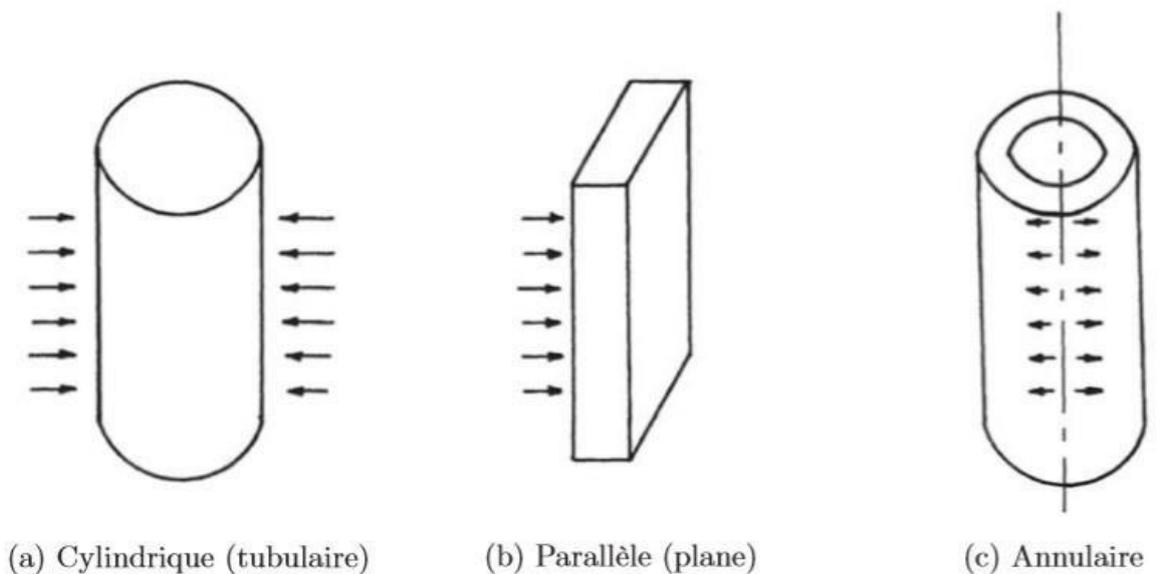


Figure 1.6 Exemples de géométries de photoréacteurs [40]

Les comparaisons quantitatives des différents concepts de photoréacteurs sont difficiles à réaliser en raison du degré de détails de description dans la littérature. Herrmann et Puzenat [41] ont les classes selon le design, en se basant sur les caractéristiques suivantes :

- forme du catalyseur : fixe (déposé) ou en suspension,
- caractéristique du rayonnement : polychromatique, monochromatique, UV....etc.
- source de lumière : nombre de sources, leurs positions.

En effet, les travaux de Poux et al., [42] ont répertorié différents designs de photoréacteurs, avec une possibilité d'utiliser un catalyseur en suspension qu'un catalyseur déposé. Afin de mieux comprendre les différentes technologies de photoréacteurs, ces derniers ont été répertoriés selon l'éclairage utilisé, externe ou interne, et la source de lumière, naturelle (solaire) ou artificielle (lampe). Le photoréacteur cylindro-parabolique est une technologie à éclairage externe utilisant des réflecteurs cylindro-paraboliques pour concentrer le rayonnement solaire sur un tube transparent placé le long du point focal dans lequel circule le milieu réactionnel (**Figure 1.7 a**). Dans la majorité des cas, le catalyseur est constitué de particules solides en suspension dans la solution. Néanmoins, certains designs utilisant un catalyseur déposé ont été étudiés [43], [44]. La concentration du rayonnement solaire permet de réduire la quantité de catalyseur utilisée (à surface de collecte équivalente) et d'augmenter la température du milieu. Des facteurs de concentration de 5 à 30 [45], voire 70 pour [46], conduisent à l'augmentation des vitesses de réaction de certaines réactions photocatalytiques. Dans ce cas, seuls des rayonnements proches d'un angle perpendiculaire à la surface du collecteur sont renvoyés vers l'absorbeur, par conséquent, un système de tracking est nécessaire pour que le procédé soit efficace. La concentration du rayonnement solaire peut aussi être un inconvénient pour certaines réactions photocatalytiques en conduisant à une diminution du rendement ou de l'efficacité. En effet, quand la densité de flux de photons augmente, le nombre de paires électron/trou croît menant à l'augmentation de

La probabilité de recombinaison. Les photons absorbés et utilisés pour la génération de paires électron/trou ayant recombinés sont alors considérés comme perdus réduisant l'efficacité du réacteur.

La majorité des problèmes rencontrés avec les réacteurs paraboliques peuvent être surmontés en utilisant des collecteurs paraboliques composés illustrés dans la **(Figure 1.7 b)**. En comparaison avec les photoréacteurs paraboliques, ils permettent aussi bien la collecte du rayonnement direct que diffus et de faire converger les photons avec une distribution homogène vers la surface

Ce système est 30 % [47] à 200 % [48] plus efficace que les photoréacteurs cylindro-paraboliques. En outre, les systèmes de suivi ne sont plus nécessaires dans ce cas réduisant ainsi les coûts du dispositif. Parra et al., ont montré que les performances atteintes en utilisant un catalyseur fixe à l'intérieur du tube central sont inférieures aux performances obtenues avec un catalyseur en suspension [49]. [50] et [51] ont également beaucoup travaillé sur la façon d'intégrer le photocatalyseur au sein de photoréacteurs solaires de ce type .

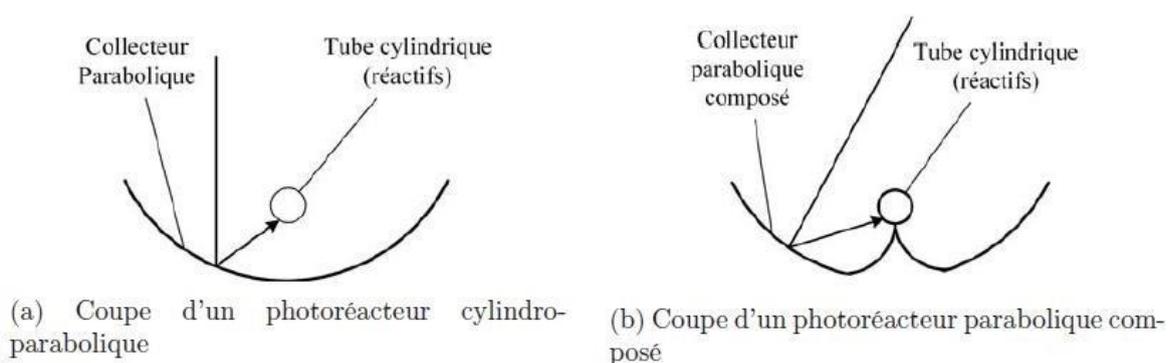


Figure 1.7 Les photoreacteurs inspirés du solaire thermique [46], [47] [51] [53] et [51].

. Les travaux utilisant des photoréacteurs solaires sont en pleine évolution : comme exemple d'application, il est possible de citer Solardetox, un projet européen de développement d'un procédé pour le traitement des eaux. Il est constitué de 16 collecteurs paraboliques composés de 1,5 m de longueur, offrant une surface de collecte de 100 m². Avec du TiO₂ comme catalyseur en suspension, il permet de traiter 2 m³ d'eau contaminée en 2 h [52], [53]. Les photoréacteurs paraboliques composés **(Figure 1.7b)** ne représentent pas le design optimal d'un photoréacteur. Les paramètres optimaux pour les réactions photocatalytiques ne sont pas les mêmes que pour les procédés thermochimiques. Comme nous l'avons indiqué précédemment, il est important d'assurer une répartition efficace de la lumière sur la surface des catalyseurs ainsi qu'un bon transfert de masse entre les réactifs en solution et le catalyseur. Le photoréacteur incliné à film tombant permet d'assurer ces conditions avec un catalyseur déposé à la surface interne du photoréacteur. L'épaisseur du film

autorise un bon transfert de masse entre les différentes phases [54]. L'ajout de marches (**Figure 11**) permet de réduire la résistance au transfert [55], alors que l'utilisation d'une surface ondulée permet de :

- (i) augmenter la surface utile à la déposition du catalyseur,
- (ii) récupérer une partie des photons perdus par diffusion,
- (iii) accroître aussi bien les turbulences (mélange) que le temps de séjour des réactifs.

Zhang et ces co-auteurs ont rapporté des performances 150% supérieures pour les photoréacteurs avec des ondulations et des transferts de masse augmentent de 600%. Comparable au raceway (développé pour les photobioréacteurs), les photoréacteurs à double paroi permettent de mettre en contact les réactifs et les catalyseurs dans des bassins constitués d'un long canal en va et vient. Toutes les technologies de photoréacteur présentées jusqu'à maintenant sont des technologies à éclairage externe (naturel ou artificiel). Le photoréacteur à immersion est le plus simple des réacteurs photocatalytiques. Il est constitué d'une cuve agitée dans laquelle le catalyseur est en suspension. La source de lumière est immergée directement dans la solution. Il est possible de conduire le rayonnement solaire jusqu'à l'intérieur du réacteur en utilisant des fibres optiques dans le but d'assurer que les photons soient repartis efficacement dans le réacteur [63] ont breveté un photoréacteur comportant deux cylindres concentriques définissant un canal intérieur et un canal extérieur (**Figure 1.8**). Le canal intérieur permet d'accueillir une lampe ou un faisceau de fibres optiques recevant de la lumière à partir d'un récepteur solaire. Le canal extérieur est constitué d'un certain nombre de paniers coniques inclinés.

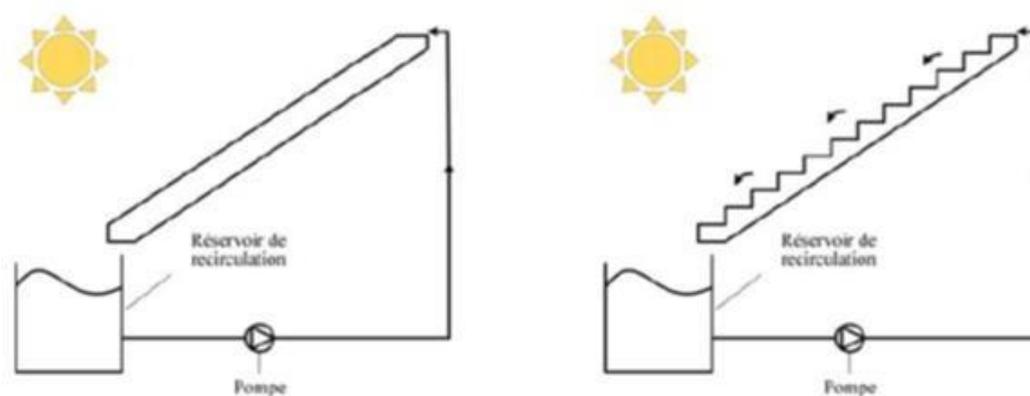


Figure 1.8 Schéma de représentation de deux technologies de réacteurs inclinés : (a) à film tombant et (b) incliné avec des marches [56]

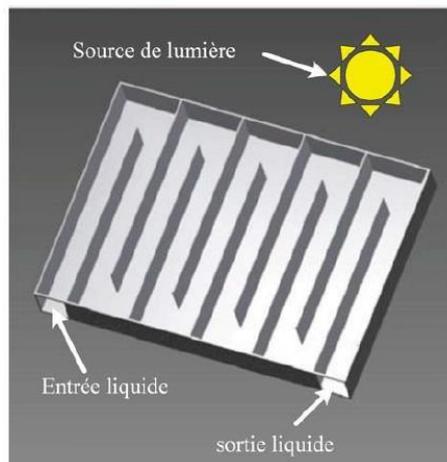


Figure 1.9 Photoréacteur à double paroi

Chaque panier comporte plusieurs petites ouvertures pour permettre à la solution de passer à travers. Les treillis de chaque panier sont imprégnés de TiO_2 pour permettre le traitement photocatalytique de l'eau. De Lasa, et^[57] ont développé un réacteur à fibres optiques sur lesquelles est déposé un catalyseur permettant de réduire le 4-chlorophenol avec une concentration du rayonnement solaire équivalente à 300 soleils (alors qu'il a été démontré par ailleurs que la concentration du rayonnement augmente les probabilités de recombinaison des porteurs de charge et fait sensiblement chuter le rendement). Cette diminution problématique du rendement s'est aussi posée à ^[65] qui ont développé un photoréacteur avec des fibres optiques émettant sur toute leur longueur (> 10 m) afin de diluer le flux solaire. Ce même principe (captation et dilution du rayonnement solaire) est utilisé au laboratoire par, Xu et al., dans un photobioréacteur pour la production de microalgues ^[58].

1.7.3 Les photoréacteurs pour la production d'hydrogène

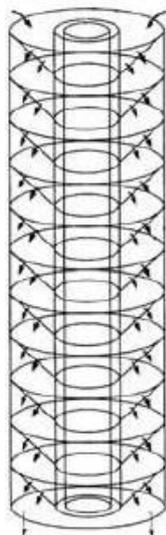


Figure 1.10 Schéma de principe du photoréacteur à paniers coniques inclinés breveté par [59]

La plus grande partie des concepts de photoréacteurs présents dans la section précédente a été développée pour le traitement des polluants. Malgré les rendements faibles en photodécomposition de l'eau, des essais d'application à l'échelle pilote pour la production d'hydrogène ont été réalisés. Les études portant sur le sujet sont nombreuses, mais rares sont les technologies utilisant de photoréacteur avec éclairage externe (naturel ou artificiel). Le photoréacteur à immersion est le plus simple des réacteurs photocatalytiques. Il est constitué d'une cuve agitée dans laquelle le catalyseur est en suspension. Il est possible de conduire le rayonnement solaire jusqu'à l'intérieur du réacteur en utilisant des fibres optiques dans le but d'assurer que les photons soient repartis efficacement dans le réacteur. Colmenares, et Xu, ont breveté un photoréacteur comportant deux cylindres concentriques définissant un canal intérieur et un canal extérieur (**Figure 1.10**) [60]. Le canal intérieur permet d'accueillir une lampe ou un faisceau de fibres optiques recevant de la lumière à partir d'un récepteur solaire. Le canal extérieur est constitué d'un certain nombre de paniers coniques inclinés. Chaque panier comporte plusieurs petites ouvertures pour permettre

à la solution de passer à travers. Les treillis de chaque panier sont imprégnés de TiO_2 pour permettre le traitement photocatalytique de l'eau. De Lasa, et Valladares ont développé un réacteur à fibres optiques sur lesquelles est déposée un catalyseur permettant de réduire le 4-chlorophenol avec une concentration du rayonnement solaire équivalente à 300 soleils [61].

1.8 Conclusion

L'interconnexion entre la croissance démographique, le développement économique et les besoins énergétiques souligne l'importance cruciale de trouver des solutions énergétiques innovantes et durables. La recherche de nouvelles sources d'énergie, notamment la production d'hydrogène, est essentielle pour répondre à ces défis tout en préservant l'environnement et en atténuant les impacts du changement climatique. Bien que la production actuelle d'hydrogène repose largement sur des méthodes utilisant des carburants fossiles comme le gaz naturel, il est impératif de progresser vers des technologies plus propres, telles que l'électrolyse de l'eau alimentée par des énergies renouvelables, pour garantir une transition énergétique viable à long terme.

CHAPITRE 02

**Préparation et caractérisation des
matériaux**

1.9 Partie 1 : Préparation du matériau

1.9.1 Introduction

Le choix d'une méthode de préparation adéquate est essentiel pour l'obtention d'un système présentant des caractéristiques physiques et chimiques conférant au catalyseur des propriétés catalytiques appréciables. Selon la méthode de préparation, il est possible d'obtenir différentes morphologies de catalyseurs, de compositions de phase variables, des systèmes présentant des interactions métal/support plus ou moins importantes.

Dans le cadre de notre travail, nous avons préparé un photocatalyseur CuO par la méthode chimie verte. La chimie verte recommande l'utilisation de nouveau concept pour réduire et/ou éliminer l'utilisation ou la production de substances nocive pour l'environnement, grâce à de nouveaux procédé chimique et à des voies synthétiques dite respectueuses de l'environnement "propre ou durable".

1.9.2 Protocole de synthèse de CuO

1.9.2.1 Préparation de l'extrait de feuilles d'orange

L'extrait a été préparé à partir de feuilles d'orange et le procédé d'extraction consiste à faire bouillir la partie végétale. L'extrait obtenu contient les agents réducteurs et coiffants nécessaires à la réduction des ions métallique. Pour cela, 10 g de feuille d'orange ont été lavées soigneusement avec de l'eau distillée pour éliminer les impuretés. Ensuite, le contenu a été placé dans un bécher de 100 mL, le mélange a

été chauffé à 80°C sur une plaque chauffante pendant une heure. Après refroidissement à température ambiante, le filtrat a été placé dans un réfrigérateur pendant 24 heures pour conservation. L'ajout de cet extrait nous a permis à la fois d'améliorer la qualité des nanoparticules (NPs) métalliques et d'éviter l'ajout d'additifs et de réducteurs chimiques polluants classiquement utilisés dans ce genre de synthèse.

1.9.2.2 Préparation de l'oxyde de cuivre

10 g de nitrate de cuivre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ont été dissout dans 100 ml de l'extrait de feuilles d'orange préparé précédemment. Le mélange a été chauffé sous agitation pendant 3 h jusqu'à l'obtention de solide de couleur marron, puis laissé le contenu refroidir à température ambiante. Finalement, le solide obtenu a été calciné à 500 °C pendant 4 h.

1.10 Partie 2 : Caractérisation du matériau

1.10.1 Techniques de caractérisation

Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode largement utilisée pour caractériser la structure, la taille et la forme d'une nanoparticule (NP). Elle s'applique à des milieux cristallins ayant un arrangement périodique ordonné. Elle permet aussi d'identifier facilement les phases cristallisées. Elle permet également de déterminer plusieurs paramètres structuraux que les paramètres de maille, positions cristallographiques des atomes, la taille et l'orientation des cristallites constituant le matériau.

Principe de la diffraction des rayons X

La technique des rayons X est une méthode non destructive permettant d'analyser l'organisation de la matière à grande échelle. Elle identifie les composés cristallins en les comparant aux spectres de références présents dans une base de données. Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques d'une longueur d'onde comprise entre 0,01 et 10 Å, mais la gamme utilisée pour la caractérisation des matériaux est de 0,1 à 10 Å. La diffraction des rayons X est un phénomène de diffusion constant qui se produit lorsqu'ils interagissent avec la matière organisée. L'onde diffractée résulte de l'interférence des ondes diffusées par chaque atome. Elle

dépend donc de la structure cristallographique.

La diffraction des rayons X est une technique indispensable pour l'identification des phases cristallines. Lorsque le matériau est irradié par un faisceau de photons X, elle émet un faisceau de longueur d'onde très proche de celle du faisceau incident (λ) : c'est la diffusion. Lorsque les centres de diffusion sont organisés au sein de la matière, les ondes diffusées peuvent interférer pour donner lieu à des ondes diffractées, d'intensité plus importante, si la loi de Bragg est respectée :

$$2d_{hkl} \cdot \sin\theta = n \lambda \dots\dots\dots(1)$$

Avec

- ✓ n : ordre de diffraction (nombre entier),
- ✓ λ (nm) : Longueur d'onde du faisceau de rayon X (= 1,5406 Å),
- ✓ d_{hkl} (nm) : distance inter-réticulaire,
- ✓ θ (°) : angle de diffraction.

La méthode de Scherrer permet d'estimer la taille moyenne des cristallites dans le domaine 2-100 nm. Dans de nombreux cas, cette méthode approchée est suffisante pour caractériser les matériaux. La formule de Scherrer s'écrit :

$$D = \frac{0.9 \lambda}{(2\theta) \cdot \cos\theta} \dots\dots\dots(2)$$

- ✓ D : la taille moyenne des cristallites.
- ✓ 2θ : Angle de Bragg au sommet de la raie la plus intense.

La surface spécifique est déduite à partir de la relation :

$$S = \frac{6}{\rho_{exp} \cdot D} \dots\dots\dots(3)$$

Où

- ✓ ρ_{exp} est la masse volumique expérimentale ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$).

1.10.2 Conditions expérimentales

L'échantillon est placé au centre d'un goniomètre. Les diagrammes de diffraction sont enregistrés sur un diffractomètre de marque Bruker D8 équipé d'un détecteur et d'une anticathode au cuivre ($\lambda_{K\alpha} = 1,541874 \text{ \AA}$). Les acquisitions sont réalisées en mode 2θ dans un intervalle angulaire en 2θ de 10 à 90° , avec un pas de $0,01^\circ$. La poudre a été préalablement broyée, puis déposée sur un monocristal, en surveillant que la surface soit plane. L'échantillon est placé ensuite dans un support rotatif.

1.10.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique électronique basée sur le principe des interactions électron-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser, en réponse réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs permettant ainsi la reconstitution d'une image en 3 dimensions de la surface. Un microscope de type JEOL JSM-6360LV est utilisé (**Figure 2. 1**). Le MEB est principalement constitué de :

- ✓ Un canon à électron produisant le faisceau électronique.
- ✓ Un système constitué d'un ensemble de lentilles magnétiques et de bobines de balayages qui dirige et focalise le faisceau d'électron appelé colonne électronique.
- ✓ Différents détecteurs d'électrons.
- ✓ Une pompe à vide.
- ✓ Un tableau de contrôle.

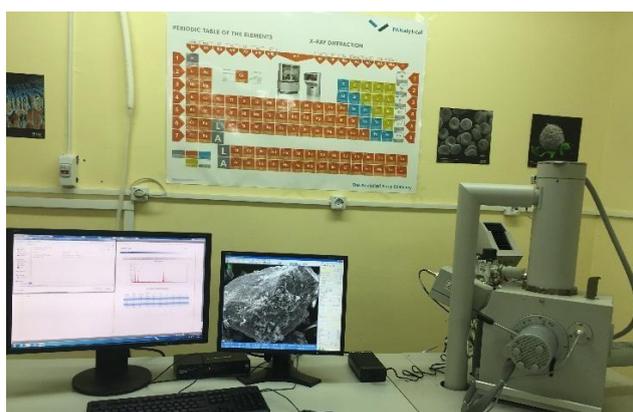


Figure 2.1 Microscopie électronique à balayage MEB

1.10.3.1 Spectrophotométrie ultraviolet-visible à réflectance diffuse

La réflectance diffuse à spectrophotomètre UV-Visible est une technique classique permettant la détermination des propriétés optiques des solides. Pour les semi-conducteurs elle est utilisée pour estimer la valeur de la bande interdite (band gap) et le coefficient d'absorption α . L'absorption des molécules dans les régions UV (190-400 nm) ou visible (400-800 nm) permet d'obtenir des informations sur leur structure électronique. La technique de réflexion diffuse a été appliquée aux matériaux que nous avons synthétisés.

La spectroscopie en réflexion diffuse mesure la quantité de photons réfléchis de façon diffuse à la surface d'un solide, le pourcentage de réflectance (% R). Les valeurs de la réflectance sont reliées à l'absorbance du solide par la méthode de Kubelka-Munk dont la relation est donnée ci-dessous :

$$\alpha = \frac{(1-R)^2}{2R} \dots\dots\dots (4)$$

Tel que:

- ✓ α : Le coefficient d'absorption en cm^{-1} .
- ✓ R : La réflectance diffuse relative quand le parcours de la lumière est infiniment petit devant l'épaisseur de l'échantillon.

Le gap est ensuite déterminé à partir de l'équation suivante :

$$(\alpha h\nu)^n = a (h\nu - E_g) \dots\dots\dots (5)$$

Avec :

- ✓ E_g : bande de gap (eV),
- ✓ h : constante de Planck ($6,6260 \times 10^{-34}$),
- ✓ ν : fréquence de la lumière (Hz),
- ✓ n : nature de la transition ($n = 2$ ou $1/2$ pour une transition directe ou indirecte),
- ✓ a : constante dépend des propriétés du matériau.

Le spectrophotomètre (Specord 200 Plus) fonctionne dans la gamme (190-1100 nm). Il est équipé d'une sphère d'intégration et PTFE qui est utilisé comme référence. Cette mesure permet d'obtenir la variation de la réflectance (% R) en fonction de la longueur d'onde.

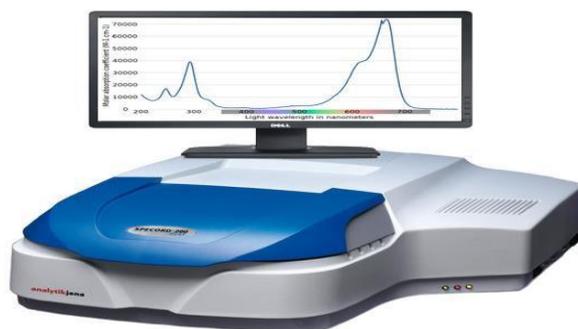


Figure 2.2 Le spectrophotomètre (Specord 200 Plus)

1.10.4 Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge est une forme de spectroscopie qui concerne la région infrarouge du spectre électromagnétique. Elle englobe diverses techniques, la plus courante étant la spectroscopie d'absorption. Comme toutes les techniques spectroscopiques, elle peut être utilisée pour identifier des composés ou déterminer la composition d'un échantillon. Pour caractériser les bandes de vibrations des oxydes et confirmer l'existence des phases, une analyse par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR) a été réalisée.



Figure 2.3 Appareil de FTIR (ALPHA)

Cette méthode est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau à analyser. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. L'analyse par spectroscopie infrarouge est effectuée en utilisant un spectromètre de type BRUKER model ALPHA à transformée de Fourier dans le domaine de nombre d'onde comprise entre 400 et 4000 cm^{-1} avec une résolution de

2 cm^{-1} . Le spectromètre est couplé à un ordinateur permettant l'enregistrement et le stockage des spectres ainsi que leurs traitements.

1.11 Résultats et discussion de la caractérisation du CuO

1.11.1 Diffraction des rayons X

Le diffractogramme de solide, Cu-O fraîchement calciné à 500 °C est illustré par la (**Figure 2.4.**) A cette température de calcination, il vient de l'analyse du diffractogramme que le cuivre est présent dans le solide catalytique à l'état de Cu (II), indiquant l'existence d'une phase pure et unique cristallisant dans un système monoclinique. Le diffractogramme présente des raies de diffraction correspondant à la phase CuO à $2\theta = 35,50^\circ - 38,70^\circ - 48,79^\circ - 53,44^\circ, 58,17^\circ - 61,54^\circ - 68,04^\circ$ et $75,05^\circ$ [Fiche JCPDS N° 00-041-0254]. Aucune trace d'autres phases, d'impuretés détectables ou de phase intermédiaire n'a été observée.

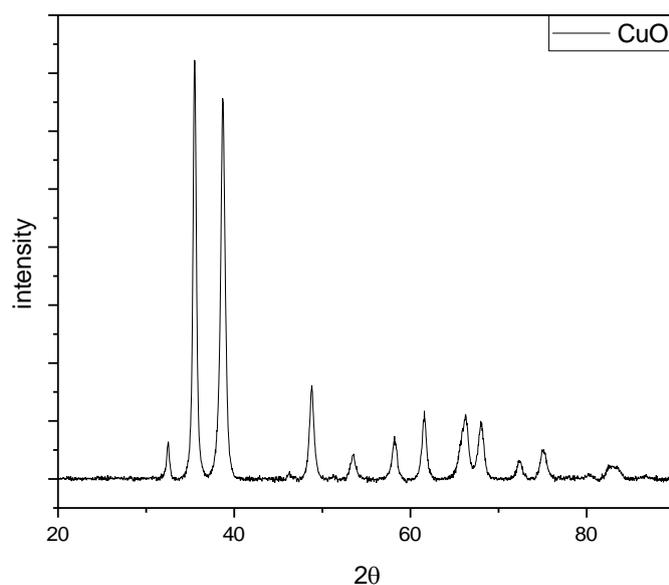


Figure 2.4 Diffractogramme de rayons X de CuO

La taille cristallites D (18,2 nm) de CuO a été calculée à partir de la formule de Debye Scherrer (équ. 2) en prenant la largeur totale à mi-hauteur (FWHM) du pic de diffraction principale. La surface spécifique joue un rôle clé dans le contrôle de la réactivité d'un matériau, sa connaissance est très importante dans la

caractérisation d'une poudre. La surface spécifique du CuO a été déterminée en utilisant l'équation suivante est $52.24 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

1.11.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le micrographe électronique à balayage (MEB) montre la morphologie de la surface du CuO. Les clichés MEB montrent une structure poreuse et granuleuse composée de petits grains ou agrégats sphériques. Cette morphologie est typique des nanomatériaux d'oxyde métallique. (La **Figure 2.5**) révèle une morphologie nanostructurée hiérarchique avec des nanoparticules.

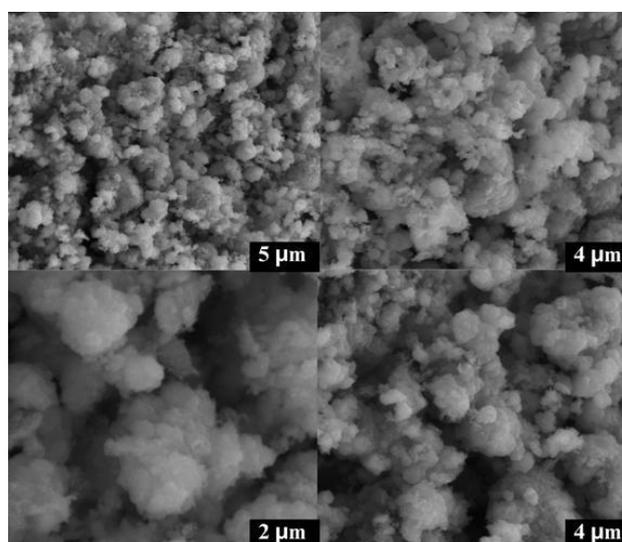


Figure 2.5 Clichés MEB du CuO

1.11.2.1 Réflectance diffuse (UV solide)

La (**Figure 2.6**) représente un graphique de l'absorption UV en fonction de l'énergie des photons incidents ($h\nu$) pour un échantillon de CuO. En extrapolant la partie linéaire de $(\alpha h\nu)^2$ sur l'axe des abscisses $h\nu$ on obtient les valeurs de l'énergie de gap de 2,3 eV. Cette caractéristique abrupte de l'absorption est typique des matériaux semi-conducteurs, où les photons ayant une énergie supérieure à l'énergie de la bande interdite sont absorbés efficacement, permettant la transition électronique de la bande de valence à la bande de conduction.

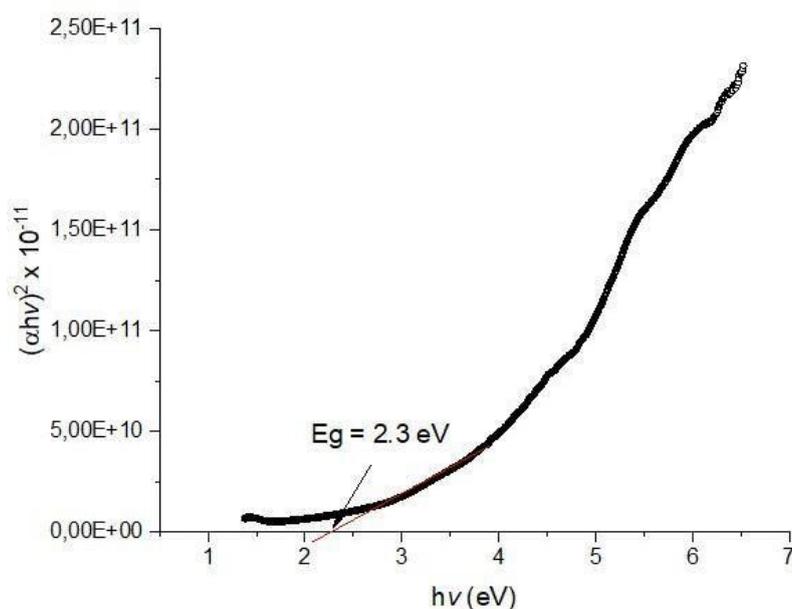


Figure 2.6 Courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour du CuO

1.11.3 Caractérisation du CuO par Infra Rouge à transformée de Fourier (FTIR)

Les résultats de caractérisation FTIR de CuO sont regroupés sur la (**Figure 2.7**). Dans la région $3500\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$, une large bande à $3107,73 \text{ cm}^{-1}$ est observée, attribuée aux vibrations O-H des groupes hydroxyles et de l'eau adsorbée. Dans la région $1800\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$, un pic à $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ est attribuée aux vibrations de déformation des molécules d'eau. Le pic à $1063,39 \text{ cm}^{-1}$ peut être assigné aux vibrations d'élongation des liaisons C-O dans des groupes carboxylates, suggérant la présence de résidus carboxyliques probablement issus de l'extrait de feuilles d'orange utilisé lors de la synthèse. Cependant, l'intensité modérée de ce pic indique une quantité relativement faible. Dans la région $1000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$, deux bandes intenses à $606,86$ et à 480 cm^{-1} confirment la présence de la phase CuO. Enfin, l'absence de bandes significatives dans les régions $3000\text{-}2800 \text{ cm}^{-1}$ et $1500\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$ indique qu'il n'y a pas de contamination organique majeure provenant de résidus de l'extrait de feuilles d'orange utilisé los de la synthèse.

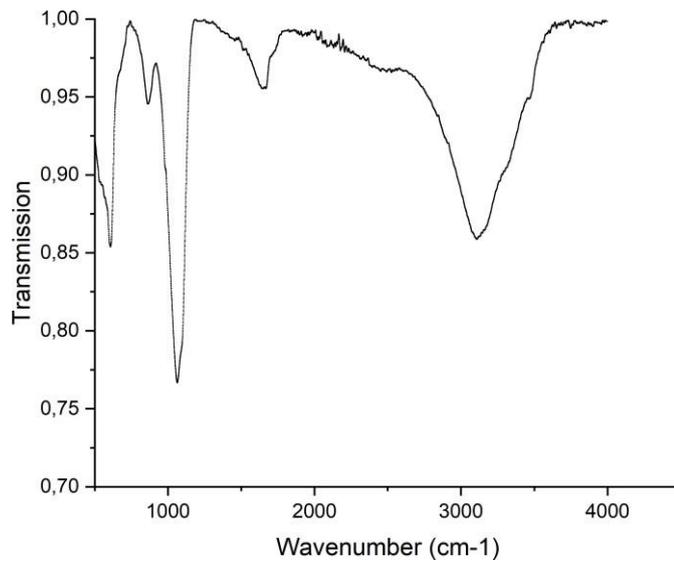


Figure 2.7 Spectre FTIR du CuO

1.12 Conclusion

La méthode de préparation d'un catalyseur est cruciale car elle détermine :

- La morphologie du catalyseur
- Sa composition de phase
- L'intensité des interactions métal/support

Ces caractéristiques influencent directement les propriétés catalytiques du système final, notamment son activité, sa sélectivité et sa stabilité. Par conséquent, le choix de la méthode de préparation est une étape clé dans l'obtention d'un catalyseur performant pour une application donnée.



CHAPITRE 03

conception de réacteur

1.13 Introduction

À l'heure actuelle, le domaine de la recherche connaît une augmentation significative des réactions photochimiques catalysées par des photocatalyseurs solides ou assistées par des photosensibilisateurs, en raison de l'intérêt croissant pour la conversion de l'énergie solaire.

Ce chapitre se concentre sur l'étude de la conception d'un nouveau photoréacteur type panneaux solaires. L'objectif principal de cette partie est d'analyser l'impact de la conception des photoréacteurs sur les réactions photocatalytiques dans toute la mesure du possible. Cependant, la faible diffusion industrielle dans ce domaine limite les perspectives d'expansion des réacteurs, comme nous l'avons discuté précédemment (Chapitre I). En ce qui concerne les études expérimentales visant à modéliser les photoréacteurs en catalyse hétérogènes pour les réactions photocatalytiques, ce domaine semble encore insuffisamment développé, et l'on espère que des efforts significatifs seront bientôt entrepris par les scientifiques, les ingénieurs et les industriels.

La production d'hydrogène photocatalytique représente une technologie prometteuse dans le domaine des énergies renouvelables, utilisant la lumière solaire pour convertir l'eau en d'hydrogène grâce à l'action des matériaux type photocatalyseurs. Les photoréacteurs, des récipients facilitant ce type de réactions, jouent un rôle crucial dans ce processus. Par conséquent, la conception de photoréacteurs est essentielle pour améliorer l'efficacité de la production d'hydrogène et assurer la viabilité de cette technologie.

1.14 Types de Photoréacteurs

Lors du choix des réacteurs conventionnels pour des réactions thermiques ou catalytiques à des fins industrielles, les principaux facteurs à considérer sont les suivants :

1.14.1 Mode de fonctionnement

- Semi-batch (semi-continu),

Les réactions très lentes tendent généralement à nécessiter l'utilisation de réacteurs en discontinu, tandis que les réactions très rapides favorisent l'utilisation de réacteurs continus. La vitesse de réaction dépend de la cinétique, du catalyseur, de la température, de la pression et des conditions d'alimentation. Ainsi, il existe une certaine flexibilité dans le choix du type de réacteur. Dans les limites de la vitesse de réaction, des schémas à passages multiples, à plusieurs lits, à plusieurs cuves ou de recyclage peuvent être adoptés pour atteindre le débit et

la conversion requis pour un mode de fonctionnement donné. Dans des conditions techniquement faisables, la décision finale est généralement économique.

1.14.2 Phases impliquées

- Phase unique – Gaz,
- Liquide,
- Multiphase,
 - Gaz-liquide
 - Gaz-solide
 - Liquide-solide (y compris les suspensions colloïdales et d'autres systèmes pseudo-homogènes similaires)
 - Gaz-liquide-solide

Si une réaction implique des réactifs gazeux, le volume de gaz à manipuler est si important que l'utilisation d'un réacteur continu est le choix évident. En revanche, les réactions impliquant uniquement des phases solides et/ou liquides peuvent être menées soit de manière batch, soit de manière continue dans des équipements de taille raisonnable. Si le système est catalytique et que l'activité du catalyseur diminue avec le temps, un mode de fonctionnement continu peut être préférable pour maintenir l'efficacité du processus.

1.14.3 Équations de conception

La conception des photoréacteurs implique un ensemble d'équations fondamentales qui régissent la distribution de la lumière et la cinétique des réactions photochimiques :

Bilan énergétique radiant : Lie l'intensité de la source lumineuse, l'absorption de la lumière par la mousse photocatalytique et la forme du réacteur pour déterminer la distribution de la lumière à l'intérieur du réacteur.

$$\frac{dI(r, s)}{ds} = -(\kappa(\mathbf{r}) + \sigma(\mathbf{r}))I(\mathbf{r}, \mathbf{s}) + \sigma(\mathbf{r}) \int_{4\pi} I(\mathbf{r}, \mathbf{s}') \Phi(\mathbf{s}, \mathbf{s}') d\Omega' + S(\mathbf{r}, \mathbf{s}) \dots \dots \dots (1)$$

- ✓ $I(\mathbf{r}, \mathbf{s})$ est l'intensité radiative en position r et direction s .
- ✓ $\kappa(\mathbf{r})$ est le coefficient d'absorption.
- ✓ $\sigma(\mathbf{r})$ est le coefficient de diffusion.
- ✓ $\Phi(\mathbf{s}, \mathbf{s}')$ est la fonction de phase pour la diffusion.

- ✓ $S(\mathbf{r},\mathbf{s})$ est le terme source de lumière.

Loi de Beer-Lambert

Pour des milieux où la diffusion est négligeable, la loi de Beer-Lambert peut être utilisée pour modéliser l'absorption de la lumière :

$$I(\mathbf{x}) = I_0 e^{-\kappa(\mathbf{r})} \dots \dots \dots (2)$$

- ✓ $I(\mathbf{x})$ est l'intensité lumineuse à une profondeur x dans le milieu.
- ✓ I_0 est l'intensité initiale de la lumière.
- ✓ κ est le coefficient d'absorption.

Bilan de masse : Suit les changements de concentrations en eau, en hydrogène et en oxygène à travers le réacteur.

Équation de bilan de masse pour l'eau (H₂O)

$$\frac{d C_{H_2O}}{dt} = F_{H_2O, in} - F_{H_2O, out} - V_r r_{H_2O} \dots \dots \dots (3)$$

- ✓ $\frac{d C_{H_2O}}{dt}$ est le taux de variation de la concentration d'eau dans le réacteur.
- ✓ $F_{H_2O, in}$ est le flux d'entrée de l'eau.
- ✓ $F_{H_2O, out}$ est le flux de sortie de l'eau.
- ✓ V_r est le volume du réacteur.
- ✓ r_{H_2O} est la vitesse de réaction de décomposition de l'eau.

Équation de bilan de masse pour l'hydrogène (H₂)

$$\frac{d C_{H_2}}{dt} = F_{H_2, in} - F_{H_2, out} - V_r r_{H_2} \dots \dots \dots (4)$$

- ✓ $\frac{d C_{H_2}}{dt}$ est le taux de variation de la concentration d'hydrogène dans le réacteur.
- ✓ $F_{H_2, in}$ est le flux d'entrée de l'hydrogène (souvent nul).
- ✓ $F_{H_2, out}$ est le flux de sortie de l'hydrogène.
- ✓ r_{H_2} est la vitesse de production de l'hydrogène.

Équations de vitesse de réaction : Décrivent la cinétique de la scission photocatalytique de l'eau, incluant des facteurs tels que les coefficients d'absorption de la lumière et les mécanismes de réaction.

$$r = k I_0 a_\lambda \Phi_{\text{eff}} C_{\text{H}_2\text{O}} \dots \dots \dots (5)$$

- ✓ **r** est la vitesse de réaction.
- ✓ **k** est la constante de vitesse de réaction.
- ✓ **I₀** est l'intensité de la lumière incidente.
- ✓ **a_λ** est le coefficient d'absorption de la lumière par le photocatalyseur à la longueur d'onde λ
- ✓ **Φ_{eff}** est l'efficacité quantique (fraction des photons absorbés qui participent effectivement à la réaction).
- ✓ **C_{H₂O}** est la concentration de l'eau.

Décomposition de l'Équation

Intensité de la Lumière (I₀)

L'intensité de la lumière incidente joue un rôle crucial dans la génération des paires électron-trou. Une intensité plus élevée conduit généralement à une vitesse de réaction plus élevée, jusqu'à un certain point où les effets de saturation peuvent apparaître.

Coefficient d'Absorption (a_λ)

Le coefficient d'absorption décrit la capacité du photocatalyseur à absorber la lumière à une longueur d'onde spécifique. Il dépend des propriétés optiques du matériau.

Efficacité Quantique (Φ_{eff})

L'efficacité quantique représente la fraction des photons absorbés qui génèrent des paires électron-trou participant effectivement à la réaction chimique. Cette efficacité peut être influencée par la recombinaison des porteurs de charge.

Concentration de l'Eau (C_{H₂O})

La concentration de l'eau est un facteur de réactif dans la réaction photocatalytique. Une concentration plus élevée en eau peut entraîner une augmentation de la vitesse de réaction, selon la dépendance stœchiométrique.

1. Vitesse de réaction pour la production d'hydrogène (H₂)

$$r_{H_2} = k_{H_2}[H_2O] [e^-] \dots \dots \dots (6)$$

- ✓ **r_{H₂}** est la vitesse de production de l'hydrogène.
- ✓ **k_{H₂}** est la constante de vitesse de la réaction de production d'hydrogène.
- ✓ **[H₂O]** est la concentration d'eau.
- ✓ **[e⁻]** est la concentration d'électrons.] [e⁻]=1.0×10⁻⁶ mol/L[

1.14.4 Sources lumineuses

Le choix d'une source lumineuse appropriée est crucial pour le fonctionnement efficace du photoréacteur. Les sources lumineuses couramment utilisées dans les réacteurs photocatalytiques pour la production d'hydrogène comprennent :

- Rayonnement solaire : Source d'énergie abondante et durable pour la production d'hydrogène vert

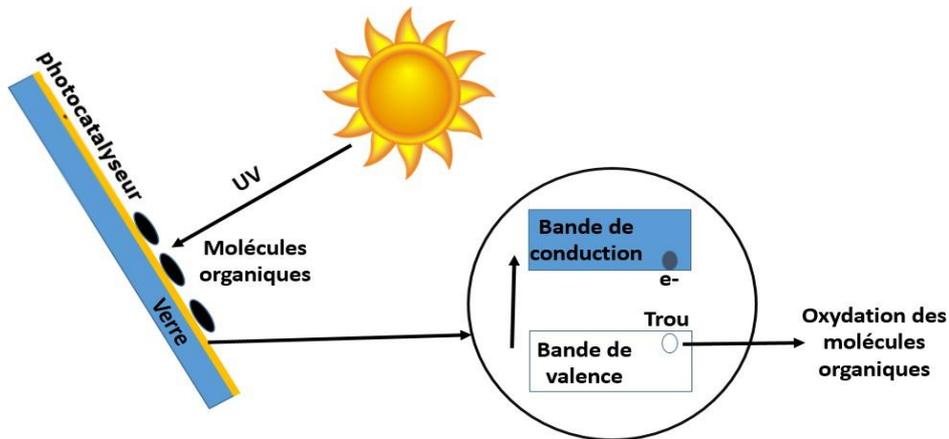


Figure 3.1 Schéma d'un réacteur de production d'hydrogène

1.15 Considérations de conception du réacteur

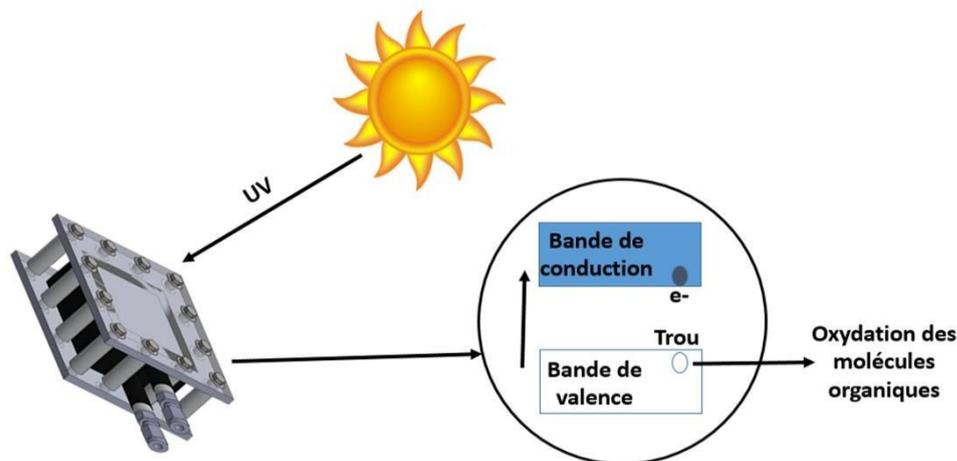


Figure 3.1 Système de génération d'hydrogène par photocatalyse solaire

La conception des photoréacteurs pour la production d'hydrogène implique l'optimisation de divers facteurs pour améliorer l'utilisation de la lumière, le transfert de masse et l'efficacité de la réaction. Les considérations clés incluent :

- **Ingénierie du réacteur** : optimisation de la géométrie du réacteur pour une pénétration efficace de la lumière et une réduction des pertes de photons.
- **Mélange** : un mélange efficace assure une distribution uniforme de la lumière et des réactifs à travers le réacteur.
- **Réactions gaz-liquide-solide** : la conception doit faciliter les interactions efficaces entre les gaz, les liquides et les particules solides pour le transport de l'eau et de l'hydrogène.

Cette vue d'ensemble met en lumière l'importance de la conception des photoréacteurs dans l'optimisation des processus de production d'hydrogène photocatalytique. Elle souligne la nécessité d'intégrer les principes d'ingénierie avec la photochimie pour atteindre une production d'hydrogène efficace et scalable en utilisant la photocatalyse alimentée par le soleil.

1.16 Conception de réacteur

Ce design détaillé vise à atteindre une efficacité maximale pour un système de réacteur utilisant la lumière solaire et des photocatalyseurs pour produire de l'hydrogène vert. La conception intègre des matériaux avancés et des principes d'ingénierie précis pour garantir une production durable et efficace.

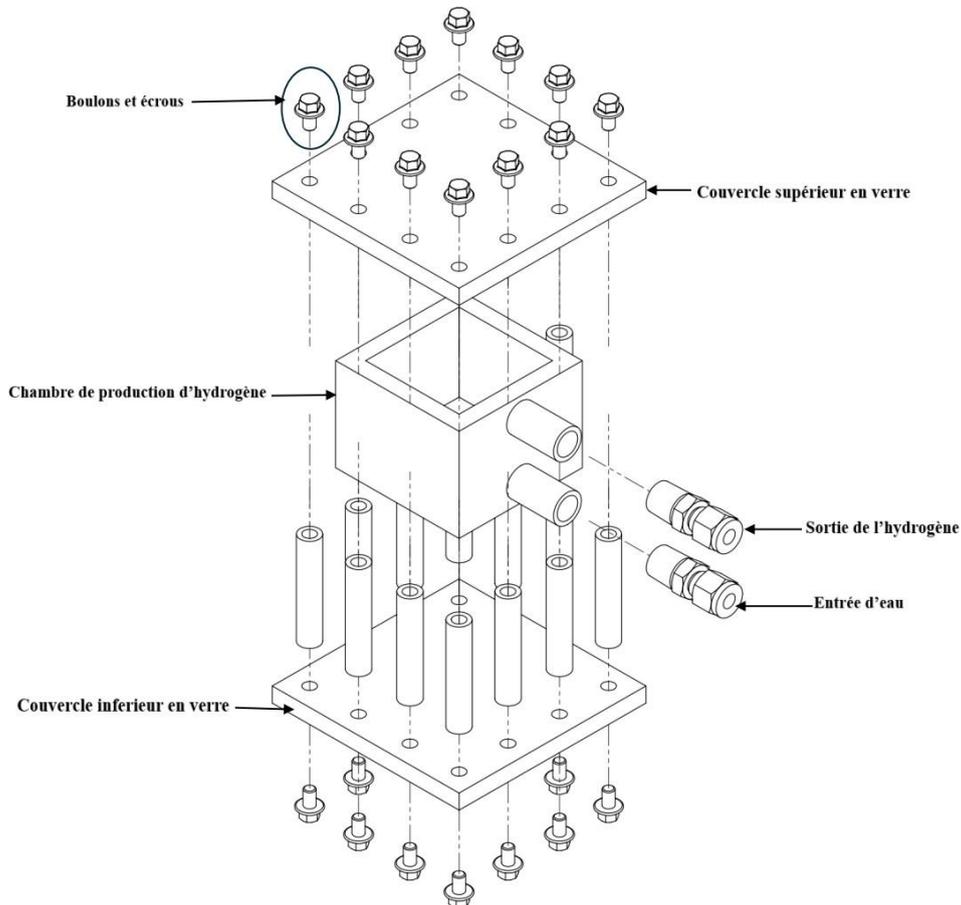


Figure 3.2 Schéma d'un réacteur de production d'hydrogène

1.17 Structure du réacteur et leurs composants

1.17.1 Chambre de réaction

- **Matériau** : le verre de quartz est utilisé en raison de ses excellentes propriétés optiques, notamment dans le domaine des ultraviolets, où les photocatalyseurs. Le verre de quartz permet une transmission maximale de la lumière nécessaire aux réactions photocatalytiques.

- **Dimensions** : la chambre de réaction a un diamètre de 15 cm, comme indiqué dans le design. La longueur de la chambre peut être ajustée en fonction des besoins de production.
- **Distribution de la lumière** : La réflexion interne et la diffusion dans la chambre en quartz garantissent une distribution uniforme de la lumière sur les surfaces des photocatalyseurs. Cette distribution uniforme améliore l'efficacité de l'utilisation de la lumière et donc les taux de production d'hydrogène. (**Figure 3.3**)

Photocatalyseurs

- **Type** : les particules des oxydes métalliques (exp. oxyde de cuivre, CuO)-modifiées ou non modifiés sont utilisées pour augmenter l'activité photocatalytique et sont réparties de manière uniforme sur les surfaces internes de la chambre de réaction.
- **Technique de revêtement** : Le photocatalyseur est déposé en utilisant des méthodes de revêtement avancées pour assurer un rapport surface/volume élevé et une efficacité élevée dans l'absorption de la lumière.
- **Améliorations** : Les propriétés du photocatalyseur (exp. Oxyde métallique) peut être améliorées par l'ajout d'impuretés métalliques ou non métalliques (comme l'azote, le soufre,...etc) pour améliorer l'efficacité de la séparation des charges et étendre la gamme d'absorption de la lumière aux longueurs d'onde de la lumière visible.

1.17.2 Entrée d'eau

- **Fonction** : conçue pour fournir un flux continu et uniforme d'eau de mer à la chambre de réaction. Le flux continu est essentiel pour maintenir des conditions de réaction stables et éviter l'accumulation de produits de réaction.
- **Spécifications de conception** : le tube d'entrée, d'un diamètre de 2 cm, est situé au bas de la chambre de réaction pour faciliter une distribution uniforme de l'eau de mer sur les surfaces revêtues de photocatalyseur.
- **Régulation du flux** : le débit et la distribution sont soigneusement contrôlés pour assurer un contact optimal entre l'eau et le photocatalyseur, augmentant ainsi l'efficacité de la production d'hydrogène. (**Figure 3.3**)

1.17.3 Sortie d'hydrogène

- **Fonction** : située en haut de la chambre de réaction pour faciliter la collecte et la séparation de l'hydrogène produit pendant la réaction photocatalytique.
- **Spécifications de conception** : le tube de sortie, d'un diamètre de 1 cm, est conçu pour collecter l'hydrogène de manière efficace et le diriger vers des lieux de stockage ou de traitement supplémentaires sans contamination par l'eau de mer ou d'autres gaz.
- **Mesures de sécurité** : un joint étanche et des vannes sont intégrés dans le système de sortie pour maintenir la pression et éviter les fuites, garantissant ainsi le bon fonctionnement (**Figure 3.4**)

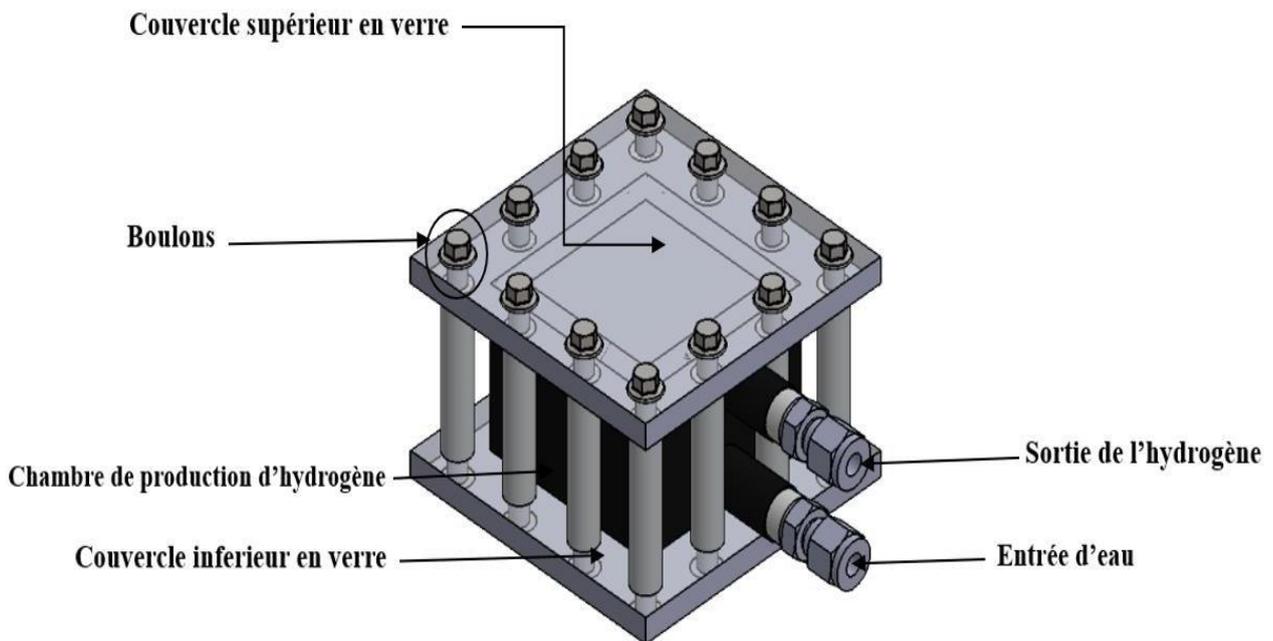


Figure 3.3 Conception de réacteur

1.18 Conception technique

1.18.1 Configuration

- **Configuration à flux axial** : l'eau s'écoule parallèlement à la direction de la lumière solaire à l'intérieur du réacteur, ce qui améliore l'utilisation de la lumière et augmente l'efficacité de son absorption.
- **Compatibilité avec le système de suivi solaire** : des systèmes de suivi solaire peuvent être intégrés pour garantir que le réacteur reçoit un maximum de lumière solaire tout au long de la journée, améliorant ainsi l'efficacité globale du fonctionnement.

1.18.2 Couvercles supérieurs et inférieurs

- **Matériau** : fabriqués en verre de quartz pour assurer la durabilité et l'activité
- **Joint** : les couvercles sont scellés avec des joints de haute performance et fixés avec des vis en acier inoxydable pour maintenir la pression et éviter les fuites d'eau.

1.18.3 Vis et attaches rapides

- **Matériau** : les vis et les attaches rapides en acier inoxydable sont utilisées dans l'assemblage du réacteur pour garantir une résistance à la corrosion et une robustesse mécanique.
- **Mécanisme d'étanchéité** : chaque vis est équipée de rondelles étanches et d'écrous pour créer un joint hermétique, essentiel pour maintenir la sécurité de fonctionnement sous des variations de pression et de température (**Figure 3.4**)

1.18.4 Spécifications sur les ratings de pression et de température

- Le réacteur utilise est en verre en quartz pouvant supporter jusqu'à 5 bars de pression, et des composants en acier inoxydable pouvant supporter 20-30 bars, offrant une marge de sécurité.
- Le verre de quartz peut fonctionner jusqu'à des températures de 300°C, permettant de maintenir la transparence et l'intégrité structurelle lors des réactions photocatalytiques.

- L'acier inoxydable peut supporter des températures jusqu'à 800-900°C, assurant la stabilité structurelle et la durabilité dans des conditions thermiques difficiles.

1.18.5 Dimensions des entrées et des sorties

- **Entrée d'eau** : diamètre de 1 cm, optimisé pour un débit continu d'eau de mer sans perturbations ni basse pression, située au fond de la chambre de réaction.
- **Sortie d'hydrogène** : diamètre de 1 cm, conçue pour une collecte et un acheminement efficace de l'hydrogène vers le stockage ou d'autres traitements, située en haut de la chambre de réaction. (**Figure 3.4**)

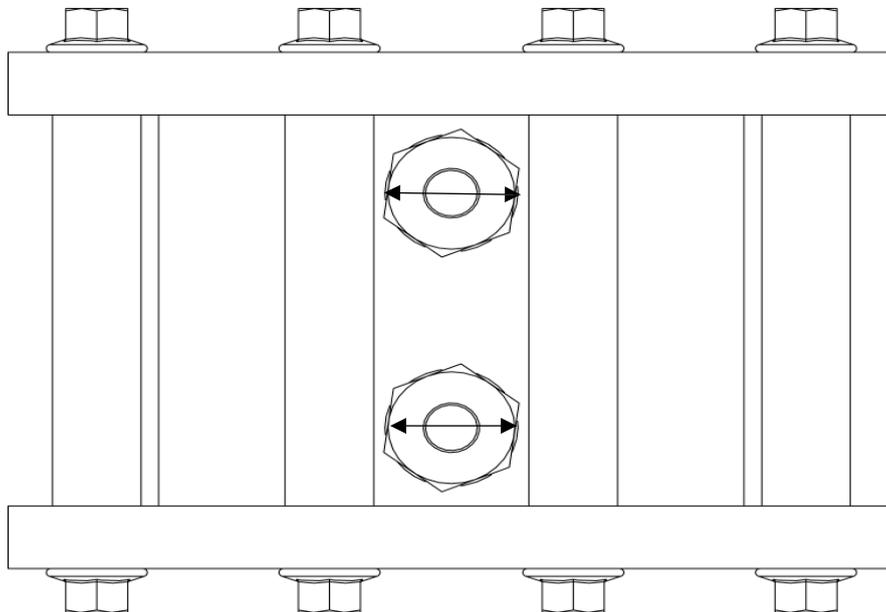


Figure 3.4 Dimensions des entrées et des sorties

1.18.6 Matériaux et conception

- Le choix du verre de quartz et de l'acier inoxydable offre une combinaison idéale de résistance à la pression et à la température, tout en permettant la transparence nécessaire aux réactions photocatalytiques.
- La configuration avec l'entrée d'eau en bas et la sortie d'hydrogène en haut optimise la circulation et la séparation des fluides, tirant parti des courants naturels d'hydrogène.
- Les dimensions des entrées et des sorties ont été soigneusement calculées pour permettre un débit continu, sans pertes de charge importantes.

1.19 Avantages et performances

- Ce design robuste et sûr permet d'exploiter pleinement le potentiel des photocatalyseurs pour la production d'hydrogène vert, en évitant les défaillances liées à la pression ou à la température.
- Les rendements élevés en hydrogène sont rendus possibles grâce à l'optimisation du contact entre l'eau de mer, la lumière solaire et les surfaces catalytiques.
- La durabilité et la fiabilité du système sont assurées, limitant les interruptions de production et les coûts d'entretien.

1.20 Développements futurs

- Des recherches et développements continus sont recommandés pour améliorer encore les performances et étendre les applications industrielles de cette technologie prometteuse.
- Des innovations sur les matériaux, les configurations d'écoulement et les systèmes de contrôle pourraient permettre d'accroître encore l'efficacité et la viabilité économique de cette solution de production d'hydrogène durable.

1.21 Conclusion

Cette conception détaillée intègre des matériaux avancés, des principes d'ingénierie précis et des paramètres opérationnels optimisés pour une productivité, une sécurité et une durabilité élevées dans la production d'hydrogène vert en utilisant la lumière solaire et des photocatalyseurs.

CHAPITRE 04

**Production de l'hydrogène via la
réaction de photo-réduction de l'eau**

1.22 Introduction

La photocatalyse trouve ces origines dans différents laboratoires recherche au cours des années 60. Le terme « photocatalyse » apparaît pour la première fois dans le titre d'un travail de Doerffler et Hauffé en 1964 qui étudiaient l'oxydation de CO sur ZnO [62].

La photocatalyse est un processus de catalyse hétérogène qui implique des réactions radicalaires. En phase liquide, le catalyseur se trouve en suspension dans le réactif, formant une suspension colloïdale. Le matériau photocatalytique est un semiconducteur généralement de type oxyde ou sulfure. Ce dernier est capable d'absorber les photons ayant une énergie supérieure ou égale à sa largeur de bande interdite ($h\nu \geq E_g$). Un électron va être promu de la bande de valence vers la bande de conduction, laissant une lacune électronique appelée un trou dans la bande de valence, et générant ainsi des paires électron/trou. Suite à la dissociation de la paire formée, les électrons et les trous vont migrer vers la surface du catalyseur permettant ainsi l'activation de réactions d'oxydation et de réduction avec les espèces adsorbées (**Figure 4.1**). Le dioxyde de titane (TiO_2) demeure actuellement le principal photocatalyseur utilisé.

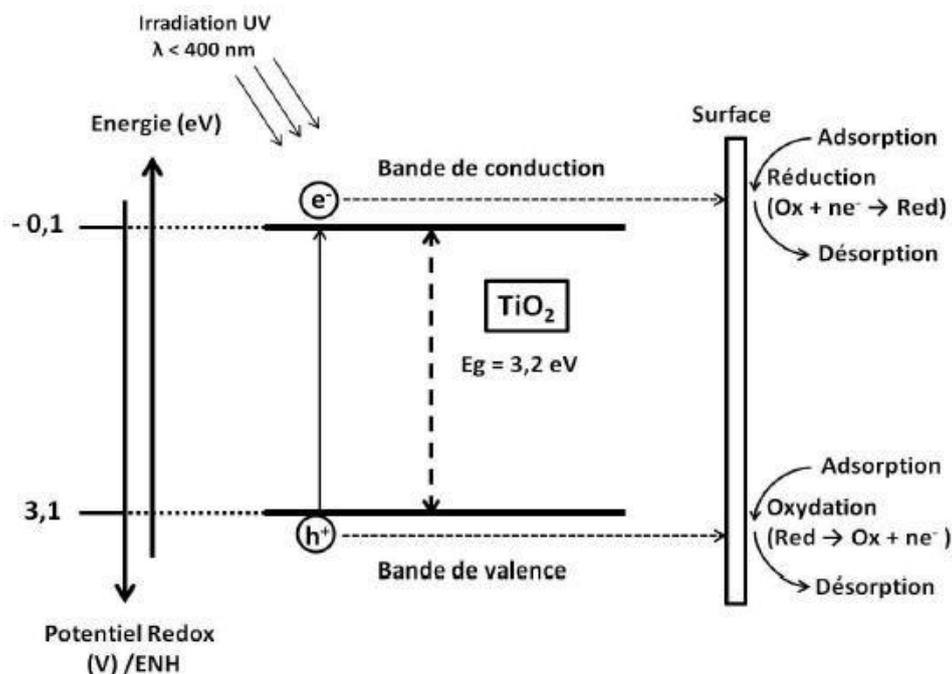


Figure 4.1 Principe de la photocatalyse sur TiO_2

Les technologies à faibles émissions de carbone suscitent un grand intérêt. Parmi ces technologies, la production d'hydrogène à partir de la décomposition de l'eau de mer via le procédé photocatalytique est l'approche la plus prometteuse en raison de ses ressources abondantes, de son faible coût et de sa facilité de construction à grande échelle.

La photoactivité est déterminée par la mesure du volume d'hydrogène produit par 70 mg de catalyseur CuO en suspension dans une solution de l'eau de mer et en présence et en absence de capteur de trous Na₂SO₃ (0,05M).

Dans cette partie, nous avons utilisé deux types de réacteurs, un réacteur classique à double parois et un réacteur sous forme d'un panneau.

1.23 Production de l'hydrogène utilisant la cellule à double paroi

Le photoréacteur est une cellule en pyrex à doubles parois de verre thermostat à $50 \pm 0.5^\circ\text{C}$ (**Figure 4.2**). La cellule est reliée à un manomètre à eau permet la lecture directe du volume d'hydrogène dégagé. La source lumineuse est formée de trois lampes de tungstène d'une puissance de 200 W chacune. Avant chaque expérience, la solution est barbotée avec l'azote ultrapur pendant 30 min pour éliminer l'oxygène dissout, ce pour éliminer l'oxygène parasitique. L'hydrogène produit est analysé par chromatographie en phase gazeuse muni d'un détecteur à conductivité thermique (TCD). Un exemple de chromatographie est regroupé sur la (**Figure4.3**).

Des tests à blanc ont été réalisés dans la cellule, dans les mêmes conditions expérimentales en absence du catalyseur. Les volumes trouvés ont été retranchés des volumes obtenus en présence du catalyseur. Le montage se compose de :

A : Lampe en tungstène (200W)

B : Cellule pyrex à double paroi

C : Burette graduée

D : agitateur magnétique

E : Vanne à trois voies

F : Vanne à deux voies

G : Bouteille d'azote

H : Circulation d'eau (50°C)

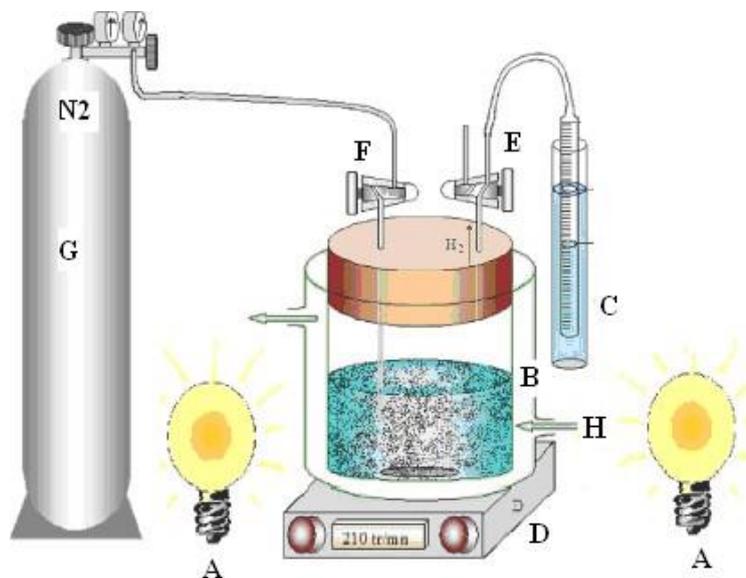


Figure 4.2 Montage expérimental de mesure du volume d'hydrogène dans la cellule à double paroi

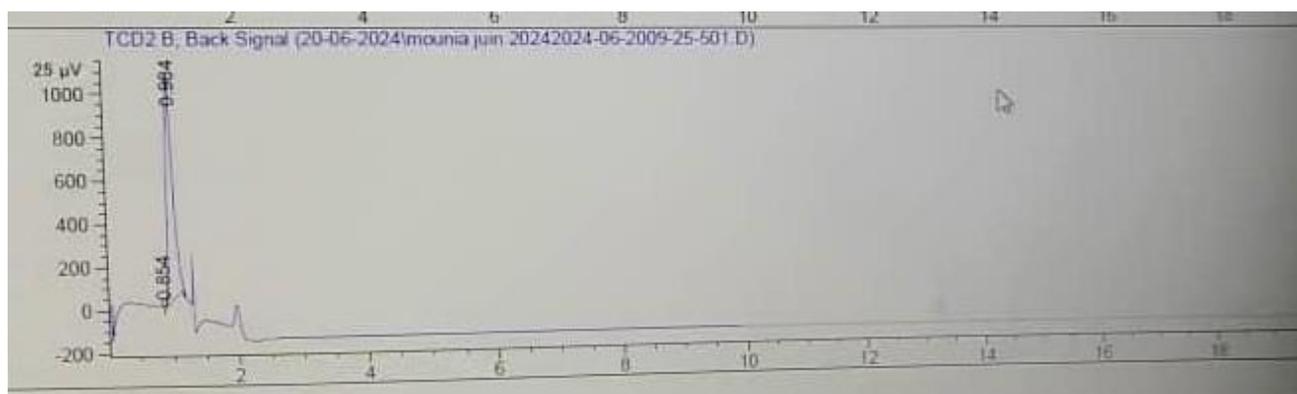
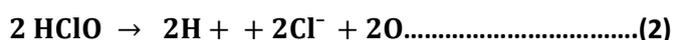


Figure 4.3 Chromatogramme de l'hydrogène produit

Des études antérieures, nous avons prouvés que l'eau de mer est le meilleur électrolyte pour la production de l'hydrogène comparons à l'électrolyte basique (NaOH) et neutre (Na₂SO₄). La (**Figure 4.4**) illustre l'évolution de la production de l'hydrogène en présence 75 mg de CuO, en fixant le capteur de trou à Na₂SO₃ (0.025 M) et à T = 50 °C. Les résultats ont montrés que la production d'hydrogène importante et cette activité est attribuée à sa conductivité électrique plus élevée par rapport aux autres électrolytes.

L'efficacité de la production d'hydrogène dépend de plusieurs facteurs, dont la conductivité de l'électrolyte. La conductivité électrique est une mesure de la capacité d'un matériau à conduire le courant électrique, ce qui augmente la production d'hydrogène. Dans le cas présent, l'eau de mer présente une conductivité électrique plus élevée que les solutions de NaOH et Na₂SO₄. Cela signifie que les ions dans l'eau de mer peuvent se déplacer plus facilement, favorisant ainsi la réaction de production d'hydrogène. De plus, l'eau de mer contient naturellement des ions chlorure (Cl⁻) qui peuvent également contribuer à la conductivité électrique et à l'efficacité de la photocatalyse.

Cependant, les résultats de certaines études indiquent que Cl⁻ a un effet positif sur l'efficacité de la photoréduction de l'eau de mer. Par exemple, Ji et al., ont prouvé qu'aucune diminution de la concentration de Cl⁻ ne se produit pendant 6 h de réaction photocatalytique [63]. Guan et ces co-auteurs ont découvert que bien que l'oxydation de Cl⁻ ait lieu pour former Cl₂, le processus est thermodynamiquement plus difficile que l'oxydation de H₂O pour former O₂, puisqu'il s'agit d'un processus redox à deux électrons et cinétiquement plus favorable [64]. Par conséquent, après l'oxydation de Cl⁻, l'oxydation de l'eau se produit (équations (12) et (13)). Yang et al., ont montrés que les trous sont consommés par participation à la réaction d'oxydation du Cl⁻ et que, ainsi, le taux de recombinaison électron-trou est abaissé [65].



Le dégagement d'hydrogène est plus important en présence des capteurs de trous que en absence, la quantité de l'hydrogène à saturation est de 14 et 03 ml ; respectivement. La tendance vers la saturation au-dessus 15 min est due à la réaction de réduction des ions SO₃²⁻

en SO_4^{2-} et en $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$:

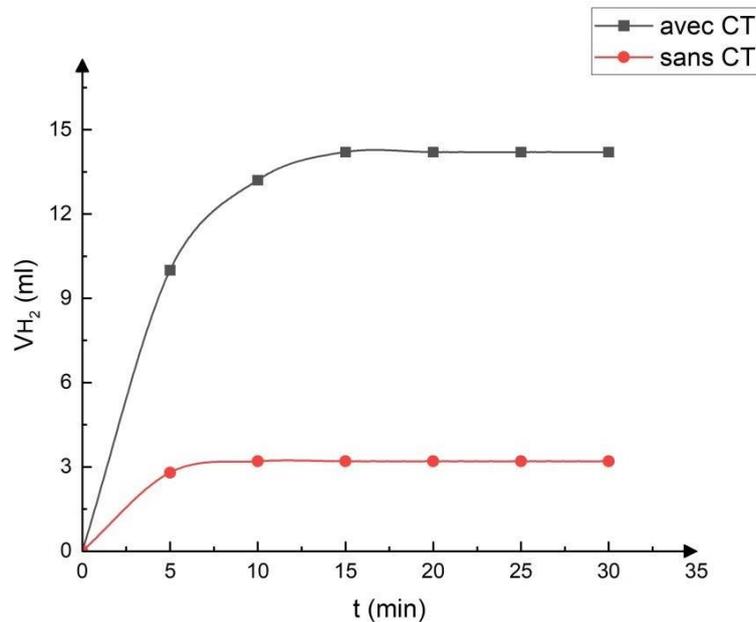
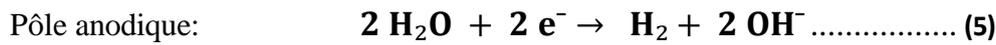
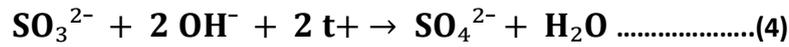


Figure 4.4 Evolution du volume d'hydrogène sur CuO utilisant l'eau de mer comme électrolyte à une température de 50 °C et en présence de capteur de trous.

1.24 Production de l'hydrogène utilisant un réacteur sous forme de panneau

Les réacteurs classiques à l'échelle du laboratoire utilisent des photocatalyseurs en suspensions dans des réacteurs de type flacon ou cellule à double paroi. Cependant, la difficulté de développer des systèmes de suspension pourrait se refléter dans l'absence de démonstrations à grande échelle. Cette approche présente des difficultés à grande échelle pour plusieurs raisons :

1. Compte tenu des volumes d'eau plus importants requis, la minimisation des coûts des réacteurs reste un défi. Par exemple, une profondeur d'eau de 1 cm dans un réacteur a une masse qui atteint 10 kg m^{-2} . Ainsi, l'utilisation à grande échelle de ces types de réacteurs n'est pas réalisable étant donné que le coût cible pour l'ensemble du système doit être de $102 \text{ \$ US /m}^2$.
2. La sédimentation des photocatalyseurs dans le réacteur conduit à une irradiation insuffisante sauf en cas d'agitation. Des réacteurs tubulaires couplés à des concentrateurs paraboliques composés ont été proposés et examinés pour une exploitation extérieure à grande échelle de réactions utilisant des réactifs sacrificiels.
3. La récupération de photocatalyseur en suspension par filtration ou centrifugation demande beaucoup d'énergie et de temps. Les processus associés au remplacement des photocatalyseurs usés seraient plus simples compte tenu de l'empreinte importante des systèmes utilisés. Étant donné que les photocatalyseurs fixes résolvent ces problèmes, il a été suggéré que les photocatalyseurs soient générés sous forme de modules de panneaux planaires tels que ceux utilisés dans les systèmes photovoltaïques.

Pour ces raisons, dans cette partie, nous avons testé le photocatalyseur dans un réacteur type panneaux. Les résultats obtenus sont regroupés sur la (**Figure 4.6**). Le taux de production photocatalytique de H_2 est augmenté de 80 %, une quantité de H_2 produite de 70 ml contre 14 ml utilisant un réacteur en Pyrex. Dans les mêmes conditions opératoires, le photocatalyseur CuO est hautement active utilisant le réacteur sous forme panneau.

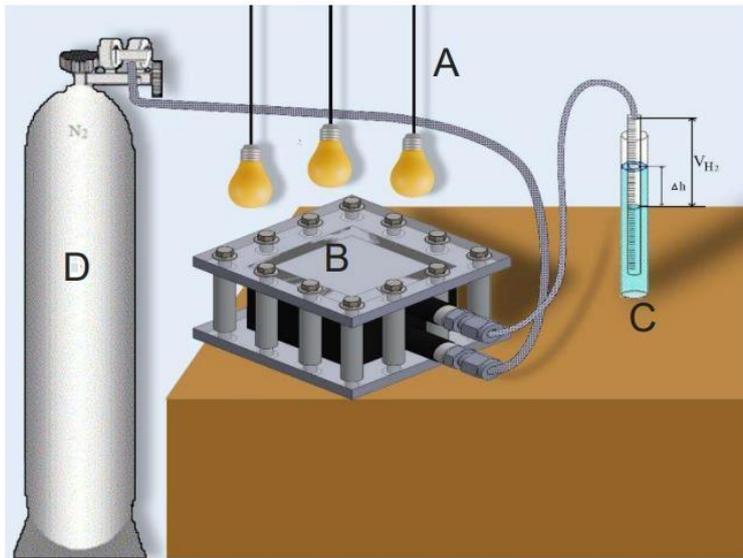


Figure 4.5 Montage expérimental de mesure du volume d'hydrogène utilisant un réacteur sous forme de panneau

A : Lampe en tungstène (200W)

B : Cellule de production d'hydrogène vert

C : Burette graduée

D : Bouteille d'azote

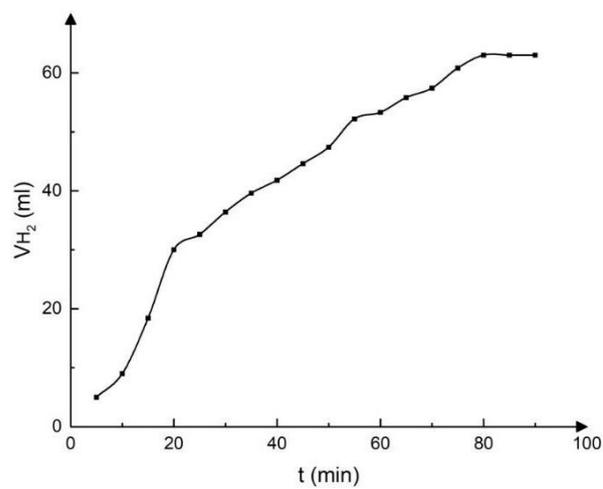


Figure 4.6 Evolution du volume d'hydrogène sur CuO utilisant le réacteur sous forme de panneau

1.25 Conclusion

Ce travail a démontré l'efficacité élevée du nouveau réacteur photocatalytique dans la production de gaz hydrogène par rapport aux méthodes traditionnelles. L'étude théorique et les expériences pratiques ont montré que le nouveau réacteur possède une capacité exceptionnelle à absorber la lumière et à augmenter la production d'hydrogène grâce à son design amélioré et à des conditions de réaction optimales.

Les résultats ont montré que cette innovation peut réduire le coût de production de l'hydrogène et renforcer ses applications industrielles, contribuant ainsi à un avenir plus durable et respectueux de l'environnement. Nous espérons que cette recherche a contribué à améliorer la compréhension des techniques de photocatalyse et ouvre la voie à de futurs développements dans ce domaine.

Conclusion générale

Ce travail de recherche a exploré divers aspects de la production d'hydrogène vert par la méthode photocatalytique, en mettant l'accent sur l'utilisation d'énergies renouvelables pour réduire les émissions de dioxyde de carbone. La production de l'hydrogène via la réaction de photoréduction de l'eau en hydrogène possède un très grand potentiel comme ressource d'énergie du futur. Notre travail a pour but d'améliorer la production de l'hydrogène par voie photocatalytique utilisant un nouveau photo-réacteur sous forme de panneau. Dans ce contexte, un matériau type CuO élaboré par voie chimie verte et l'eau de mer comme électrolyte ont été utilisés afin de tester les performances photocatalytiques de notre réacteur.

Le photocatalyseur CuO a été synthétisé avec succès par une méthode de chimie verte, respectueuse de l'environnement et répondant aux exigences de durabilité. Les caractérisations approfondies ont confirmé les propriétés adéquates du photocatalyseur CuO pour une utilisation efficace dans les processus photocatalytiques.

La conception du réacteur visait à maximiser l'efficacité de production tout en minimisant le coût, ce qui constitue une avancée significative vers la viabilité commerciale de la production d'hydrogène vert. Les résultats de production de l'hydrogène utilisant le photoréacteur sous forme de panneau ont montré une meilleure activité comparant au réacteur traditionnel.

La présente étude a contribué à enrichir notre compréhension des procédés photocatalytiques pour la production d'hydrogène vert. Les résultats prometteurs obtenus suggèrent que cette technologie peut jouer un rôle crucial dans la transition énergétique vers une économie bas carbone.

Références

1. Goudie, A., *The Human Impact on the Natural Environment*, 5th ed. Cambridge : MIT Press, (2000), 1-32.
2. R. Farrauto, S. Hwang, L. Shore, W. Ruettinger, J. Lampert, T. Giroux, Y. Liu et O. Hinich, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 33 (2003) 1.
3. Rajeshwar, K., McConnell, R., and Licht, S. (2008). *Hydrogen Generation – Toward a Renewable Energy Future*. Springer.
4. T. Kato, M. Kubota, N. Kobayashi et Y. Suzuoki, *Energy*, 30 (2005) 2580.
5. R. J. Farrauto, *Appl. Catal. B: Environmental*, 56 (2005) 3
6. A. Fujishima et K. Honda, *Nature*, 37 (1972) 238.
7. S. N. Franc et A. J. Bard, *J. Phys. Chem.*, 81 (1977) 15.
8. N. Buhler, K. Meier et J.F. Reber, *J. Phys. Chem.*, 88 (1984) 3261.
9. Y. Bessekhoud, M. Mohammedi et M. Trari, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 73 (2002) 339.
10. Y. Bessekhoud, M. Trari et J. P. Doumerc, *Int. J. Hydrogen Energy*, 28 (2003) 43.
11. D. Wang, Z. Zou et J. Ye, *Chem. Phys. Lett.*, 373 (2003) 101.
12. M. Trari, A. Bouguelia et Y. Bessekhoud, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 90 (2006) 190.
13. G. C. Chinchin, R. H. S. Logan et M. S. Pencer, *Appl. Catal.*, 12 (1984) 69.
14. C. Wang, B. Q. Xu, X. Wang et J. Zhao. *J. Solid State Chem.*, 178 (2005) 3500.
15. J. Nowotny, C. C. Sorrell, T. Bak et L. R. Sheppard, *Solar Energy*, 78 (2005) 593.
16. Y. Bessekhoud et M. Trari, *Int. J. Hydrogen Energy*, 27 (2002) 357.
17. Rossmeisl, J., Logadottir, A., and Nørskov, J. (2005). Electrolysis of water on (oxidized) metal surfaces. *Chemical Physics*, 319(1-3) :178–184.]
18. Roy, A., Watson, S., and Infield, D. (2006). Comparison of electrical energy efficiency of atmospheric and high-pressure electrolyzers. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31(14) :1964–1979.

19. Nagarale, R., Gohil, G., and Shahi, V. K. (2006). Recent developments on ion-exchange membranes and electro-membrane processes. *Advances in Colloid and Interface Science*, 119(2) :97–130.
20. de Jonge, R., Barendrecht, E., Janssen, L., and van Stralen, S. (1982). Gas bubble behaviour and electrolyte resistance during water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 7(11) :883–894.
21. Kreuter, W. and Hofmann, H. (1998). Electrolysis : The important energy transformer in a world of sustainable energy. *International Journal of Hydrogen Energy*, 23(8) :661 – 666
22. Barbir, F. (2005). Pem electrolysis for production of hydrogen from renewable energy sources. *Solar Energy*, 78(5) :661 – 669.
23. Yilmaz, F., Balta, M. T., and Selbaş, R. (2016). A review of solar based hydrogen production methods. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 56 :171–178.
24. Sillen, C., Barendrecht, E., Janssen, L., and Van Stralen, S. (1982). Gas bubble behaviour during water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 7(7) :577–587.
25. Kodama, T. (2003). High-temperature solar chemistry for converting solar heat to chemical fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, 29(6) :567–597.
26. Ulleberg, O. (2003). Modeling of advanced alkaline electrolyzers : a system simulation approach. *International journal of hydrogen energy*, 28(1) :21–33.
27. T-Raissi, A., Muradov, N., Huang, C., and Adebiyi, O. (2007). Hydrogen from solar via light-assisted high-temperature water splitting cycles. *Journal of Solar Energy Engineering*, 129(2) :184–189.
28. Rahman, M. Z., Kwong, P., Davey, K., and Qiao, S. (2016). 2d phosphorene as a water splitting photocatalyst : A review of fundamentals to applications. *Energy & Environmental Science*.
29. Fujishima, A. and Honda, K. (1971). Electrochemical evidence for the mechanism of the primary stage of photosynthesis. *Bulletin of the chemical society of Japan*, 44(4) :1148–1150.

30. [Fujishima, A. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *nature*, 238 :37–38.
31. Herrmann, J.-M. (1999). Heterogeneous photocatalysis : fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis today*, 53(1) :115– 129.
32. Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K., and Taga, Y. (2001). Visible light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *science*, 293(5528) :269–271.],
33. A. Djebli, A. Boudjemaa, H. Bendjeffal, H. Mamine, T. Metidji, H. Bekakria, Photocatalytic degradation of methyl orange using Zn@[Fe(CN)5NO] complex under sunlight irradiation. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, 50(11) (2020) 1115-1122.
34. A. Benomara, F. Guenfoud, M. Mokhtari, A. Boudjemaa. Sonolytic, sonocatalytic and sonophotocatalytic degradation of a methyl violet 2B using iron-based catalyst. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 132 (2021) 513-528.
35. Keller, V., Bernhardt, P., and Garin, F. (2003). Photocatalytic oxidation of butyl acetate in vapor phase on tio 2, pt/tio 2 and wo 3/tio 2 catalysts. *Journal of catalysis*, 215(1) :129–138.
36. Grimes, C., Varghese, O., and Ranjan, S. (2008). *Light, Water, Hydrogen The Solar Generation of Hydrogen by Water Photoelectrolysis*. Springer.
37. Rosseler, O., Shankar, M. V., Karkmaz-Le Du, M., Schmidlin, L., Keller, N., and Keller, V. (2010). Solar light photocatalytic hydrogen production from water over pt and au/tio 2 (anatase/rutile) photocatalysts : influence of noble metal and porogen promotion. *Journal of Catalysis*, 269(1) :179–190.]
38. Esswein, A. J. and Nocera, D. G. (2007). Hydrogen production by molecular photocatalysis. *Chemical reviews*, 107(10) :4022–4047
39. Cassano, A. E., Martin, C. A., Brandi, R. J., and Alfano, O. M. (1995). Photoreactor analysis and design : Fundamentals and applications. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 34(7) :2155–2201
40. Schiavello, M. (1985). *Photoelectrochemistry, Photocatalysis and Photoreactors Fundamentals and Developments*, volume 146. Springer Science & Business Media.

41. Schiavello, M. (1985). Photoelectrochemistry, Photocatalysis and Photoreactors Fundamentals and Developments, volume 146. Springer Science & Business Media.
42. Poux, M., Cognet, P., and Gourdon, C. (2015). Green Process Engineering : From Concepts to Industrial Applications. CRC Press.
43. Braham, R. J. and Harris, A. T. (2009). Review of major design and scale-up considerations for solar photocatalytic reactors. Industrial & Engineering Chemistry Research, 48(19) :8890–8905.
44. Pacheco, K., Watt, A. S., and Turchi, C. S. (1993). Solar detoxification of water : Outdoor testing of prototype photoreactors. In ASME International Solar Energy Conference, Washington, DC, USA, 04/04-09/93, pages 43–49.
45. Fernandez-Ibanez, P., Malato, S., and Enea, O. (1999). Photoelectrochemical reactors for the solar decontamination of water. Catalysis Today, 54(2) :329–339.
46. [Alfano et al., 2000],
47. [Jung et al., 2005],
48. Oyama, T., Aoshima, A., Horikoshi, S., Hidaka, H., Zhao, J., and Serpone, N. (2004). Solar photocatalysis, photodegradation of a commercial detergent in aqueous TiO_2 dispersions under sunlight irradiation. Solar Energy, 77(5) :525–532.
49. McLoughlin, O., Kehoe, S., McGuigan, K., Duffy, E., Al Touati, F., Gernjak, W., Alberola, I. O., Rodriguez, S. M., and Gill, L. (2004). Solar disinfection of contaminated water : a comparison of three small-scale reactors. Solar Energy, 77(5) :657– 664.
50. Parra, S., Malato, S., Blanco, J., Peringer, P., and Pulgarin, C. (2001). Concentrating versus non-concentrating reactors for solar photocatalytic degradation of p-nitrotoluene-o-sulfonic acid. Water science and technology, 44(LBE-ARTICLE-2001-013) :219–227.
51. Fernandez, P., Blanco, J., Sichel, C., and Malato, S. (2005). Water disinfection by solar photocatalysis using compound parabolic collectors. Catalysis Today, 101(3) :345–352.
52. Plantard, G., Correia, F., and Goetz, V. (2011). Kinetic and efficiency of TiO_2 -coated on foam or tissue and TiO_2 -suspension in a photocatalytic reactor

- applied to the degradation of the 2, 4-dichlorophenol. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 222(1) :111–116.
53. Plantard, G. and Goetz, V. (2014). Correlations between optical, specific surface and photocatalytic properties of media integrated in a photo-reactor. *Chemical Engineering Journal*, 252 :194–201.
 54. Blanco, J., Malato, S., Fernandez, P., Vidal, A., Morales, A., Trincado, P., Oliveira, J., Minero, C., Musci, M., Casalle, C., et al. (1999). Compound parabolic concentrator technology development to commercial solar detoxification applications. *Solar Energy*, 67(4) :317–330.
 55. [Turchi, C. S. and Ollis, D. F. (1990). Photocatalytic degradation of organic water contaminants : mechanisms involving hydroxyl radical attack. *Journal of catalysis*, 122(1) :178–192.
 56. Dillert, R., Vollmer, S., Schober, M., Theurich, J., Bahnemann, D., Arntz, H.-J., Pahlmann, K., Wienefeld, J., Schmedding, T., and Sager, G. (1999b). Photocatalytic treatment of an industrial wastewater in the double-skin sheet reactor. *Chemical engineering & technology*, 22(11) :931–934.
 57. De Lasa, H. I. and Valladares, J. (1997). Photocatalytic reactor. US Patent 5,683,589.
 58. Xu, J., Ao, Y., Fu, D., Lin, Y., Shen, X., Yuan, C., Yin, Z., et al. (2008). Photocatalytic activity on tio 2-coated side-glowing optical fiber reactor under solar light. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 199(2) :165–169.
 59. Colmenares, J. C. and Xu, Y.-J. (2016). *Heterogeneous Photocatalysis : From Fundamentals to Green Applications*. Springer.
 60. Doerffler, W. Hauffe, K., Heterogeneous photocatalysis I. The influence of oxidizing and reducing gases on the electrical conductivity of dark and illuminated zinc oxide surfaces, *Journal of Catalysis*, 1964, 3, 156-170.
 61. Guan X, Chowdhury FA, Pant N, Guo L, Vayssieres L, Mi Z (2018) Efficient unassisted overall photocatalytic seawater splitting on GaN-based nanowire arrays. *J Phys Chem C* 122:13797–13802
 62. Yang C, Qin J, Rajendran S, Zhang X, Liu R (2018) WS2 and C-TiO2 nanorods acting as effective charge separators on g-C3N4 to boost visible-light activated hydrogen production from seawater. *Chemsuschem* 11:4077–4085

63. Xing Z, Zong X, Pan J, Wang L (2013) On the engineering part of solar hydrogen production from water splitting: photoreactor design. *Chem Eng Sci* 104:125–146
64. Jing D, Liu H, Zhang X, Zhao L, Guo L (2009) Photocatalytic hydrogen production under direct solar light in a CPC based solar reactor: reactor design and preliminary results. *Energy Convers Manage* 50:2919–2926
65. Xiong A, Ma G, Maeda K, Takata T, Hisatomi T, Setoyama T, Kubota J, Domen K (2014) Fabrication of photocatalyst panels and the factors determining their activity for water