

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE.

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université de Saad Dahleb-Blida 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire de Fin d'Etude

En vue de l'obtention du diplôme de Master en :

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie Chimique

Thème

**Conception d'un réacteur photocatalytique à base des
films d'oxyde de cuivre pour la production de l'hydrogène
vert**

Présenté par :

Melle. ELHOUARI Hibat Allah

Melle. SELLAMI Hamida Chaimaa

Encadrés par :

Pr. ZERMAN Faiza

Pr. BOUJDEMAA Amel

Promotion 2024 – 2025

ملخص

يأتي هذا العمل في إطار مشروع نهاية الدراسة، ويُدرج ضمن الديناميكية الحالية للبحث في مجال الطاقات المتجددة، حيث يهدف إلى الإسهام في إنتاج الهيدروجين الأخضر، باعتباره ناقلاً طاقوياً نظيفاً وواعداً. يركز هذا العمل على تصميم وإنجاز وتحسين مفاعل ضوئي محفّز مبتكر، قادر على إنتاج الهيدروجين انطلاقاً من الماء والضوء، بوجود محفز أساسه تم تحضير هذا المحفز وفق نهج كيمياء خضراء، باستخدام مستخلص أوراق الليمون، وتمت دراسته. (CuO) أكسيد النحاس ، UV-Vis ، SEM ، المجهر الإلكتروني FTIR ، مطيافية XRD الحيود بالأشعة السينية) باستخدام عدة تقنيات تحليلية ، وقد أظهرت النتائج خصائص بنيوية ومورفولوجية وبصرية وكهروضوئية (PEC) ، والخصائص الكهروضوئية BET ، جيدة، مما يؤكد جودة مادة أكسيد النحاس.

في مفاعل مصمم خصيصاً لهذا الغرض، ويعتمد تشغيله على التحلل الضوئي CuO تم بعد ذلك إدماج طبقة رقيقة من الماء في وجود عامل مانح للإلكترونات. تم إجراء اختبارات لتقييم تأثير عدة عوامل تجريبية (تركيز الإلكترونات، كتلة المحفز، درجة الحرارة، وكاشف الثقوب) على كفاءة عملية التحفيز الضوئي. وقد أظهرت النتائج إنتاجاً ملموساً للهيدروجين، بمرودود يصل إلى 10%، مما يؤكد فعالية النظام المقترح لإنتاج الهيدروجين الأخضر.

يفتح هذا العمل آفاقاً واعدة لتطوير أنظمة مستدامة وفعالة لإنتاج الهيدروجين الأخضر على مستوى مخبري، مع إمكانية التوجه نحو التكيف الصناعي في المستقبل.

Abstract

This final-year project is part of the ongoing research efforts on renewable energies and aims to contribute to the production of green hydrogen, considered a clean and promising energy carrier. The work focuses on the design, construction, and optimization of an innovative photocatalytic reactor capable of generating hydrogen from water and light, in the presence of a copper oxide (CuO)-based catalyst. The catalyst was developed through a green chemistry approach using lemon leaf extract, and was characterized by various analytical techniques (XRD, FTIR, SEM, UV-Vis, BET, PEC). The results demonstrated good structural, morphological, optical, and photoelectrochemical properties, confirming the quality of the copper oxide material.

A thin CuO film was then integrated into a custom-designed reactor, which operates based on the photochemical splitting of water in the presence of an electron donor agent. Tests were conducted to evaluate the effect of several experimental parameters (electrolyte concentration, catalyst mass, temperature, hole scavenger) on the efficiency of the photocatalytic process. The experimental results show measurable hydrogen production, with a yield reaching 10%, thus confirming the potential of the proposed system for green hydrogen generation.

This work therefore opens up promising prospects for the development of sustainable and efficient green hydrogen production systems at the laboratory scale, with a long-term goal of industrial adaptation.

Résumé :

Ce mémoire de fin d'études s'inscrit dans la dynamique actuelle de recherche sur les énergies renouvelables et vise à contribuer à la production d'hydrogène vert, considéré comme un vecteur énergétique propre et prometteur. Le travail porte sur la conception, la réalisation et l'optimisation d'un réacteur photocatalytique innovant, capable de générer de l'hydrogène à partir d'eau et de lumière, en présence d'un catalyseur à base d'oxyde de cuivre (CuO). Le catalyseur a été élaboré selon une approche de chimie verte utilisant un extrait de feuilles de citron, puis caractérisé par différentes techniques analytiques (DRX, FTIR, MEB, UV-Vis, BET, PEC). Dont les résultats ont montré de bonnes propriétés structurales, morphologiques, optiques et photoélectrochimiques, confirmant la qualité du matériau oxyde de cuivre.

Un film mince de CuO a ensuite été intégré dans un réacteur conçu sur mesure, dont le fonctionnement repose sur la photochimie de l'eau en présence d'un agent donneur d'électrons. Des tests ont été réalisés afin d'évaluer l'effet de plusieurs paramètres expérimentaux (concentration en électrolyte, masse du catalyseur, température, capteur de trous) sur l'efficacité de la photocatalyse. Les résultats expérimentaux montrent une production d'hydrogène mesurable, avec un rendement atteignant 10 %, confirmant ainsi le potentiel du système proposé pour la génération d'hydrogène vert.

Ce travail ouvre ainsi des perspectives intéressantes pour le développement de dispositifs durables et performants de production d'hydrogène vert à échelle laboratoire, avec une visée d'adaptation industrielle à long terme.

Remerciements

Avant tout nous remercions Allah, notre Dieu, le tout puissant et le bienveillant, de nous avoir accordés le succès, les bénédictions, la santé et le courage d'accomplir ce travail et que sans lui nous ne serions pas là.

Ce travail de recherche a été réalisé au sein du Centre de Recherche en Analyses Physiques et Chimiques (CRAPC) à *Bou Ismail*. Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude envers tous ceux qui ont contribué à la réussite de ce projet

Nos remerciements les plus sincères vont à notre encadrante, Madame **BOUDJEMAA Amel**, pour son encadrement exemplaire, sa patience, ses précieux conseils et sa soutien indéfectible tout au long de ce travail. Ses expertises, ses rigueurs scientifiques et leur dévouement ont été des sources d'inspiration constantes.

Nous exprimons également notre gratitude envers Co-encadrante Madame **ZERMAN Faiza** pour son soutien continu. 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.

Je ne pourrais oublier de remercier mes amis, qui ont su m'écouter, me motiver et me faire rire même pendant les périodes les plus chargées. Merci pour votre présence, vos messages à point nommé, vos relectures, et surtout votre amitié.

Enfin, un merci du fond du cœur à ma famille, véritable pilier tout au long de mon parcours. Merci pour votre soutien indéfectible, vos encouragements constants, et votre confiance en mes capacités. Sans vous, rien n'aurait été possible.

Dédicace

Je dédie ce mémoire, humble aboutissement de plusieurs années de travail, de persévérance et de passion :

*À la mémoire de mon cher grand-père **Elhouari Mohamed**, mon deuxième papa, que j'aime profondément. Même s'il n'est plus parmi nous, sa tendresse, ses valeurs et son regard bienveillant m'accompagnent chaque jour. En ce moment si important de ma vie, j'aurais tant voulu qu'il soit là, fier de moi comme il l'a toujours été.*

*À mon cher père **Mokhtar**, pour son amour, sa patience et sa force silencieuse qui m'ont toujours guidée.*

*À ma précieuse mère **Naïma**, dont les sacrifices, les encouragements constants et les prières m'ont portée jusqu'ici.*

*À mes encadreuses **Madame Amel BOUDJEMAA** et **Madame Faïza ZERMANE**, pour leur accompagnement, leur disponibilité et la richesse de leurs conseils, sans lesquels ce travail n'aurait pu voir le jour.*

*À mon frère **Mohamed**, mes sœurs **Maram** et **Marwa**, pour leur affection, leur soutien et leur fierté partagée.*

*À ma tante **Nassima**, seconde maman au cœur généreux, pour sa présence douce et rassurante.*

À toute ma famille, proche ou lointaine, qui a cru en moi et m'a soutenue avec amour.

*À ma binôme et amie **Chaïma**, pour sa complicité, son engagement et notre belle collaboration tout au long de ce projet.*

*À mes amies chères **Hanane**, **Selma** et **Wafa**, pour leur soutien, leur bienveillance et leur amitié fidèle.*

Et enfin, à tous mes collègues, avec qui j'ai partagé cette belle aventure universitaire, les efforts, les défis et les moments de joie.

À vous tous, merci du fond du cœur.

ELHOUARI Hibat Allah.

Dédicace

Je dédie ce travail avec un amour et reconnaissance, à ceux qui occupent une place irremplaçable dans mon cœur.

*À qui je suis fier d'être la petite-fille de mon grand-père **El Hadj Mohamed**, qui n'a malheureusement pas eu l'occasion de voir ce travail achevé. Son exemple, son intelligence et sa passion ont toujours été une source d'inspiration pour moi, et je suis persuadé qu'il serait satisfait de ce que j'ai réalisé.*

*À ma très chère mère **Nadjiba**, ma moitié, mon paradis, à la prunelle de mes yeux, à la source de ma joie et mon bonheur ma lune et le fil d'espoir qui allume mon chemin.*

*À mon très chère père **Hichem**, Pour son amour, sa patience et sa force tranquille qui m'ont constamment orientée.*

*À mes superviseurs, Madame **Amel Boudjemaa** et Madame **Faïza Zermane**, pour leur soutien, leur disponibilité et la pertinence de leurs conseils, sans lesquels ce travail n'aurait pas été possible.*

*À mon chère frère **Khaled**, mon bras droit, mon compagnon de vie, pour son amour, son appui et sa fierté commune.*

*À ma grand-mère **El hadja Houria** ma deuxième mère, cette grande femme dont les prières m'ont toujours accompagné tout au long de mon parcours universitaire.*

À toute ma famille maternelle, mes tantes et mes oncles et mes cousines chacun son prénom, qui a cru en moi et m'a soutenue avec amour, je vous aime tous.

*À ma partenaire et amie **Hiba**, pour sa complicité, son dévouement et notre magnifique coopération tout au long de ce projet.*

*À mes chères amies **Wafa, Hanane, Selma**, et ma cousine **Dounia** pour leur soutien, leur bienveillance et leur amitié fidèle.*

Enfin, une pensée sincère à toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont croisée mon chemin durant cette aventure. Chacun de vous a contribué, d'une manière ou d'une autre, à l'accomplissement de ce projet.

Sellami Chaimaa Hamida

Table des matières

ملخص.....	2
Abstract	2
Résumé :	3
Remerciements	4
Dédicace.....	5
Introduction générale.....	10
I.1 Notions de base sur la production d'hydrogène vert.....	13
I.1.1 Définition de l'hydrogène vert.....	13
I.1.2 Historique de l'hydrogène vert :	13
I.1.3 Les types de l'hydrogène.....	14
I.1.4 Méthodes de production de l'hydrogène vert :	15
I.1.5 Les réacteurs photochimiques :	16
I.1.6 Avantages et inconvénients de l'hydrogène :	17
I.1.7 Domaines d'utilisation de l'hydrogène :	18
I.2 Aperçu sur les procédés de fabrication des films.....	18
I.2.1 Dépôt en phase vapeur physique (PVD) :	19
I.2.2 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	19
I.3 Notions sur l'oxyde de cuivre.	20
I.3.1 Propriétés physiques du CuO	21
I.3.2 Propriétés structurales.....	21
I.3.3 L'oxyde de cuivre en tant que photocatalyseur :	21
II. Matériels et Méthodes	23
II.1 Préparation des matériaux.....	23
II.1.1 Préparation du catalyseur en poudre	23
II.1.2 Préparation du film catalytique :	25
II.2 Caractérisation des matériaux préparés	25
II.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)	25
II.2.2 Le microscope électronique à balayage couplée par l'analyse dispersive en énergie EDX	26
II.2.3 Spectroscopie Infra Rouge a Transformée de Fourier (IRTF)	27
II.2.4 Spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse	27
II.2.5 Mesure de la surface spécifique (BET) :	27
II.3 Conception du réacteur photocatalytique.....	27

II.3.1 Description du réacteur	28
II.3.2 Système d'injection et de collecte	29
II.3.3 La mise en place du film photocatalytique dans le réacteur :	30
II.3.4 Le choix de type de réacteur :	30
II.3.5 Principe de fonctionnement.....	31
II.3.6 Avantages de la conception.....	31
II.3.7 Limites et perspectives	32
II.4 La production d'hydrogène.....	32
II.4.1 Matériels et produits :.....	32
II.4.2 Le design de réacteur de référence	33
II.4.3 Le design de réacteur du film :.....	34
II.4.4 Test sans catalyseur.....	34
II.4.5 Test avec catalyseur.....	35
II.4.6 Étude des paramètres influençant la production d'hydrogène	35
III. Résultats et discussion.....	37
III.1 Résultats de la caractérisation :	37
III.1.1 Caractérisation du CuO par diffraction des rayons X.....	37
III.1.2 Caractérisation du CuO par spectroscopie Infra Rouge a Transformée de Fourier (IRTF)	38
III.1.3 Caractérisation du CuO par Microscope Électronique à Balayage.....	39
III.1.4 Caractérisation du CuO par Réflectance diffuse (UV solide).....	39
III.1.5 Caractérisation du CuO par BET	40
III.1.6 Propriétés photo-électrochimiques (PEC) :	41
III.1.7 Caractérisation du film mince par diffraction des rayons X	43
III.1.8 Caractérisation du film mince par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :	44
III.2 Résultats de la production d'hydrogène	45
III.2.1 Production de l'hydrogène en utilisant le réacteur de référence :.....	45
III.2.2 Production de l'hydrogène en utilisant le réacteur planaire à film mince :	51
Conclusion générale :	53
Perspectives	55
Références bibliographies:	56

Figure 0.1 : Illustration des différents couleurs d'hydrogène. [9].....	14
Figure 0.2 : Classement schématique des différentes méthodes de l'élaboration des couches minces [22].	19
Figure II.1: Protocole de préparation de l'extrait de feuilles de citron.	24
Figure II.2: Protocole de préparation de l'oxyde de cuivre.	24
Figure II.3: Schéma d'un réacteur photocatalytique à base des films d'oxyde de cuivre.	29
Figure II.4: Schéma 3d d'un réacteur photocatalyse a base du film d'oxyde de cuivre.	30
Figure II.5: Montage de réacteur à double paroi pour la production d'hydrogène via photocatalyse.	33
Figure II.6: Montage de réacteur planaire à film mince pour la production d'hydrogène via photocatalyse.	34
Figure III.1: Diffractogramme de rayons X de CuO	37
Figure III.2: Spectre FTIR du CuO.	38
Figure III.3: Clichés MEB de CuO.....	39
Figure III.4: Courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour du CuO.	40
Figure III.5: Isotherme de surface BET.....	41
Figure III.6: Courbe I(V) de l'électrode CuO dans la solution 0,1 M Na ₂ SO ₄ : (-) dans le noir, (-) sous illumination. Vitesse de balayage 10 mV/s, température 25°C.	42
Figure III.7: Diffractogramme de rayons X de film.	43
Figure III.8: Spectre FTIR du film.	44
Figure III.9: Effet de la concentration de l'électrolyte. [Catalyseur : 50mg] et [Na ₂ SO ₃ 0,025 M], température de 50 °C.	45
Figure III.10: Effet de concentration de capture de trous. [NaOH 0,1 M] et [catalyseur : 50 mg de CuO], température de 50 °C.	47
Figure III.11: Effet de la masse du catalyseur dans les conditions : [NaOH] = 0,1 M, T = 50 °C, [Na ₂ SO ₃] = 0,025 M.	48
Figure III.12: Effet de la masse du catalyseur en fonction du temps : [NaOH 0,1 M] et [Na ₂ SO ₃ 0,025 M], température de 50 °C.....	49
Figure III.13: Effet de température de réaction sur les performances photocatalytiques : [NaOH 0,1 M] et [Na ₂ SO ₃ 0,025 M], [Catalyseur : 50mg].	50
Figure III.14: Évolution de la quantité d'hydrogène produite selon le type de réacteur photocatalytique.	51

Introduction générale

La transition énergétique vers des sources durables et respectueuses de l'environnement constitue l'un des défis majeurs du XXI^e siècle. Face à l'épuisement progressif des ressources fossiles et à l'urgence climatique, l'hydrogène vert s'impose comme une solution prometteuse pour répondre aux besoins énergétiques futurs [1].

Issu de sources renouvelables telles que l'énergie solaire ou éolienne, l'hydrogène vert représente une alternative propre et pérenne aux combustibles fossiles [2]. Il possède un potentiel considérable, capable de transformer profondément plusieurs secteurs clés tels que le transport, la production d'électricité et l'industrie lourde [3]. Parmi les différentes voies de production de cet hydrogène, la photocatalyse se distingue comme une méthode innovante et durable, en pleine évolution [4].

Traditionnellement utilisée pour le traitement des effluents liquides ou gazeux, la photocatalyse ouvre désormais des perspectives intéressantes pour la génération d'hydrogène, transformant ainsi des déchets ou composés réactifs en une source d'énergie propre [5]. Cependant, de nombreux paramètres influencent le rendement de ce procédé, notamment la nature du photocatalyseur, les conditions opératoires et les caractéristiques du réacteur [6].

Le présent travail de fin d'études s'inscrit dans cette perspective, avec pour objectif principal la conception et la réalisation d'un réacteur photocatalytique innovant, destiné à améliorer la production d'hydrogène. L'ambition est également d'évaluer la faisabilité de cette technologie à plus grande échelle.

Ce mémoire est structuré en trois chapitres :

➤ **Le premier chapitre** est consacré à une étude bibliographique approfondie sur l'hydrogène vert : son historique, ses méthodes de production, ses domaines d'utilisation, ainsi qu'une introduction aux notions fondamentales relatives aux couches minces et à l'oxyde de cuivre.

➤ **Le deuxième chapitre** relatif aux matériels et méthodes : Dans ce chapitre nous présentons l'ensemble de matériels et méthodes utilisés pour réaliser les parties suivantes :

- L'élaboration d'un photocatalyseur à base d'oxyde de cuivre par une méthode de chimie verte. Il décrit en détail le processus de préparation du CuO et du film, ainsi que ses caractérisations structurales, morphologiques, optiques et vibrationnelles à l'aide de techniques telles que la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la

spectroscopie UV-Visible, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et Mesure de la surface spécifique (BET).

- L'étude expérimentale de la production d'hydrogène par photocatalyse en utilisant le CuO comme catalyseur. L'accent est mis sur l'impact de différents paramètres expérimentaux, notamment la concentration de l'électrolyte, la présence de capteurs de trous, la masse du catalyseur et la température. Cette partie est finalisé par la conception du réacteur photocatalytique. Il présente les choix de design, les matériaux utilisés et l'optimisation des conditions de fonctionnement pour maximiser la production d'hydrogène.

Enfin, **le troisième chapitre** est réservé à la présentation des différents résultats ainsi que leurs discussions.

À travers ce travail, notre objectif est de proposer un dispositif efficace, écoresponsable et potentiellement adaptable à l'échelle industrielle pour la production d'hydrogène vert, contribuant ainsi aux efforts globaux de transition énergétique.

Chapitre I :

Partie bibliographique

Introduction :

Le présent chapitre mettra en évidence une revue bibliographique sur le thème de recherche que nous avons développé. Ce chapitre est constitué de trois grandes parties. Dans la première partie, nous avons notions de base sur la production d'hydrogène vert (définition, les types, et les méthodes de production, les avantages et les inconvénients ainsi que le domaine d'utilisation). La seconde partie concerne généralités sur les couches minces, nous allons présenter (leur définition, les étapes de formation et croissance d'une couche mince, et l'intérêt et caractéristique, ainsi que l'application). La dernière partie concerne un aperçu sur les procédés de fabrication des films.

I.1 Notions de base sur la production d'hydrogène vert

I.1.1 Définition de l'hydrogène vert

L'hydrogène, l'élément chimique le plus simple, possède un noyau constitué d'un seul proton et un atome avec un unique électron. Sous forme de dihydrogène (H_2), il est composé de deux atomes d'hydrogène. Couramment, le terme "hydrogène" fait référence à cette forme moléculaire. Très abondant sur Terre, l'hydrogène n'existe cependant pas à l'état pur et est toujours associé à d'autres éléments chimiques, comme dans l'eau ou les hydrocarbures. Les êtres vivants, qu'ils soient animaux ou végétaux, contiennent également de l'hydrogène, faisant de la biomasse une source potentielle. Extraire l'hydrogène de sources comme les hydrocarbures, la biomasse ou l'eau exige un apport énergétique. À l'image de l'électricité, l'hydrogène est donc un vecteur énergétique. Il pourrait devenir presque inépuisable, à condition de maîtriser sa production en grande quantité, à un coût compétitif, et idéalement en exploitant des énergies renouvelables ou nucléaires.[7]

On appelle technologie de l'hydrogène l'ensemble des technologies étudiées pour produire l'hydrogène, le stocker et le convertir à des fins énergétiques.

I.1.2 Historique de l'hydrogène vert :

La notion d'hydrogène vert, ou renouvelable, a été évoquée pour la première fois par le NREL en 1995, sous le terme d'hydrogène renouvelable, considéré comme synonyme de vert. En 2006, l'État de Californie l'a défini comme un hydrogène produit de manière propre et durable, grâce à des sources renouvelables telles que l'énergie solaire ou éolienne.

Dans l'Union européenne, l'hydrogène vert apparaît pour la première fois dans les documents politiques dans le cadre d'une déclaration visant à établir une économie basée sur

l'hydrogène vert. Ce type d'hydrogène est fabriqué à partir d'énergies renouvelables comme le solaire, l'éolien ou l'hydroélectricité. Il est souvent perçu comme une alternative aux énergies fossiles et comme un moyen de réduire les émissions de gaz à effet de serre dans des secteurs tels que l'industrie et les transports.[8]

I.1.3 Les types de l'hydrogène

Actuellement, 96 % de l'hydrogène est produit à partir de combustibles fossiles, principalement par reformage du méthane à la vapeur (SMR) ou gazéification du charbon, générant respectivement de l'hydrogène gris et noir, tous deux fortement émetteurs de CO₂. Le SMR, par exemple, rejette plus de 9 kg de CO₂ par kg d'hydrogène produit.

L'**hydrogène vert**, quant à lui, est obtenu par électrolyse de l'eau avec de l'électricité issue de sources 100 % renouvelables (solaire, éolien, hydraulique), rendant le procédé quasiment neutre en carbone si l'eau utilisée est également d'origine renouvelable.

D'autres formes existent :

- **Hydrogène bleu** : issu du SMR avec captage et stockage du carbone (CCUS).
- **Hydrogène jaune** : électrolyse à partir d'électricité mixte (renouvelable, nucléaire, déchets).
- **Hydrogène turquoise** : pyrolyse du gaz naturel ou de biomasse, produisant du carbone solide.

Parmi ces variantes, l'hydrogène vert est le plus prometteur pour une transition énergétique durable et la décarbonation des secteurs difficiles à électrifier.[9]

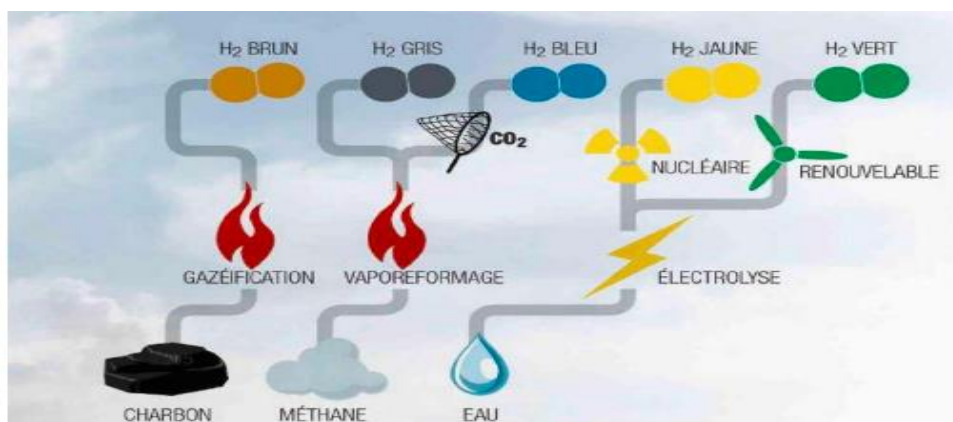


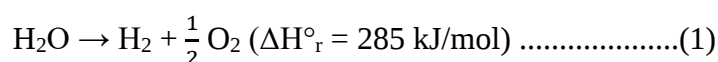
Figure 0.1 : Illustration des différents couleurs d'hydrogène. [9]

I.1.4 Méthodes de production de l'hydrogène vert :

A. Production de l'hydrogène par électrolyse de l'eau :

L'électrolyse est un procédé qui permet de décomposer l'eau en hydrogène et oxygène grâce au passage d'un courant électrique entre deux électrodes immergées dans un électrolyte aqueux.

La réaction globale de cette décomposition est la suivante :



L'hydrogène ainsi produit est plus pur que celui obtenu par vaporeformage, ce qui le rend idéal pour une utilisation dans les piles à combustible (PAC). La production requiert environ 50 kWh d'électricité par kilogramme d'hydrogène, avec un rendement typique de 66 %. [10]

Une cellule d'électrolyse est composée de deux électrodes (anode et cathode), d'un générateur de courant continu et d'un électrolyte (milieu conducteur ionique), qui peut être [11] :

- Une solution aqueuse acide ou basique ;
- Une membrane polymère échangeuse de protons ;
- Une membrane céramique conductrice d'ions O^{2-} .

B. Production de l'hydrogène par la méthode photoélectrolyse :

La photoélectrolyse est une méthode de dissociation de l'eau utilisant à la fois le rayonnement solaire et l'énergie électrique, lesquels sont transformés en énergie chimique. La conversion de l'énergie solaire se fait via un semi-conducteur qui absorbe les photons. Ces électrodes photoactives, immergées dans un électrolyte aqueux, sont appelées cellules photoélectrochimiques (PEC). Ces dispositifs, pouvant être décrits comme des systèmes photovoltaïques et électrolytiques intégrés ou monolithiques, restent simples dans leur principe, bien que leur développement scientifique et matériel soit encore au stade de la recherche fondamentale.[12]

Le processus de photoélectrolyse se décompose en quatre étapes clés [12] :

- La première étape consiste en la génération d'une charge électronique à la surface de la photoanode soumise au rayonnement solaire, produisant des paires électron-trou.
- La deuxième étape est l'oxydation de l'eau à la photoanode par les trous produisant des molécules d'oxygène (O_2).

- La troisième étape est celle du transport des ions hydrogène (H^+) et des électrons de la photoanode à la cathode, respectivement via l'électrolyte et la connexion électrique (la cathode pouvant être une photocathode induite par la lumière).
- La quatrième étape représente l'étape de réduction des ions H^+ à la cathode sous forme de molécules d'hydrogène (H_2) à l'aide des électrons.

C. Production de l'hydrogène par biomasse :

La biomasse est constituée de tous les végétaux (bois, paille, etc.) qui se renouvellent à la surface de la Terre. Elle constitue une source potentielle importante de dihydrogène on obtient, par gazéification, un mélange ($CO + H_2$) que l'on purifie ensuite. Cette solution est attrayante car la quantité de CO_2 émise au cours de la conversion de la biomasse en hydrogène est à peu près équivalente à celle provenant de la photosynthèse ; l'écobilan est donc nul. On cherche actuellement à faire produire du dihydrogène par des micros algues ou des bactéries qui utilisent la lumière et des enzymes spécifiques : les hydrogénases.[13]

I.1.5 Les réacteurs photochimiques :

La conception des réacteurs photochimiques a connu d'importantes avancées, avec des géométries de plus en plus adaptées aux exigences spécifiques des réactions activées par la lumière. Ces innovations permettent de surmonter certains défis liés aux réacteurs à immersion, bien qu'ils présentent encore des limites. Parmi celles-ci : la difficulté de transposer les résultats de laboratoire à des échelles préparatoires, ainsi que la formation de dépôts sur les surfaces des sources lumineuses immergées, réduisant l'efficacité de l'irradiation et nécessitant des interruptions pour le nettoyage [14,15].

Les réacteurs photochimiques peuvent être classés selon plusieurs critères : la nature des sources lumineuses utilisées, la densité optique, le débit du mélange réactionnel, et les modes d'introduction des réactifs en contact [14].

A. Réacteurs photochimiques irradiés par un faisceau lumineux :

Il existe plusieurs réacteurs qui fonctionnent par l'irradiation de la lumière à savoir :

- Réacteur photochimique à faces parallèles,
- Réacteur photochimique à faces parallèles avec deux compartiments,
- Réacteur photochimique à projections,
- Réacteur photochimique irradié par faisceau laser,

- Réacteur photochimique tubulaire à film tombant [16].

B. Réacteurs photochimiques irradiés dans des champs lumineux de grandes dimensions:

Plusieurs réacteurs photochimiques irradiés dans des champs lumineux de grandes dimensions sont disponibles, nous citons :

- Réacteur photochimique cylindrique avec champs lumineux coaxiaux ;
- Réacteur photochimique cylindrique à film tombant,
- Réacteur photochimique annulaire,
- Réacteur photochimique cylindrique entouré de plusieurs sources lumineuses tubulaires,
- Réacteur photochimique à bulles [14,16].

C. Réacteurs solaires :

Les réacteurs solaires rencontrés sur le terrain sont :

- Réacteurs CPC (Compound Parabolic Concentrator),
- Réacteurs en escaliers à lit fixe et à film ruisselant (TFFBR),
- Réacteurs RPM (Radial Photocatalytic Module) [17, 18, 19].

I.1.6 Avantages et inconvénients de l'hydrogène :

A. Avantages :

- L'un des principaux avantages de l'hydrogène est qu'il produit environ 2,8 fois plus d'énergie par unité de masse que l'essence. De plus, lorsqu'il est brûlé, il ne génère que de la vapeur d'eau, ce qui signifie qu'il n'émet pas de CO₂, offrant ainsi un atout écologique considérable.
- L'hydrogène (H₂) est l'élément le plus abondant de l'univers, notamment présent dans l'eau, qui constitue environ les trois quarts de toute la matière. Il est relativement simple à produire et à transporter.
- Non polluant, non toxique et extrêmement léger, l'hydrogène se diffuse facilement dans l'eau. Il représente un combustible idéal pour les piles à combustible et contribue à réduire la dépendance au pétrole.[20]

B. Inconvénients :

- L'hydrogène a une faible densité énergétique volumique, ce qui complique son transport et stockage sous forme gazeuse.
- Il possède des limites d'inflammabilité plus larges que le gaz naturel, sauf en milieu confiné.

- En espace confiné, son énergie explosive par m³ est 3,5 fois inférieure à celle du gaz naturel.
- Son énergie minimale d'inflammation est 10 fois plus faible, et sa flamme est quasi invisible.
- Il est globalement moins dangereux que le gaz naturel, mais reste peu accepté par le public [20].

I.1.7 Domaines d'utilisation de l'hydrogène :

L'hydrogène trouve des applications variées dans différents secteurs. Par exemple :

- **Industrie chimique** : Environ 38 % est utilisée pour fabriquer l'ammoniac (NH₃), ainsi qu'à celle des amines, du méthanol et de l'eau oxygénée.
- **Industrie pétrochimique** : Près de 44 % du dihydrogène produit sert au raffinage du pétrole (désulfuration, hydrocraquage, hydrotraitement)

Le secteur de l'énergie, reposant sur des technologies innovantes et émergentes, explore plusieurs usages prometteurs :

- **Transport propre** : Utilisation dans les piles à combustibles pour des moyens de transport terrestres, marins et aériens plus écologiques (mobilité verte).
- **Stockage d'énergies renouvelables** : L'hydrogène joue un rôle clé dans la conservation de l'énergie produite par des sources renouvelables.
- **Aérospatial** : Il sert à alimenter les fusées, notamment les projets tels qu'Ariane et similaires.[21]

I.2 Aperçu sur les procédés de fabrication des films

Le dépôt des couches minces (film) sur différents substrats est une étape essentielle dans la majorité des domaines de la fabrication technologique moderne de matériaux qui peuvent être semi-conducteurs, métaux, isolants, oxydes [22]. Il existe plusieurs méthodes de préparation des couches minces ; elles peuvent être classées en deux catégories :

- Méthodes physiques.
- Méthodes chimiques

La classification des méthodes de dépôt des couches minces sont représentées dans la Figure I.3.2

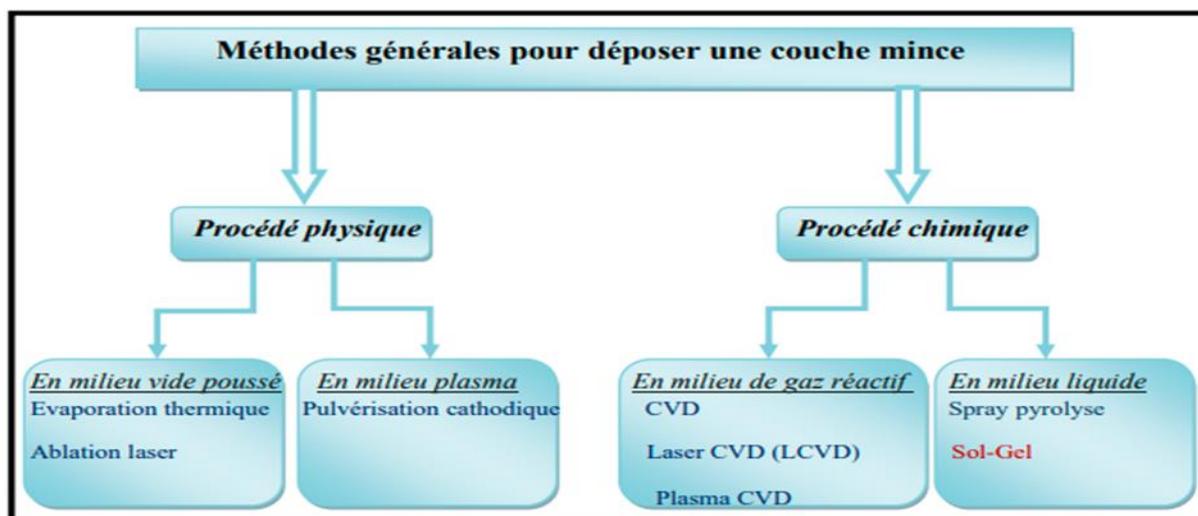


Figure 0.2 : Classement schématique des différentes méthodes de l'élaboration des couches minces [22].

I.2.1 Dépôt en phase vapeur physique (PVD) :

Le procédé PVD repose sur l'évaporation ou la sublimation du matériau cible sous vide, suivie de sa condensation sur le substrat, formant ainsi une couche mince [23,24]. Les techniques de dépôt physique en phase vapeur (PVD) présentent plusieurs avantages par rapport aux méthodes chimiques (CVD), notamment une meilleure densité des couches obtenues, un contrôle plus aisé du processus, et l'absence de pollution atmosphérique.

I.2.2 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Ce procédé consiste à mettre le substrat en contact avec un ou plusieurs précurseurs gazeux dans une atmosphère contrôlée et sous vide. Ces précurseurs, capables de réagir ou de se décomposer à la surface du substrat, permettent de produire le dépôt désiré. Les sous-produits générés par les réactions chimiques sont ensuite évacués par le flux gazeux présent [25].

A. Spray pyrolyse :

La spray pyrolyse est une méthode simple et économique pour le dépôt de films minces ou épais. Elle ne nécessite pas de précurseurs chimiques très purs et permet d'obtenir des couches denses, poreuses ou multicouches, ce qui la rend particulièrement adaptée à diverses applications technologiques [26].

B. Le procédé solution-gélification (sol-gel) :

La méthode sol-gel joue un rôle essentiel dans la fabrication de divers matériaux tels que les céramiques, poudres, fibres et films minces. Elle permet de transformer des "sols" en espèces plus ou moins condensées, appelées "gels", d'où provient le nom du procédé. Basée sur l'hydrolyse et la condensation de précurseurs moléculaires, cette méthode utilise des alkoxydes métalliques dissous dans un solvant organique ou des ions métalliques hydroxylés dans des solutions aqueuses [27,28]. Son principal avantage réside dans l'emploi d'une chimie douce, garantissant des matériaux très purs et stœchiométriques [28].

Le procédé sol-gel suit quatre étapes essentielles : Mise en solution des précurseurs, gélification, séchage, recuit.

Il existe deux types de procédés sol-gel :

Le spin-coating repose sur des paramètres tels que la vitesse et la durée de rotation, la température de séchage, le nombre de cycles, ainsi que les propriétés de la solution (volume, viscosité, concentration). Il permet un dépôt rapide et homogène, bien qu'il entraîne une perte importante de solution.

Le dip-coating, quant à lui, dépend de la vitesse d'immersion, du temps de trempage, de la température, du séchage, de la géométrie du réservoir et des caractéristiques de la solution. Il limite les pertes mais nécessite un volume plus conséquent.[29]

I.3 Notions sur l'oxyde de cuivre.

Les oxydes de cuivre jouent un rôle essentiel parmi les oxydes métalliques grâce à leurs propriétés exceptionnelles. On distingue principalement l'oxyde cuivreux (Cu_2O) et l'oxyde cuivrique (CuO), deux composés reconnus pour leur stabilité remarquable. Ces oxydes présentent des différences notables en termes de couleur, de structure cristalline et de propriétés physiques, ce qui leur confère une grande diversité d'applications. Ils sont notamment utilisés dans les domaines des cellules solaires, des batteries, du stockage magnétique et des capteurs de gaz.

L'oxyde cuivrique (CuO) il appartient à la catégorie des TCO. Ce matériau est un semi-conducteur de type p doté d'une bande interdite directe, d'un coefficient d'absorption élevé, et présente l'avantage d'être non toxique [30].

I.3.1 Propriétés physiques du CuO

Voici quelques-unes des propriétés de ce composé chimique :

- Masse molaire : $79,545 \text{ g.mol}^{-1}$
- Basicité : Forte, pH entre 9 et 11
- Points de fusion et d'ébullition : 1326°C et 2000°C respectivement
- Densité : $6,315 \text{ g.cm}^{-3}$
- Structure cristalline : Monoclinique, configuration plane carrée
- Indice de réfraction : 2,63
- Bande interdite : 1,2 eV L'oxyde de cuivre se forme en chauffant le cuivre à l'air libre à une température de 300 à 800°C . [31].

I.3.2 Propriétés structurales

L'oxyde de cuivre (CuO) cristallise dans une structure monoclinique de groupe d'espace C2/c. Ses constantes de réseau sont : $a = 4,718 \text{ \AA}$, $b = 3,457 \text{ \AA}$, $c = 5,141 \text{ \AA}$, avec des angles $\beta = 99,26^\circ$ et $\gamma = 90^\circ$. Chaque atome de cuivre est entouré de quatre atomes voisins qui constituent un tétraèdre très légèrement déformé [32].

I.3.3 L'oxyde de cuivre en tant que photocatalyseur :

L'oxyde de cuivre (CuO) est peu utilisé dans la production d'hydrogène par photocatalyse en raison de sa faible photostabilité. À l'inverse, le dioxyde de cuivre (Cu_2O) est privilégié pour cette application, car il offre une meilleure stabilité sous irradiation lumineuse.

De nombreuses études ont été menées afin d'améliorer l'activité photocatalytique et la sensibilité à la lumière visible des photocatalyseurs à base d'oxydes. Parmi les stratégies explorées, on retrouve le dopage par des ions métalliques, le dopage anionique, la formation de composites semi-conducteurs, l'incorporation de métaux nobles, la sensibilisation aux colorants et l'ajout de piègeurs de trous. Plusieurs de ces approches se sont révélées efficaces pour optimiser les performances photocatalytiques [33,34].

Chapitre II :

Matériels et Méthodes

II. Matériels et Méthodes

II.1 Préparation des matériaux

Introduction

Le choix d'une méthode de préparation adaptée est essentiel pour concevoir un catalyseur aux propriétés physico-chimiques optimales, influençant directement son activité catalytique. En fonction de la technique utilisée, on peut obtenir des matériaux présentant des morphologies variées, des compositions de phase distinctes, ainsi que des interactions métal/support plus ou moins prononcées. Dans le cadre de cette étude, nous avons élaboré un matériau de type CuO selon une approche de chimie verte. Cette stratégie repose sur l'adoption de principes visant à minimiser, voire éliminer, l'utilisation et la génération de substances toxiques, en privilégiant des procédés innovants, respectueux de l'environnement, et considérés comme « propres » ou « durables ». Après la préparation du CuO en poudre nous avons synthétisé des films à base de ce dernier afin de les déposer dans le réacteur photocatalytique.

II.1.1 Préparation du catalyseur en poudre

A. Protocole de synthèse de CuO

A.1. Préparation de l'extrait aqueux de feuille de citron

Le processus de d'extraction commence par un lavage soigneux des feuilles de citron afin d'éliminer les impuretés superficielles. Une masse de 25 g de feuilles fraîches est introduite dans un bécher de 500 mL d'eau distillée. Le mélange est porté à 80 °C sur une plaque chauffante et maintenu à cette température pendant 30 min pour permettre une extraction efficace des composés bioactifs. Après cette étape, le mélange est laissé à refroidir naturellement à température ambiante. Le filtrat obtenu est ensuite conservé au réfrigérateur pendant 24 h, puis remis à température ambiante avant son utilisation dans la synthèse du matériau [34].

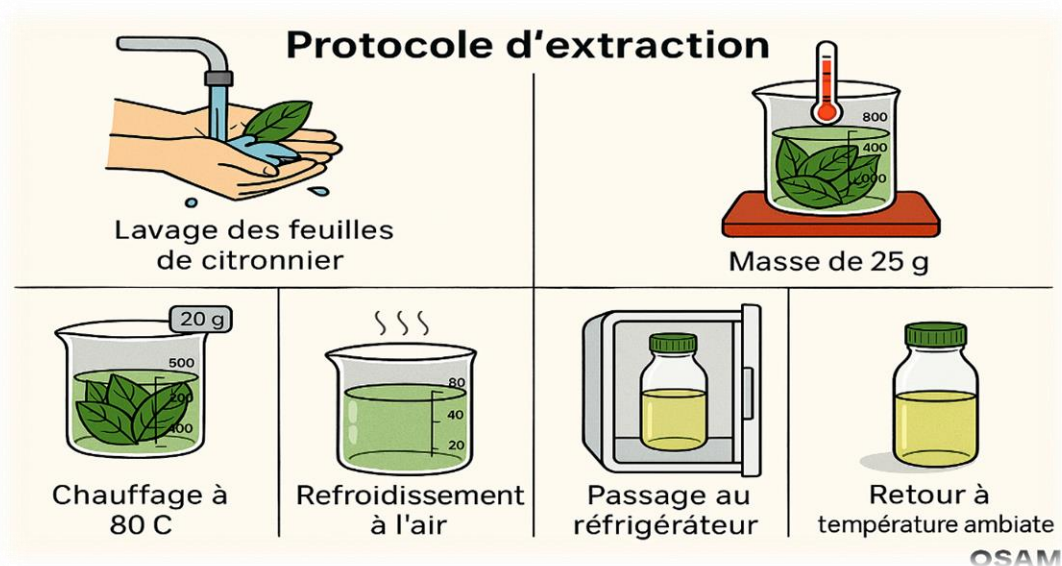


Figure II.1: Protocole de préparation de l'extrait de feuilles de citron.

A.2. Préparation de l'oxyde de cuivre

Une masse de 50 g de nitrate de cuivre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a été dissoute dans une quantité appropriée d'eau distillée. Ensuite, 50 mL de l'extrait aqueux de feuilles de citron, préalablement préparé, ont été ajoutés à la solution de nitrate de cuivre. Le mélange a été chauffé sous agitation pendant 2 h jusqu'à l'obtention d'un précipité de couleur noir. Après refroidissement à température ambiante, le solide obtenu a été récupéré, séché, puis calciné à 500 °C pendant 4 h d'assurer la cristallisation complète de l'oxyde de cuivre [34].

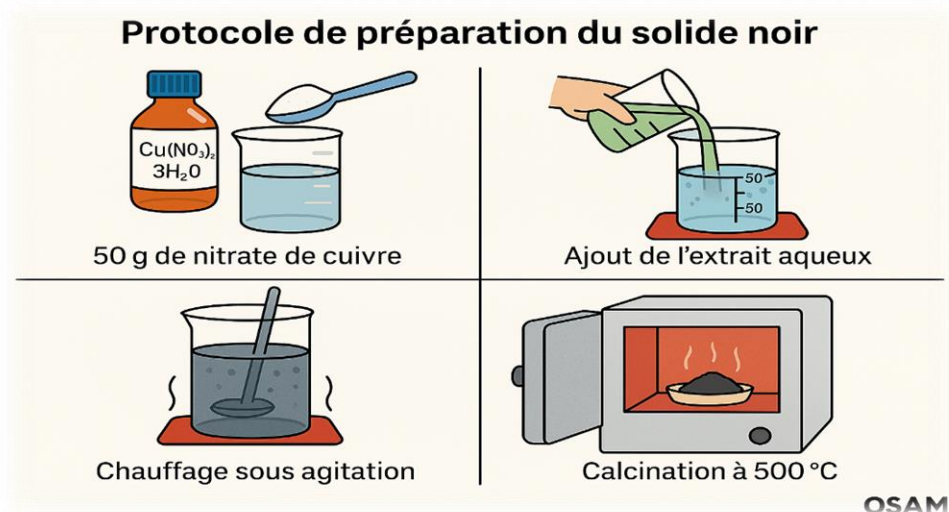


Figure II.2: Protocole de préparation de l'oxyde de cuivre.

II.1.2 Préparation du film catalytique :

Dans le cadre de la conception du réacteur, nous avons élaboré un film mince photocatalytique à base d'oxyde de cuivre (CuO) et de poly (chlorure de vinyle) (PVC), en utilisant le tétrahydrofurane (THF) comme solvant organique. Préalablement, 0,3 g de CuO et 0,5 g de PVC ont été pesés avec précision. Par la suite, 10 mL de THF ont été mesurés à l'aide d'une pipette graduée, puis transférés dans un bécher propre, placé sur un agitateur magnétique.

Le PVC a été incorporé progressivement au THF en deux étapes, de manière à favoriser sa dissolution complète. Une fois le polymère totalement dissous, le CuO a été introduit lentement dans la solution, sous agitation constante, afin d'assurer une dispersion homogène des particules dans la matrice polymère. L'agitation a été maintenue pendant 10 à 15 minutes [35].

Le mélange final a été déversé directement sur un support en verre propre, sans recours à une technique de répartition mécanique. Le séchage du film a été réalisé à température ambiante, pendant environ une heure, jusqu'à évaporation complète du solvant. Le film mince obtenu, bien adhérent au support, a ensuite été intégré à l'assemblage du réacteur photocatalytique [35].

II.2 Caractérisation des matériaux préparés

Pour évaluer les propriétés physico-chimiques et structurales du matériau synthétisé, plusieurs techniques de caractérisation ont été utilisées. Ce qui suit présente les principes de fonctionnement des méthodes appliquées, en précisant les conditions expérimentales associées.

II.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases cristallines présentes dans un solide. Plusieurs mailles cristallines doivent se succéder pour former des raies de diffraction visibles. Cette propriété permet dans certains cas de déterminer la maille des cristallites. Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques présentant des longueurs d'onde de l'ordre de l'angström ($\text{\AA}$). Ces longueurs d'onde étant proches des distances interatomiques des solides que nous désirons analyser. Les rayons X sont diffractés lorsqu'ils traversent un réseau cristallin. Le réseau cristallin est constitué d'un empilement de plans atomiques [36].

L'étude a été réalisée sur un goniomètre de poudre automatique vertical de type Philips PW 1050181. Le goniomètre est équipé d'un monochromateur, constitué d'une lame en graphite,

placé devant un détecteur à scintillation (NAI). La radiation $\lambda_{\text{Cu}} (\text{K}_\alpha) = 1,54184 \text{ \AA}$ à une puissance de 1575 watts (45 KV, 35 mA).

La méthode de Scherrer est couramment utilisée pour estimer la taille moyenne des cristallites dans les matériaux nanostructures, généralement dans une plage allant de 2 à 100 nm. Bien qu'approximative, cette méthode fournit une estimation rapide et efficace de la taille des domaines cristallins cohérents à partir des données de diffraction des rayons X. Elle est particulièrement utile pour les matériaux dont les cristallites sont suffisamment petites pour induire un élargissement des pics de diffraction.

II.2.2 Le microscope électronique à balayage couplée par l'analyse dispersive en énergie EDX

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) a permis d'avoir principalement des informations sur la texture et la morphologie de notre échantillon. C'est une technique d'imagerie puissante qui utilise des faisceaux d'électrons focalisés au lieu d'une source de lumière typique pour générer des images à haute résolution [37].

Dans cette technique, un faisceau d'électrons généré est dirigé vers un porte échantillon. L'énergie du faisceau d'électrons incident peut être ajustée aussi bas que 100 eV ou au-dessus de 30 keV, en fonction de la nature de l'échantillon sous-étudié. En règle générale, les électrons secondaires, qui sont produits par les atomes excités éclairés par le faisceau d'électrons incident, sont détectés et ensuite analysés pour générer une image. L'image haute résolution obtenue montre la topographie de la surface de l'échantillon. Dans notre étude, nous avons caractérisé le catalyseur par la microscopie électronique à balayage couplée par l'analyse dispersive en énergie (EDX), qui est une technique puissante et incontournable de caractérisation microstructurale des matériaux en permettant de visualiser des caractères morphologiques avec un grandissement élevé et une profondeur de champ accrue [37].

Le microscope utilisé (MEB-EDX Quanta 250 à filament de tungstène) est de type environnemental, il est doté de trois différents modes de fonctionnement (mode vide élevé, intermédiaire et mode ESEM), permettant d'analyser la plus large gamme d'échantillon. Il est conçu pour fournir le maximum d'images et des données de microanalyse à partir de tous les échantillons sans ou avec préparation, rendant ainsi possible l'examen d'échantillons biologiques (humides ou gras), en les conservant dans un état intact pour une éventuelle utilisation dans d'autres analyses.

II.2.3 Spectroscopie Infra Rouge a Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier, est une technique très puissante qui utilise le rayonnement électromagnétique dans la région infrarouge pour la détermination et l'identification de la structure moléculaire, ainsi que pour diverses applications quantitatives en chimie analytique.

II.2.4 Spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse

La méthode de spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse a pour but de quantifier les photons réfléchis diffusés à la surface d'un solide. La spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse permet de mesurer l'absorption des photons du solide et de connaître le domaine d'absorbance des matériaux afin de calculer leur bande interdite dans une gamme spectrale allant de 0 à 900 nm. Les valeurs de la réflectance sont liées à l'absorbance du solide et sont données par la méthode de Kubelka-Munk [38].

II.2.5 Mesure de la surface spécifique (BET) :

Les surfaces spécifiques des échantillons sont estimées par la méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET) en utilisant les données d'adsorption de l'azote à 77 K (-196 °C) dans la plage de pression relative (P/P_0) de 0,05 à 0,25. Ces données sont obtenues sur un appareil volumétrique « Micromeritics ASAP2020 » piloté par ordinateur. Les isothermes de désorption sont utilisées pour déterminer la distribution de taille des pores selon la méthode de Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Les volumes cumulatifs d'azote mesurés lors de la désorption, à la pression relative (P/P_0) de 0,98, sont utilisés pour déterminer le volume total des mesopores. Avant tout tracé d'isotherme, une prise de masse de 100 mg d'échantillon subit un dégazage à 100 °C (ou 200°C si l'échantillon est préalablement calciné à une température > 400 °C) pendant 2 h afin d'éliminer l'eau physisorbée.

II.3 Conception du réacteur photocatalytique

Avec l'essor des technologies durables et la quête incessante de nouvelles sources d'énergie propre, les réactions photochimiques catalysées suscitent un intérêt croissant au sein de la communauté scientifique. L'intégration de photocatalyseur solides et de photosensibilisateurs dans ces réactions s'inscrit dans une démarche innovante visant à exploiter l'énergie solaire pour des applications variées. Ce chapitre se consacre à l'exploration approfondie de la conception

d'un photoréacteur, en mettant en lumière son impact sur les performances des réactions photocatalytiques.

Parmi les nombreuses applications prometteuses de la photocatalyse, la production d'hydrogène se distingue comme une technologie clé pour le développement des énergies renouvelables. Exploitant la lumière solaire pour générer de l'hydrogène à partir de l'eau, cette approche repose sur des matériaux photocatalytiques hautement performants. Les photoréacteurs jouent un rôle central dans l'optimisation de ce processus, faisant de leur conception un enjeu crucial pour maximiser l'efficacité et assurer la viabilité à grande échelle de cette technologie émergente.

II.3.1 Description du réacteur

Le réacteur est de type photocatalytique planaire à film mince formé de trois plaques de plexiglas superposées, fixées mécaniquement grâce à des vis. Chaque plaque joue un rôle spécifique dans la structure et le fonctionnement global du système :

- La plaque avant est faite de plexiglas transparent. Elle a une fenêtre centrale en verre qui permet à la lumière d'atteindre la zone de réaction. Elle comporte aussi des trous en périphérie pour le montage et la fixation du réacteur.
- La seconde plaque représente la partie centrale du réacteur. Elle possède une ouverture carrée de 5 cm sur 5 cm, qui représente la zone de réaction. C'est dans cette ouverture que l'on dépose, après fermeture, un film mince photocatalytique.
- La troisième plaque, située à l'arrière, est une simple plaque pleine en plexiglas, également percée de trous pour les vis. Elle assure la fermeture du réacteur et le maintien de l'ensemble.

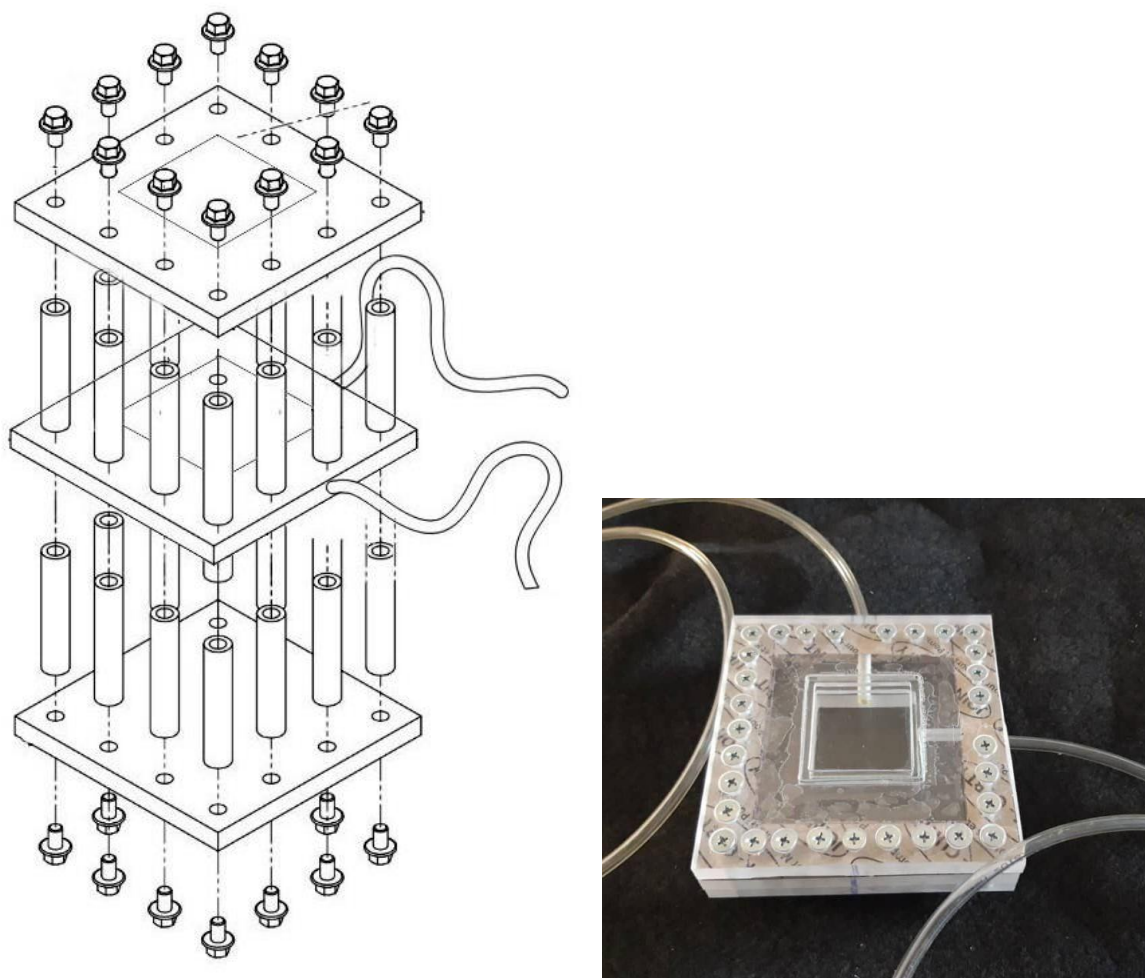


Figure II.3: Schéma d'un réacteur photocatalytique à base des films d'oxyde de cuivre.

II.3.2 Système d'injection et de collecte

Le réacteur est prévu pour opérer en mode fermé, disposant d'entrées et de sorties dédiées pour les fluides :

Le transfert de la solution réactive, qui contient du NaOH, est effectué à l'aide d'un tube connecté à une seringue. Cela offre une maîtrise exacte du volume administré et réduit les dangers de fuites ou de surpression.

La capture du gaz hydrogène (H_2) s'effectue via un second conduit relié à une seringue positionnée verticalement. La quantité de gaz produite est déterminée en surveillant l'ascension du piston dans la seringue, facilitant ainsi une évaluation claire et directe de l'hydrogène produit.

II.3.3 La mise en place du film photocatalytique dans le réacteur :

Le film mince photocatalytique, à base d'oxyde de cuivre (CuO), est placé à l'intérieur du réacteur, directement sur la surface vitrée qui ferme la fenêtre carrée de 5×5 cm située au centre de la plaque intermédiaire. Il est simplement posé sur le verre, sans fixation adhésive, et maintenu en position grâce à la pression exercée par le serrage des plaques en plexiglas à l'aide des vis périphériques. Cette configuration permet au film de rester stable pendant l'expérience, tout en étant exposé à la lumière à travers le verre et en contact avec la solution de NaOH injectée dans le réacteur.

II.3.4 Le choix de type de réacteur :

Le réacteur adopté est un réacteur photocatalytique planaire à film mince. Le choix de cette configuration repose sur plusieurs critères scientifiques et techniques.

D'une part, la géométrie plane du réacteur permet une irradiation homogène du film photocatalytique, condition essentielle à l'efficacité du processus de photodissociation.

D'autre part, cette conception facilite l'intégration de matériaux légers, transparents et chimiquement stables, tels que le plexiglas, ainsi que le dépôt contrôlé d'un film mince à base d'oxyde de cuivre.

Ce type de réacteur offre également une bonne accessibilité expérimentale, notamment pour le suivi visuel de la réaction, l'injection précise des réactifs, et la collecte du gaz produit. Ainsi, ce choix s'inscrit dans une démarche rationnelle visant à allier simplicité de fabrication, efficacité photocatalytique, et adaptabilité aux conditions de laboratoire.

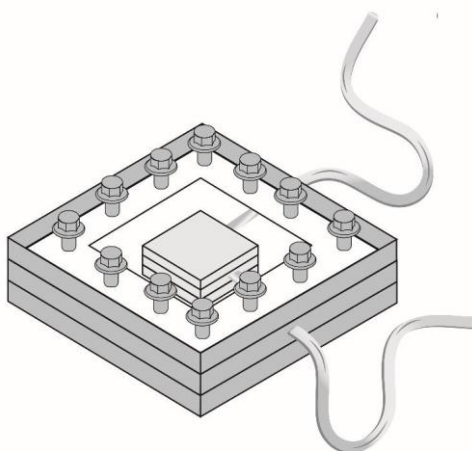


Figure II.4: Schéma 3d d'un réacteur photocatalyse a base du film d'oxyde de cuivre.

II.3.5 Principe de fonctionnement

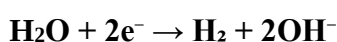
Le principe de fonctionnement du réacteur repose sur les bases de la photocatalyse hétérogène. Après que le film mince, constitué d'oxyde de cuivre (CuO), soit exposé à la lumière (qu'elle soit naturelle ou artificielle), les photons qui frappent provoquent une excitation des électrons dans le semi-conducteur :



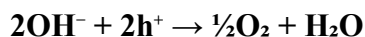
On génère alors des couples électron-trou. Les réactions de réduction de l'eau sont provoquées par les électrons excités, tandis que les trous déclenchent des réactions d'oxydation à la surface du film. Ces charges facilitent la photodissociation de l'eau lorsque présentes en présence d'une solution basique (NaOH).

Les réactions impliquées sont les suivantes :

Réduction de l'eau :



Oxydation des ions hydroxydes :



Ainsi, la réaction globale peut être exprimée comme suit :



Le volume de dihydrogène gazeux (H₂) libéré est précisément mesuré en le collectant via le système de sortie prévu (une seringue graduée connectée par un tuyau). Le film mince demeure dans le réacteur et peut être employé à nouveau pour plusieurs séries d'expérimentations.

II.3.6 Avantages de la conception

Cette configuration présente plusieurs points forts :

- Simplicité de fabrication : grâce à l'utilisation du plexiglas, facile à découper et à percer.
- Transparence : favorise la transmission de la lumière vers la zone active.
- Modularité : la plaque centrale peut être remplacée ou modifiée pour tester d'autres films photocatalytiques.
- Contrôle facile des fluides : injection et collecte assurées par des seringues pour plus de précision.

- Observation directe : la structure transparente permet de suivre visuellement le déroulement de l'expérience.

II.3.7 Limites et perspectives

Malgré sa simplicité, le réacteur peut être amélioré dans plusieurs aspects :

- Une meilleure étanchéité pourrait être assurée par des joints souples ou des joints toriques aux interfaces.
- Des capteurs de température, pression ou intensité lumineuse pourraient être ajoutés pour mieux suivre les conditions expérimentales.

Enfin, l'intégration d'un système de récupération automatique du gaz et de mesure en temps réel représenterait une évolution vers un dispositif plus autonome et reproductible.

II.4 La production d'hydrogène

La mise en œuvre expérimentale de la production d'hydrogène repose sur un ensemble de matériaux, d'équipements et de procédures spécifiques, visant à garantir la fiabilité et la reproductibilité des résultats obtenus. Cette section présente dans un premier temps les produits chimiques utilisés ainsi que le matériel de laboratoire mobilisé au cours des expériences. Elle décrit ensuite le montage du réacteur de référence, un dispositif cylindrique à double paroi conçu pour assurer un bon contrôle des conditions opératoires. Enfin, sont détaillées les différentes solutions préparées et introduites dans le réacteur.

II.4.1 Matériels et produits :

Les matériels et produits utilisés au cours des expériences sont les suivants :

- Un réacteur en verre à double paroi équipé d'une entrée de gaz et d'une sortie pour le système de barbotage.
- Un bain thermostaté pour le contrôle de la température de réaction.
- Une balance électronique pour le pesage précis des.
- Une bouteille de gaz d'azote (N_2) servant à créer une atmosphère inerte.
- Un agitateur magnétique accompagné d'un barreau aimanté pour assurer l'homogénéité du mélange réactionnel.
- Une source de lumière visible composée de trois lampes adaptées à la photocatalyse.
- Une burette graduée permettant de mesurer le volume d'hydrogène produit.

- Des tuyaux de raccordement pour barbotage et la connexion au système de mesure.
- Un chronomètre, utilisé pour suivre la cinétique de la réaction.
- NaOH comme électrolyte.
- Na₂SO₃ comme capteur de trous.
- Catalyseur : CuO.

II.4.2 Le design de réacteur de référence

Nous avons utilisé un réacteur en verre, muni d'une entrée de gaz destinée au barbotage et d'une sortie raccordée à une burette graduée permettant la mesure du volume d'hydrogène produit. Le réacteur a été équipé par un bain thermostatique réglable, assurant le contrôle précis de la température durant toute l'expérience. Afin de garantir une bonne homogénéité du milieu.

Enfin, pour initier la réaction photocatalytique, une source de rayonnement visible constituée de trois lampes en Tungstène adaptées a été mise en place, assurant une irradiation efficace du système.

Avant chaque expérience, la solution réactionnelle est dégazée par barbotage à l'azote ultrapur pendant 35 minutes, afin d'éliminer l'oxygène dissous. Cette étape est cruciale pour éviter la recombinaison des charges, notamment l'interception des trous (h^+) par l'oxygène.

Des tests à blanc ont été effectués dans les mêmes conditions expérimentales, mais en l'absence de photocatalyseur, afin d'évaluer les volumes d'hydrogène produits sans activité catalytique. Ces valeurs ont ensuite été déduites des résultats obtenus avec le catalyseur, pour corriger toute production d'hydrogène non liée à l'activité photocatalytique.

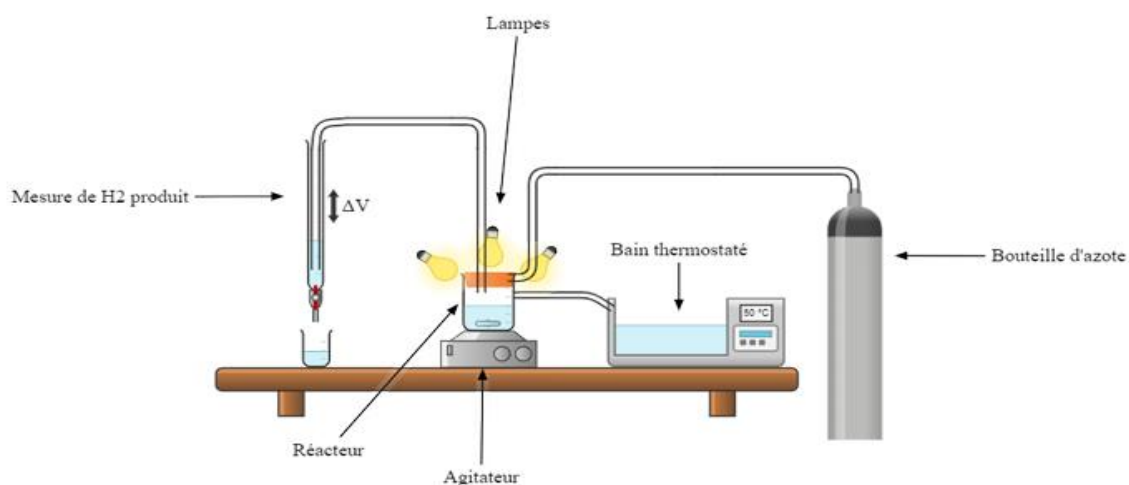


Figure II.5: Montage de réacteur à double paroi pour la production d'hydrogène via photocatalyse.

II.4.3 Le design de réacteur du film :

Le montage expérimental présenté est un réacteur photocatalytique conçu pour la production d'hydrogène à partir d'une solution alcaline sous irradiation lumineuse. Il est constitué de trois plaques en plexiglas superposées et solidement maintenues par une série de vis, assurant l'étanchéité du système. La plaque centrale comporte une fenêtre carrée de 5×5 cm, au centre de laquelle est fixé un film mince photocatalytique à base d'oxyde de cuivre, de PVC et de THF. Une seringue, reliée à un tuyau transparent, permet d'injecter la solution de NaOH dans la cellule réactionnelle. Une lampe incandescente est orientée directement vers la fenêtre du réacteur afin d'activer le film photocatalytique par exposition à la lumière. Le gaz hydrogène généré par la réaction est ensuite collecté à travers un second tuyau connecté à une seringue graduée permettant de mesurer le volume produit.

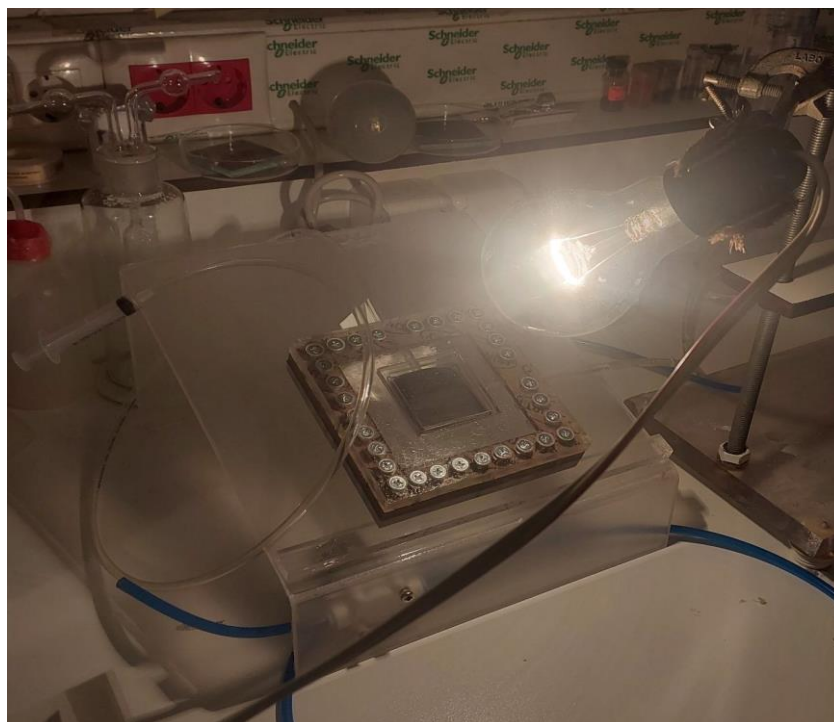


Figure II.6: Montage de réacteur planaire à film mince pour la production d'hydrogène via photocatalyse.

II.4.4 Test sans catalyseur

Nous avons préparé 200 ml d'une solution d'électrolyte à la concentration désirée dans le réacteur. Nous avons incorporé la quantité requise de capteur de trous afin d'atteindre la concentration souhaitée. Après avoir positionné le réacteur dans le bain thermostaté ajusté, nous avons mis en place le tube de barbotage et introduit des bulles d'azote pendant 30 minute afin désoxygéner l'environnement réactionnel. Suite à ces 30 minutes de barbotage, nous avons

déconnecté le tuyau de barbotage et relié la burette graduée au réacteur. Nous avons par la suite mis en marche l'agitateur magnétique ainsi que la source de lumière visible. Lors de l'ajustement du niveau initial de la burette nous avons observé un mouvement du niveau dû à la pression exercée par le volume de gaz généré toutes les 5 minutes. Ensuite, nous réajustons le niveau avant chaque mesure.

II.4.5 Test avec catalyseur

Nous avons élaboré une nouvelle solution, semblable à celle du test blanc, mais cette fois en intégrant la quantité de catalyseur désirée. Par la suite, nous avons suivi les mêmes procédures que pour le test de contrôle : chauffage à une température sélectionnée, exposition à l'azote pendant 30 minutes, branchement de la burette, agitation et émission de lumière visible, puis mesure du volume de gaz généré toutes les 5 minutes.

II.4.6 Étude des paramètres influençant la production d'hydrogène

Afin d'examiner l'impact de divers paramètres, nous avons modifié un paramètre à la fois (quantité de catalyseur, concentration d'électrolyte, température) et effectué les essais sans catalyseur ainsi qu'avec pour chaque nouvelle configuration. Nous avons par la suite déterminé le volume d'hydrogène réellement généré par le catalyseur en soustrayant les résultats du test avec catalyseur de ceux du test témoin sans catalyseur. Durant l'ensemble de ce processus, nous avons opéré dans un environnement inerte à base d'azote afin d'éviter toute interférence due à la présence d'oxygène.

Chapitre III :

Résultats et discussion

III. Résultats et discussion

III.1 Résultats de la caractérisation :

III.1.1 Caractérisation du CuO par diffraction des rayons X

Le diffractogramme de solide CuO fraîchement calciné à 500 °C est regroupé sur la figure II.4.1.

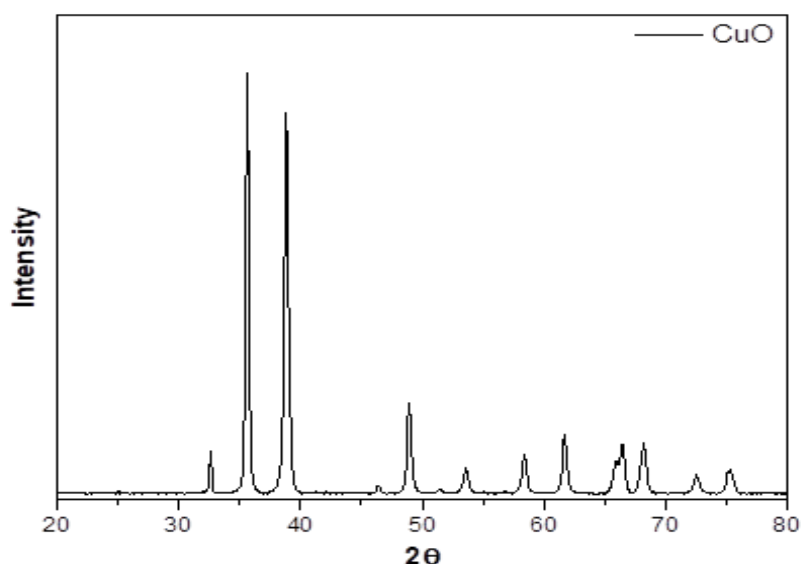


Figure III.1: Diffractogramme de rayons X de CuO

L'analyse du diffractogramme révèle que, à cette température de calcination, le cuivre est présent dans le solide catalytique sous forme de Cu (II), indiquant la formation d'une phase cristalline unique et pure, appartenant au système monoclinique. Les pics de diffraction observés aux angles $2\theta = 38,7^\circ$; $48,7^\circ$; $53,5^\circ$; $58,3^\circ$; $61,5^\circ$; $66,2^\circ$; $68,0^\circ$ et $75,2^\circ$ correspondent à la phase CuO, conformément à la fiche JCPDS N° 00-041-0254 [39]. Aucun autre pic n'a été détecté, ce qui confirme l'absence d'impuretés, de phases secondaires ou de phases intermédiaires dans l'échantillon analysé.

La taille des cristallites de CuO, estimée à 31,75 nm, suggère que le matériau a été bien cristallisé tout en conservant une finesse structurale, souvent recherchée pour optimiser la surface spécifique et l'activité en surface, notamment dans les réactions catalytiques hétérogènes.

Ainsi, la calcination à 500 °C représente un compromis optimal entre bonne cristallinité, pureté de phase et taille nanométrique, conférant au matériau des propriétés structurales et

physico-chimiques adaptées à diverses applications, notamment dans les domaines de la photocatalyse.

III.1.2 Caractérisation du CuO par spectroscopie Infra Rouge a Transformée de Fourier (IRTF)

La poudre d'oxyde de cuivre (II) (CuO) examinée a été identifiée grâce à l'utilisation de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), permettant ainsi de reconnaître les liaisons caractéristiques présentes. Le spectre acquis est illustré à la figure II.4.2:

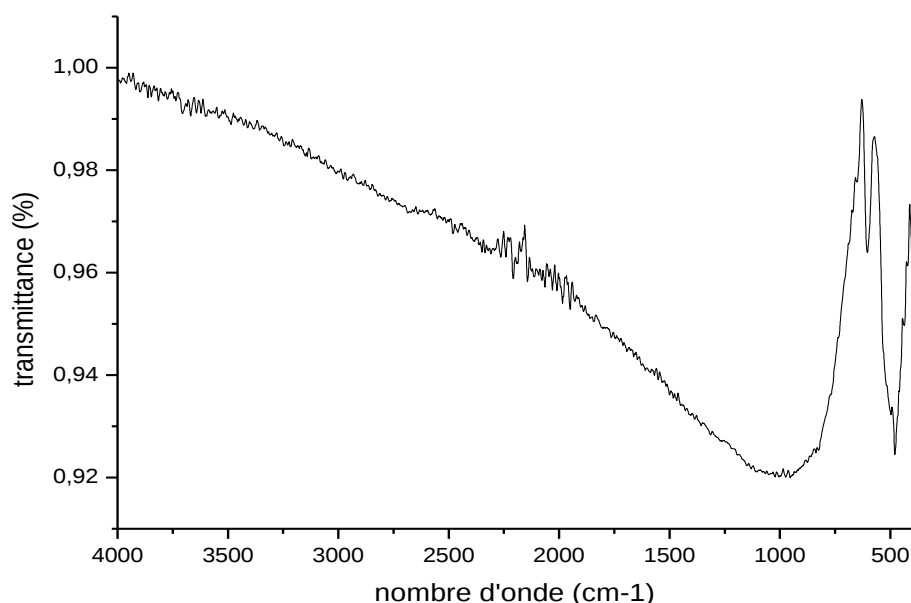


Figure III.2: Spectre FTIR du CuO.

Une large bande d'absorption observée à 953 cm^{-1} , est attribuée à la vibration des liaisons Cu-O. Les deux bandes situées à 603 cm^{-1} et 479 cm^{-1} , attribuées respectivement à des modes d'étirement et de flexion de la liaison Cu-O dans la structure de l'oxyde de cuivre.

L'absence de bandes d'absorption dans la région de $3000\text{ à }3600\text{ cm}^{-1}$ confirme l'absence de groupes hydroxyles (-OH) ou d'humidité résiduelle dans l'échantillon, ce qui indique un bon séchage du matériau. De plus, l'absence de bandes dans l'intervalle $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ révèle l'absence de contaminants organiques ou de résidus de précurseurs carbonés. L'ensemble de ces résultats confirme la pureté du CuO synthétisé, ainsi que la formation d'une phase bien définie, cohérente avec la structure cristalline attendue pour l'oxyde de cuivre (II).

III.1.3 Caractérisation du CuO par Microscope Électronique à Balayage

La figure II.4.3 montre que l'image obtenue par MEB donne un aperçu de la morphologie de surface des nanoparticules, révélant qu'elles sont bien séparées et non agglomérées.

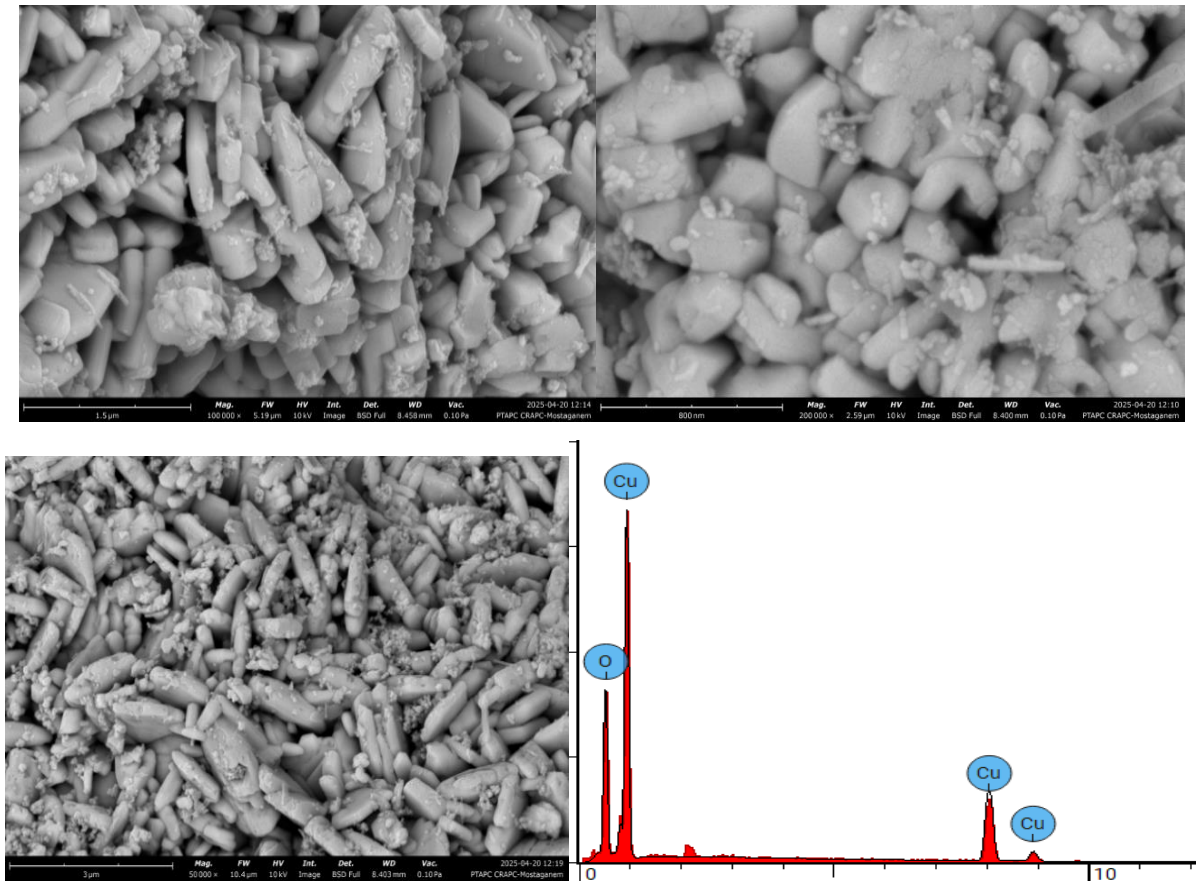


Figure III.3: Clichés MEB de CuO.

Cette répartition uniforme est une caractéristique essentielle des nanoparticules. Les résultats de EDX indiquent la composition du surface de l'échantillon confirment clairement la présence de cuivre (44,5 %) et d'oxygène (55,5 %), ce qui est cohérent avec les nanoparticules d'oxyde de cuivre.

III.1.4 Caractérisation du CuO par Réflectance diffuse (UV solide)

La Figure III.4 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.

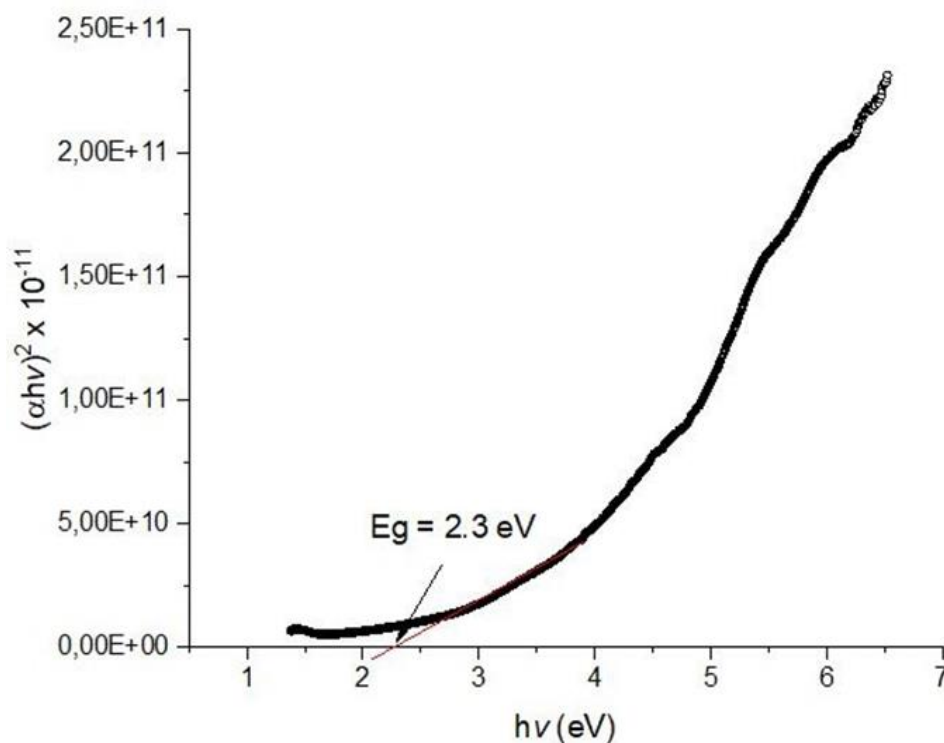


Figure III.4: Courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour du CuO.

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. L'énergie de la bande interdite de 2,3 eV du CuO, a été déterminée à partir du seuil d'absorption sur ce graphique, est cohérente avec les valeurs rapportées dans la littérature pour ce matériau semi-conducteur [40]. Cette analyse UV permet donc de caractériser les propriétés optiques et électroniques du CuO.

III.1.5 Caractérisation du CuO par BET

La Figure III.5 montre l'isotherme d'adsorption-désorption de l'azote pour le matériau CuO.

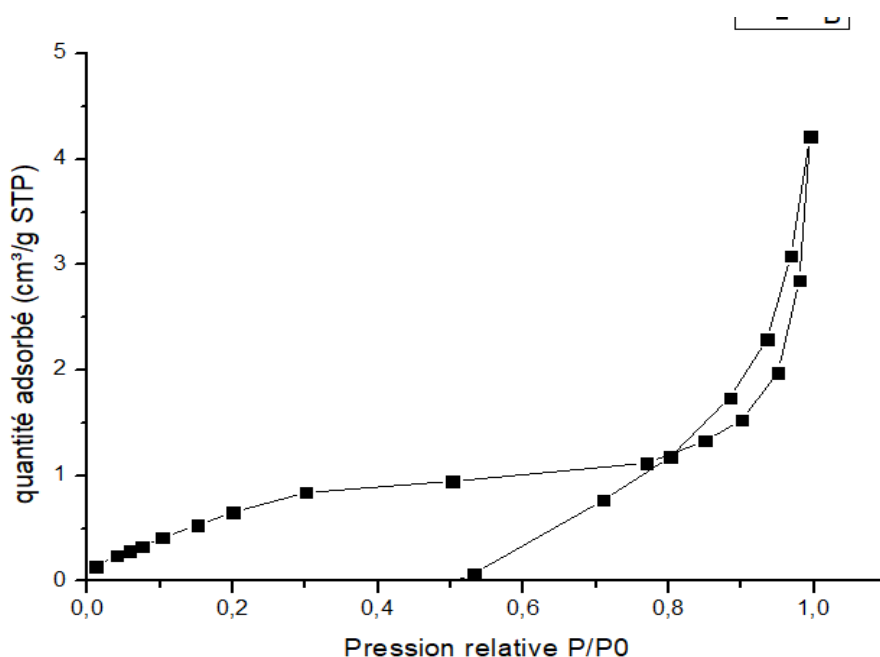


Figure III.5: Isotherme de surface BET.

L'isotherme obtenue est de type IV, caractéristique des matériaux mésoporeux, c'est-à-dire contenant des pores de taille intermédiaire entre 2 et 50 nm. Elle présente également une boucle d'hystérésis de type H3, selon la classification IUPAC, elle se ferme à une pression relative de 0,80 P/P_0 , ce qui indique une texture poreuse formée de pores en forme de fentes [41]. Ce type d'hystérésis ne montre pas de plateau à haute pression relative, traduisant une distribution poreuse ouverte ou non rigide. Ces résultats suggèrent que le matériau CuO possède une surface spécifique développée ainsi qu'une porosité complexe, favorable à des applications catalytiques ou d'adsorption.

L'aire de surface spécifique (SBET) a été déterminée à partir de l'isotherme en appliquant l'équation de BET (Brunauer, Emmett et Teller) dans le domaine de BET 0,05 $< P/P_0 < 0,30$ est égale à 3,2504 m^2/g . De même, le volume des pores (V_p) ainsi que la taille moyenne des pores (R_p) à partir des isothermes d'adsorption-désorption de N_2 selon les méthodes de BJH (Barrett-Joyner-Halenda).

III.1.6 Propriétés photo-électrochimiques (PEC) :

Pour avoir des informations sur la stabilité électrochimique, le potentiel de la bande plate V_{bp} et aussi afin de confirmer le type de conduction (semi-conducteur type n ou p), nous avons réalisé l'étude photo-électrochimique.

La caractérisation photo-électrochimique de CuO est déterminée à partir de la courbe Intensité Potentiel $I(V)$ sous illumination et dans le noir. Dans les expériences photo-électrochimiques à savoir le milieu basique Na_2SO_4 (0,1 M, pH 7) sous irradiation visible ($\lambda > 420$ nm). Ce dernier dépend de la longueur d'onde, le potentiel de l'électrode et la nature de l'électrolyte. Les résultats de cette étude sont consignés dans la Figure II.4.6. Il ressort de cette Figure que le photocourant apparaît à - 0.18 V. Ce comportement est caractéristique du semi-conducteur de type n et cette valeur correspond au potentiel de la bande plate. Le potentiel de la bande plate est déterminé par la coïncidence des deux courbes de $I(V)$ dans le noir et sous illumination dans la position - 0.18 V.

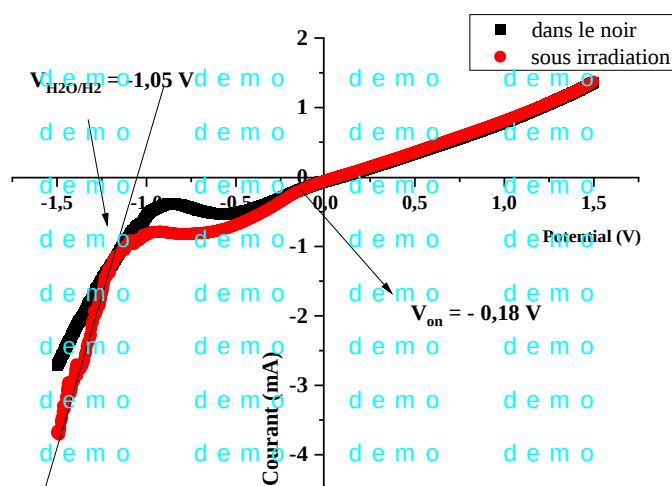
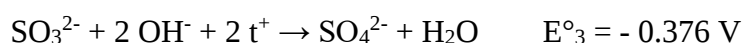


Figure III.6: Courbe $I(V)$ de l'électrode CuO dans la solution 0,1 M Na_2SO_4 : (-) dans le noir, (-) sous illumination. Vitesse de balayage 10 mV/s, température 25°C.

La production d'hydrogène sur CuO est thermoactive et toutes les expériences ont été étudiées à 50°C. La solution est saturée par N_2 , dans cette direction réduire l'oxygène parasite. L'oxydation de SO_3^{2-} en $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ et SO_4^{2-} a lieu via la présence du trou dans la BV localisée à 0.43 V.

Pôle cathodique: $2 \text{SO}_3^{2-} + 2 \text{t}^+ \rightarrow \text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ $E^\circ_2 = -0.16 \text{ eV}$



Pôle anodique: $2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$ $E^\circ_4 = -1,05 \text{ V}$

E°_4 tracée à partir de la courbe I(V).

A. Mesure des capacités par la méthode de Mott-Schottky (MS)

Le comportement SC des oxydes formés est lié à la capacité de la RCS, par la relation de Mott-Schottky (MS) :

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 q N_D} \left(V - V_{fb} + \frac{kT}{e} \right)$$

La représentation de $(1/C^2)$ en fonction du potentiel appliqué révèle l'existence d'une seule région anodique ($> -0,5 \text{ V}$), confirmant le comportement de type n (pente positive) où les électrons sont les porteurs majoritaires pour les deux composés. Le potentiel V_{fb} ($-0,86 \text{ V}$) est déterminés à partir de la pente de la courbe.

III.1.7 Caractérisation du film mince par diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) du film à base d'oxyde de cuivre (CuO) met en évidence plusieurs pics nets et bien définis, principalement localisés dans le domaine de 2θ entre 30° et 40° . Les pics les plus marquants, situés aux alentours de $35,5^\circ$ et $38,7^\circ$, correspondent aux plans cristallins caractéristiques de la phase monoclinique du CuO , selon la fiche JCPDS n°48-1548 [42].

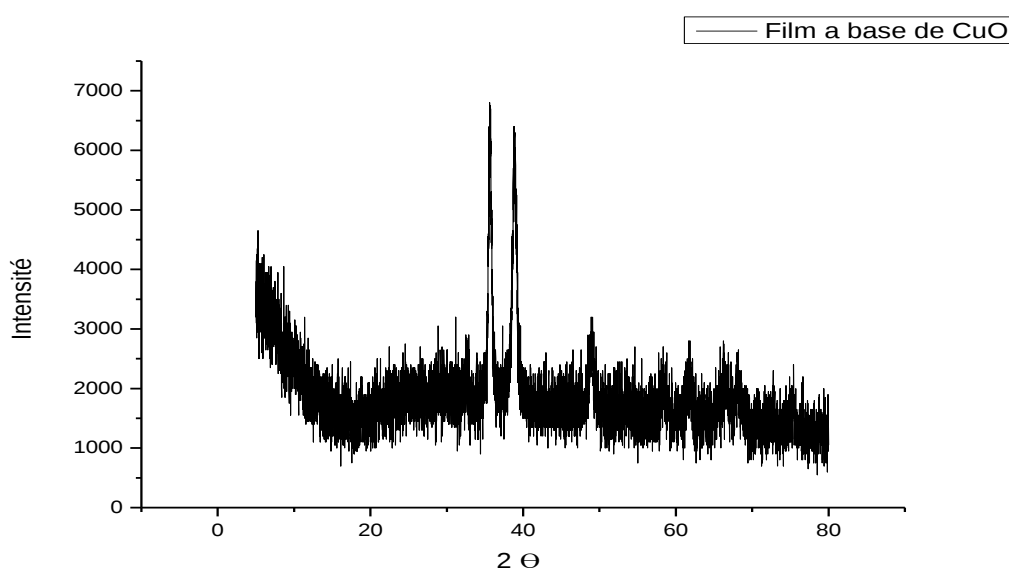


Figure III.7: Diffractogramme de rayons X de film.

III.1.8 Caractérisation du film mince par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

La caractérisation du film a été réalisée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), afin d'identifier les groupes fonctionnels présents et de confirmer la composition du matériau obtenu.

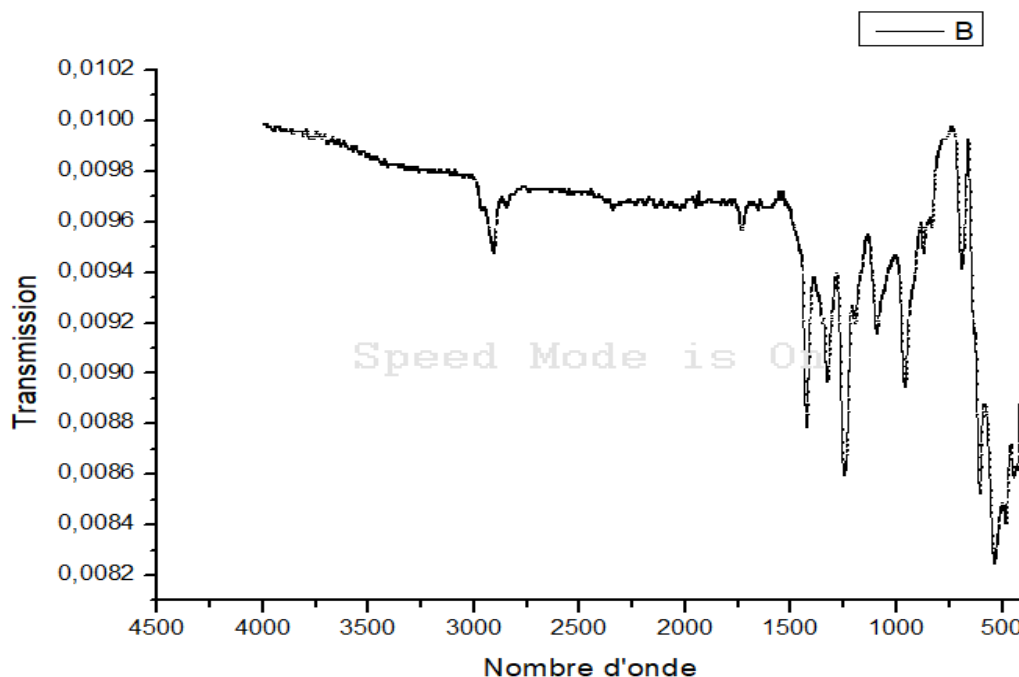


Figure III.8: Spectre FTIR du film.

Le spectre FTIR du matériau sous forme de couche a montré la présence d'une large bande d'absorption entre 3200 et 3600 cm^{-1} , attribuée aux vibrations d'élongation des groupements hydroxyle ($-\text{OH}$). Cette absorption peut être liée à l'humidité résiduelle ou à la présence de groupes hydroxyles en surface [43]. Dans la région 2800–3000 cm^{-1} , des bandes caractéristiques des liaisons C–H sont observées, témoignant de la présence de la matrice polymère en l'occurrence (PVC) [44]. Par ailleurs, la présence du solvant tétrahydrofurane (THF), est suggérée par les bandes situées entre 1050–1250 cm^{-1} , attribuées aux vibrations de type éther C–O–C [45]. D'autres bandes typiques du PVC apparaissent entre 600 et 700 cm^{-1} , correspondant aux vibrations de liaison C–Cl. L'identification de l'oxyde de cuivre est confirmée par la présence de bandes dans la région de 600–800 cm^{-1} , attribuées aux vibrations Cu–O [46]. Une variation notable de l'intensité des bandes Cu–O suggère une répartition non homogène du CuO au sein du film. Ces résultats confirment la présence des composants dans le film composite (PVC, THF, CuO).

III.2 Résultats de la production d'hydrogène

Cette étude examine l'effet de différents paramètres sur l'activité photocatalytique afin d'optimiser le processus. Les facteurs que nous avons étudiés incluent la masse du catalyseur, la concentration du capteur de trous, la concentration de l'électrolyte, et la température. L'objectif est de déterminer les conditions qui amélioreront l'efficacité de la photocatalyse.

III.2.1 Production de l'hydrogène en utilisant le réacteur de référence :

A. Effet de la concentration de l'électrolyte

Afin d'étudier l'influence de la concentration de l'électrolyte (NaOH) sur l'activité photocatalytique, une série d'expériences a été réalisée en faisant varier la concentration de 0,1 M, 0,2 M et 0,5 M. La concentration du capteur de trous utilisés est de (0,025 M), nous avons étudié l'influence de la concentration de l'électrolyte sur la production d'hydrogène par photocatalyse. L'objectif principal était de déterminer la concentration optimale permettant de maximiser le rendement en hydrogène.

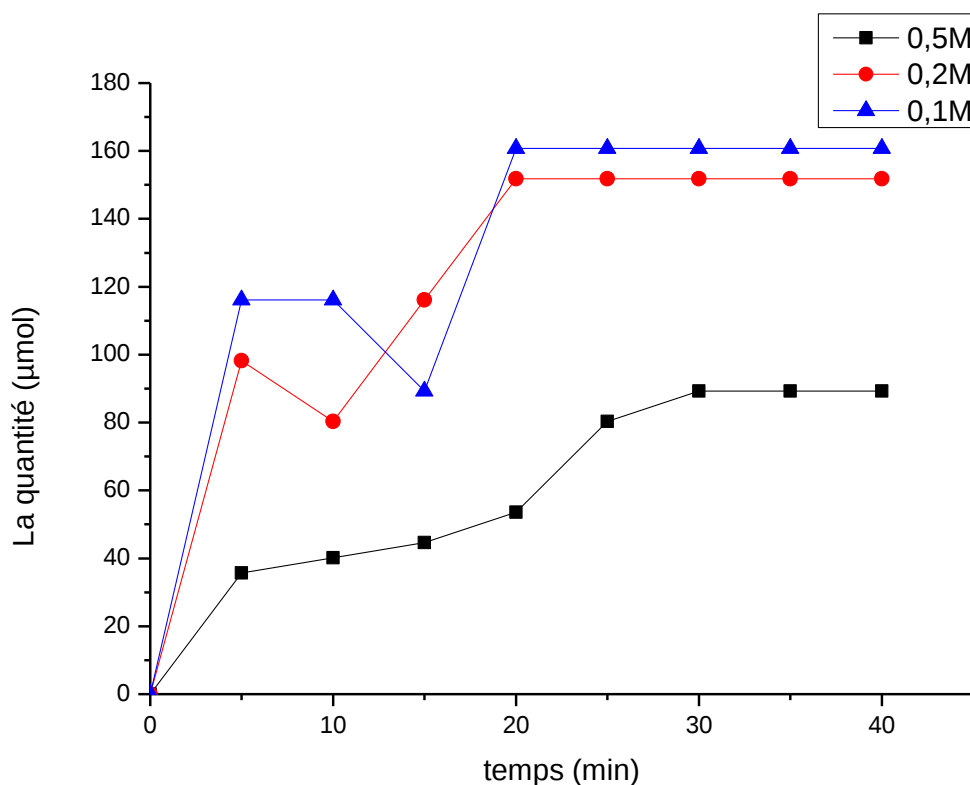


Figure III.9: Effet de la concentration de l'électrolyte. [Catalyseur : 50mg] et $[\text{Na}_2\text{SO}_3 \text{ } 0,025 \text{ M}]$, température de 50°C .

Figure III.9 illustre l'évolution de la quantité d'hydrogène produite en fonction de la concentration de l'électrolyte. L'analyse des résultats révèle que la production d'hydrogène varie inversement avec la concentration de l'électrolyte, atteignant un maximum à 0,1 M, où un volume de 160,7142857 μmol d'hydrogène est obtenu après 20 min de réaction.

Une production comparable est observée pour une concentration de 0,2 M, bien que le démarrage de la réaction soit légèrement plus lent, ce qui suggère un temps d'activation ou d'équilibrage plus long. En revanche, à une concentration plus élevée (0,5 M), la production d'hydrogène diminue de manière significative, ne dépassant pas 90 μmol à la fin de l'expérience.

Ces résultats indiquent qu'il existe une concentration optimale de l'électrolyte favorisant la production maximale d'hydrogène, au-delà de laquelle des effets inhibiteurs peuvent apparaître, possiblement liés à une diminution de la mobilité ionique ou à des interactions défavorables au sein du système photocatalytique [47].

L'électrolyte joue un rôle crucial dans le processus photocatalytique, notamment en facilitant le transfert des charges entre le photocatalyseur et les réactifs [48]. Une concentration adéquate de l'électrolyte est donc essentielle :

- À faible concentration, le transport des charges est limité, ce qui restreint la disponibilité des réactifs à la surface active du photocatalyseur, entraînant une faible production d'hydrogène [49].
- À l'inverse, une concentration trop élevée peut générer un excès d'ions dans le milieu réactionnel, susceptible de provoquer une recombinaison des charges ou même une dégradation du photocatalyseur, réduisant ainsi l'efficacité globale du système [50].

Dans les conditions expérimentales étudiées, une concentration de 0,1 M s'est avérée optimale, offrant le meilleur compromis entre conductivité ionique et stabilité du photocatalyseur, et menant à la plus haute production d'hydrogène observée [51].

B. Effet de la concentration du capteur de trous :

Dans cette expérience, nous avons étudié l'effet de la concentration du capteur de trous sur la performance photocatalytique du système. Le capteur de trous joue un rôle clé en piégeant les trous photogénérés, ce qui limite leur recombinaison avec les électrons. Cela favorise une

séparation des charges et améliore ainsi la réaction photocatalytique. Les concentrations étudiées étaient : 0,01 M, 0,025 M, 0,05 M, et 0,075 M.

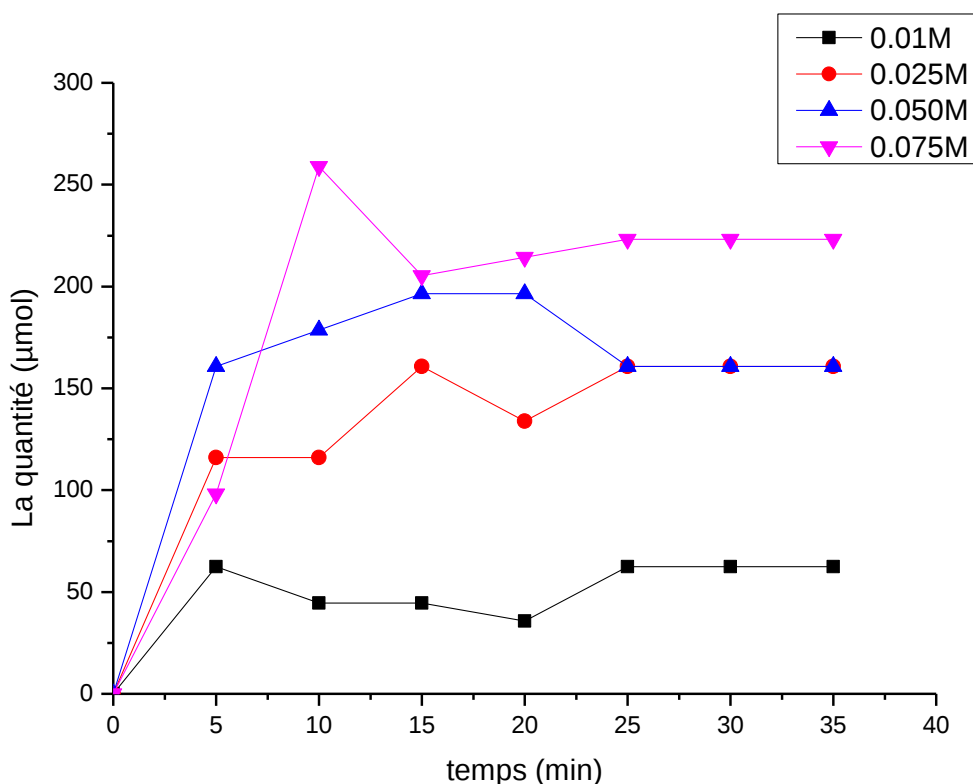


Figure III.10: Effet de concentration de capture de trous. [NaOH 0,1 M] et [catalyseur : 50 mg de CuO], température de 50 °C.

À faible concentration (0,01 M), la production reste limitée et stable autour de 44,642857–62,5 µmol. Cette faible performance suggère que la quantité de capteurs de trous est insuffisante pour empêcher efficacement la recombinaison des charges [52]. Pour la concentration de 0,025 M, la production augmente de manière significative, atteignant un maximum de près de 160,7142857 µmol avant de se stabiliser. Cette amélioration traduit une amélioration significative de la séparation des charges. À 0,05 M, la performance est encore meilleure, avec une production maximale atteignant 196,4285714 µmol avant stabilisation. Cette concentration assurant une capture efficace des trous [53].

À 0,075 M, bien que la production initiale atteigne un pic de 258,928571 µmol, une chute rapide est observée, suivie d'une stabilisation autour de 223,214286 µmol. Cette instabilité pourrait être attribuée à un excès de capteurs de trous, entraînant :

- Un piégeage excessif des charges, réduisant la disponibilité des trous pour l'oxydation de l'eau,
- Des interactions secondaires avec le photocatalyseur, pouvant diminuer son activité [54,55].

Ces résultats indiquent que la concentration optimale du capteur de trous se situe autour de 0,05 M. À cette valeur, le système présente une production stable et élevée d'hydrogène. En revanche, des concentrations trop faibles sont inefficaces pour limiter la recombinaison des charges, tandis que des concentrations trop élevées peuvent perturber la dynamique de transfert de charge et nuire à l'efficacité globale du système [47,50].

C. Effet de la masse du catalyseur

Afin d'étudier l'influence de la masse du catalyseur CuO sur l'activité photocatalytique, une série d'expériences a été réalisée en faisant varier la quantité de catalyseur de 25 à 125 mg. Cette partie nous permet faire une étude comparative directe de l'effet de la masse du catalyseur sur l'efficacité du processus photocatalytique, en vue de déterminer la masse optimale pour une production maximale d'hydrogène. Ces tests ont été conduits dans un milieu réactionnel basique NaOH (0,1 M) comme électrolyte et en présence de Na_2SO_3 (0,025 M) comme un capteur de trous. Les résultats obtenus sont regroupés dans la Figure III.12

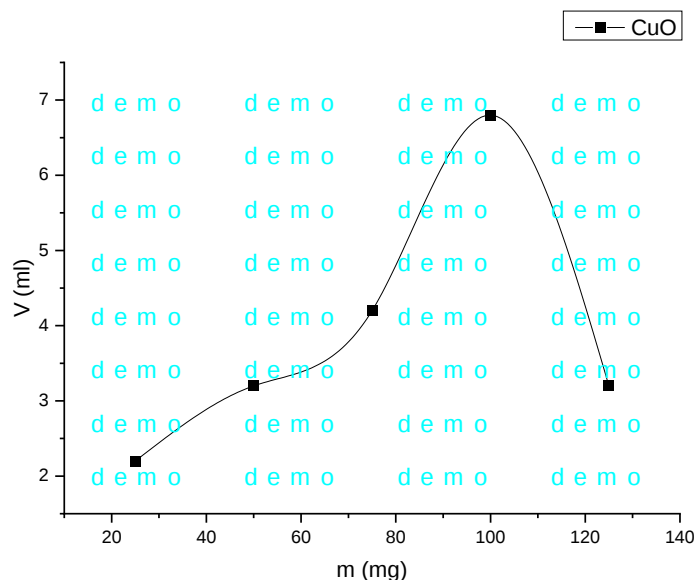


Figure III.11: Effet de la masse du catalyseur dans les conditions : $[\text{NaOH}] = 0,1 \text{ M}$, $T = 50^\circ\text{C}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_3] = 0,025 \text{ M}$.

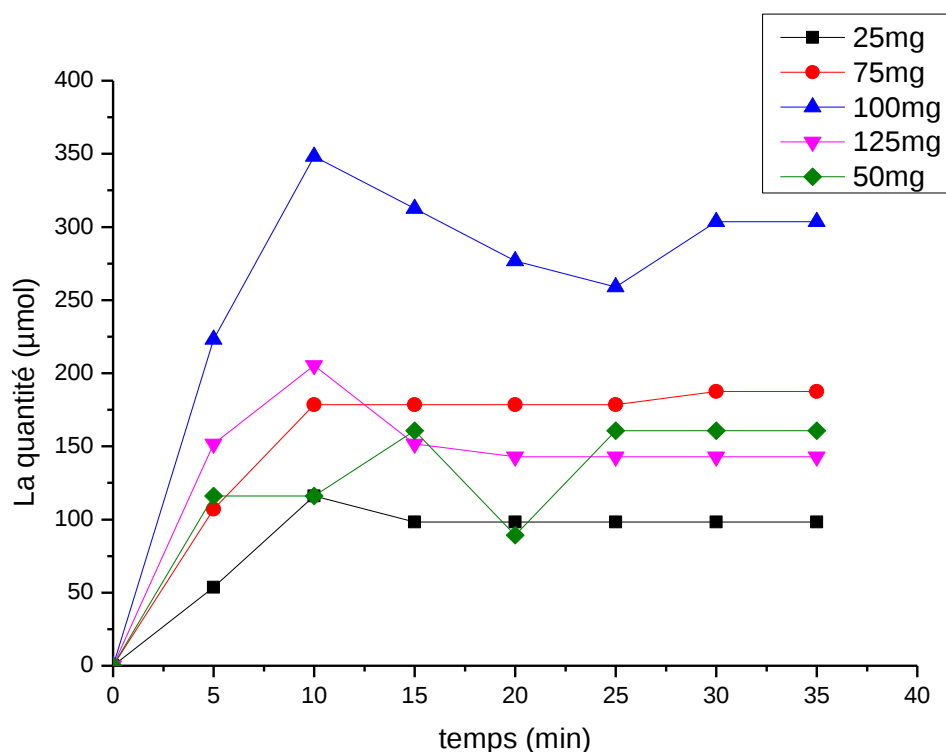


Figure III.12: Effet de la masse du catalyseur en fonction du temps : [NaOH 0,1 M] et [Na₂SO₃ 0,025 M], température de 50 °C.

Nous constatons que la quantité de l'hydrogène augmente en augmentons la quantité du catalyseur, allant de 25 mg au 100 mg et la quantité de H₂ produite est de 142,857143 μmol au 303,571429 μmol. Cette amélioration est due à l'augmentation de la surface active disponible, favorisant une absorption plus efficace de la lumière et une génération accrue d'espèces réactives [56].

Au-delà de cette valeur, pour des masses de 125 mg, une diminution importante a été constatée (142,857143 μmol), traduisant une perte d'efficacité photocatalytique. Ces résultats peuvent s'expliquer par les phénomènes liés à l'interaction entre la lumière et le catalyseur. À faible masse, la surface active disponible pour l'absorption lumineuse est limitée, ce qui restreint la génération de paires électron-trou nécessaires à la réaction. À mesure que la masse augmente, la surface spécifique exposée à la lumière augmente également, ce qui favorise la génération de charges photogénérés et, par conséquent, la production d'hydrogène [48].

Cependant, à des masses plus élevées, la dispersion non homogène du catalyseur, ainsi que le phénomène d'autoombrage entre les particules, peuvent réduire la pénétration de la lumière au sein du système [57]. Cela limite l'activation de certaines zones du catalyseur et diminue l'efficacité globale du processus photocatalytique [51].

D. Effet de la température :

La Figure III.13 présente l'influence de la température (20 °C, 30 °C, 40 °C et 50 °C) sur la production d'hydrogène par photocatalyse en fonction du temps de réaction.

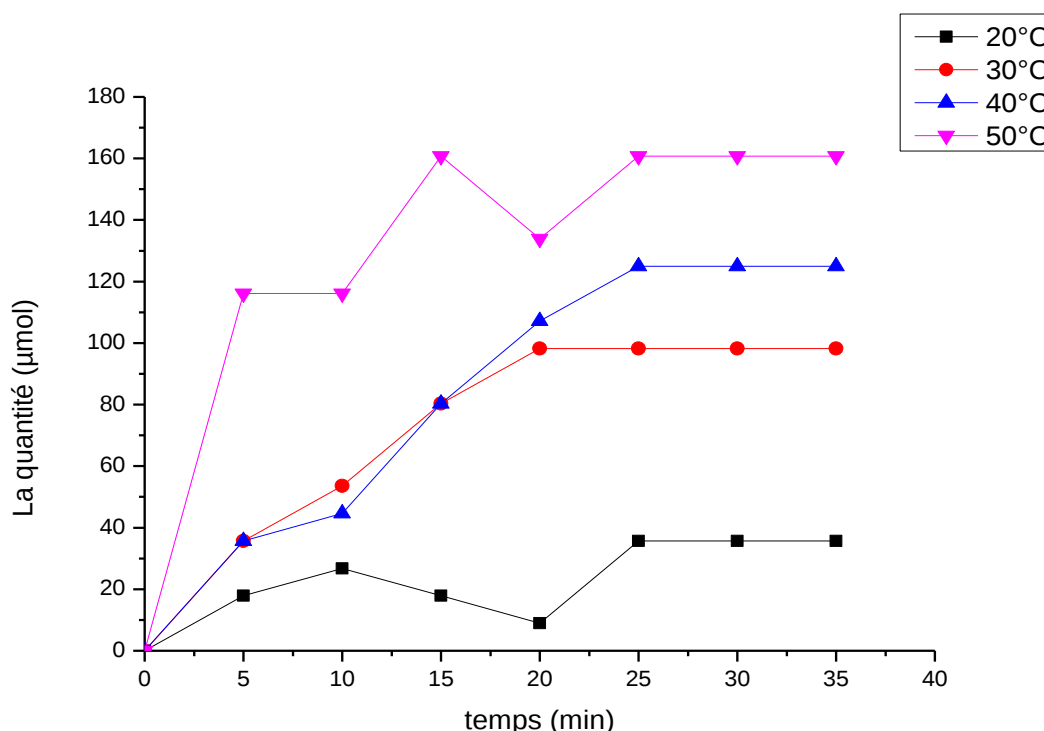


Figure III.13: Effet de température de réaction sur les performances photocatalytiques : [NaOH 0,1 M] et [Na₂SO₃ 0,025 M], [Catalyseur : 50mg].

Il apparaît clairement que l'augmentation de la température améliore significativement la performance photocatalytique du système. À 50 °C, la production atteint un maximum d'environ 160,7 µmol après 30 minutes, contre 125 µmol à 40 °C, 98,2 µmol, à 30 °C et seulement 35,7 µmol à 20°C.

Cette amélioration peut être attribuée à une activation thermique accrue des sites catalytiques à 50 °C, favorisant à la fois la séparation efficace des paires électron-trou et les réactions de surface impliquées dans la photolyse de l'eau [47, 49]. De plus, cette température semble ne pas induire de dégradation notable du photocatalyseur, assurant ainsi la stabilité du système [58].

En revanche, aux températures inférieures (20–40 °C), l'apport énergétique thermique est insuffisant pour activer efficacement les mécanismes photocatalytiques, d'où une production d'hydrogène plus lente et limitée.

Ces observations soulignent le rôle déterminant de la température dans les systèmes photocatalytiques. Une température de 50 °C constitue ainsi une condition optimale pour maximiser la production d'hydrogène, en assurant un bon compromis entre efficacité catalytique et stabilité du matériau.

III.2.2 Production de l'hydrogène en utilisant le réacteur planaire à film mince :

A. Comparaison entre les deux réacteurs :

La Figure III.15 présente une comparaison de la quantité d'hydrogène produite en fonction du temps pour deux types de réacteurs : le réacteur planaire à film mince et un réacteur cylindrique à double paroi.

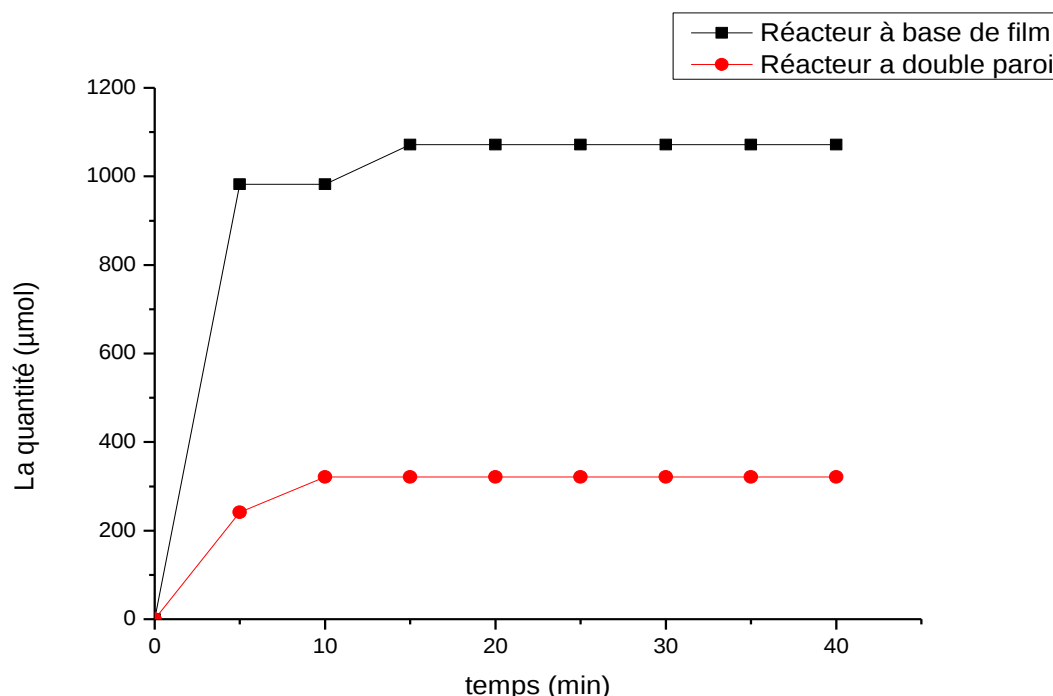


Figure III.14: Évolution de la quantité d'hydrogène produite selon le type de réacteur photocatalytique.

Les résultats mettent en évidence une performance photocatalytique supérieure du réacteur à base du film. Une quantité d'hydrogène produite de 982,1 μmol dès les premières 5 min, pour se stabiliser autour de 1071,4 μmol . En comparaison, le réacteur référence n'atteint qu'une quantité de 321,4 μmol après 10 min, sans progression significative par la suite. Cette différence de rendement s'explique par une meilleure exposition du film photocatalytique à la lumière dans le réacteur plat, rendue possible grâce à sa géométrie plane et une fenêtre vitrée optimisée.

Ce design favorise une répartition uniforme de l'éclairement et un contact efficace entre la phase liquide et le catalyseur, ce qui améliore la cinétique de la réaction [59,60].

À l'inverse, bien que le réacteur référence bénéficie d'un contrôle thermique efficace via un bain thermostaté, sa configuration géométrie limite la pénétration lumineuse et ne permet pas une agitation homogène du milieu réactionnel, ce qui pénalise le rendement global [61, 62].

Ces résultats confirment la pertinence du choix de conception du réacteur a base du film qui s'avère plus performant et mieux adapté à la production d'hydrogène par photocatalyse.

Conclusion générale :

Le travail réalisé dans le cadre de ce mémoire de fin d'études a permis d'explorer en profondeur la production d'hydrogène par voie photocatalytique, en mettant en œuvre un photocatalyseur à base d'oxyde de cuivre (CuO), élaboré selon une méthode simple, économique et respectueuse de l'environnement.

Le photocatalyseur CuO a été synthétisé avec succès via une approche de chimie verte, répondant aux exigences de durabilité. Les différents résultats de caractérisation ont confirmé que les propriétés physico-chimiques du matériau le rendent particulièrement adapté à une application photocatalytique.

Les résultats obtenus ont montré que :

Les analyses DRX confirment la formation d'un CuO monoclinique pur et bien cristallisé, aussi bien sous forme de poudre que de film. La poudre calcinée à 500 °C présente une structure cristalline nette, sans phases secondaires, avec des cristallites de taille nanométrique (31,75 nm). Le film montre également des pics caractéristiques du CuO, témoignant d'une bonne cristallinité. Ces résultats valident la réussite de la synthèse structurale du matériau sous ses deux formes.

La spectroscopie infrarouge a mis en évidence la présence des groupements fonctionnels caractéristiques du CuO ainsi que de la matrice polymère, confirmant la bonne intégration des composants.

L'analyse MEB a montré une morphologie homogène, avec une surface adaptée à l'absorption de la lumière, favorisant l'efficacité du processus photocatalytique.

L'objectif principal de notre travail a été la conception d'un réacteur photocatalytique en configuration panneau, optimisé pour améliorer la production d'hydrogène tout en réduisant les coûts de mise en œuvre. Le photoréacteur développé présente plusieurs avantages comparés aux dispositifs conventionnels, notamment une meilleure exposition du photocatalyseur à la lumière et une efficacité accrue dans la génération d'hydrogène.

L'activité de production d'hydrogène à l'aide du photoréacteur en format panneau a démontré une supériorité par rapport au réacteur conventionnel. Les valeurs optimales des paramètres clés sont : 50 mg de photocatalyseur CuO, (0,01 M) de capteur de trous Na₂SO₃, NaOH comme électrolyte et une température de (50°C)

Les résultats obtenus démontrent le potentiel prometteur du CuO comme photocatalyseur durable pour la production d'hydrogène vert, ainsi que la pertinence de l'architecture en panneau du réacteur pour des applications à grande échelle. Ces avancées représentent une contribution significative vers la faisabilité technique et économique de l'hydrogène solaire, dans une perspective de transition énergétique respectueuse de l'environnement.

Perspectives

À la lumière des résultats obtenus, plusieurs perspectives peuvent être envisagées afin d'approfondir, valoriser et faire évoluer ce projet à différentes échelles :

À l'échelle laboratoire :

Optimiser les conditions expérimentales (concentration en NaOH, intensité lumineuse, temps de réaction, pH, etc.) pour améliorer le rendement en hydrogène.

Améliorer le photocatalyseur en testant d'autres formulations ou en introduisant des dopants pour renforcer l'absorption lumineuse et la séparation des charges.

Mener des études cinétiques et mécanistiques pour mieux comprendre les réactions impliquées et les phénomènes de transfert.

À l'échelle semi-pilote :

Concevoir un réacteur de plus grand volume intégrant un système de circulation continue, d'agitation et de régulation thermique.

Utiliser la lumière solaire naturelle concentrée afin d'évaluer le rendement du système dans des conditions extérieures réelles.

Développer un système modulaire permettant une extension facile de la capacité de production. Réaliser une analyse énergétique et économique du système à cette échelle pour évaluer sa viabilité.

À l'échelle industrielle :

Intégrer la technologie dans des installations alimentées par des énergies renouvelables pour une production totalement verte.

Adapter le système à des applications industrielles comme les piles à combustible ou le stockage d'énergie.

Effectuer une Analyse de Cycle de Vie (ACV) pour estimer l'impact environnemental global du procédé.

Étudier la possibilité de dépôt de brevet et la valorisation industrielle du concept développé.

Références bibliographies:

- [1] IEA (2019). The Future of Hydrogen. International Energy Agency.
- [2] IRENA (2020). Green Hydrogen: A Guide to Policy Making.
- [3] Pinaud, B. A., et al. (2013). Energy & Environmental Science, 6(7), 1983–2002.
- [4] Wang, Y. et al. (2021). Chemical Society Reviews, 50, 87–94.
- [5] Hoffmann, M. R., et al. (1995). Chemical Reviews, 95(1), 69–96.
- [6] Maeda, K. & Domen, K. (2010). J. Phys. Chem. Lett., 1(18), 2655–2661.
- [7] R.Boudries, R.dizène, A. Khellaf and M. Belhamel, «HYDROGEN AS AN ENERGY CARRIER », Editor: Aiden M.Harris, © 2010 Nova Science Publishers, Inc.
- [8] Bouaziz, N., & Allam, A. (2023). Dimensionnement d'un système photovoltaïque orienté pour alimenter l'électrolyseur pour produire de l'hydrogène vert (Mémoire de master, spécialité Énergies renouvelables en mécanique, Université Kasdi Merbah Ouargla).
- [9] Matthes, C., Aruffo, V., & Retby-Pradeau, L. (2020). The Risks and Opportunities of Green Hydrogen Production and Export From the MENA Region to Europe. Dii Desert Energy.
- [10] J. Durville, J. Gazeau, J. N. Ing, J. Cueugniet, L. Ing, and M. Septembre, "Filière hydrogène-énergie," 2015.
- [11] Aoued, A., & Boukerriche, S. (2024). Production de l'hydrogène vert à partir de l'eau utilisant les énergies renouvelables : conception de réacteur et application [Mémoire de Master, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene].
- [12] Hamdi, L. (2015). Photoélectrolyse : Procédé innovant pour la production d'hydrogène propre. Bulletin des Énergies Renouvelables, Centre de Développement des Énergies Renouvelables (CDER),
- [13] Abid, Z., & Kadri, N. E. (2024). Estimation du potentiel de production de l'hydrogène vert par l'utilisation de l'énergie solaire photovoltaïque au niveau des stations de dessalement d'eau de mer (SDEM) en Algérie (Mémoire de master, Université Kasdi Merbah Ouargla).
- [14] Cassano, A. E., Martin, C. A., Brandi, R. J., & Alfano, O. M. (1995). Photoreactor analysis and design: fundamentals and applications. Industrial & Engineering Chemistry Research, 34(6), 2155–2170

- [15] Alfano, O. M., Bahnemann, D., Cassano, A. E., Dillert, R., & Goslich, R. (2000). Photocatalysis in water environments using artificial and solar light. *Catalysis Today*, 58(2–3), 199–230.
- [16] Schnell, S. K., Knoop, D., Kuehne, A. J. C., & Walther, A. (2019). Photoreactor engineering – principles and applications for design and operation. *Chemical Engineering and Processing*, 145, 107646.
- [17] Malato, S., Blanco, J., Richter, C., & Braun, A. M. (1997). Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview. *Applied Catalysis B: Environmental*, 17(1–2), 1–11.
- [18] Meunier, L. (2005). Réacteurs solaires pour la photocatalyse : état de l’art et perspectives. *Revue des Energies Renouvelables*, 8(1), 85–94.
- [19] Pichat, P. (2013). Solar water detoxification: perspectives and limits of solar photocatalysis of water pollutants. *Solar Energy*, 91, 123–129
- [20] Chaouche, N., Djouhri, A., & Frouhat, H. (2022). Dimensionnement d’un distillateur solaire pour alimenter un électrolyseur de production d’hydrogène vert (Mémoire de master, option Énergie Renouvelable en Mécanique).
- [21] KAMLI.k, Elaboration et caractérisations physico- chimique des couches minces de sulfure d’étain par spray ultrasonique : Effet des Sources d’étain, Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider-Biskra, 2013.
- [22] L. Pawlowski, “dépôts physiques”, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2003.
- [23] J.Jacque Bessot, S.Audisio, Techniques de l’ingénieur ; traitement de surface M5, 4pp. 1655- 1660 (1989).
- [24] S.J.Chen and all : *Journal of Crystal Growth* 240, 467-472 (2002).
- [25] Ohring, M. (2002). *Materials Science of Thin Films: Deposition and Structure* (2^e éd.). Academic Press.
- [26] Deshmukh, T., & Dzade, N. Y. (2023). Spray Pyrolysis: Thin Film Coating. In *Simple Chemical Methods for Thin Film Deposition* (pp. 347–386). Springer Nature.
- [27] D. L. Segal, Sol-gel processing: Routes to oxide ceramics using colloidal dispersions of hydrous oxides and alkoxide intermediates, *J. Non-Cryst. Sol.* 63, 183 (1984).
- [28] C.J. Brinker and G.W."Sol-gel sciences, the physics and Chemistry of sol-gel Processing" Scherer, Academic press, San Diego (1990).

- [29] Benmansour, D. S. (2021). Étude sur les matériaux Bi_2S_3 et CZTS contribuant à l'obtention de meilleurs rendements photovoltaïques (Mémoire de master, spécialité Physique énergétique et énergies renouvelables, Université de Tlemcen).
- [30] A Agdad et al "Structural, optical and electrical properties of Aluminum doped ZnO, CuO and their heterojunction fabricated using spincoating and Rf-Sputtering techniques" *Indian Journal of Science and Technology* 2020;13(27):2786-2796
- [31] Koffyberg, F. P., & Benko, F. A. (1982). A photoelectrochemical determination of the position of the conduction and valence band edges of p-type CuO. *Journal of Applied Physics*, 53(2), 1173–1177
- [32] BenkaraSalima, " Etude des propriétés électroniques et photoniques des couches minces à base d'oxydes nano structures ", thèse de doctorat , université 20 Oute 1995-skikda(2014)
- [33] Zekouda, K. (2021). Élaboration et caractérisation des couches minces de ZnO et de ZnO-CuO par la technique sol-gel (Mémoire de Master). Université Saad Dahlab – Blida 1.
- [34] Chikhi, B., Gousmi, M., Mounia, A., Gasem, L., Saadi, A., Mekaoui, N., Bachari, K., & Boudjemaa, A. (2025). Propyl paraben removal using $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ -NPs photocatalyst elaborated via green method. *Environmental Science and Pollution Research*.
- [35] chahih
- [36] Cullity, B. D., & Stock, S. R. (2001). *Elements of X-ray Diffraction* (3rd ed.). Prentice Hall.
- [37] Choël, M. (2005). Analyse quantitative des particules atmosphériques par microscopie électronique à balayage couplée à la spectrométrie d'émission X. Thèse de doctorat, Université du Littoral Côte d'Opale
- [38] Stone, F. S. (1982). UV-Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy Applied to Bulk and Surface Properties of Oxides and Related Solids. In *UV-Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy* (pp. 237–272). NATO ASI Series.
- [39] JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), *Powder Diffraction File*, Card No. 00-041-0254, International Centre for Diffraction Data (ICDD), Newtown Square, PA, USA, 1997.

- [40]. D. Djurišić, Y. H. Leung, “Optical properties of CuO thin films prepared by sol–gel method,” *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 113, Issue 1, 2009, pp. 185–190.
- [41] Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A.V., Olivier, J.P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K.S.W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9-10), 1051–1069.
- [42] JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), Powder Diffraction File, Card No. 48-1548, International Centre for Diffraction Data (ICDD), Newtown Square, PA, USA, 2001
- [43]. Socrates, G. (2001). **Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts**, 3rd Edition, Wiley.
- [44]. Sahoo, S. et al. (2014). Structural and optical studies of PVC-based polymer nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, 108, 144–152.
- [45]. Zhang, W. et al. (2017). Interaction of THF with polymer matrices: An FTIR study. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, 55, 234–241.
- [46]. Wang, Y., Li, J., & Bai, Z. (2010). FTIR study of CuO nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, 491(1–2), L7–L9.
- [47] Kudo, A., & Miseki, Y. (2009). Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chemical Society Reviews*, 38(1), 253–278.
- [48]. Yu, J., Wang, W., Cheng, B., & Su, B. (2009). Enhancement of photocatalytic hydrogen evolution over CuO-modified TiO₂ photocatalyst. *Journal of Physical Chemistry C*, 113(16), 6743–6750.
- [49]. Fujishima, A., & Honda, K. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 238, 37–38
- [50] Wang, Q., & Domen, K. (2020). Particulate photocatalysts for light-driven water splitting: Mechanisms, challenges, and design strategies. *Chemical Reviews*, 120(2), 919–985.
- [51]. Anpo, M., & Takeuchi, M. (2003). The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation. *Journal of Catalysis*, 216(1–2), 505–516.
- [52] Gomathisankar, P., Pugazhenthiran, N., & Suresh, S. (2013). Photocatalytic hydrogen production from aqueous Na₂SO₃ + Na₂S solution with B/CuO/ZnO under visible light irradiation. *RSC Advances*, 3(43), 20758–20764.

- [53] Markovskaya, D. V., Gusev, A. A., & Fomenko, I. S. (2022). Rate of Photocatalytic Hydrogen Evolution and Photovoltaic Characteristics as a Function of the Nature and Concentration of the Electrolyte. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 96(5), 1093–1098.
- [54] Li, X., Yu, J., Jaroniec, M., & Chen, X. (2016). Cocatalysts for selective photoreduction of CO₂ into solar fuels. *Chemical Reviews*, 116(12), 7555–7594.
- [55] Zhang, T., & Lu, S. (2022). Sacrificial agents for photocatalytic hydrogen production: Effects, cost, and development. *Chem Catalysis*, 2(12), 100–112.
- [56]. Chen, X., Shen, S., Guo, L., & Mao, S. S. (2010). Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation. *Chemical Reviews*, 110(11), 6503–6570.
- [57]. Tahir, M., & Amin, N. S. (2013). Advances in visible light responsive titanium oxide-based photocatalysts for CO₂ conversion to hydrocarbon fuels. *Energy Conversion and Management*, 76, 194–214.
- [58] Li, X., Yu, J., Jaroniec, M., & Chen, X. (2019). Cocatalysts for selective photoreduction of CO₂ and water splitting with visible light: Recent advances and insights. *Chemical Reviews*, 119(6), 3962–4179.
- [59] Byrappa K., Subramani A. K. *Photocatalysis: Fundamentals and Applications*. Springer, 2013.
- [60] Shan A. Y., Ghazi T. I. M., Rashid S. A. Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review. *Applied Catalysis A: General*, 2010, vol. 389, n°1-2, p. 1–8.
- [61] Rupa A. V., Rajeshwar K. Photocatalytic reactors for hydrogen generation: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, vol. 54, p. 1502–1513.
- [62] Chong M. N., Jin B., Chow C. W. K., Saint C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research*, 2010, vol. 44, n°10, p. 2997–3027.

