

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE



MINISTERE DEL'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
Université Kasdi Merbah Ouargla



Faculté des Sciences Appliquées
Département de Génie des Procédés

Thèse présentée en vue de l'obtention du diplôme de

Doctorat LMD

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Procédés et systèmes industriels

Présenté par :

RAACHE Mohamed Nasreddine

THEME

*Utilisation des photo-catalyseurs pour la
production de l'hydrogène*

Soutenu publiquement Le : 11/04/2021

Devant le jury composé de :

Segni Ladjel	Pr	Université d'Ouargla	Président
Chaouki Mourad	MCA	Université d'Ouargla	Examineur
Chennouf Nasreddine	MCA	Université d'Ouargla	Examineur
Ouahrani Mohammed Redha	Pr	Université d'El oued	Examineur
Laouini Salah Eddine	MCA	Université d'El oued	Examineur
Sellami Mohamed Hassen	Pr	Université d'Ouargla	Rapporteur

Année universitaire : 2020 – 2021

Dédicaces

*A mes très chers parents
Pour leur patience et leur réconfort dans
les moments de doutes et de découragement.*

*A mes frères et mes sœurs
A tous les membres de ma famille
A tous mes professeurs.*

*A tous mes collègues
Et amies pour leurs conseils et leur
soutien précieux*

*A tous ceux qui me sont chers
Avec toute mon affection et mon amour
Je leur dédie ce modeste travail.*

Remerciements

D'abord je remercie ALLAH de m'avoir aidé à réaliser ce modeste travail.

J'exprime tous mes remerciements à mon encadreur le professeur :

SELLAMI Mohamed Hassen

Pour avoir accepté de m'encadrer ; pour ses conseils, ses orientations et ses encouragements.

Je tiens aussi à remercier le président et les membres du jury :

Pr. SEGNI Ladjel (Président) Université Kasdi Merbah Ouargla.

Dr. CHAOUKI Mourad (Examineur) Université Kasdi Merbah Ouargla.

Dr. CHENNOUF Nasreddine (Examineur) Université Kasdi Merbah Ouargla.

Pr. OUAHRANI Mohamed Ridha (Examineur) Université Echahid Hamma Lakhdar el oued.

Dr. LAOUINI Salah Eddine (Examineur) Université Echahid Hamma Lakhdar el oued.

D'avoir accepté de juger ce travail.

Je voudrais exprimer ma gratitude à l'ensemble des enseignants-chercheurs du laboratoire avec qui j'ai pu avoir des échanges enrichissants, à la fois sur le plan personnel et scientifique : mes collègues, les membres de l'unité de recherche du laboratoire de Génie des Procèdes de la faculté des Sciences Appliquée à l'Université Kasdi Merbah Ouargla.

Mes remerciements vont également à tous mes collègues les enseignants à l'Université Kasdi Merbah Ouargla.

Et Enfin je remercie toute ma famille pour leur soutien moral et leur aide, ainsi que tous ce qui m'ont soutenu et aidé tout au long de cette étude et toutes les personnes qui ont contribué directement ou indirectement à ce travail.

Merci à vous tous et aux autres ...

Bonne lecture !

الملخص

الوقود المستخرج من الاحتياطات الأحفورية ملوث للغاية للبيئة على الرغم من سعره المعقول ؛ من هنا ، يبدو أن الهيدروجين الناتج عن التحليل الكهربائي للماء هو أنظف وقود في المستقبل. على الرغم من احتياطات المياه في العالم ، إلا أن إنتاج الهيدروجين عن طريق التحليل الكهربائي لا يزال غير مرضٍ ؛ وبالتالي ، لا يزال سعر تكلفته مرتفعًا.

كجزء من المساهمة في تعزيز إنتاج الهيدروجين بهذه التقنية ، تم إجراء دراسة تجريبية في جامعة ورقلة من أجل ملاحظة كفاءة ثلاثة أكاسيد فلزية وهي: TiO_2 و MnO_2 و Al_2O_3 كمحفزات ضوئية تستخدم بشكل منفصل ثم الاقتران فيما بينها. اثنان إلى اثنين أثناء إنتاج الهيدروجين عن طريق عملية التحليل الكهربائي للماء تحت أشعة الشمس ، ويتكون مرة أخرى من فحص تأثير بعض المعلمات: تباين تركيز المحفز الضوئي ، وتركيز الإلكتروليت (KOH) وتأثير الظروف المناخية على نشاط الأفضل محفز ضوئي أثناء إنتاج الهيدروجين. أظهرت النتائج أن: MnO_2 يتصرف كمحفز ضوئي في وسط قلوي بنسبة 13.59% من معدل التعزيز. على العكس من ذلك ، يتصرف Al_2O_3 و TiO_2 كمثبطات ضوئية بنسبة -4.29% و -24.68% من معدل النقص على التوالي لنفس التركيز البالغ 10 جم / لتر ، ويؤدي خلط النسبة المئوية الكتلية التي تبلغ 75% من TiO_2 و 25% من MnO_2 أو Al_2O_3 إلى تحسين بنسبة 23.06% و 21.62% على التوالي في نفس الظروف المناخية. 30 جم / لتر يمثل أفضل تركيز في محلول الإلكتروليت (KOH) ، مع زيادة بنسبة 26% في معدل الهيدروجين. الكمية: 25 جم / لتر من MnO_2 في حوض المحلل الكهربائي مما يزيد من كفاءة توليد الهيدروجين بنسبة 30% مقارنة بوحدة التحكم (شاهد). أخيرًا ، يتناسب إنتاج الهيدروجين مع كثافة الإشعاع الشمسي ، وبالتالي فإن التحليل الكهربائي للماء في الصيف يكون أكثر ربحية منه في الشتاء.

الكلمات المفتاحية: الهيدروجين، التحليل الكهربائي للماء، أكاسيد المعادن، أشعة الشمس، محفز ضوئي.

Abstract

The fuel extracted from fossil reserves is very polluting for the environment despite its reasonable cost price; hereof, hydrogen produced by the electrolysis of water appears to be the cleanest fuel of the future. Despite the world's water reserves, the yield of hydrogen production by electrolysis remains unsatisfied; hence, its cost price still remains high.

As part of contribution to enhance the hydrogen yield by this technique, an experimental study carried out at Ouargla university in order to observe the efficiency of three metal oxides namely: TiO_2 , MnO_2 and Al_2O_3 as photo-catalysts used separately, then the coupling between them two by two during hydrogen production by water electrolysis process under solar rays, and again consists of examining the effect of some parameters: the variation of photo-catalyst concentration, electrolyte concentration (KOH) and the impact of climatic conditions on the activity of the best photo-catalyst during the production of hydrogen. The results reveal that: MnO_2 behaves as photo-catalyst in alkaline medium with 13.59 % of enhancement rate; contrarily, TiO_2 and Al_2O_3 behave as photo-inhibitors with -4.29 % and -24.68 % of decrease rate respectively for the same concentration of 10g/l. Mixing the mass percentage of 75% of TiO_2 and 25% of either MnO_2 or Al_2O_3 enhances the production by 23.06 % and 21.62% respectively in the same climatic conditions. 30g / l presents the best concentration in electrolyte solution (KOH), with 26% of enhancement in the rate of hydrogen. The amount: 25g / l of MnO_2 in the electrolyser basin increasing the hydrogen generation efficiency by 30% compared with control unit (witness). Finally, hydrogen production is proportional to the solar radiation intensity, therefore the electrolysis of water in summer is more profitable than in winter.

Keywords: Hydrogen, Water electrolysis, Metal oxides, Solar rays, Photo-catalyst.

Résumé

Le carburant extrait des réserves fossiles est très polluant pour l'environnement malgré son prix de revient raisonnable ; de ce fait, l'hydrogène produit par l'électrolyse de l'eau apparaît comme le combustible le plus propre du futur. Malgré les réserves mondiales d'eau, le rendement de la production d'hydrogène par électrolyse reste insatisfait ; par conséquent, son prix de revient reste toujours élevé.

Dans le cadre de la contribution à l'amélioration du rendement d'hydrogène par cette technique, une étude expérimentale est menée à l'Université de Ouargla afin d'observer l'efficacité de trois oxydes métalliques à savoir : TiO_2 , MnO_2 et Al_2O_3 comme photo-catalyseurs utilisés séparément. , puis le couplage entre eux deux à deux lors de la production d'hydrogène par procédé d'électrolyse de l'eau sous le rayonnement solaire, et consiste encore à examiner l'effet de certains paramètres: la variation de la concentration du photo-catalyseur, la concentration d'électrolyte (KOH) et l'impact des conditions climatiques sur l'activité du meilleur photo-catalyseur lors de la production d'hydrogène. Les résultats révèlent que : MnO_2 se comporte comme photo-catalyseur en milieu alcalin avec 13,59% de taux d'amélioration ; au contraire, TiO_2 et Al_2O_3 se comportent comme des photo-inhibiteurs avec respectivement -4,29% et -24,68% du taux de diminution pour la même concentration de 10g / l, le mélange du pourcentage massique de 75% de TiO_2 et 25% de MnO_2 ou Al_2O_3 augmente la production de 23,06% et 21,62% respectivement dans les mêmes conditions climatiques. 30g/l présente la meilleure concentration en solution électrolyte (KOH), avec une amélioration du taux de production de l'hydrogène jusqu'à 26%. La quantité : 25g / l de MnO_2 dans le bassin de l'électrolyseur augmentant le rendement de génération d'hydrogène de 30% par rapport au témoin ; Finalement la production en hydrogène est proportionnelle à l'intensité du rayonnement solaire, alors l'électrolyse de l'eau en été est plus rentable qu'en hiver.

Mots clés : Hydrogène, Electrolyse d'eau, Oxydes métalliques, Rayonnement solaire, Photo-catalyseur.

Nomenclature

Symbole	Définition
PEM	Proton Exchange Membrane
SOEC	Solid Oxyde Electrolyser Cell
UV	Ultra-violet
T_{elec}	Température d'électrolyseur
T_{amb}	Température ambiante
R	Rayonnement solaire
E_g	Energie de la bande interdite
BC	Bande de conduction
BV	Bande de valence
NHE	Electrode d'hydrogène normale
PH_{pzc}	Potentiel d'hydrogène au point zéro charge
PIE	Point isoélectrique
V	Volt
A	Ampère
DC	Courant direct (continue)
E_{rev}	Tension de décomposition réversible
R	Constante molaire des gaz
F	Constante de Faraday
E_0	Tension de décomposition réversible dans les conditions normales
P_{H_2}, P_{O_2}, P	Pression de service de l'électrolyseur
a_{H_2O}	activité de la solution
ΔH	enthalpie de dissociation de l'eau
η_a	surtension anodique
η_c	surtension cathodique
R_c	résistance globale (chute ohmique du diaphragme, épaisseur des compartiments, effet d'écran des bulles)
J	densité de courant

Q_{vH_2}	Débit volumique d'hydrogène
P_u	Puissance utile par l'électrolyse
PCI	Pouvoir calorifique inférieur d'hydrogène

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I. 1 : Propriétés physique et chimique d'hydrogène.....	7
Tableau I. 2 : Les différents types de piles à combustible	10

Chapitre III

Tableau III. 1 : les oxydes métalliques Al_2O_3 , TiO_2 et MnO_2 et leurs caractéristiques.	55
Tableau III. 2 : Les proportions en poids (% wt) du mélange MnO_2 - Al_2O_3	56
Tableau III. 3: Les proportions en poids (% wt) du mélange TiO_2 - Al_2O_3	57
Tableau III. 4: Les proportions en poids (% wt) du mélange TiO_2 - MnO_2	57

Liste des figures

Chapitre I

Figure I. 1 : Schéma de principe d'une pile à combustible	10
Figure I. 2 : Sources origines de l'hydrogène produit dans le monde.....	12
Figure I. 3 : Influence de la pression sur les caractéristiques de fonctionnement de l'électrolyseur	20
Figure I. 4 : Exemple de décomposition d'une courbe caractéristique tension-densité de courant pour une cellule d'électrolyse de l'eau.....	21
Figure I. 5 : Influence de la température sur la tension de cellule d'un électrolyseur alcalin.....	22
Figure I. 6 : Influence de la pression sur la tension de cellule d'un électrolyseur alcalin à technologie 'zero gap'	23
Figure I. 7 : Influence de la pression et de l'intensité sur la pureté des gaz produits par électrolyse alcaline	24
Figure I. 8 : Principe de l'électrolyse alcaline.	25
Figure I. 9 : Principe schématique de l'électrolyse PEM	29
Figure I. 10 : Evolution du rendement en fonction de la température d'un électrolyseur PEM ...	31
Figure I. 11: Principe de l'électrolyse à haute température selon le type d'électrolyte.	32
Figure I. 12: Rendements des différentes technologies électrolyseurs	34

Chapitre II

Figure II. 1 : Principe de base de la réaction globale de séparation de l'eau sur un photo-catalyseur semi-conducteur	38
Figure II. 2 : montre plusieurs exemples de photo-catalyseurs uniques avec leurs potentiels de bande (CB, VB) et leurs bandes interdites. Différents types d'approches sont passés en revue dans la section suivante.	39
Figure II. 3 : Illustration du dopage de type n et p dans un matériau semi-conducteur (Photo-catalyseur)	43
Figure II. 4 : représente la sensibilisation au colorant du semi-conducteur photo-catalyseur	44
Figure II. 5 : représente le processus de couplage des photo-catalyseurs	45

Chapitre III

Figure III. 1 : schéma de montage expérimental de la production d'hydrogène	49
Figure III. 2 : Les électrolyseurs utilisés	50

Figure III. 3: Générateur de courant continue (DC).....	50
Figure III. 4: Solaire-mètre (Mac-Solar)	51
Figure III. 5: Voltmètre	51
Figure III. 6 : Ampèremètre	52
Figure III. 7: Thermocouple	52
Figure III. 8 : Hygromètre	53
Figure III. 9: Eprouvette graduée 500 ml	53
Figure III. 10: Le rayonnement solaire et la température ambiante en fonction du temps.	59
Figure III. 11: La température de l'électrolyte (KOH) en fonction du temps.....	60
Figure III. 12: La production cumulée de H ₂ en utilisant Al ₂ O ₃ , TiO ₂ et MnO ₂ par rapport au témoin en fonction du temps.	61
Figure III. 13: La production cumulée de H ₂ en utilisant un mélange des photo-catalyseurs (% en poids) d'Al ₂ O ₃ -MnO ₂ par rapport au témoin en fonction du temps.	62
Figure III. 14: La production cumulée de H ₂ à en utilisant un mélange des photo-catalyseurs (% en poids) d'Al ₂ O ₃ -TiO ₂ par rapport au témoin en fonction du temps.....	63
Figure III. 15: La production cumulée de H ₂ en utilisant un mélange des photo-catalyseurs (% en poids) de TiO ₂ -MnO ₂ par rapport au témoin en fonction du temps.	64
Figure III. 16: Le taux d'amélioration de H ₂ en fonction de mélange des photo-catalyseurs (% en poids) en utilisant Al ₂ O ₃ -MnO ₂	65
Figure III. 17: Le taux d'amélioration de H ₂ en fonction de mélange des photo-catalyseurs (% en poids) en utilisant Al ₂ O ₃ -TiO ₂	65
Figure III. 18: taux d'amélioration du H ₂ en fonction de mélange des photo-catalyseurs (% en poids) en utilisant TiO ₂ -MnO ₂	66
Figure III. 19: Mesure de la température ambiante et du rayonnement solaire des saisons d'hiver et d'été en fonction du temps.	67
Figure III. 20: la production cumulée de l'hydrogène en utilisant MnO ₂ avec différentes concentrations de KOH en fonction du temps	68
Figure III. 21: Taux d'amélioration de la production d'hydrogène en fonction de différente concentration de KOH.....	69
Figure III. 22: La production cumulée de l'hydrogène avec différentes concentrations de MnO ₂ en fonction du temps	70
Figure III. 23: Taux d'amélioration de l'hydrogène en fonction de différente concentration de MnO ₂	71

Figure III. 24: La comparaison entre la production cumulée de l'hydrogène en utilisant MnO_2 en deux saisons l'hiver et été en fonction du temps 72

Table des matières

Dédicaces	
Remerciements.....	
المخلص	III
Abstract	IV
Résumé.....	V
Nomenclature.....	VI
Liste des tableaux.....	VIII
Liste des figures	IX
Table des matières.....	XII
Introduction générale.....	1

Chapitre I : Hydrogène comme vecteur énergétique

I. Hydrogène comme un vecteur énergétique.....	5
I.1. Introduction.....	5
I.2. Généralités sur l'hydrogène	5
I.3. Propriétés de l'hydrogène	5
I.4. Les avantages et les inconvénients de l'hydrogène	6
I.5. Domaine d'utilisation de l'hydrogène	7
I.5.1. Dans le domaine chimique.....	7
I.5.2. Dans le domaine énergétique	9
I.6. Méthodes de production d'hydrogène	11
I.6.1. Production par les combustibles fossiles	12
I.6.1.a. Production à partir du gaz naturel	13
I.6.1.b. Production à partir du charbon.....	13
I.6.2. Production à partir du nucléaire	14
I.6.3. Production à partir les renouvelables	15
I.6.3.a. La biomasse.....	15
I.6.3.b. par voie solaire	16
I.6.3.c. L'éolien	16
I.6.3.d. L'hydraulique.....	17
I.6.3.e. D'autres sources renouvelables.....	17
I.7. Electrolyse de l'eau.....	17

I.7.1. Introduction.....	17
I.7.2. Principe général de l'électrolyse de l'eau	18
I.7.3. Qualité de l'eau d'alimentation.....	18
I.7.4. Aspects théoriques de l'électrolyse de l'eau	18
I.7.4.a. Thermodynamique	18
I.7.4.b. Cinétique	21
I.7.5. Effet de la température sur la tension d'électrolyse.....	22
I.7.6. Effet de la pression sur la tension d'électrolyse.....	23
I.7.7. Effet de la pression sur la pureté des gaz produits.....	24
I.7.8 Les différentes technologies d'électrolyseurs.....	25
I.7.8.a. Electrolyseurs alcalins.....	25
I.7.8.b. Electrolyseurs PEM	28
I.7.8.c. Electrolyseurs à haute température	31
I.7.9. Comparaison des différentes technologies d'électrolyse de l'eau	33
Conclusion.....	34

Chapitre II : la photocatalyse et semiconducteur

II. La photo-catalyse et semi-conducteur	36
II.1. Introduction	36
II.2. Photo-catalyse et photo-catalyseur	36
II.3. Mécanisme de décomposition de l'eau à base de photo-catalyseurs.....	37
II.3.1. Adsorption	37
II.3.2. Photo-excitation.....	37
II.3.3. Diffusion de charge	37
II.3.4. Réaction de réduction / oxydation	38
II.4. Facteurs influences sur la photo-catalyse	39
II.4.1. Effet du pH	39
II.4.2. Effet de la température	39
II.4.3. Effet de l'intensité lumineuse	40
II.4.4. Effet de la structure de photo-catalyseur	40
II.5. Domaine d'application de la photo-catalyse	41
II.6. Modification du photo-catalyseur pour augmenter la production de H ₂	41
II.6.1. Dopage.....	41
II.6.1.1. Différents types du dopage	42
II.6.2. Sensibilisation aux colorants	43

II.6.3. Couplage des photo-catalyseurs	44
.....	45
II.6.3.1. Le principe du couplage des photo-catalyseurs	45
II.6.3.2. Les facteurs affectant le processus du couplage	46
II.7. Conclusion	46
Chapitre III : Partie expérimentale	
III.1. Introduction	48
III.2. Présentation générale du lieu d'expérimentation (Ouargla).....	48
III.3. La conception des électrolyseurs.....	48
III.4. Les instruments et les appareils des mesures du prototype expérimental	49
III.4.1. Electrolyseur.....	49
III.4.2. Générateur électrique (DC)	50
III.4.3. solaire-mètre.....	51
III.4.4. Voltmètre.....	51
III.4.3. Ampèremètre	52
III.4.4. Thermocouple.....	52
III.4.5. Hygromètre.....	53
III.4.5. Eprouvette graduée.....	53
III.5. Les grandeurs mesurées pendant les expériences	54
III.6. Les photo-catalyseurs utilisés dans les expériences	54
III.7. Expérimentation (Première partie)	55
III.7.1. Introduction	55
III.7.2. La procédure expérimentale	56
III.7.2.A. Première série	56
III.7.2. B. Deuxième série	56
III.8. Expérimentation (Deuxième partie)	57
III.8.1. Introduction	57
III.8.2. Premier test.....	57
III.8.3. Deuxième test.....	58
III.9. Résultats et discussions	58
III.9.1. Première partie	58
III.9.1.A. Les graphes et l'interprétation des résultats	58
III.9.1.B. Conclusion n°1	66
III.9.2. Deuxième partie	66

III.9.2.A. Les graphes et l'interprétation des résultats	67
III.9.2.B. Conclusion n°2	72
Conclusion générale	74
Références bibliographiques	77

INTRODUCTION
GÉNÉRALE

Introduction générale

De nos jours, une grande partie de la production mondiale d'énergie est assurée à partir des énergies fossiles. La consommation de ces sources donne lieu à des émissions de gaz à effet de serre et donc une augmentation de la pollution. Le danger supplémentaire est qu'une consommation excessive du stock de ressources naturelles réduit les réserves de ce type d'énergie de façon dangereuse pour les générations futures, et aussi face aux multiples crises économiques et pétrolières, la science s'est intéressée aux ressources dites renouvelables qui constituent un secteur stratégique et occupent une place privilégiée dans le domaine de recherche et développement [1].

Les solutions proposées par les acteurs des technologies de l'énergie, qui portent un intérêt grandissant à la recherche de nouvelles sources d'énergie propres et renouvelables, concernent l'hydraulique, le solaire, l'éolien, la géothermie, la biomasse et plus récemment l'hydrogène. De par les avancées des recherches sur l'hydrogène, celui-ci apparaît désormais comme un vecteur énergétique d'avenir majeur pour remplacer les énergies fossiles au futur proche.

Aujourd'hui la quasi-totalité (96 %) de la production industrielle d'hydrogène se fait à partir des matières fossiles, procédé qui génère de grandes quantités de gaz à effet de serre comme le CO₂, le monoxyde de carbone, des composés soufrés etc ; et nécessite obligatoirement une étape de purification gazeuse. Mais surtout, utiliser les énergies fossiles pour produire l'hydrogène, ne résout en rien les problèmes environnementaux liés à l'utilisation de ces énergies polluantes et non renouvelables [2]. De ce fait, les recherches actuelles s'orientent vers une production d'hydrogène plus propre basée sur l'électrolyse de l'eau. La production d'hydrogène par électrolyse de l'eau est environnementalement viable et permet d'obtenir de l'hydrogène pur. Malheureusement, elle ne représente aujourd'hui que 4 % de la production mondiale d'hydrogène à cause du coût des matériels et des frais d'entretien des installations qui restent relativement élevés. Afin de réduire les coûts de l'énergie produite par électrolyse de l'eau et de mettre à profit l'énergie solaire, l'utilisation des photo-catalyseurs à base des oxydes métalliques dans le procédé d'électrolyse d'eau est aujourd'hui envisagée. Cette technique permet de produire de l'hydrogène à partir de l'eau et de l'énergie solaire. Cette voie est considérée économiquement et environnementalement viable [3].

Le développement exponentiel de la recherche en nanosciences et nanotechnologies depuis les deux dernières décennies a eu un impact majeur sur de nombreux aspects de la science des matériaux. Des propriétés chimiques et physiques nouvelles ont ainsi émergées avec la décroissance de plus en plus importante de la taille des matériaux, jusqu'à l'échelle nanométrique. Dans des photo-catalyseurs, c'est l'augmentation drastique de la surface spécifique et du ratio surface sur volume qui est recherché quand le matériau atteint l'échelle nanométrique.

La nanotechnologie basée sur les matériaux photo-catalyseurs joue un rôle important dans le processus de décomposition de l'eau pour la génération d'hydrogène par leur contribution aux réactions d'oxydation et réduction sous les radiations lumineuses. Mais cette technique a tout de suite montré ses limites surtout dans les applications réelles sous lumière solaire à cause de la limite d'absorbance du spectre visible qui représente environ 40% de la lumière du soleil et de la recombinaison des paires électrons/trous photo-générés [4].

Le principal enjeu de la recherche dans ce domaine est devenu donc la mise au point de photo-catalyseurs capables d'absorber la lumière visible, afin de pouvoir utiliser efficacement les propriétés de la photo-catalyse pour des applications solaires.

Plusieurs solutions ont été proposées, parmi lesquelles on trouve, la modification de la surface avec des métaux (dopage) ou la Sensibilisation aux colorants, et ce afin de rendre l'énergie de la bande interdite plus faible, et/ou de ralentir la recombinaison des charges électrons/trous.

La solution de couplage de deux semi-conducteurs reste l'une des plus étudiées et porte beaucoup d'espoirs car elle permet d'utiliser la différence entre les gaps relatifs à chacun pour empêcher la recombinaison des électrons de la bande de conduction avec les trous de la bande de valence [5].

La ville d'Ouargla (Algérie) bénéficie d'une situation géographique très favorable pour l'utilisation de l'énergie solaire, on se propose dans ce travail la production d'hydrogène par voie solaire. Cette énergie solaire servira spécifiquement par utilisation d'un électrolyseur d'eau au sud algérien.

Ce travail a pour objet l'étude d'une installation de production d'hydrogène au niveau de Laboratoire de Génie des Procédés (LGP), de l'université Kasdi Merbah Ouargla.

Notre but dans cette étude expérimentale est d'observer l'influence et le comportement de l'application de la nanotechnologie basée sur trois oxydes métalliques utilisés comme photo-catalyseurs (TiO_2 , MnO_2 et Al_2O_3) couplés deux à deux lors de la production d'hydrogène par

le procédé d'électrolyse d'eau sous le rayonnement solaire, et consiste encore d'examiner l'effet de quelques paramètres : la variation de concentration du photo-catalyseur, différent concentration d'électrolyte (KOH) et l'impact des conditions climatiques sur l'activité du meilleur photo-catalyseur durant la production de l'hydrogène.

Ce travail a été organisé de façon à permettre une lecture à différents niveaux. Il est ainsi structuré en trois chapitres :

Le premier chapitre présente les caractéristiques d'hydrogènes, son production et ses applications dans l'industrie et le domaine énergétique et d'une façon particulière l'électrolyse d'eau et leur principe de fonctionnement pour la production d'hydrogène et ces divers types.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons des généralités sur la propriété photo-catalytique des nanomatériaux et leur contribution dans le procédé de décomposition de l'eau, quelques facteurs affectant l'activité des photo-catalyseurs ainsi des techniques d'amélioration de leur rendement sous la région visible du rayonnement solaire.

Dans le troisième chapitre nous nous sommes intéressés à la présentation de l'installation (les composants de notre système) et les expériences réalisées, leurs modes opératoires ainsi qu'au matériel utilisé dans chaque expérience, et aussi la présentation et l'interprétation des résultats obtenus, ce qui permet de comprendre le comportement des photo-catalyseurs durant le procédé d'électrolyse pour produire l'hydrogène.

Et on termine avec une conclusion générale regroupant les différents aspects étudiés.

***HYDROGÈNE COMME
VECTEUR ÉNERGÉTIQUE***



I. Hydrogène comme un vecteur énergétique

I.1. Introduction

Actuellement utilisé dans le raffinage, la chimie ou l'industrie, l'hydrogène est souvent présenté comme un vecteur énergétique du futur pour le secteur de transport. Mais, possédant des caractéristiques physiques relativement mal adaptées à cet usage et n'existant pas sous forme pure, l'hydrogène présente, pour l'heure, un bilan encore contrasté. Pouvant offrir de bonnes performances environnementales, les filières hydrogène restent handicapées par des coûts trop élevés pour un développement de masse. Une application dans les transports pour le grand public nécessitera encore de nombreux travaux de recherche.

I.2. Généralités sur l'hydrogène

Hydrogène (du grec « qui produit de l'eau »), élément de symbole H, incolore, inodore et insipide, de numéro atomique 1.

On confondait l'hydrogène avec d'autres gaz, jusqu'à ce que le chimiste anglais Henry Cavendish démontra en 1766 que l'hydrogène était produit par l'action de l'acide sulfurique sur les métaux. Le chimiste montra plus tard que l'hydrogène était une substance indépendante, qui se combinait avec l'oxygène pour former de l'eau. En 1781, le chimiste anglais Joseph Priestley nomma ce gaz « air inflammable » et le chimiste français Antoine Laurent de Lavoisier le renomma hydrogène [6].

I.3. Propriétés de l'hydrogène

Comme la plupart des éléments gazeux, l'hydrogène est diatomique (ses molécules sont constituées de deux atomes). Aux températures élevées, il se décompose en atomes libres. L'hydrogène a les plus bas points d'ébullition et de fusion de tous les éléments hormis l'hélium : l'hydrogène fond à $-259,2^{\circ}\text{C}$ et bout à $-252,77^{\circ}\text{C}$. À 0°C et sous une pression de 1 atm, l'hydrogène est un gaz de densité 0,089. Sa masse atomique est de 1,007. L'hydrogène liquide fut obtenu pour la première fois, en 1898, par le chimiste britannique sir James Dewar. Il est incolore (bleu clair en couches épaisses), avec une densité de 0,070. Évaporé sous pression réduite à grande vitesse, il se transforme en un solide incolore.

On trouve l'hydrogène libre uniquement à l'état de traces infimes dans l'atmosphère. Cependant, les spectres solaire et stellaire montrent que le gaz est abondant dans le soleil et dans les autres étoiles. C'est en fait l'élément le plus répandu dans l'Univers. L'hydrogène combiné avec d'autres éléments est largement répandu sur Terre, où le composé de l'hydrogène le plus important et le plus abondant est l'eau H₂O. Tous les constituants de la matière vivante, comme de nombreux minéraux, contiennent de l'hydrogène. C'est un constituant essentiel des hydrocarbures et d'une large variété d'autres composés organiques [6]. Tout acide contient de l'hydrogène ; on différencie les acides par leur facilité à libérer des ions hydrogène en solution.

1.4. Les avantages et les inconvénients de l'hydrogène

En effet, les avantages de l'hydrogène sont nombreux [7]:

- ✓ c'est un atome très abondant sur Terre (sous forme d'eau).
- ✓ c'est la molécule la plus énergétique : 120 MJ/kg, soit 2,2 fois le gaz naturel (voir le tableau I.1).
- ✓ il n'est ni polluant, ni toxique.
- ✓ sa combustion dans l'air ne génère que de l'eau.
- ✓ c'est le plus léger des gaz ce qui est un facteur positif vis à vis de la sécurité (grande vitesse de diffusion dans l'air).
- ✓ son transport est aisé (en particulier par pipes).
- ✓ ses modes de production sont variés et il est le combustible idéal des piles à combustible (le moyen le plus efficace pour convertir l'énergie chimique en énergie électrique).

Il convient aussi de mentionner ses inconvénients:

- ✓ sa légèreté implique une densité énergétique volumique moins favorable au transport et au stockage sous forme gazeuse, que pour le gaz naturel (facteur 4 à 200 bars, par exemple) ;
- ✓ l'énergie minimale à fournir pour l'enflammer est 10 fois inférieure à celles d'hydrocarbures classiques (20 J pour l'hydrogène, contre 260 J pour le propane) ;

Tableau I. 1 : Propriétés physique et chimique d'hydrogène [7].

Propriétés physique et chimique d' H ₂	Valeurs numériques
PCI (Pouvoir calorifique inférieur)	119930 kJ/kg (50020 kJ/kg)
PCS (Pouvoir calorifique supérieur)	141860 kJ/kg
Densité gazeuse à 20.3 K	1.34 kg/m ³
Densité liquide à 20.3 K	70.79 kg/m ³
Conductivité thermique du gaz	0.1897 W/m. K
Chaleur d'évaporation	445,4 kJ/kg
Energie théorique de liquéfaction	14112 kJ/kg
Electronégativité (Pauling)	2.1
Masse atomique	1.0079
Constante de gaz	4124.5 J/kg K
Température d'auto inflammation dans l'air	858 K (813 K)
Température de flamme dans l'air à 300 K	2318 K (2148 K)
Limites d'inflammabilité dans l'air (vol %)	4 - 75 (5.3 - 15)
Limites de détonation dans l'air (vol %)	13 - 65 (6.3 – 13.5)
Energie minimale d'inflammation (J)	20 (290)
Energie explosive théorique (kg de TNT/m ³)	2.02 (7.03)
Surpression de détonation	14.7 (16.8)
Coefficient de diffusion dans l'air	0.61 cm/s (0.16)
Vitesse de flamme dans l'air	260 km/s (7 fois le G. Naturel)
Vitesse de détonation dans l'air	2.0 km/s (1.8 km/s)
Mélange stœchiométrique dans l'air	29.53 % (9.48 %)

1.5. Domaine d'utilisation de l'hydrogène

1.5.1. Dans le domaine chimique

L'hydrogène réagit avec de nombreux éléments non métalliques. Il se combine avec l'azote en présence d'un catalyseur pour former de l'ammoniac, avec le soufre pour former du sulfure d'hydrogène, avec le chlore pour former du chlorure d'hydrogène et avec l'oxygène pour former de l'eau. La réaction entre l'oxygène et l'hydrogène a lieu à température ambiante et seulement en présence d'un catalyseur, tel que le platine finement divisé. Lorsque l'on enflamme un mélange d'hydrogène et d'air ou d'oxygène, il se produit une explosion.

L'hydrogène se combine également avec certains métaux tels que le sodium et le lithium pour former des hydrures. L'hydrogène agit comme un agent réducteur sur les oxydes métalliques, tels que l'oxyde de cuivre : le gaz entraîne l'oxygène et laisse le métal à l'état libre. L'hydrogène réagit avec les composés organiques insaturés pour former les composés saturés correspondants [8].

Le gaz est préparé en laboratoire par action d'un acide dilué sur un métal, comme le zinc, et par électrolyse de l'eau. De grandes quantités du gaz sont produites industriellement à partir de différents gaz combustibles. L'hydrogène est séparé du gaz à l'eau, du gaz naturel et du gaz de houille, par liquéfaction des autres constituants du gaz ou par conversion catalytique du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone, facilement éliminé.

Dans de nombreuses réactions d'électrolyse, l'hydrogène est un sous-produit important. Des quantités considérables d'hydrogène sont utilisées dans la synthèse de l'ammoniac et du méthanol. L'hydrogénation des huiles pour la production de graisses comestibles, du charbon pour former le pétrole de synthèse, et des huiles du pétrole pour enrichir la fraction d'essence, sont des procédés qui nécessitent de grandes quantités d'hydrogène [9].

On a utilisé l'hydrogène, gaz le plus léger, pour gonfler les ballons et les dirigeables. Cependant, il s'enflamme très facilement, et plusieurs dirigeables, dont l'Hindenburg (aéronef allemand), ont été détruits par des incendies d'hydrogène. L'hélium a 92 % de la puissance de levage de l'hydrogène et est ininflammable. C'est pourquoi on l'utilise dès que possible. L'hydrogène est en général stocké dans des cylindres d'acier, sous des pressions comprises entre 120 et 150 atm. Le gaz est également utilisé dans les chalumeaux à hautes températures pour la coupe, la fonte et le soudage des métaux [10].

Les raffineries s'efforcent de produire à partir de pétroles bruts variés le maximum de produits commercialisables (essence, diesel, kérosène, naphta, ...) qui doivent répondre à des normes précises [10]. Dans le schéma de raffinage, un certain nombre d'unités de traitement sous-produisent de l'hydrogène (cracking thermique ou catalytique, reformeur catalytique...) alors que d'autres en sont consommatrices (hydrocracking, hydrotraitement, désulfuration...).

1.5.2. Dans le domaine énergétique

- **Piles à combustibles**

Il est extrêmement simple : il s'agit d'une combustion électrochimique et contrôlée d'hydrogène et d'oxygène, avec production simultanée d'électricité, d'eau et de chaleur, selon une réaction chimique globale universellement connue [11] :



Cette réaction s'opère au sein d'une structure essentiellement composée de deux électrodes (l'anode et la cathode) séparées par un électrolyte ; c'est la réaction inverse de l'électrolyse de l'eau.

Cette réaction électrochimique peut intervenir dans une large gamme de températures, de 70°C à 1000°C. Selon le niveau de température retenu, la nature de l'électrolyte et des électrodes, les réactions chimiques intermédiaires mises en jeu varient, mais le principe général est inchangé.

Le tableau (I.2) ci-après détaille les divers types de piles couramment développées et la figure (I.1) décrit le principe de fonctionnement du type dit « acide à polymère solide » (PEMFC). Toutes ces piles fonctionnent généralement autour d'un point qui correspond à un rendement brut de l'ordre de 50%.

Tableau I. 2 : Les différents types de piles à combustible [12]

Type de pile	Electrolyte	T (°C)	Domaine d'utilisation
Alcaline (AFC)	Potasse (liquide)	80	Espace, transports. Gamme : 1-100 kW
Acide polymère (PEMFC et DMFC)	Polymère (solide)	80	Portable, transport, stationnaire Gamme : 10mW-100kW
Acide phosphorique (PAFC)	Acide phosphorique (liquide)	200	Stationnaire, transports Gamme : 200kW-10 MW
Carbonate fondu (MCFC)	Sels fondus (liquide)	650	Stationnaire Gamme : 500kW-10 MW
Oxyde solide (PCFC)	Céramique (solide)	400 à 600	Stationnaire, transports Gamme : 1kW-10 MW
Oxyde solide (SOFC)	Céramique (solide)	600 à 1000	Stationnaire, transports Gamme : 1kW-10 MW

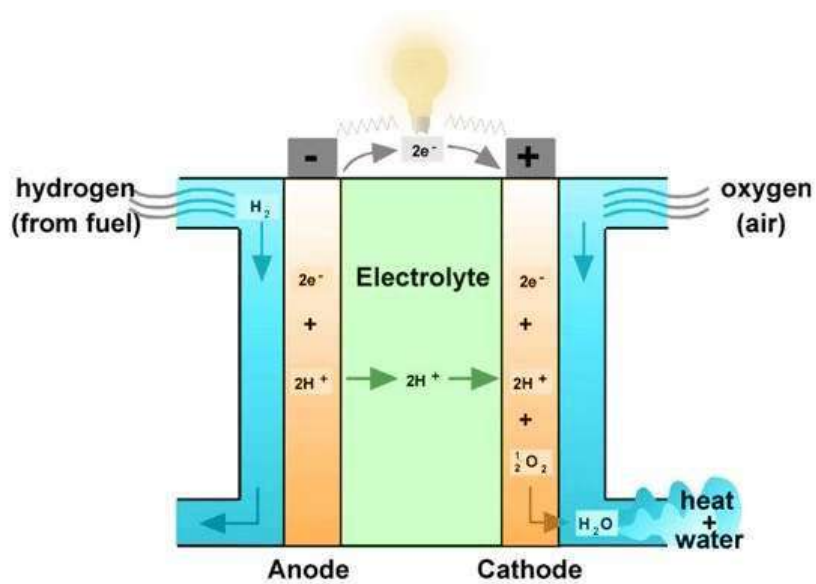


Figure I. 1 : Schéma de principe d'une pile à combustible [13]

- **Autres utilisations énergétiques**

Les domaines potentiels d'application de l'hydrogène-énergie sont extrêmement nombreux et variés, à commencer par tous ceux qui sont déjà couverts par le pétrole (et ses dérivés) et le gaz :

- **le transport**, avec des moteurs thermiques alimentés directement en hydrogène, comme le démontre le constructeur BMW depuis des années, ou avec des piles à combustible, couplées ou non à des batteries (ou supercapacités) dans des montages hybrides, comme l'ont démontré une quinzaine de constructeurs automobiles dans le Monde avec plus de 150 prototypes déjà réalisés. L'hydrogène stocké à bord a fait l'objet de démonstrations par la majorité des constructeurs, d'autres n'excluant pas de le fabriquer à bord grâce un reformeur d'alcool ou d'essence adapté. On peut y ajouter une application, en cours de test chez le constructeur BMW: les APU (Auxiliary Power Unit), piles à combustible utilisées comme source auxiliaire d'énergie électrique pour alimenter les équipements de bord (poids-lourds, utilitaires, véhicules de haut de gamme, aéronefs) comme la climatisation et tous les autres services électriques, dont il est prévu que la puissance nécessaire atteindra 5 kW vers 2005.
- **l'industrie**, qui consomme aujourd'hui le quasi totalité de l'hydrogène produit dans le monde et qui pourrait reconverter sans grande difficultés ses systèmes actuellement alimentés en fuel ou gaz naturel.
- **L'agriculture**, qui, au travers des engrais, utilise déjà des sous-produits de l'hydrogène, comme des dérivés de l'ammoniac.

1.6. Méthodes de production d'hydrogène

Plusieurs techniques existent pour la production de l'hydrogène. Certaines de ces techniques sont arrivées à maturité de production commerciale, d'autres sont encore à l'échelle expérimentale. La décomposition catalytique du gaz naturel, l'oxydation partielle des huiles lourdes, la gazéification du charbon et l'électrolyse de l'eau sont parmi les procédés de production d'hydrogène qui sont industrialisés ou en phase d'industrialisation [14].

Dans toute production d'hydrogène, trois aspects doivent être pris en considération, à savoir [15]:

- la matière première : l'extraction de l'hydrogène se fait, en général, à partir de l'eau, des hydrocarbures (tel que le méthane, le méthanol, etc.) ou les deux à la fois ;
- L'énergie nécessaire pour la production : cette énergie peut aussi bien être conventionnelle, nucléaire ou renouvelable (solaire, éolienne, géothermale, etc.) ;
- Le procédé de production : plusieurs procédés existent faisant appel à l'énergie quantique telle que la photolyse, à l'énergie électrique telle que l'électrolyse ou à l'énergie thermique

tel le procédé thermochimique. Pour la plupart des procédés, il existe plusieurs types et le nombre est relativement important ;

De nos jours, l'hydrogène est produit pour près de 96 % (voir figure I.2) à partir d'énergie fossile et le gaz naturel est, de loin, la matière première la plus utilisée. Le reformage du gaz naturel à la vapeur d'eau constitue le procédé le plus économique [16].

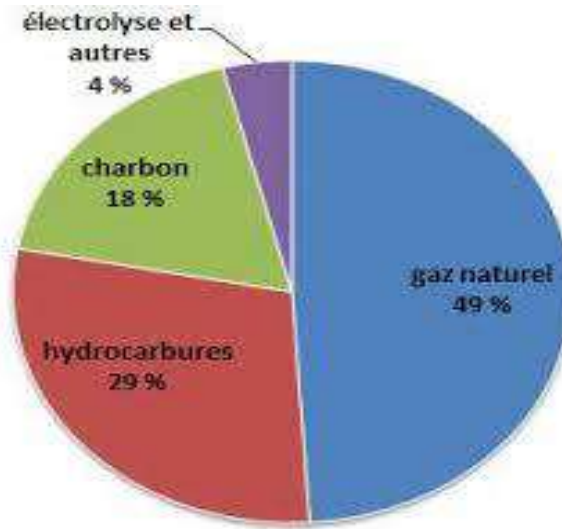


Figure I. 2 : Sources origines de l'hydrogène produit dans le monde [17]

Le choix des méthodes de production changera selon la disponibilité de la matière de base ou de la ressource, la quantité d'hydrogène exigée et la pureté souhaitée de l'hydrogène. Les chercheurs et les industriels développent un éventail de processus pour produire l'hydrogène de manière économiquement et écologiquement satisfaisante. Ces processus peuvent être séparés en quatre groupes de technologies [18] :

- les technologies thermochimiques
- les technologies nucléaires
- les technologies électrolytiques
- les technologies photolytiques

1.6.1. Production par les combustibles fossiles

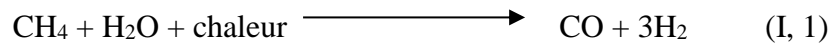
L'hydrogène peut être produit à partir de la plupart des combustibles fossiles, en particulier le gaz naturel et le charbon. Étant donné que le CO₂ est produit en tant que sous-produit, il doit

être capturé à assurer un processus zéro émission durable. La faisabilité des processus varie par rapport à une installation de production centralisée ou distribuée

1.6.1.a. Production à partir du gaz naturel

Il existe trois procédés chimiques différents qui permettent de produire de l'hydrogène à partir de gaz naturel: le méthane de reformage à la vapeur, oxydation partielle et le reformage auto thermique [19].

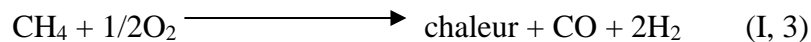
Le processus de reformage à la vapeur est une technologie de pointe d'aujourd'hui (environ 95% de l'hydrogène produit aujourd'hui dans les États-Unis se fait via le méthane de reformage à la vapeur). Il convertit le méthane et la vapeur d'eau en hydrogène et en monoxyde de carbone dans une réaction endothermique [20].



La chaleur nécessaire est généralement fournie par la combustion d'une partie du méthane de gaz d'alimentation. Une température de 700 à 850 ° C, et sous une pression de 3 à 25 bars, sont requises pour la réaction de se produire. Le CO produit peut être en outre converti en CO₂ et d'hydrogène par la réaction de conversion eau-gaz:



Dans le processus d'oxydation partielle de gaz naturel, de l'hydrogène est produit par la combustion partielle du méthane (propane et du méthanol peut être utilisé en variante) avec de l'oxygène:



La réaction étant exothermique, aucun chauffage externe du réacteur est nécessaire et une conception plus compacte possible. Le CO produit est en outre converti en un atome d'hydrogène tel que décrit précédemment.

1.6.1.b. Production à partir du charbon

L'hydrogène peut être produit à partir du charbon par une variété des procédés de gazéification (par exemple lit fixé, lit de fluidisation ou écoulement entraîné). Dans la pratique,

des procédés entraînés à hautes températures d'écoulement sont favorisés pour maximiser la conversion du charbon en gaz, de ce fait évitant la formation des quantités significatives du charbon, goudrons et phénols. Une réaction typique pour le processus est donnée dans l'équation (I, 4), dans laquelle le carbone est converti en oxyde de carbone et hydrogène [21].



Puisque cette réaction est endothermique, la chaleur additionnelle est exigée, comme avec la reformation du méthane. Le CO est encore convertie en CO₂ et H₂ par la réaction de décalage d'eau-gaz, décrite dans l'équation (I, 2).

La production d'hydrogène à partir du charbon est commercialement mûre, mais elle est plus complexe que la production de l'hydrogène du gaz naturel. Le coût de l'hydrogène résultant est également plus haut. Mais puisque le charbon est abondant dans beaucoup des régions du monde et sera employé probablement comme source d'énergie sans se soucier, il est intéressant d'explorer le développement des technologies propres pour son usage.

1.6.2. Production à partir du nucléaire

Une autre possibilité de production d'hydrogène réside dans le nucléaire. Depuis quelques années, des chercheurs étudient des réacteurs nucléaires dits de 4^{ème} génération [22]. Non seulement plus sûrs, ils permettront une moindre consommation de combustible nucléaire, une production plus faible de déchets mais également en plus de la fourniture d'électricité, la production d'hydrogène. Les rendements devraient être de l'ordre de 50 % [23].

Le craquage de l'eau par le procédé thermochimique IS (Iode-Soufre), la chaleur nécessaire (vers 850°C) étant fourni par des réacteurs nucléaires dédiés, à haute température. Ce type de réacteur HTGR (High Temperature Gas Reactor) a l'avantage de consommer des combustibles fissiles beaucoup plus abondants que l'U235 actuellement brûlé dans les réacteurs PWR et dont les réserves sont limitées.

Les potentialités de production d'hydrogène, dédiée ou en co-génération d'électricité, par l'énergie nucléaire font l'objet d'études, tant sur le plan faisabilité que coût.

Toutefois, le développement futur de la technologie nucléaire doit intégrer les considérations politiques et sociétales (l'acceptabilité par le public) en plus des considérations technologiques.

1.6.3. Production à partir les énergies renouvelables

1.6.3.a. La biomasse

Elle pourrait être une source d'hydrogène attrayante puisque sa conversion en hydrogène donne lieu à l'émission d'une quantité de CO₂ équivalente à celle qui est nécessaire pour sa régénération ; l'écobilan est donc à peu près nul.

Elle peut produire de l'hydrogène de plusieurs façons [24]:

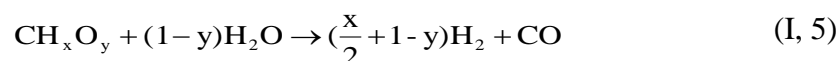
- Par gazéification pour donner du gaz de synthèse (CO + H₂) qui lui-même –après purification– donne de l'hydrogène. Aujourd'hui, dans le monde, plus de 50 usines de gazéification de la biomasse fonctionnent même si elles ne sont pas dédiées à la fabrication d'hydrogène ;
- Par bio-photolyse de l'eau en utilisant certaines micro-algues ou certaines cyanobactéries ;
- Par photo-décomposition de composés organiques par des bactéries ;

Une fois produit, l'hydrogène est soit utilisé (ou stocké) sur place, soit transporté via un réseau de pipes.

- **Gazéification de la biomasse**

Les procédés de gazéification de la biomasse représentent actuellement une capacité mondiale de production de plus de 430 millions de Nm³ d'hydrogène par jour. La production d'énergie équivalente s'élève à une vingtaine de GW. Environ 42 % des unités de gazéification installées dans le monde utilisent du charbon comme matière première [25].

Le principe général de la gazéification consiste à mélanger une charge de charbon (soit sous forme de boue, soit à l'état solide) avec un oxydant (généralement de l'air ou de l'oxygène pur et de la vapeur d'eau) à une température de 1000 à 1500 °C. Les composés hydrocarbonés résultant réagissent alors avec l'eau selon la réaction suivante :



Il existe une grande variété de procédés de gazéification qui diffèrent par l'état de la charge initiale fournie au réacteur et par sa configuration globale.

Les unités de gazéification peuvent être couplées à une turbine à cycle combiné (IGCC, Integrated Gasification Combined Cycle) permettant ainsi d'atteindre des rendements électriques nets de l'ordre de 40 à 50 % (85 à 90 % de rendement global).

1.6.3.b. par voie solaire

L'hydrogène est produit, par voie solaire, principalement à l'aide de procédés thermochimique, photo électrochimique et électrolytique [26]:

- Procédés thermochimiques : Ces technologies permettent de transformer le rayonnement solaire en chaleur à un niveau de température situé entre 200°C et 2000°C, avec un rendement supérieur à 70%, cette chaleur primaire ensuite sera convertie en vecteur énergétique d'hydrogène. Les concentrateurs solaires pourraient être une des alternatives qui intéresse les pays qui ont des ressources importantes en énergie solaire.
- Procédés photo électrochimiques :

La cellule photolyse est un composant électronique qui, exposé à la lumière (photon), décompose l'eau en oxygène et hydrogène. Une telle cellule photo électrochimique est formée d'une électrode photosensible immergée dans un électrolyte ou dans de l'eau. Ce procédé de photolyse présente l'avantage sur la filière photovoltaïque de supprimer la nécessité de transport du courant électrique entre la centrale solaire photovoltaïque et les installations de production de l'hydrogène par hydrolyse (la conversion directe apportant en outre un rendement supérieur).

- Procédés électrolytiques :

Ce procédé consiste à dissocier l'eau en hydrogène et en oxygène au moyen d'un courant électrique continu traversant un électrolyte disposé entre deux électrodes.

1.6.3.c. L'éolien

C'est une source qui est aussi en plein développement dans de nombreux pays. Les générateurs éoliens ont une puissance unitaire de plus en plus élevée, jusqu'à 2,5 MW (on étudie actuellement des prototypes 25 dans la gamme 4-6 MW), et le coût du kWh fourni est en baisse régulière ; il n'a cependant pas encore atteint les objectifs attendus autour de 3 à 4 centimes

d'euros. L'électricité produite peut être partiellement ou totalement transformée en hydrogène par électrolyse de l'eau [27].

1.6.3.d. L'hydraulique

La production d'hydrogène hydraulique est très développée dans certains pays comme le Canada, fournit l'énergie renouvelable la moins chère [27].

On estime qu'on n'exploite aujourd'hui que 10% des ressources mondiales et quand on sait que l'hydraulique produit actuellement environ 20% de l'électricité dans le Monde, on voit que le développement de l'hydraulique pourrait contribuer beaucoup plus significativement aux bilans énergétiques du futur ; il faut toutefois noter que les sites à équiper sont généralement de plus en plus éloignés des centres de consommation d'où la nécessité de transformer cette énergie via le vecteur hydrogène en particulier. Il faut en effet noter que l'hydrogène est considéré comme un vecteur d'énergie plus économique que l'électricité quand les distances sont supérieures à 1000 km.

1.6.3.e. D'autres sources renouvelables

Elles sont de moindre potentiel mais néanmoins intéressantes, sont déjà mises en œuvre ou envisagées quand les conditions locales s'y prêtent comme [27]:

- l'énergie des marées.
- l'énergie des vagues [27].
- la géothermie « chaude », comme en Islande et en Italie, en utilisant des calories à une température assez élevée ($> 250^{\circ}\text{C}$) pour faire fonctionner un cycle thermodynamique (pour produire de l'électricité qui alimente un électrolyseur) avec un rendement suffisant pour amortir le système de production

1.7. Electrolyse de l'eau

1.7.1. Introduction

Jusqu'aux années 50, l'électrolyse de l'eau était utilisée pour la production d'hydrogène et d'oxygène. Aujourd'hui, l'électrolyse fournit seulement un petit pourcentage de l'hydrogène du monde, lequel est fourni aux applications qui exigent de petits volumes d'hydrogène de grande pureté.

Désormais, l'électrolyse est associée à une future utilisation des énergies renouvelables. Cela pourrait être intéressant au vu de la non-simultanéité de la production par ces procédés avec les besoins des industriels et des individus.

1.7.2. Principe général de l'électrolyse de l'eau

L'électrolyse de l'eau est une réaction électrochimique de décomposition de l'eau en hydrogène et en oxygène. Elle est rendue possible par le passage d'un courant continu à travers deux électrodes immergées dans un électrolyte liquide ou solide [28].

1.7.3. Qualité de l'eau d'alimentation

L'eau introduite dans l'électrolyseur doit être le plus pur possible car les impuretés demeurent dans l'appareil et s'accumulent au fil de l'électrolyse. Elles finissent par perturber les réactions électrolytiques par :

— formation de boues.

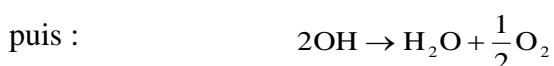
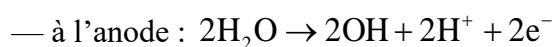
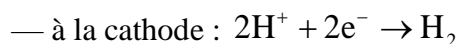
— action des chlorures (les halogénures en général) qui détruisent la protection par nickelage ou le nickel massif des anodes.

Après une première épuration, l'eau traverse un filtre à charbon actif, puis subit une déminéralisation totale par passage sur un filtre à couche mixte à échangeur d'ions. On souhaite obtenir une résistivité électrique supérieure à $2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ (soit $2 \times 10^4 \Omega \cdot \text{m}$) [29].

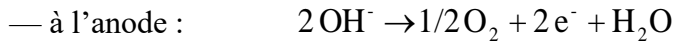
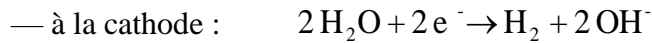
1.7.4. Aspects théoriques de l'électrolyse de l'eau

1.7.4.a. Thermodynamique

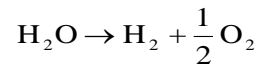
a) En solution acide, on admet généralement que la décomposition de l'eau s'effectue suivant les réactions [30] :



b) En solution alcaline, par contre, les ions OH^- prédominent et le phénomène est habituellement exprimé par :



Dans les deux cas, la réaction globale s'écrit :



Avec $\Delta H = 285 \text{ kJ/mol H}_2\text{O}$ enthalpie de dissociation de l'eau.

Par ailleurs, l'équation de Nernst exprime la tension de décomposition réversible sous la forme [31] :

$$E_{\text{rev}} = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (\text{I, 7})$$

Avec

R : constante molaire des gaz (= $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$),

T (K) : température thermodynamique,

F : constante de Faraday (= $96 \text{ 487 C mol}^{-1}$),

E_0 (V) : tension de décomposition réversible dans les conditions normales ($0 \text{ }^\circ\text{C}$, pression atmosphérique)

$P_{\text{H}_2} = P_{\text{O}_2} = P$ (Pa) : pression de service de l'électrolyseur,

$a_{\text{H}_2\text{O}}$: activité de la solution,

d'où [31]:
$$E_{\text{rev}} = E_0 + \frac{3RT}{4F} \ln P - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{H}_2\text{O}} \quad (\text{I, 8})$$

Cette tension de décomposition réversible s'établit à 1,229 V dans les conditions normales.

À température ambiante (20 °C), on a [31]:

$$E_{rev} = 1,233 + 0,043 5 \lg P \quad (I, 9)$$

Un accroissement de pression augmente la tension de décomposition réversible, mais, en pratique, le fonctionnement irréversible des électrolyseurs industriels a pour effet de réduire la tension de cellule effective à densité de courant et température constantes (figure II.3) lorsque la pression augmente.

La **tension thermoneutre** correspond au fonctionnement isotherme de l'électrolyseur. Elle s'exprime par [31]:

$$E_{th} = \frac{\Delta H}{2F} = 1,48 \text{ V} \quad (\text{à } 298 \text{ K}) \quad (I, 10)$$

Cette tension ne dépend que faiblement de la température. Un accroissement de température entraîne par contre une diminution de la tension de décomposition réversible. Cette diminution se répercute aux bornes de l'électrolyseur où l'on peut, en général, constater un gain de 2 à 5 mV/°C.

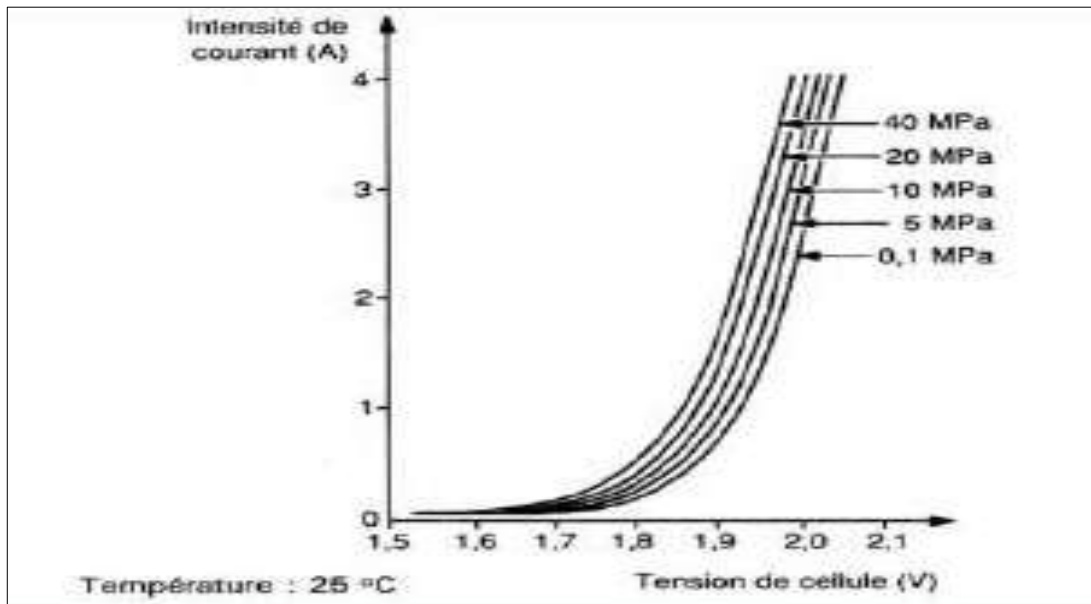


Figure I. 3 : Influence de la pression sur les caractéristiques de fonctionnement de l'électrolyseur [32]

I.7.4.b. Cinétique

La tension de cellule réelle d'un électrolyseur s'exprime en fonction de quatre termes [33]:

$$E = E_{rev} + \eta_a + \eta_c + R_c J \quad (I, 11)$$

Avec :

$\eta_a(V)$: surtension anodique,

$\eta_c(V)$: surtension cathodique,

$R_c(\Omega \cdot cm^2)$: résistance globale (chute ohmique du diaphragme, épaisseur des compartiments, effet d'écran des bulles),

$J(A/cm^2)$: densité de courant,

La figure I.4 présente un exemple de répartition de la tension en fonction de la densité de courant.

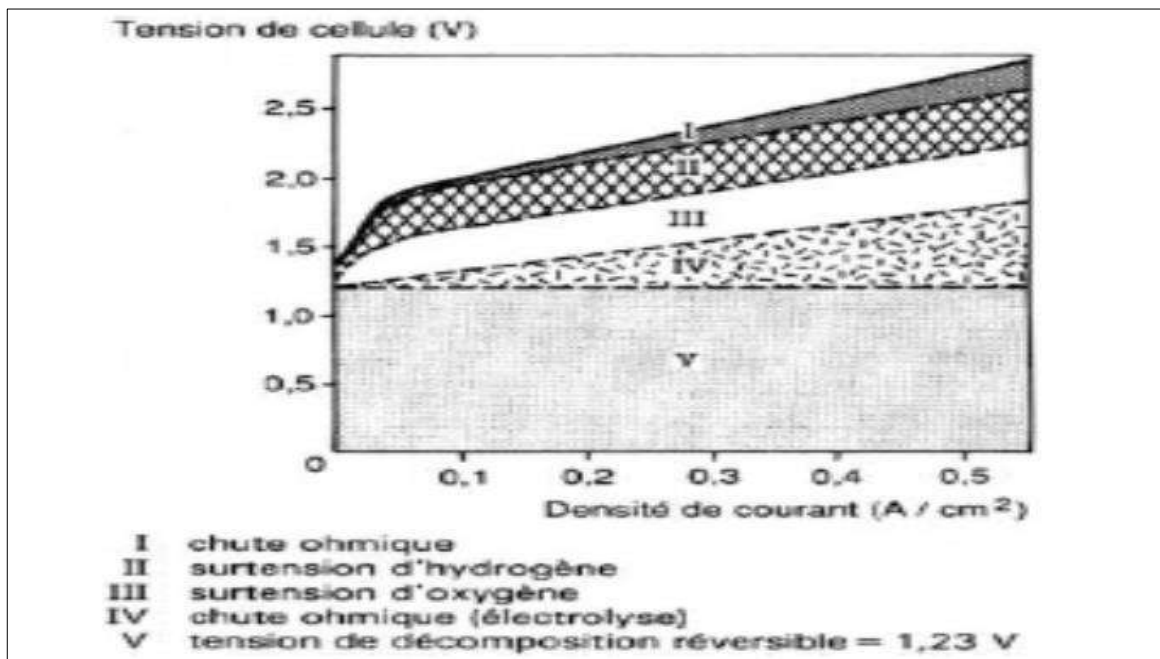


Figure I. 4 : Exemple de décomposition d'une courbe caractéristique tension-densité de courant pour une cellule d'électrolyse de l'eau [34]

1.7.5. Effet de la température sur la tension d'électrolyse

Des études expérimentales menées sur l'électrolyse montrent que l'ensemble des irréversibilités présentes dans une cellule d'électrolyse diminue lorsque la température de fonctionnement de l'électrolyseur augmente. La résistance ionique, qui est prépondérante, diminue alors, permettant de diminuer la tension pratique de l'électrolyseur et donc sa consommation énergétique [35].

En outre les réactions comme l'oxydation de l'eau en oxygène nécessitant d'être catalysées en raison de leur forte irréversibilité sont de même favorisées par un accroissement de la température.

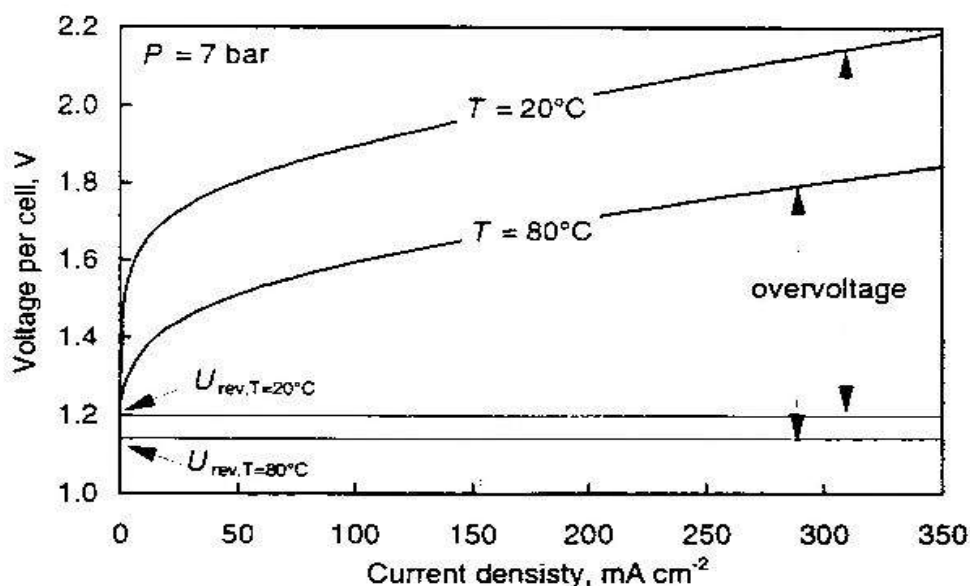


Figure I. 5 : Influence de la température sur la tension de cellule d'un électrolyseur alcalin [36].

L'augmentation de température est limitée par la tenue des matériaux de l'électrolyseur. Au-delà d'une certaine température, il est nécessaire d'opérer l'électrolyse sous pression afin de réduire les pertes d'eau par évaporation.

On peut observer sur cette figure la possibilité d'obtenir des rendements élevés, voire supérieurs à 100 % (à faible intensité) dans le cas où la chaleur serait apportée à la réaction de manière externe.

I.7.6. Effet de la pression sur la tension d'électrolyse

Bien que pour des raisons thermodynamiques, une augmentation de la pression tende à augmenter la tension de l'électrolyseur et donc à diminuer son rendement énergétique (voir figure I.6), en pratique, l'influence de la pression sur la tension de cellule à densité de courant et température constantes dépend de la technologie de l'électrolyseur. Pour la technologie dite « zero gap » (plaques bipolaires), on n'observe aucune influence de la pression et ce, dans une large gamme [37].

Cette constatation pousse les industriels à développer des électrolyseurs à plaques bipolaires dont la pression de fonctionnement est supérieure à 30 bar. Ils peuvent ainsi s'affranchir d'un étage de compression, très énergivore, pour conditionner les gaz produits à 200 bar.

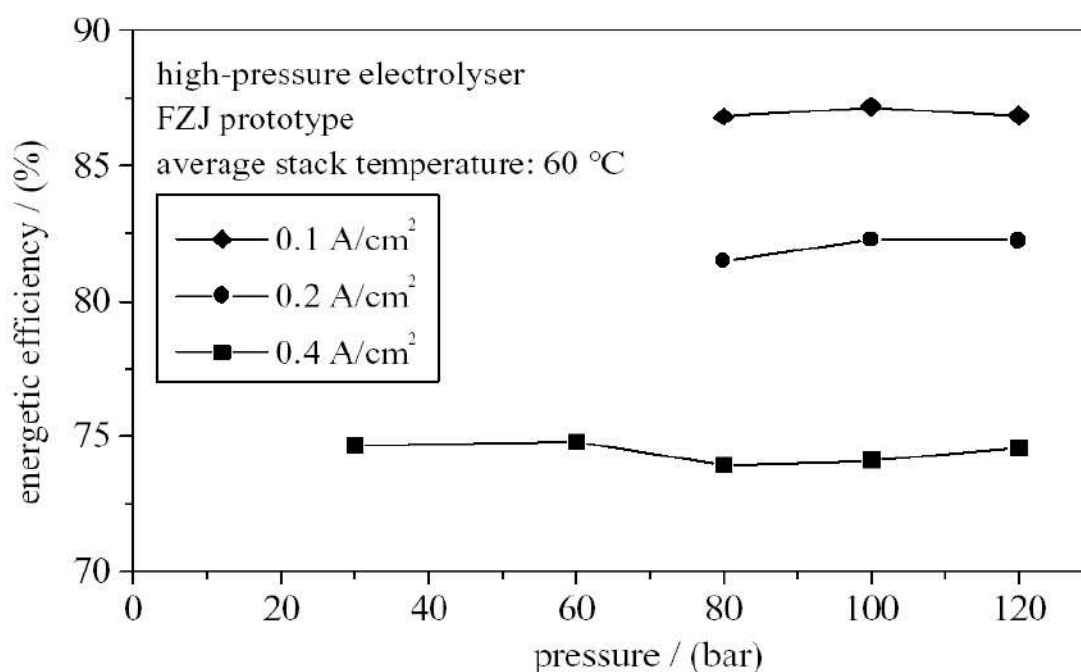


Figure I. 6 : Influence de la pression sur la tension de cellule d'un électrolyseur alcalin à technologie 'zero gap' [38].

En revanche, pour les électrolyseurs à diaphragme, à haute pression, la taille des bulles de gaz produites fait chuter la résistance de l'électrolyte et donc la tension d'électrolyse.

1.7.7. Effet de la pression sur la pureté des gaz produits

La pureté des gaz (principalement l'oxygène) dépend à la fois de l'intensité et de la pression. La figure I.7 nous montre que la concentration de l'hydrogène dans l'oxygène augmente avec la pression. A faible intensité et à pression constante, le débit d'hydrogène produit est faible. Du fait de la petite taille des molécules d' H_2 , ce gaz diffuse à travers la membrane pour se rendre du côté anodique où est produit l'oxygène. Ce phénomène est constant quelle que soit l'intensité. L'oxygène produit est donc moins pur lorsque l'intensité est faible. Cette diffusion peut entraîner un risque d'explosion (si la concentration d'hydrogène dans l'oxygène atteint la valeur critique de 4% en volume). C'est pourquoi on équipe habituellement les électrolyseurs de capteurs pour mesurer la concentration d'hydrogène dans l'oxygène produit. Enfin, on limite généralement le fonctionnement de l'électrolyseur à une intensité minimale et donc à une puissance minimale pour éviter la production d'un mélange explosif. Ce régime minimal augmente lui aussi avec la pression [39].

Bien que l'augmentation de la pression de fonctionnement de l'électrolyseur soit favorable d'un point de vue énergétique (on peut s'affranchir d'une unité de compression pour le stockage des gaz produits, réduisant ainsi la consommation électrique du système), elle pénalise la qualité des gaz produits, à faible régime

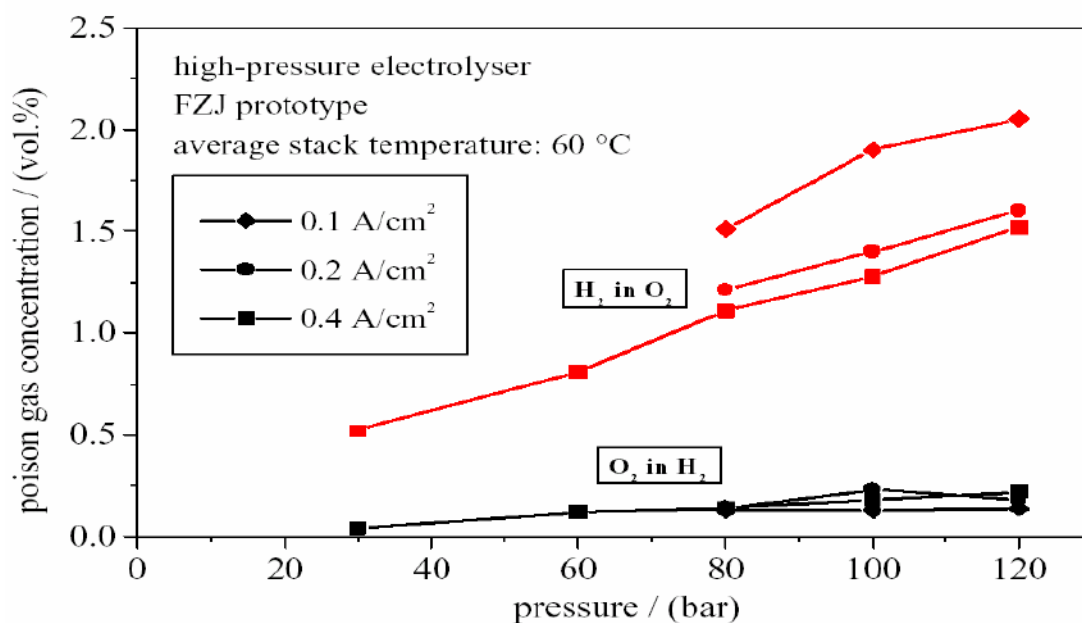


Figure I. 7 : Influence de la pression et de l'intensité sur la pureté des gaz produits par électrolyse alcaline [40]

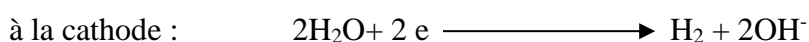
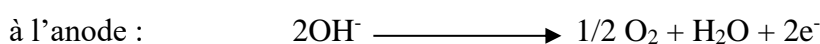
1.7.8 Les différentes technologies d'électrolyseurs

1.7.8.a. Electrolyseurs alcalins

- **Principe**

L'électrolyse alcaline est la technologie la plus répandue pour la production d'hydrogène électrolytique mais également pour la production de nombreux composés chimiques dont le chlore. Elle bénéficie ainsi d'une très grande maturité industrielle [41].

Dans un électrolyseur à technologie alcaline, l'électrolyte est une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium (KOH). La conduction ionique est alors assurée par les ions hydroxyde (OH^-) et potassium (K^+). Les réactions anodiques et cathodiques sont décrites ci-dessous



La figure ci-après illustre de manière schématique l'électrolyse alcaline.

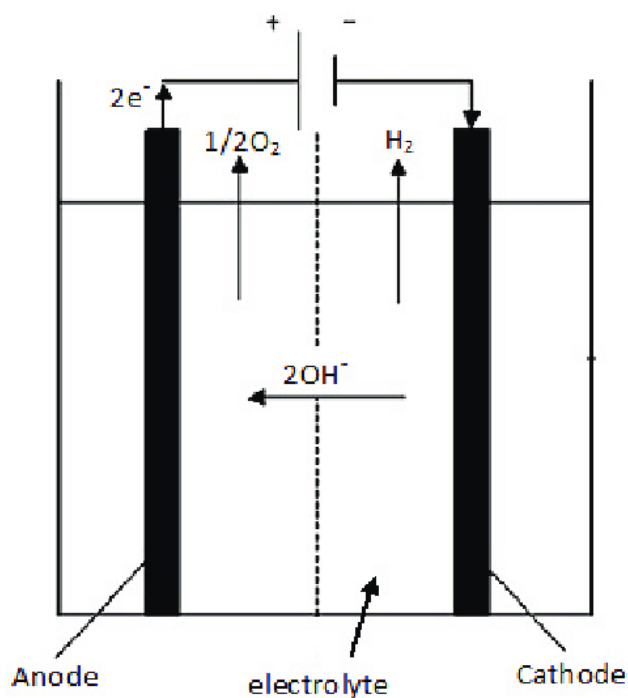


Figure I. 8 : Principe de l'électrolyse alcaline [15].

- **Matières premières**

L'électrolyse est réalisée généralement à partir d'une **solution aqueuse d'hydroxyde de potassium** dont la concentration variable en fonction de la température de fonctionnement est [42]:

— de 25 % en masse pour une température de 80 à 90 °C;

— de 30 à 35 % à 120 °C;

— de 40 % à 160 °C ;

Ces concentrations correspondent à la conductivité électrique maximale de la solution à la température considérée. Le choix se porte de préférence sur des solutions de potasse au lieu de solutions de soude, car :

— pour une température donnée, leur conductivité est supérieure à celle des solutions de soude;

— elles ont en général une teneur plus faible en impureté chlorure liée à la fabrication de l'hydroxyde ;

— leur pression de vapeur saturante est inférieure pour une même température, ce qui permet de réduire le débit d'eau de réfrigération destinée à condenser la vapeur entraînée par l'hydrogène ;

- **Les matériaux**

L'anode est généralement en nickel ou en acier doux. Un dépôt surfacique catalytique est utilisé pour réduire les surtensions cathodiques. Il est constitué d'alliages de Nickel (Nickel-Soufre, Nickel de Raney, Nickel-Zinc) ou d'oxydes métalliques (alliages de Fer, Cobalt et Tungstène). En 2002, de nombreuses recherches ont encore lieu pour développer de nouveaux alliages de Nickel. Les alliages associés aux métaux de transition tels que : Al, Zn, Fe, Co, Cr et Mo sont présentés comme les plus prometteurs [43].

La cathode est en acier nickelé ou en nickel massif. Le dépôt catalytique est un alliage Ni-Co avec une structure spinelle.

Le diaphragme apparaît comme un élément clé des électrolyseurs alcalins au même titre que les électrodes. Jusqu'au milieu des années 90, le matériau le plus utilisé pour constituer le diaphragme est l'amiante. Les problèmes de santé relatifs à l'amiante ont conduit au développement de matériaux de substitution. La Zircone était proposée mais non compatible avec une utilisation industrielle en raison de son coût élevé. Aujourd'hui, le matériau de base des diaphragmes semble être le nickel, sous formes d'oxydes.

On peut également noter l'emploi de membranes alcalines telles que IMET® (Inorganic Membrane Electrolysis Technology) proposées par "Hydrogen Systems". La pression d'utilisation de tels systèmes est de 4 à 30 bar pour une consommation spécifique de 4,2 kWh/Nm³. Les débits d'hydrogène sont dans la gamme 1 à 60 Nm³/h.

- **Caractéristiques de fonctionnement**

Actuellement, les électrolyseurs à technologie alcaline commercialement disponibles ont des températures de fonctionnement comprises entre 80 et 90 °C. Pour des températures de fonctionnement supérieures, on parle d'électrolyse alcaline dite avancée. Dans les années 90, la technologie alcaline dite avancée avait une température de fonctionnement d'au plus 180°C. Au-delà, la tenue mécanique et chimique des matériaux n'est pas suffisante. Il faut également noter que de tels niveaux de températures en technologie alcaline avancée nécessitent un fonctionnement sous pression. Cette technologie n'a véritablement pas pu être développée commercialement notamment à cause de la mauvaise tenue des matériaux à ce niveau de température [44].

La pression de fonctionnement de la plupart des électrolyseurs industriels à technologie alcaline s'échelonne de 1 jusqu'à environ 30 bar (absolus). Une unité de compression est ainsi nécessaire en sortie d'électrolyseur si l'on veut stocker l'hydrogène produit à plus haute pression. Un fonctionnement à une pression plus élevée permettrait de s'affranchir de cet organe de compression. Des recherches sont actuellement en cours pour optimiser la filière de production d'hydrogène électrolytique (optimisation des électrolyseurs notamment en technologie alcaline; adaptation des auxiliaires à la technologie ; stockage à haute pression de l'hydrogène produit ; stockage de l'oxygène produit). Le développement d'électrolyseurs à technologie alcaline fonctionnant sous pression (30 bar) est actuellement mené par MTU Friedrichshafe GmbH(un fabricant de moteurs commerciaux). Cette étude devra conduire d'ici

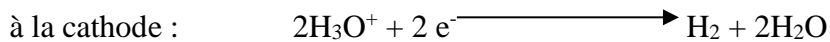
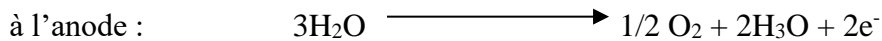
septembre 2006 à un prototype d'une puissance de l'ordre du MW et avec un objectif de prix inférieur à 500 €/kW installé.

Finalement, les électrolyseurs à technologie alcaline présentent une gamme de puissance allant du kW au MW. Les températures de fonctionnement sont généralement incluses dans l'intervalle 80- 90°C pour des pressions inférieures à 30 bar. Les rendements énergétiques de tels électrolyseurs sont de l'ordre de 75 à 90 %, pour une durée de vie supérieure à 80 000 heures de fonctionnement, pouvant même aller jusqu'à 160 000 heures (soit environ 18 ans).

1.7.8.b. Electrolyseurs PEM

- Principe

Le principe de fonctionnement d'un électrolyseur PEM (Proton Exchange Membrane) est fondé sur le même concept qu'une pile à combustible PEM. La principale caractéristique de l'électrolyseur PEM est son électrolyte solide, constitué d'une membrane polymère. Il assure ainsi la conduction des ions hydronium (H_3O^+) produits à l'anode et permet la séparation des gaz produits (H_2 et O_2), selon les réactions ci-dessous [45]:



Le principe de l'électrolyse PEM est décrit schématiquement par la figure I.20. Les performances de l'électrolyseur PEM dépendent essentiellement des caractéristiques de la membrane et des catalyseurs utilisés. Ces deux composants constituent encore aujourd'hui les principaux verrous technologiques de l'électrolyse PEM.

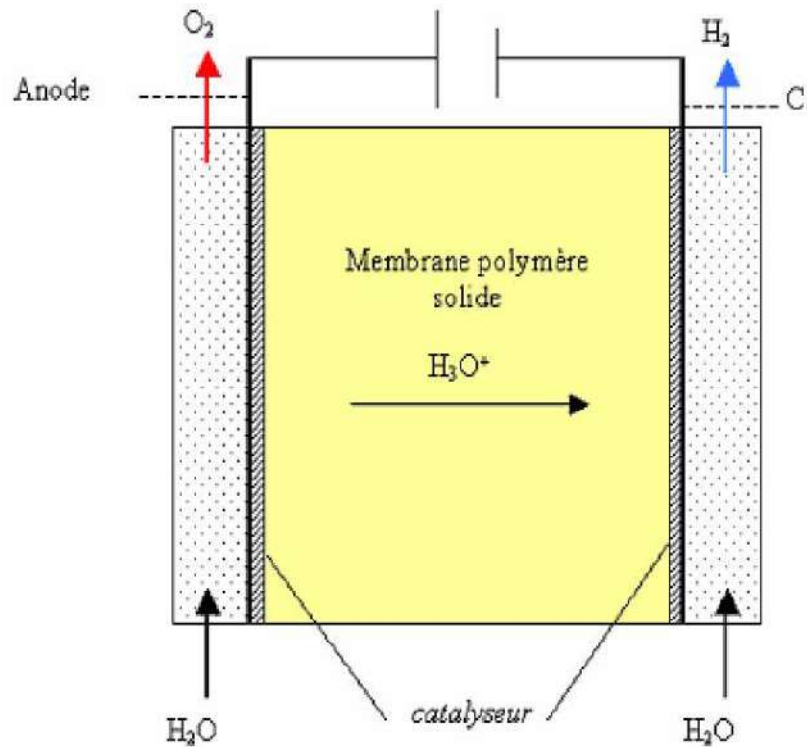


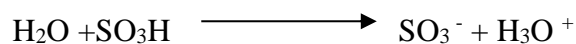
Figure I. 9 : Principe schématique de l'électrolyse PEM [15].

- Les matériaux

L'anode est constituée d'un composite graphite-PTFE collé à un treillis métallique en laiton, le collecteur de courant étant composé pour sa part de titane. Le catalyseur est constitué d'oxydes de métaux nobles à base de ruthénium (Ru) et d'iridium (Ir).

La cathode est constituée de graphite poreux avec un dépôt catalytique de platine ou d'oxyde métallique. Mais le coût du platine étant élevé, les recherches actuelles visent à remplacer ce catalyseur [46].

L'électrolyte de l'électrolyseur PEM joue à la fois le rôle de conducteur protonique et de diaphragme. Il est constitué d'une membrane composée de fluoropolymère solide comprenant des groupements acides sulfoniques (SO₃H). Ces groupes se transforment aisément en leur base conjuguée, selon la réaction suivante, sous l'action d'un champ électrique :



La membrane joue donc le rôle d'un conducteur protonique puisque la migration des ions H^+ est assurée par la transformation des groupements sulfoniques en ions SO_3^- . Elle nécessite d'être constamment humidifiée sous peine de voir sa conductivité diminuer.

Actuellement, la membrane la plus utilisée est la membrane dite échangeur d'ions) commercialisée par Dupont de Nemours (société de science). De nombreuses recherches sont en cours afin de trouver un matériau de substitution en raison de son prix élevé.

- **Caractéristiques de fonctionnement**

Les températures pratiques de fonctionnement varient entre 80 et 120°C pour des pressions comprises entre 0,1 et 0,7 MPa (surfaces d'électrodes jusqu'à 2500 cm²). La figure I.21 montre que des rendements de plus de 90% peuvent être atteints pour un électrolyseur PEM en développement dans le cadre du programme WE-NET (World Energy – NETwork). Les objectifs de développement de ce programme sont d'atteindre les conditions opératoires suivantes [47]:

- Température = 80°C
- Pression = 0,7 MPa
- Surface d'électrode = 2500 cm²
- Rendement 90% (par rapport au PCI de l'H₂)
- Densité de courant: 1A/cm²

Travailler à une pression suffisante (> 1 MPa) permettrait de s'affranchir d'au moins un étage (voire de l'unité entière) de compression en sortie d'électrolyseur, ce qui conduirait à diminuer considérablement les coûts des systèmes PEM.

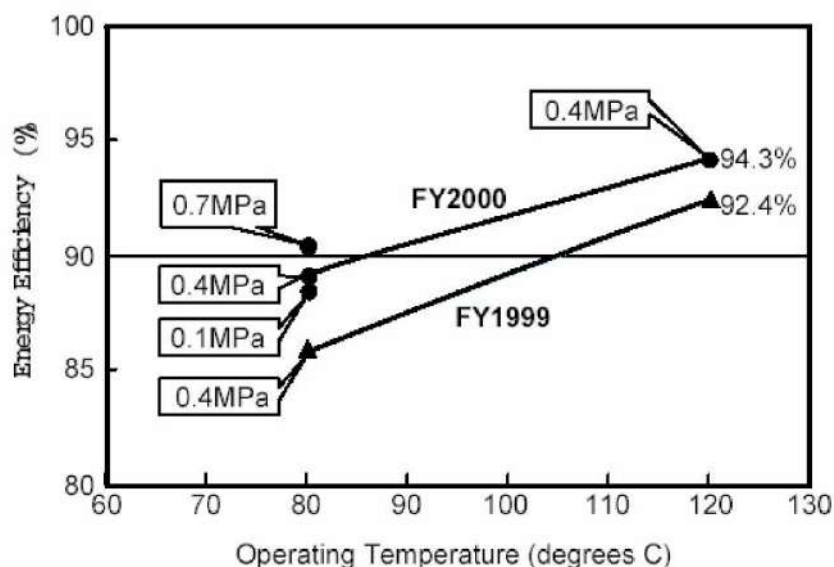


Figure I. 10 : Evolution du rendement en fonction de la température d'un électrolyseur PEM [48]

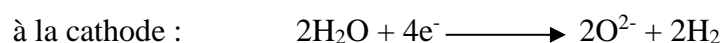
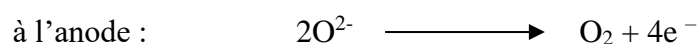
Les électrolyseurs PEM commercialisés par Proton Energy Systems présentent des densités de courant de 1,2 A/cm² avec une surface de 929 cm². Les surfaces commercialisées sont de 28, 93 et 929 cm². Des tests de durée de vie de 60 000 heures avec un bon comportement des électrolyseurs PEM sont annoncés.

1.7.8.c. Electrolyseurs à haute température

- **Principe**

Le principe de l'électrolyse à haute température repose sur la décomposition des molécules d'eau sous forme vapeur au niveau de la cathode. Cette décomposition dépend alors de la nature de l'électrolyte. Celui-ci peut assurer soit une conduction protonique soit une conduction d'ions superoxydes O²⁻ (voir figure I.22). Les réactions mises en jeu au niveau des électrodes sont décrites ci-dessous en fonction du type d'électrolyte [49]:

- **Electrolyte à conduction d'ions superoxydes:**



- **Electrolyte à conduction protonique :**

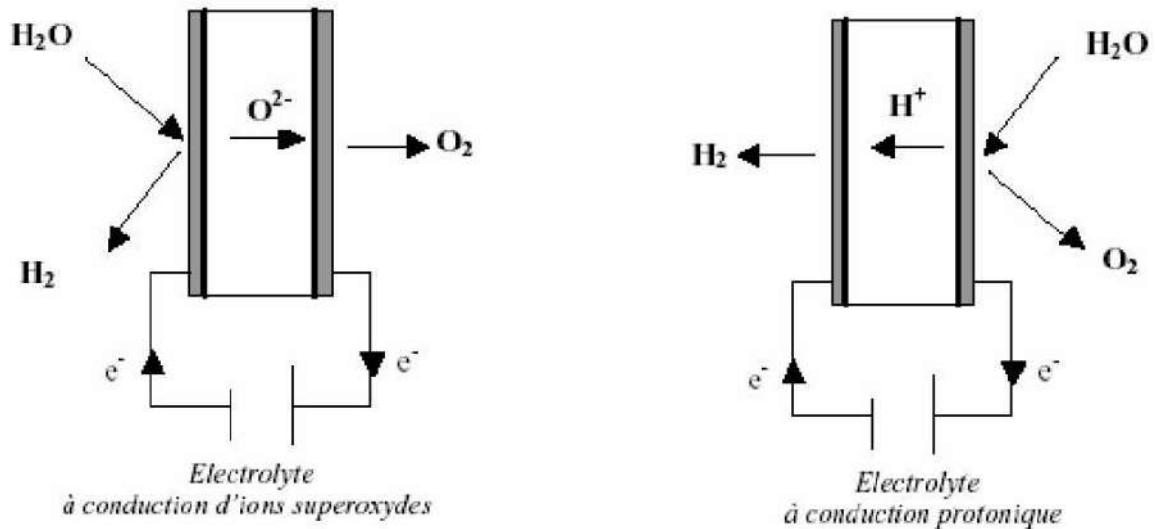
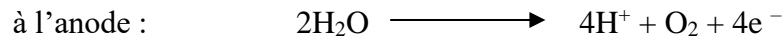


Figure I. 11: Principe de l'électrolyse à haute température selon le type d'électrolyte [49].

D'un point de vue thermodynamique, l'électrolyse de l'eau à haute température est plus intéressante car l'énergie d'électrolyse est apportée à la fois par la chaleur et l'électricité. Le principal avantage de ce type d'électrolyse est que la majeure partie de l'énergie d'électrolyse est apportée par la chaleur qui est beaucoup moins chère que l'électricité. D'un point de vue cinétique, l'augmentation de température permet de diminuer l'ensemble des surtensions d'électrodes et donc de diminuer la consommation d'énergie électrique.

- **Les matériaux**

L'anode est constituée soit de manganites soit de chromites de lanthane, avec comme catalyseur du nickel de Cermet ($\text{Ni}+\text{ZrO}_2$).

La cathode est constituée de billes de nickel cofritté ou de cobalt voire de nickel de Cermet. L'emploi de cobalt est limité en raison de sa trop grande réactivité. Des oxydes mixtes de structures perovskites $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$ (M: Mn, Co) sont également utilisés. Les catalyseurs employés à la cathode sont à base d'oxyde de cérium.

Il existe deux types d'électrolyte, les électrolytes à conduction d'ions superoxydes et ceux à conduction protonique. Dans le cas de l'électrolyte à conduction d'ions superoxydes, on utilise une céramique en zircone. Concernant l'électrolyte à conduction protonique, on utilise les oxydes de cérium et de zircone.

L'emploi de matériaux céramiques pour l'électrolyte présente certains avantages tels que l'absence de corrosion mais la fragilité des matériaux céramiques limite la taille des cellules d'électrolyse envisageables [50].

- **Caractéristiques de fonctionnement**

L'électrolyse à haute température s'effectue dans une gamme de températures qui varient entre 700 et 1000 °C. La tension d'une cellule varie entre 0,8 et 0,9 V à courant nul, au lieu d'environ 1,25 V (à 70 °C) pour l'électrolyse alcaline [51].

Au niveau du cœur de l'électrolyseur, l'énergie nécessaire à la production d'1 Nm³ d'hydrogène est comprise entre 3 et 3,5 kWh ; le rendement énergétique est compris entre 80 et 90 %.

1.7.9. Comparaison des différentes technologies d'électrolyse de l'eau

Depuis 1998, une étude bibliographique est menée sur l'électrolyse de l'eau en technologie alcaline dans le cadre du programme WE-NET (World Energy – NETwork). Cette étude a pour but de comparer cette technologie par rapport à l'électrolyse PEM de l'eau. La figure I.12 permet ainsi d'esquisser une première comparaison [52].

On constate que la technologie alcaline à haute température et haute pression (dite technologie avancée) possède actuellement les meilleurs rendements pour des densités de courant inférieures à 1 A/cm².

Quand les objectifs du programme WE-NET concernant l'électrolyseur PEM (rendement de 90% pour une densité de courant de 1 A/cm²) seront atteints, cette technologie sera alors beaucoup plus intéressante que celle citée précédemment, les conditions de température et de pression étant beaucoup moins pénalisantes d'un point de vue énergétique. En outre l'absence de liquides corrosifs (KOH pour l'électrolyse alcaline) favorisera son utilisation.

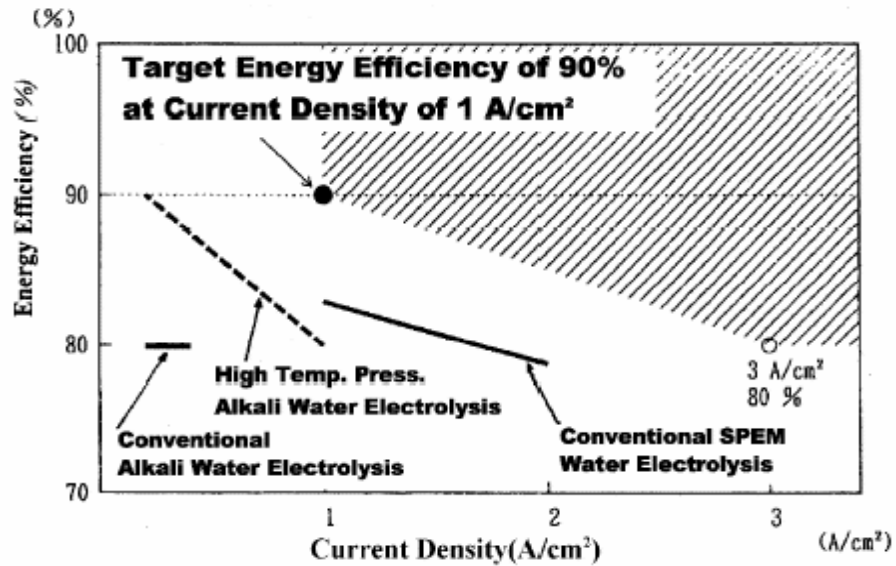


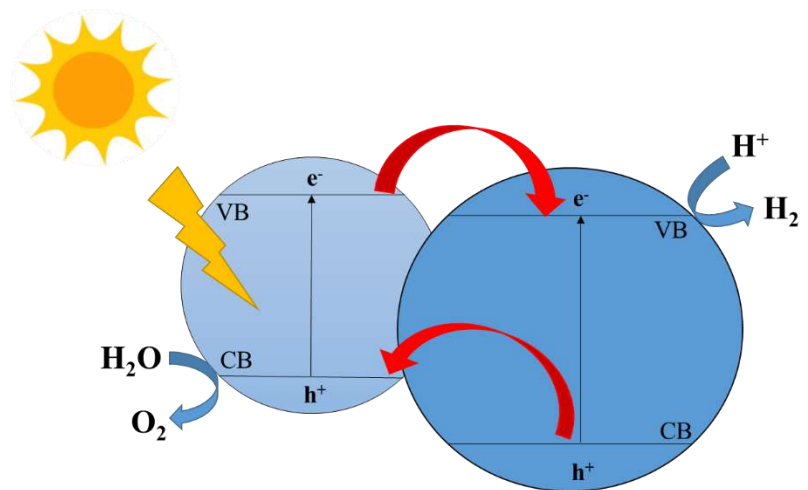
Figure I. 12: Rendements des différentes technologies électrolyseurs [52].

La très bonne fiabilité de la technologie alcaline est vraisemblablement un de ses principaux avantages. On annonce des durées de vie de 10 ans voire 30 ans avec une importante fréquence d'utilisation. La technologie alcaline est donc excellente d'un point de vue économique.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté la production d'hydrogène à partir des énergies fossiles, pétrole, gaz ou charbon ou grâce au nucléaire et à partir des énergies renouvelables hydraulique, solaire ou éolien, ensuite nous avons présenté le procédé la plus importante pour produire l'hydrogène par électrolyse de l'eau, et les différents types des électrolyseurs d'eau avec la comparaison entre eux.

LA PHOTO-CATALYSE ET SEMI-CONDUCTEUR



II. La photo-catalyse et semi-conducteur

II.1. Introduction

Le développement exponentiel de la recherche en nanosciences et nanotechnologies depuis les deux dernières décennies a eu un impact majeur sur de nombreux aspects de la science des matériaux. Des propriétés chimiques et physiques nouvelles ont ainsi émergées avec la décroissance de plus en plus importante de la taille des matériaux, jusqu'à l'échelle nanométrique. Dans le cas du photo-catalyseur, c'est l'augmentation drastique de la surface spécifique et du ratio surface sur volume qui est recherché quand le matériau atteint l'échelle nanométrique.

Ces nanomatériaux possèdent nombreux caractéristiques : thermique [53], électronique [54], optique [55] et photo-catalytique basé sur leurs propriétés semi-conductrice [56].

Ce chapitre est consacré aux étudiés les propriétés photo-catalytiques et semi-conductrices des nanomatériaux à base des oxydes métalliques utilisé dans le procédé de la production de l'hydrogène par la décomposition de l'eau et différents paramètres affectant leurs activités à savoir ;le pH, la température, l'intensité lumineuse... etc. et aussi, et des nombreuses d'application et technique d'amélioration de leur rendement sous la région visible du rayonnement solaire dans les différents domaines.

II.2. Photo-catalyse et photo-catalyseur

La photo-catalyse est un terme désignant le changement d'une vitesse de réaction chimique ou son amorçage sous l'action d'un rayonnement lumineux en présence d'une substance (le photo-catalyseur) qui absorbe la lumière et participe à la transformation chimique des partenaires de réaction [57]. Il implique le catalyseur et la lumière pour faire ressortir la réaction chimique [58]. La réaction photo-catalytique est initiée lorsqu'un photo-catalyseur est irradié avec une énergie photonique supérieure ou égale à son énergie de bande interdite, un électron de la bande de valence a sauté jusqu'à la bande de conduction, laissant un trou simultanément dans la bande de valence. Un tel type de catalyseur utilisé dans cette réaction est appelé photo-catalyseur. Quelques propriétés générales qu'un photo-catalyseur doit posséder : photo-catalytiquement stable, biologiquement et chimiquement inerte, bon marché et non toxique .[59]

Le semi-conducteur est un matériau commun utilisé comme photo-catalyseur en raison de sa structure électronique de l'atome de métal lors d'une combinaison chimique. Le semi-conducteur est caractérisé par une structure de bande électronique dans laquelle la bande d'énergie occupée la plus élevée, appelée bande de valence, et la bande vide la plus basse, appelée bande de conduction. Ces deux bandes sont séparées par une bande interdite. Ici, une bande interdite peut être définie comme la différence d'énergie dans ces deux bandes.[60] Il a été signalé que certains semi-conducteurs satisfont aux exigences susmentionnées. CdS, TiO₂, ZnO, Fe₂O₃, ZnS et WO₃ sont des exemples typiques [61].

II.3. Mécanisme de décomposition de l'eau à base de photo-catalyseurs

Le mécanisme fondamental de l'évolution de l'hydrogène photo-catalytique peut être décrit en quatre étapes différentes, à savoir l'adsorption, la photo-excitation, la diffusion de charge et la réaction de réduction / oxydation.

II.3.1. Adsorption

La capacité d'adsorption des photo-catalyseurs est l'un des facteurs les plus importants qui influence l'évolution globale de l'hydrogène via la décomposition photo-catalytique de l'eau. Initialement, les molécules d'eau sont adsorbées à la surface du photo-catalyseur sélectionné.

II.3.2. Photo-excitation

Avant l'irradiation, les électrons et les trous d'un semi-conducteur résident dans la bande de valence. Dès que le catalyseur est exposé à un rayonnement d'énergie supérieure ou égale à la bande interdite (E_g) des semi-conducteurs, les électrons transitent de la bande à basse énergie, c'est-à-dire la bande de valence (VB) à la bande de conduction à haute énergie (CB) laissant des trous derrière dans le VB. Pour chaque électron photo-excité dans la bande de conduction, un trou est créé dans la bande de valence formant des paires (électron / trou).

II.3.3. Diffusion de charge

Comme la division photo-catalytique de l'eau est un phénomène de surface, les porteurs de charge (e^- / h^+) migrent de la masse à la surface du photo-catalyseur semi-conducteur pour que les réactions redox aient lieu. La taille des particules et la cristallinité du semi-conducteur contrôlent la vitesse de migration du porteur de charge. La probabilité que les porteurs de charge

(e^- / h^+) atteignent la surface du photo-catalyseur sans être capturés par les défauts cristallins augmente avec une cristallinité améliorée. Les électrons et les trous doivent parcourir une courte distance pour atteindre la surface du catalyseur si la taille des particules est petite.

II.3.4. Réaction de réduction / oxydation

La dernière étape implique la réaction redox de surface de l'électron réagissant avec H^+ pour générer de l'hydrogène (réduction) et le trou réagissant avec H_2O pour former de l'oxygène (oxydation). Ces réactions sont améliorées par le nombre de sites de réaction actifs sur la surface du photo-catalyseur, et donc une surface plus élevée du photo-catalyseur sélectionné est un paramètre important pour ce processus. En utilisant des nanomatériaux semi-conducteurs comme photo-catalyseur, l'adsorption et les photo-réactions peuvent être améliorées en raison de leur grande surface réactive .[62]

Pour obtenir une séparation photo-catalytique de l'eau, le niveau de CB doit être plus négatif que le potentiel de réduction de H^+ / H_2 (0 V par rapport à NHE), et le niveau de VB doit être plus positif que le potentiel d'oxydation de O_2 / H_2O (1,23 V contre NHE) [63]. En outre, l'énergie lumineuse entrante devrait également être supérieure au potentiel redox (1,23 V) pour des performances photo-catalytiques efficaces afin de surmonter les résistances défavorables des électrons et des trous photo-générés par le transport de charges et les réactions de surface [64]. La figure II.1 représente le principe de base de la réaction globale de séparation de l'eau sur un photo-catalyseur semi-conducteur.

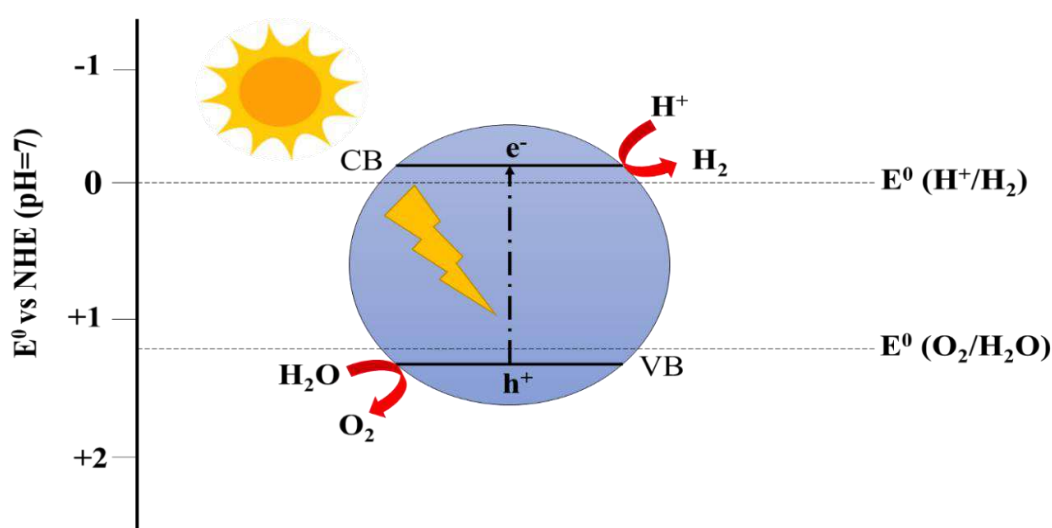


Figure II. 1 : Principe de base de la réaction globale de séparation de l'eau sur un photo-catalyseur semi-conducteur [55]

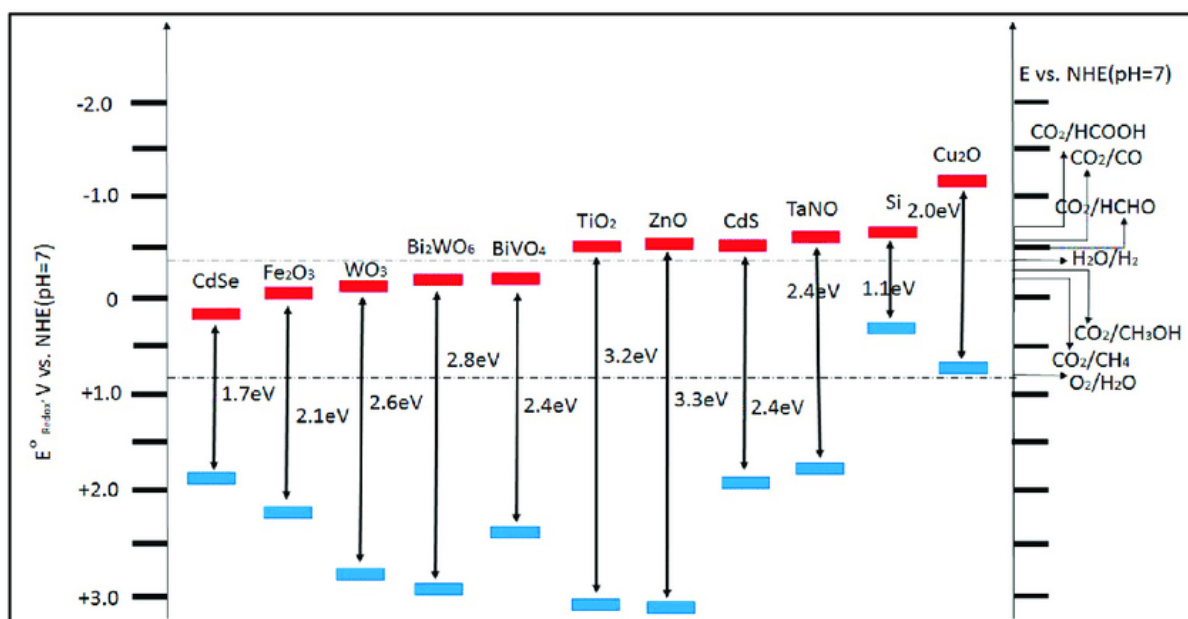


Figure II. 2 : exemples de photo-catalyseurs uniques avec leurs potentiels de bande (CB, VB) et leurs bandes interdites. Différents types d'approches sont passés en revue dans la section suivante [55].

II.4. Facteurs influences sur la photo-catalyse

II.4.1. Effet du pH

Le pH de la solution aqueuse affecte de manière significative la surface du catalyseur, compris la charge des particules, la taille des agrégats éventuellement formés, et par conséquent la position des bandes de conduction et de valence [65]. Le rendement des procédés photo-catalytiques dépend fortement du pH de la solution réactionnelle et du comportement amphotère de photo-catalyseur. La charge de surface de photo-catalyseur varie avec le pH de la solution : on définit ainsi le pH pour lequel la charge de surface d'un catalyseur est nulle, c'est le point zéro Charge, (pH_{pzc}) ou point isoélectrique (PIE) [66].

II.4.2. Effet de la température

De nombreuses études ont été menées sur la dépendance de la réaction photo-catalytique à l'égard de la température de réaction [67]. En raison de l'activation photonique, les systèmes photo-catalytiques ne nécessitent pas de chauffage et fonctionnent à la température ambiante. La véritable énergie d'activation est égale à zéro, alors que l'énergie d'activation apparente est souvent très faible (quelques kJ/ mol) dans la plage de températures moyennes (entre 20 et

80°C) [68]. La diminution de la température favorise l'adsorption qui est un phénomène spontanément exothermique [69]. L'absence de chauffage est énergétiquement favorable pour des réactions photo-catalytiques en milieux aqueux et, en particulier, pour la purification photo-catalytique de l'eau. La température n'affecte que très peu la cinétique de dégradation, ce qui permet de travailler à température ambiante (optimum entre 20°C et 80°C), et ainsi de faire des économies d'énergie importantes.

II.4.3. Effet de l'intensité lumineuse

L'intensité lumineuse est un facteur crucial dans la dégradation photo-catalytique. Il est très important que le réacteur soit bien éclairé. En fait, une bonne illumination de la surface du catalyseur favorise l'augmentation du taux de paires électron-trou formées [70].

II.4.4. Effet de la structure de photo-catalyseur

Le rendement photo-catalytique du photo-catalyseur à base de TiO₂ varie considérablement en fonction de sa structure cristalline qui existe sous trois principales formes : anatase, rutile, et brookite. La brookite n'est pas suffisamment stable pour être utilisée en photo-catalyse. La structure cristalline du rutile est plus dense, sa bande interdite a une largeur de 3,0 eV, tandis que celle de l'anatase est de 3,2 eV. Les photons absorbés ont donc une longueur d'onde inférieure à 414 nm pour le rutile et 388 nm pour l'anatase.

Des travaux comparant l'activité photo-catalytique de l'anatase et du rutile ont montré. Que la vitesse de recombinaison des paires (e⁻/h⁺) est plus importante pour le rutile que pour l'anatase [71] ce qui limite la formation des radicaux.

L'anatase est considéré comme la forme la plus photo-active, tandis que le rutile est considéré comme ayant une faible activité photo-catalytique. La plus grande activité de l'anatase par rapport à celle du rutile pourrait s'expliquer par l'aptitude la plus élevée de l'anatase (i) à photo-adsorber l'oxygène sous forme O₂⁻ et O⁻; (ii) de la photo-désorption de l'oxygène et (iii) d'avoir une faible vitesse de recombinaison des paires (e⁻/h⁺) [72].

Toutefois, un mélange d'anatase (80%) et de rutile (20%) qui est connu sous le nom de Degussa P25, donne une photo-activité plus importante que chaque forme utilisée seule [58]. La combinaison entre ces deux formes cristallines est suggérée diminuer la recombinaison des

paires électrons trous (e^-/h^+) photo-générées et permettre ainsi une meilleure activité que l'anatase utilisé seul [73].

II.5. Domaine d'application de la photo-catalyse

La photo-catalyse a trouvé plusieurs applications dans le domaine de l'environnement en particulier [74]:

- ✓ Purification et potabilisation de l'eau
- ✓ Application dans le revêtement autonettoyant de surfaces (verre, métaux, ciments..)
- ✓ Décoloration d'effluents aqueux colorés (industries textiles)
- ✓ Purification de l'air
- ✓ Elimination des odeurs
- ✓ Détoxification des eaux de rinçage de matériel agricole ou industriel.

II.6. Modification du photo-catalyseur pour augmenter la production de H_2

Afin d'améliorer le faible rendement de la production d'hydrogène photo-catalytique, une modification a été effectuée sur la surface de TiO_2 et le système réactionnel. La modification vise à développer un photo-catalyseur TiO_2 avec de meilleures propriétés pour la production d'hydrogène photo-catalytique, qui est affectée par trois facteurs, à savoir : l'efficacité de séparation pour les électrons-trous photo-générés ; efficacité de réduction de l'eau des électrons photo-générés et activité de la lumière visible du photo-catalyseur.

Certaines modifications mentionnées ci-dessous comprennent le dopage, la sensibilisation et le couplage semi-conducteur pour améliorer l'activité photo-catalytique du TiO_2 ainsi que l'ajout d'un agent sacrificiel au système pour améliorer la génération d'hydrogène photo-catalytique [75].

II.6.1. Dopage

Lorsqu'on introduit des impuretés dans un semi-conducteur, ses propriétés sont profondément modifiées. Le semi-conducteur est alors dit dopé.

Dans la majorité des cas, quand on parle de semi-conducteurs, il s'agit de semi-conducteurs extrinsèques, les plus répandus au niveau des applications, dont les propriétés particulières sont dues à la présence d'impuretés ou à des écarts de composition des divers constituants.

Un dopant, dans le domaine des semi-conducteurs, est une impureté ajoutée en petites quantités à une substance pure afin de modifier ses propriétés de conductivité.

Les propriétés des semi-conducteurs sont en grande partie régies par la quantité de porteurs de charge qu'ils contiennent. Ces porteurs sont les électrons ou les trous. Le dopage d'un matériau consiste à introduire, dans sa matrice, des atomes d'un autre matériau. Ces atomes vont se substituer à certains atomes initiaux et ainsi introduire davantage d'électrons ou de trous. Les atomes de matériau dopant sont également appelés impuretés, et sont en phase diluée : leur concentration reste négligeable devant celle des atomes du matériau initial [76].

II.6.1.1. Différents types du dopage

Il existe deux types de dopage, le dopage de type n qui consiste à produire un excès d'électrons qui sont négativement chargés, et le dopage de type p qui consiste à produire un déficit d'électrons, donc un excès de trous, considérés comme positivement chargés.

L'atome d'impureté (dopant) apporte au semi-conducteur des charges électriques qui dépendent de la colonne qu'il occupe dans le tableau de Mendeleïev.

Si l'atome dopant appartient à la même colonne que l'atome qu'il remplace, ils sont isovalents (ou isoélectriques). Les électrons de valence de l'atome d'impureté remplacent exactement les électrons de l'atome initial. Les propriétés de conduction électrique du matériau ne sont pas modifiées [77,78].

Si l'atome dopant appartient à la colonne précédente, il manque alors un électron périphérique pour rétablir l'ensemble des liaisons covalentes initiales. Il apparaît alors une carence en électron, autrement dit un trou. L'atome inséré est dit accepteur (d'électron), car il est capable de recevoir un électron supplémentaire, provenant de la bande de valence. C'est un dopage p.

Si l'atome dopant appartient à la colonne suivante, il possède un électron supplémentaire par rapport à l'atome initial. Les liaisons covalentes initiales sont restaurées, mais un des électrons

n'est pas utilisé dans ces liaisons. Il est donc sur un état libre du système. L'atome inséré est dit don neur (d'électron). C'est un dopage n [79].

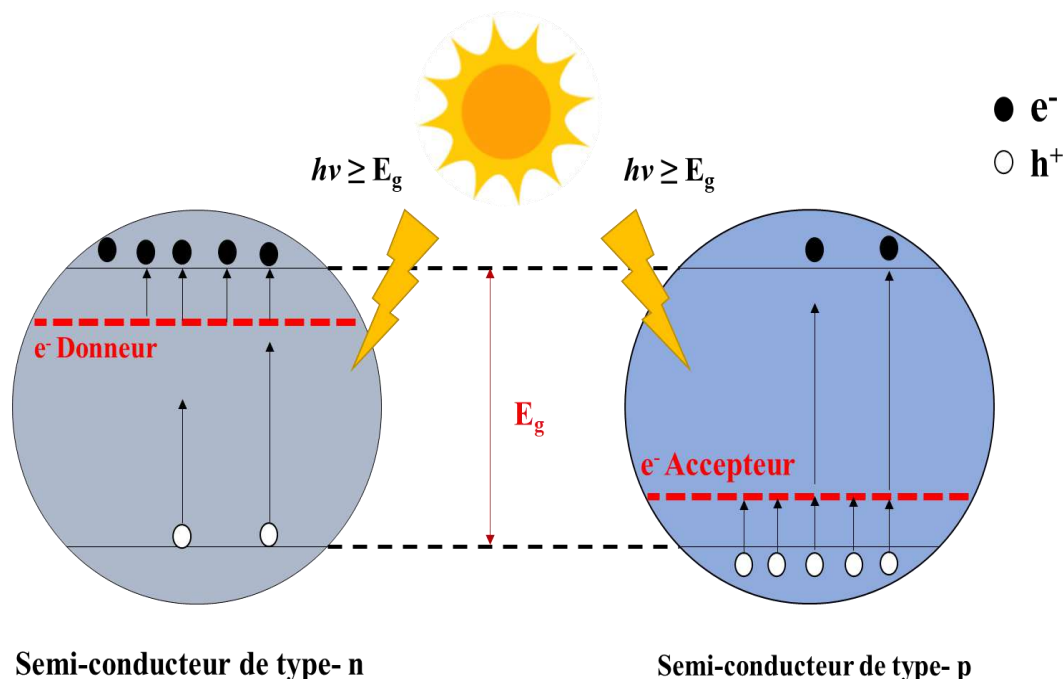


Figure II. 3 : Illustration du dopage de type n et p dans un matériau semi-conducteur (Photo-catalyseur) [73]

II.6.2. Sensibilisation aux colorants

La sensibilisation au colorant est un moyen d'augmenter l'absorption vers la région de la lumière visible grâce à l'incitation de la molécule de colorant photo-excitée [80]. Les électrons sont transférés de la molécule de colorant vers la bande de conduction du semi-conducteur lorsque le niveau d'énergie de la molécule de colorant était plus négatif que le semi-conducteur. Un photo-sensibilisateur idéal doit subir des réactions en arrière lentes et une injection d'électrons rapide pour atteindre une efficacité élevée. Le photo-sensibilisateur doit également avoir un spectre d'absorption élevé dans la lumière visible et les régions infrarouges, l'état d'excitation ayant également une longue durée de vie [81]. Le taux d'injection d'électrons et les réactions de transfert d'électrons de retour de la molécule de colorant au photo-catalyseur dépendent des caractéristiques de la molécule de colorant et des propriétés du semi-conducteur et de ses interactions avec le colorant [82].

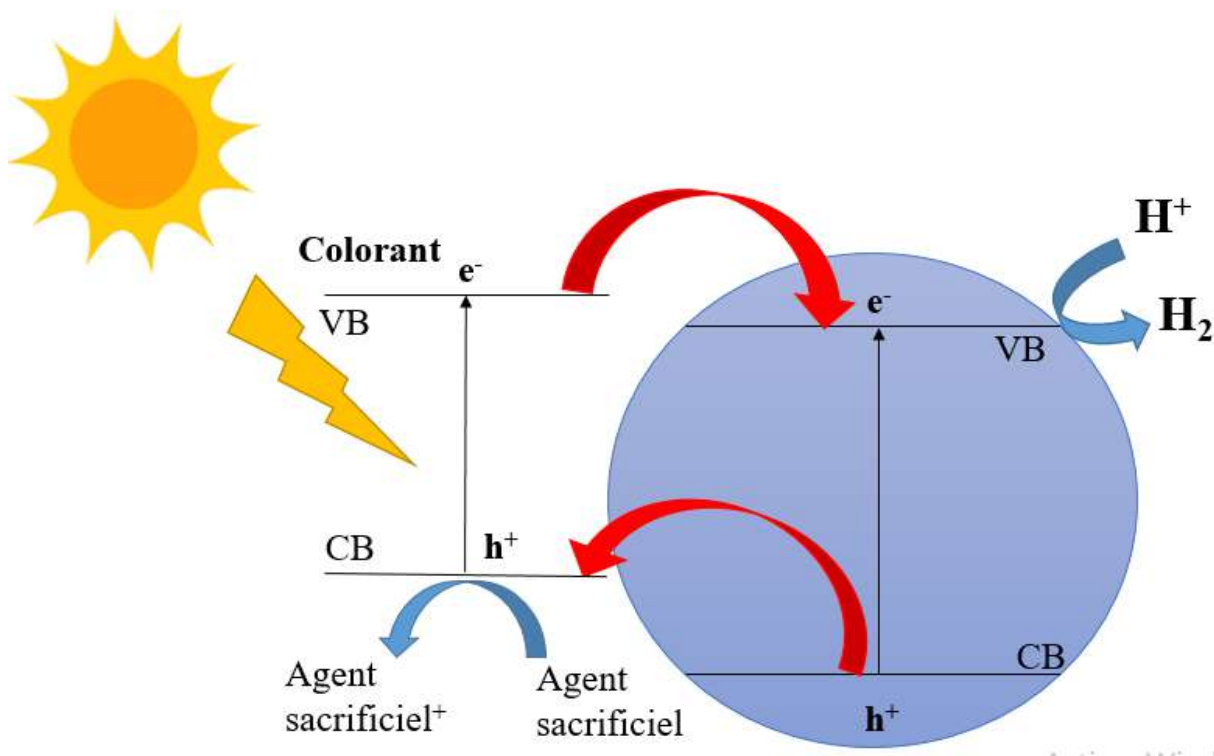


Figure II. 4 : représente la sensibilisation au colorant du semi-conducteur photo-catalyseur [82]

II.6.3. Couplage des photo-catalyseurs

Le couplage est une autre méthode d'utilisation de la lumière visible pour la production d'hydrogène. Lorsqu'un semi-conducteur à grande bande interdite est couplé à un semi-conducteur à petite bande interdite avec un niveau CB plus négatif, des électrons CB peuvent être injectés du semi-conducteur à petite bande interdite au semi-conducteur à grande bande interdite. Ainsi, une large séparation des trous d'électrons est obtenue. Le processus est similaire à la sensibilisation au colorant. La différence est que les électrons sont injectés d'un semi-conducteur à un autre semi-conducteur, plutôt que d'un colorant excité au semi-conducteur. Le couplage réussi des deux semi-conducteurs pour la production d'hydrogène photo-catalytique à division d'eau sous irradiation à la lumière visible peut être obtenu lorsque les conditions suivantes sont remplies: (i) les semi-conducteurs doivent être exempts de photo-corrosion, (ii) le semi-conducteur à petite bande interdite doit pouvoir être excité par la lumière visible, (iii) le CB du semi-conducteur à petite bande interdite doit être plus négatif que celui du semi-conducteur à grande bande interdite, (iv) le CB du semi-conducteur à grande bande interdite doit être plus négatif que $E(H_2/H_2O)$ et (v) l'injection d'électrons doit être rapide et efficace [83].

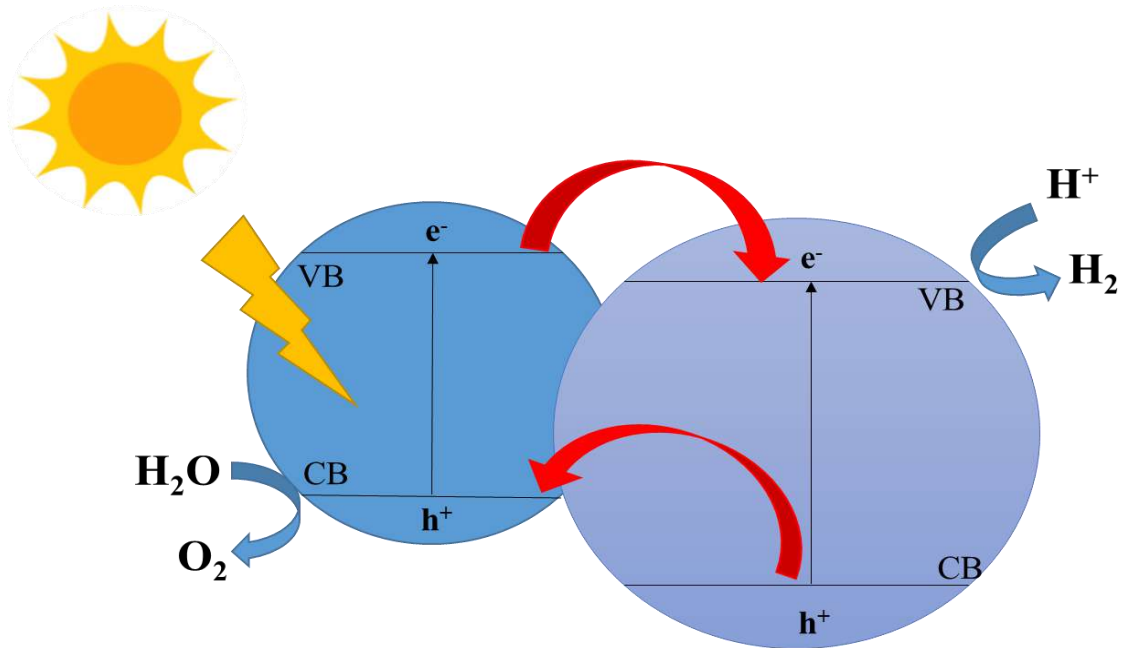


Figure II. 5 : représente le processus de couplage des photo-catalyseurs [84].

II.6.3.1. Le principe du couplage des photo-catalyseurs

Le principe de cette méthode est de juxtaposer deux semi-conducteurs de gaps différents, l'un ayant une couche de valence et de conduction à potentiel plus cathodique que l'autre ou inversement, deux cas de figure peuvent se présenter selon la lumière imposée [84] :

- L'illumination peut exciter les deux photo-catalyseurs. Dans ce cas, les électrons excités de la couche de conduction de l'un rejoignent la couche de conduction de l'autre au niveau énergétique inférieur et les trous font le passage inverse. Les charges seront dans ce cas séparées.
- L'illumination n'excite qu'un seul photo-catalyseur. Il y a seulement une accumulation d'électrons sur l'une des bandes de conduction, moins de paires électrons/trous sont alors produites avec une séparation des charges dans le photo-catalyseur excité. Le couplage des semi-conducteurs pour une utilisation photo-catalytique a deux principaux objectifs : le premier étant de diminuer le taux de recombinaison des électrons avec les trous, le second est de décaler la limite d'absorption de la lumière par le photo-catalyseur vers les longueurs d'onde dans le domaine du visible et ceci afin d'absorber le maximum de lumière visible et d'utiliser au mieux l'énergie solaire.

Les semi-conducteurs les plus utilisés comme photo-catalyseurs de base à coupler sont TiO_2 , WO_3 et SnO_2 . La largeur de leur bande interdite (E_g) (TiO_2 , $E_g = 3,2 \text{ eV}$; WO_3 , $E_g = 2,8 \text{ eV}$; SnO_2 , $E_g = 3,6 \text{ eV}$) rend le processus d'oxydation photo-catalytique actif sous la lumière de la région UV, ce processus ne se déroule pas efficacement sous la lumière solaire car seulement 4% du rayonnement solaire est dans la région de l'ultraviolet. D'où la nécessité de les coupler avec d'autres semi-conducteurs pour les activer plus sous la lumière visible [85].

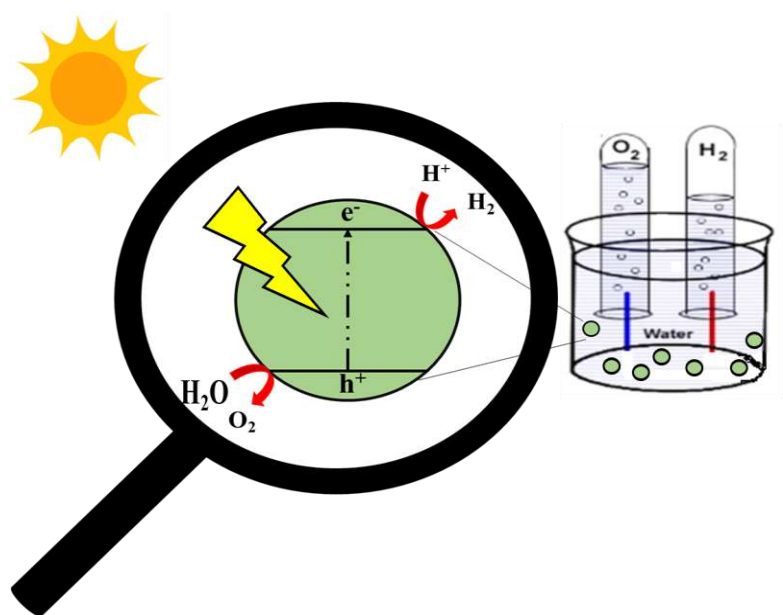
II.6.3.2. Les facteurs affectant le processus du couplage

Plusieurs facteurs peuvent entrer en jeu lors de la juxtaposition des deux semi-conducteurs et influencer l'efficacité de ce procédé comme la densité de l'élément introduit, sa dispersion, la taille des grains du dopant et leur répartition par rapport à celle du photo-catalyseur initial et le taux de cristallinité [86]. La méthode de préparation de ces photo-catalyseurs couplés ainsi que les précurseurs utilisés sont par conséquent très importants et peuvent modifier les résultats d'une étude à une autre pour un même polluant ainsi que le pourcentage optimal du photo-catalyseur dopant.

II.7. Conclusion

Enfin, nous pouvons conclure que l'étude de la génération d'hydrogène à l'aide de photo-catalyseur est une méthode efficace et économique basée sur l'énergie solaire, mais l'activité de ces photo-catalyseurs est affectée par les facteurs mentionnés ci-dessus. Donc, nombreuses études se sont concentrées sur l'augmentation de l'efficacité des photo-catalyseurs, en particulier dans la région visible du rayonnement solaire, pour contribuer à améliorer la production d'hydrogène.

PARTIE EXPÉRIMENTALE



III.1. Introduction

L'application de la nanotechnologie dans le procédé de la production de l'hydrogène par l'électrolyse d'eau est l'une des solutions particulières pour résoudre le problème énergétique et diminué la pollution environnementale résultant des sources fossiles.

Notre étude est divisée en deux parties, la première partie consiste à observer le comportement de trois oxydes métalliques TiO_2 , MnO_2 et Al_2O_3 utilisés séparément comme des matériaux photo-catalyseurs, puis le couplage entre eux sur l'efficacité de génération d'hydrogène.

La deuxième partie a pour but d'examiné l'effet des conditions climatiques et certains facteurs affectant l'activité du meilleur photo-catalyseur durant la production de l'hydrogène par le procédé de l'électrolyse de l'eau.

Ce travail a été effectué au laboratoire de génie des procédés de la faculté des sciences appliquées de l'Université d' Ouargla.

III.2. Présentation générale du lieu d'expérimentation (Ouargla)

Les conditions climatiques font que la ville d'Ouargla (altitude 31,95 nord, longitude est 5,40 et altitude 141 m) en le sud d'Algérie, bénéficie d'un climat sec et aride, caractérisé par un ensoleillement exceptionnel, vu sa localisation géographique et son éloignement de la côte méditerranéenne. Le plus souvent, la ville d'Ouargla a un taux d'insolation très important et la moyenne annuelle de l'irradiation globale mesurée sur un plan horizontal d'environ 3500 h par an et génère environ 2 650 kWh/ (m^2 / an), Cela fait la ville d'Ouargla un excellent endroit pour la production d'hydrogène utilisant l'énergie solaire [87].

III.3. La conception des électrolyseurs

Les électrolyseurs utilisés dans nos expériences ont une conception très simple, se compose de quatre électrolyseurs transparents identiques E_1 , E_2 , E_3 et E_4 fabriqués avec un bassin en verre de ($23,5 \times 23,5 \times 13$ cm) de volume. Dans chaque bassin d'électrolyseur, deux électrodes en cuivre métallique ont été fixées par un support en bois, qui présente l'avantage d'être facile à construire et surtout à maintenir. Ils ont les mêmes dimensions, l'un reste comme électrolyseur conventionnel (témoin) et les autres font l'objet d'étude.

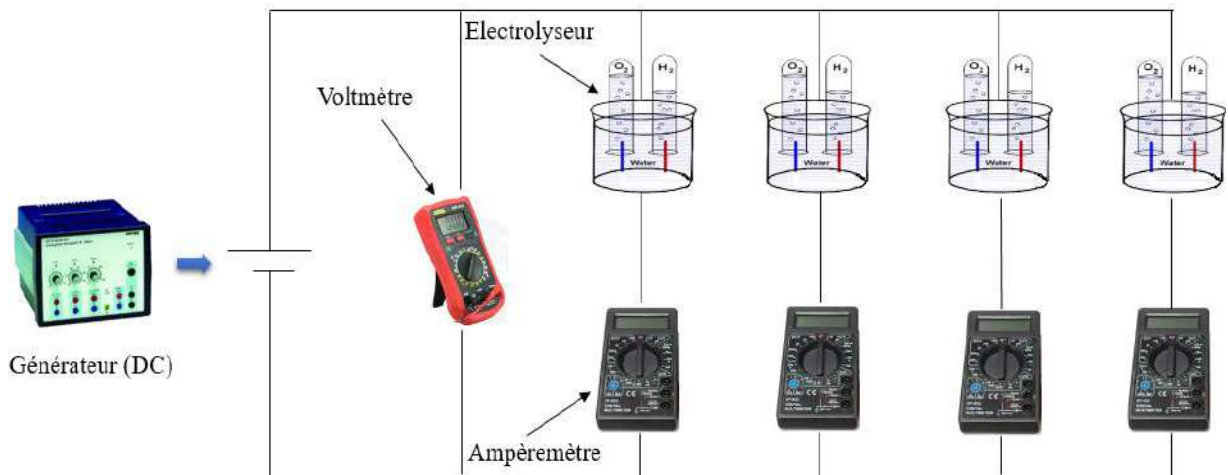


Figure III. 1 : schéma de montage expérimental de la production d'hydrogène

III.4. Les instruments et les appareils des mesures du prototype expérimental

III.4.1. Electrolyseur

Les cellules utilisées dans notre système sont présentée par des électrolyseurs de type alcalin (voir figure III.2).

L'électrolyse est la décomposition de la molécule d'eau par le passage d'un courant électrique, d'un corps ionisé (en général dissous dans l'eau) dénommé électrolyte (dans notre travail est l'hydroxyde de potassium KOH). Les particules chargées sont attirées vers l'électrode de signe contraire à leur charge, les anions vers l'anode et les cations vers la cathode.

Quelle que soit la dimension de la cellule d'électrolyse, le principe de fonctionnement reste le même :

- Une cathode unipolaire constituant le bac en cuivre de la cellule pour la génération de l'hydrogène.
- Une anode, électrode positive aussi en cuivre, pour la génération de l'oxygène.

La cellule est raccordée au courant produit par un générateur de courant continu. L'hydrogène généré et stocké dans le tube gradué jusqu'à ce qu'il soit rempli. Pour un bon fonctionnement de l'électrolyseur, les cellules nécessitent un appoint en eau déminéralisée à chaque essai.



Figure III. 2 : Les électrolyseurs utilisés

III.4.2. Générateur électrique (DC)

Le générateur (figure III.3) est responsable de la conversion instantanée du courant alternatif en courant continu dans le circuit électrique, il est connecté aux cellules d'électrolyse représente la source de l'alimentation électrique de notre système



Figure III. 3: Générateur de courant continue (DC)

III.4.3. solaire-mètre

Le solaire-mètre (voir figure III.4) est constitué d'une cellule optique placée sur la vitre, et un appareil électronique qui transforme le rayonnement en une lecture directe sur un petit écran numérique, et donne une valeur réelle du rayon incident sur la vitre en (W/m^2) ainsi que la quantité d'énergie en (Wh/m^2 .jour).



Figure III. 4: Solaire-mètre (Mac-Solar)

III.4.4. Voltmètre

Le voltmètre (figure III.5) est un instrument utilisé pour mesurer la différence de potentiel électrique entre deux points dans un circuit électrique, grandeur dont l'unité de mesure est le volt (V). Les voltmètres analogiques sont utilisés comme indicateurs rapides de l'ordre de grandeur ou de la variation de la tension mesurée.



Figure III. 5: Voltmètre

III.4.3. Ampèremètre

L'ampèremètre (figure III.6) est un instrument de mesure utilisé pour mesurer le courant électrique dans un circuit. Les courants électriques sont mesurés en ampères (A), d'où le nom. De plus petites valeurs de courant peuvent être mesurées en utilisant un milliampèremètre ou un microampèremètre. Pour mesurer l'intensité du courant traversant un dipôle (dans notre cas c'est l'électrolyseur), on branche l'ampèremètre en série avec ce dipôle. Son sens de branchement doit être respecté : le sens positif du courant impose l'entrée de ce courant par la borne positive de l'ampèremètre.



Figure III. 6 : Ampèremètre

III.4.4. Thermocouple

Un thermocouple (figure III.7) est une jonction entre deux métaux différents qui produit une tension liée à une différence de température . Les thermocouples sont utilisés largement comme capteurs pour la mesure et le contrôle de température, ils peuvent également être utilisés pour convertir la chaleur en énergie électrique. Ils sont équipés des connecteurs standards



Figure III. 7: Thermocouple

III.4.5. Hygromètre

Hygromètre (figure III.8) est un appareil qui est installé à l'air libre à une hauteur entre (1 – 1,5 m) sur la surface de la terre pour mesurer : la température ambiante et l'humidité relative.



Figure III. 8 : Hygromètre

III.4.5. Eprouvette graduée

L'éprouvette graduée est un récipient utilisé pendant les expériences pour mesurer le volume de l'hydrogène (figure III.9)



Figure III. 9: Eprouvette graduée 500 ml

III.5. Les grandeurs mesurées pendant les expériences

A partir de ces expériences, nous avons mesuré les grandeurs suivantes :

- Le rayonnement solaire.
- La température au niveau de bassin des électrolyseurs.
- La température ambiante.
- Le volume de l'hydrogène produit



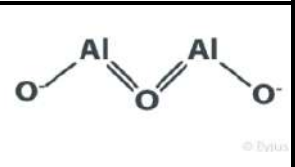
III.6. Les photo-catalyseurs utilisés dans les expériences

Le choix des oxydes métallique s'effectue par plusieurs critères, généralement doit posséder les propriétés suivantes :

- Etre photo-actif
- Etre biologiquement et chimiquement inerte
- Etre photo stable et non corrosif
- Etre peu couteux et non toxique

Le tableau III.1 présent les oxydes métalliques choisi dans nos expériences, leurs structure chimique et quelques caractéristiques.

Tableau III. 1 : les oxydes métalliques Al_2O_3 , TiO_2 et MnO_2 et leurs caractéristiques [88-89].

Oxyde métallique	Al_2O_3	TiO_2	MnO_2
Façonner le produit			
Structure chimique		$\text{O}=\text{Ti}=\text{O}$	$\text{O}=\text{Mn}=\text{O}$
Masse molaire (g/mol)	101.96	79.87	86.94
L'état physique à 20 (°C)	Solide	Solide	Solide
Couleur	Blanc cristalline	Blanc	Gris à noir
Odeur	Sans odeur	Sans odeur	Sans odeur
Densité (g/cm ³)	4	4.24	5.03
Solubilité dans l'eau à 20 (°C)	Insoluble	Insoluble	Insoluble

III.7. Expérimentation (Première partie)

III.7.1. Introduction

Le but principale de première partie consist a testé trois différent oxydes métalliques : TiO_2 , Al_2O_3 et MnO_2 séparément, puis le couplage entre eux deux à deux sur l'efficacité de la production de l'hydrogène.

III.7.2. La procédure expérimentale

Les quatre électrolyseurs transparents alimentés par un générateur (DC), deux tubes à essai en verre recouvrant les électrodes ont été placés pour capturer l'hydrogène produit pendant l'expérience. L'électrolyseur (E_1) utilisé comme contrôle (témoin) et les autres font l'objet de notre étude. Des expériences ont été réalisées sous pression atmosphérique, température ambiante et rayonnement solaire mesurés toutes les heures (de 8 h 00 à 17 h 00). Les mêmes conditions de fonctionnement ont été appliquées à tous les électrolyseurs (ampérage 1,5 A et tension 15 V) pendant les expériences, ces derniers se fait en deux séries illustré ci-dessous :

III.7.2.A. Première série

Dans cette expérience, la concentration d'électrolyte (KOH) est fixée à 30 g / l et 10 g / l d' Al_2O_3 , TiO_2 et MnO_2 sont ajoutés au sein des électrolyseurs E_2 , E_3 et E_4 , respectivement.

III.7.2. B. Deuxième série

Afin d'observer l'influence du couplage (un mélange de % en poids) entre deux photocatalyseurs sur le taux de production d'hydrogène, nous avons utilisé le rapport de (100%; 0%), (25%; 75%), (50%; 50%), (75% ; 25%) et (0%; 100%)% en poids pour chacun d'eux et nous avons pris la même concentration de KOH (30 g / l) comme illustré dans les tableaux ci-dessous:

Tableau III. 2 : Les proportions en poids (% wt) du mélange MnO_2 - Al_2O_3

Mélange	MnO_2 (%)	Al_2O_3 (%)
M	100	0
X1	25	75
X2	50	50
X3	75	25
A	0	100

Tableau III. 3: Les proportions en poids (% wt) du mélange TiO₂-Al₂O₃

Mélange	TiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)
T	100	0
Y1	25	75
Y2	50	50
Y3	75	25
A	0	100

Tableau III. 4: Les proportions en poids (% wt) du mélange TiO₂-MnO₂

Mélange	TiO ₂ (%)	MnO ₂ (%)
T	100	0
Z1	25	75
Z2	50	50
Z3	75	25
M	0	100

III.8. Expérimentation (Deuxième partie)

III.8.1. Introduction

La deuxième partie consiste à observer l'effet des conditions opératoires ainsi que l'influence des conditions climatiques (des saisons été et hiver) sur le processus d'électrolyse de l'eau, en plus de l'effet de la variation de la concentration de l'électrolyte et la concentration du meilleur photo-catalyseur sur l'efficacité de la production d'hydrogène réalisée en deux test illustré comme suit :

III.8.2. Premier test : (influence de la concentration d'électrolyte)

Notre étude dans cette expérimentation consiste à fixer la concentration du meilleur photo-catalyseur à 10 g / l et à faire varier la concentration d'électrolyte (KOH) entre 10 g / l et 50 g /

l en ajoutant une quantité régulière de 10 g / l chacun temps, afin de connaître l'effet de la concentration d'électrolyte sur l'activité photo-catalyseur et par conséquent de production d'hydrogène.

III.8.3. Deuxième test : (influence de la concentration du photo-catalyseur)

Afin d'étudier l'influence de la concentration du photo-catalyseur, 30 g / l de KOH sont utilisés comme concentration fixe d'électrolyte en faisant varier les concentrations du meilleur photo-catalyseur dans la gamme de 10 à 25 g / l par l'ajout de 5 g / l à chaque fois.

Enfin, nous avons réalisé une étude comparative concernant l'effet des conditions climatiques d'été et d'hiver sur l'activité de 10 g / l du meilleur photo-catalyseur sous 30 g / l de KOH sur la production d'hydrogène.

III.9. Résultats et discussions

III.9.1. Première partie

Dans cette partie, nous allons exposer les résultats expérimentaux obtenus pendant les expériences effectuées dans la première partie, puis nous avons fait une discussion des résultats qui correspondent toutes les courbes existantes dans toutes les expériences réalisées.

III.9.1.A. Les graphes et l'interprétation des résultats

La figure III.10 montre la variation de rayonnement solaire et de la température ambiante en fonction de temps locale à l'emplacement des expériences. Comme indiqué la figure, il est clair que les courbes de ces deux paramètres suivent la même tendance car la température ambiante dépend généralement de l'intensité solaire. Les valeurs maximales enregistrées sont respectivement de 1046 w / m² et 30,2 ° C de rayonnement solaire et de température ambiante.

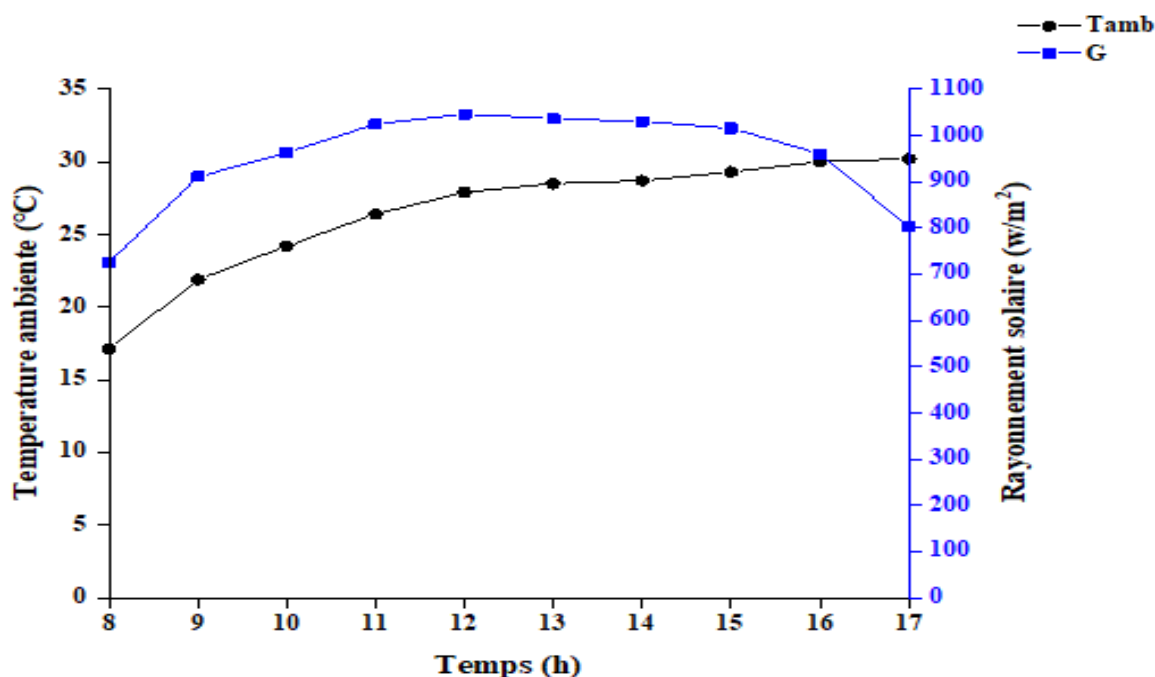


Figure III. 10: Le rayonnement solaire et la température ambiante en fonction du temps.

La figure III.11 illustre la variation de la température dans le bassin de l'électrolyseur de l'unité témoin en fonction du temps.

Au début de l'électrolyse, la température de l'électrolyte était de $21,2\text{ }^{\circ}\text{C}$; tant que l'électrolyse se poursuit, la température augmente pendant 5 heures pour atteindre $35,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ à 13 h. Ceci s'explique par le fait que l'eau ou bien le KOH n'était pas pur, ce qui déclenchait certaines réactions parasites qui étaient à l'origine de l'augmentation de la température du milieu. Après la consommation de ces impuretés, la température diminue à nouveau mais l'effet de l'inertie thermique et de la température ambiante a limité sa décroissance rapide vers sa valeur initiale. Nous devons souligner que la température de l'électrolyte dans les autres unités est proche de celle du témoin d'environ un degré.

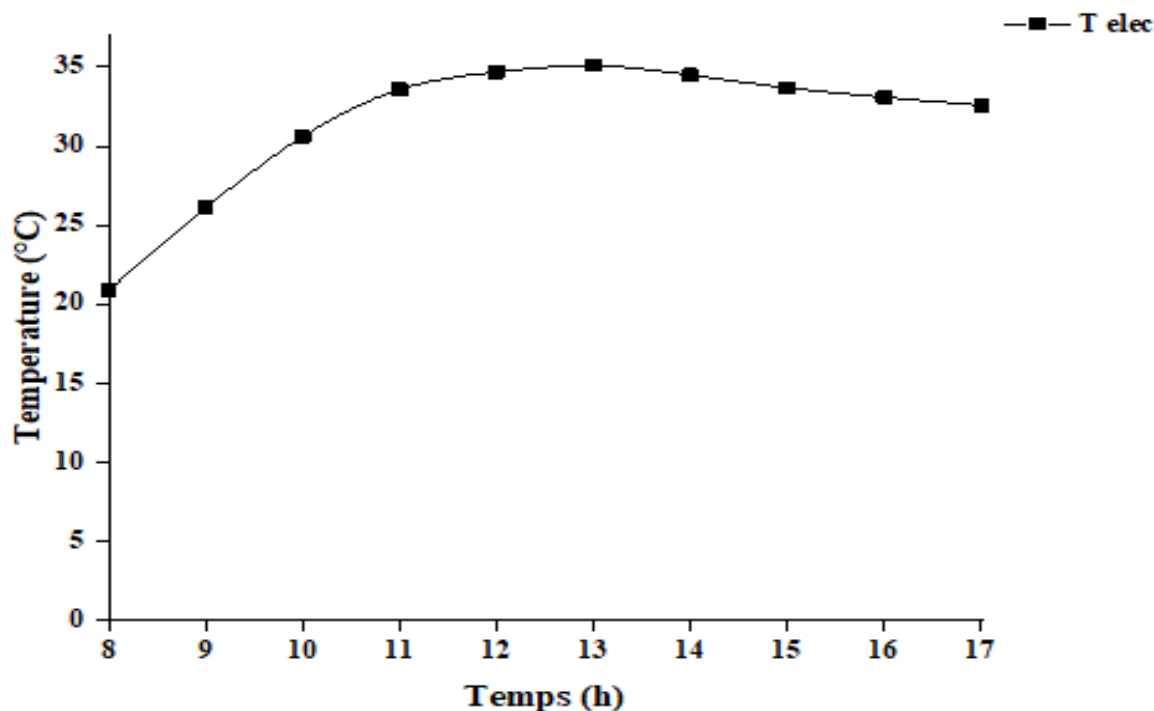


Figure III. 11: La température de l'électrolyte (KOH) en fonction du temps.

La Figure III.12 clarifie le résultat de la première série d'expériences. Dans cette figure, nous pouvons voir une comparaison entre les effets photo-catalytiques de 3 oxydes métalliques ayant la même concentration (10g / l) ; ce sont : Al_2O_3 , MnO_2 et TiO_2 . Les cumules des productions d'hydrogène par les électrolyseurs apportés par ces oxydes métalliques sont comparés à celui du témoin. D'après les courbes, il est clair que la production de cumulus de MnO_2 est plus remarquable que celle du témoin ; au contraire, le témoin est plus producteur que TiO_2 et Al_2O_3 . A la fin des expériences, les cumulus enregistrés pour toutes les unités sont : 3175 ml, 2795 ml, 2675 ml et 2105 ml de H_2 produits par les unités : MnO_2 , témoin, TiO_2 et Al_2O_3 respectivement. Les taux d'améliorations résultant des unités fournies par (MnO_2), (TiO_2) et (Al_2O_3) sont respectivement : 13,59%, - 4,29% et -24,68% par rapport à l'unité conventionnelle.

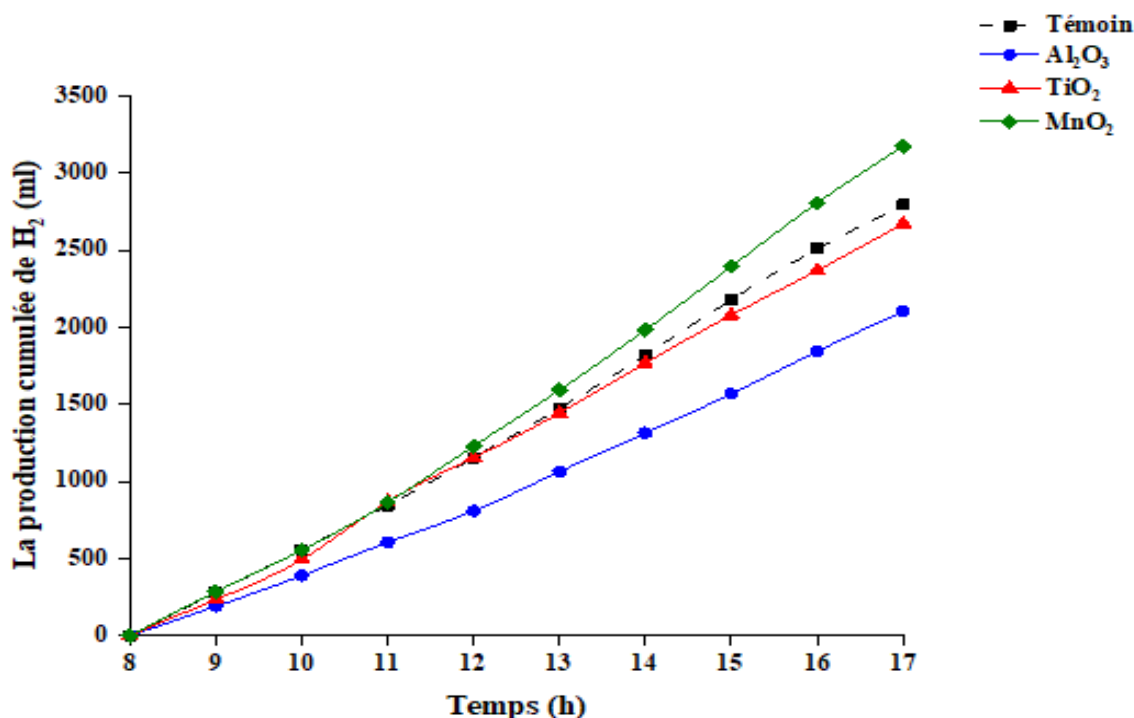


Figure III. 12: La production cumulée de H₂ en utilisant Al₂O₃, TiO₂ et MnO₂ par rapport au témoin en fonction du temps.

La figure III.13 illustre le cas du mélange de deux oxydes métalliques MnO₂ et Al₂O₃ avec des portions différentes.

Le meilleur résultat est obtenu lorsque les concentrations des deux oxydes sont égales (courbe X2). Ce dernier cas est suivi des autres cas (X1 et X3) qui sont légèrement proches les uns des autres. Ainsi, lorsque les concentrations pondérales sont égales, les deux oxydes métalliques MnO₂ et Al₂O₃ se comportent comme des photo-catalyseurs.

En termes de production d'hydrogène, le meilleur cas (X2) correspond à 3405 ml suivi du deuxième cas (X3) avec 3150 ml et enfin le dernier cas (X1) avec une production de 3035 ml contre seulement 2875 ml d'hydrogène produit par l'unité témoin. Les taux d'améliorations obtenus pour les mélanges : (X2), (X3) et (X1) sont respectivement : 18,43%, 9,56% et 5,56% par rapport au cas de référence.

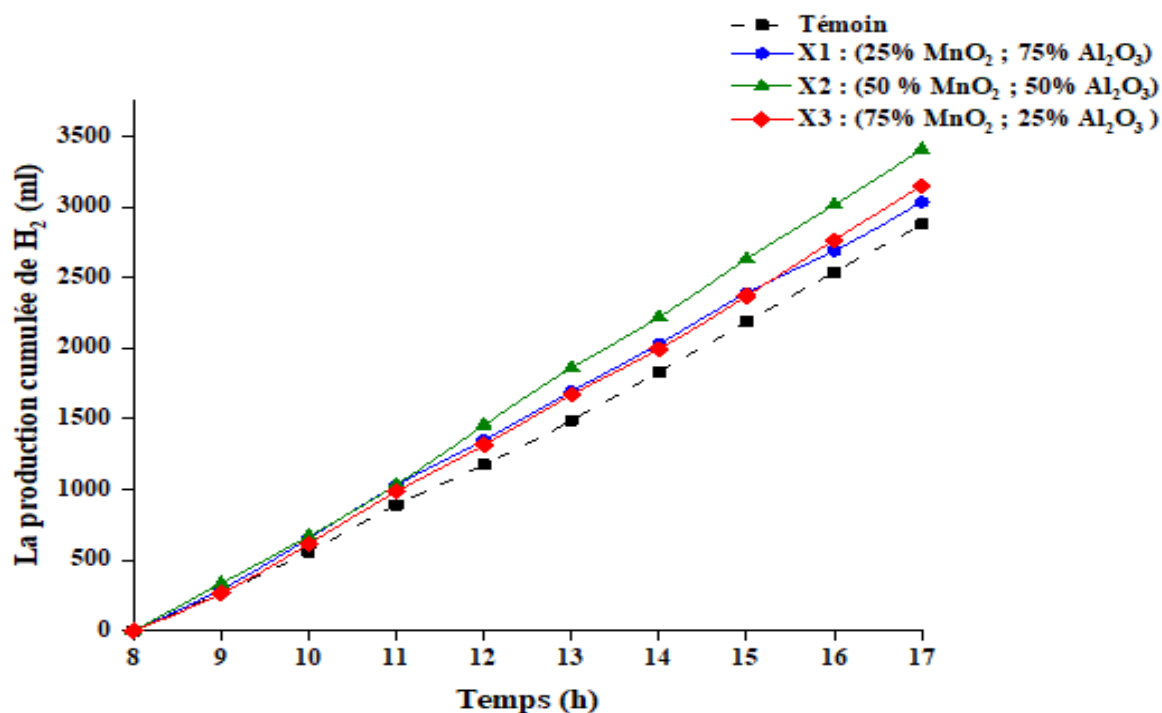


Figure III. 13: La production cumulée de H₂ en utilisant un mélange des photocatalyseurs (% en poids) d'Al₂O₃-MnO₂ par rapport au témoin en fonction du temps.

La figure III.14 montre le cas du mélange d'Al₂O₃-TiO₂ avec différentes portions et son effet sur le rendement en hydrogène généré.

Ici, chacun des deux oxydes joue son propre rôle. L'oxyde de titane a un effet photo-catalytique plus fort que celui de l'oxyde d'aluminium ; ce dernier est généralement un photo-inhibiteur. Selon leurs portions, le meilleur cumulus d'hydrogène est celui de (Y3) suivi du cas (Y2) où les pourcentages sont égaux et enfin du cas (Y1) qui est inférieur par rapport à celui de l'unité témoin.

En termes de cumul d'hydrogène, le meilleur cas (Y3) correspond à 3290 ml suivi du deuxième cas (Y2) avec 2965 ml et enfin le dernier cas (Y1) avec une production de 2365 ml contre 2705 ml produit par l'unité témoin. Les taux d'améliorations obtenus à partir les mélanges : (Y3), (Y2) et (Y1) sont respectivement : 21,62%, 9,61% et -12,57% par rapport au cas classique.

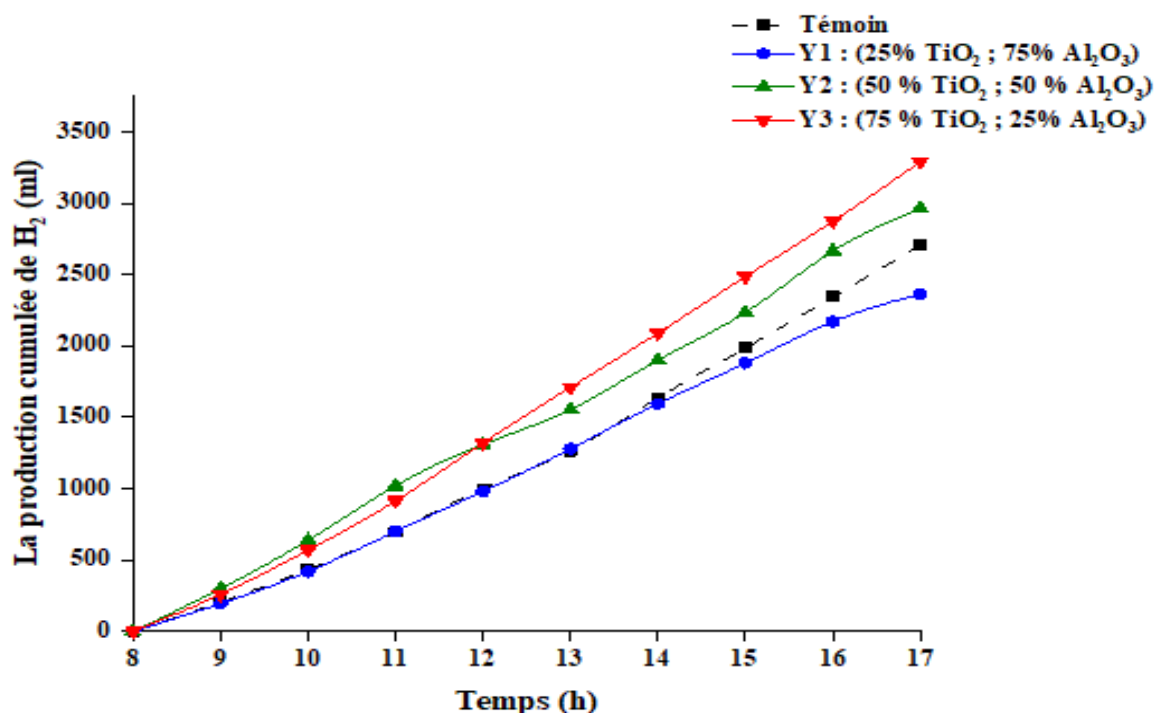


Figure III. 14: La production cumulée de H₂ à en utilisant un mélange des photo-catalyseurs (% en poids) d'Al₂O₃-TiO₂ par rapport au témoin en fonction du temps.

Comme le montre la figure III.15, le cumul d'hydrogène généré par les mélanges de 4 unités de TiO₂-MnO₂ et de l'unité témoin en fonction de l'heure locale est présenté. Ici et à partir du mélange des courbes et des pourcentages, il est clair que le TiO₂ est le meilleur photo-catalyseur par rapport au MnO₂.

Le rendement enregistré par les quatre unités est le suivant : 3335 ; 3230 ; 3005 et 2710 ml de H₂ produits par les unités : Z3 ; Z2 ; Z1 et l'unité témoin respectivement dans les mêmes conditions. Les taux d'améliorations du rendement en hydrogène par rapport à l'unité conventionnelle sont : 23,06 ; 19,19 et 10,88% pour les unités Z3 ; Z2 et Z1 respectivement.

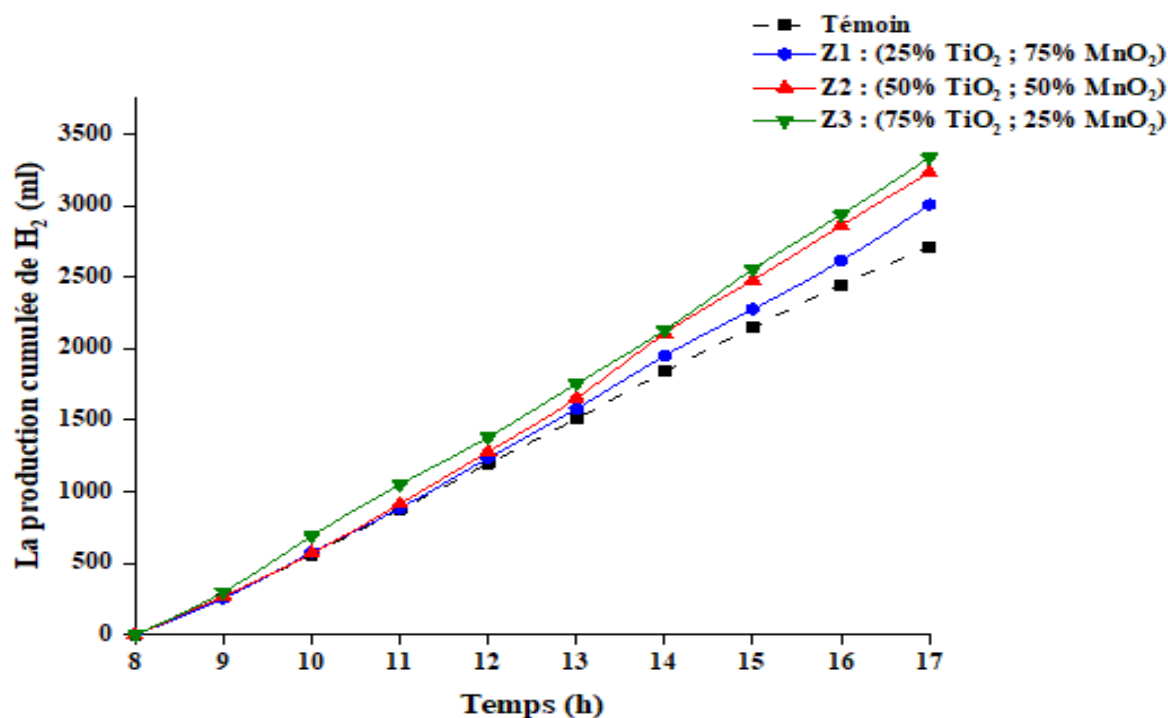


Figure III. 15: La production cumulée de H₂ en utilisant un mélange des photo-catalyseurs (% en poids) de TiO₂-MnO₂ par rapport au témoin en fonction du temps.

Les figures III.16 (A, B et C) résument le taux d'amélioration de l'hydrogène généré par différentes unités par rapport au mélange de pourcentages différents de tous les oxydes métalliques (de 0 à 100%). Comparaison entre MnO₂ ; TiO₂ et Al₂O₃ c'est-à-dire (M ; T et A), il est clair que dans le milieu basique (KOH), les oxydes métalliques : TiO₂ et Al₂O₃ se comportent comme des photo-inhibiteurs ; au contraire, MnO₂ continue de jouer son rôle de photo-catalyseurs durant tous les expériences.

De la figure III.16 (A, B and C), les taux d'améliorations ou de diminutions pour tous les mélanges d'oxydes métalliques: X1; X2; X3; Y1; Y2; Y3; Z1; Z2 et Z3 sont respectivement: 5,56; 18,43; 9,56%; -12,57; 9,61; 21,62; 10,88; 19,19 et 23,06%. Le meilleur résultat est obtenu dans le cas du Z3 en mélangeant 75% de TiO₂ avec 25% de MnO₂ suivi du cas de Y3 en mélangeant 75% de TiO₂ avec 25% d'Al₂O₃ ; ainsi, le pourcentage massique de 75% de TiO₂ reste la meilleure valeur du mélange capable de donner le meilleur taux d'amélioration de H₂.

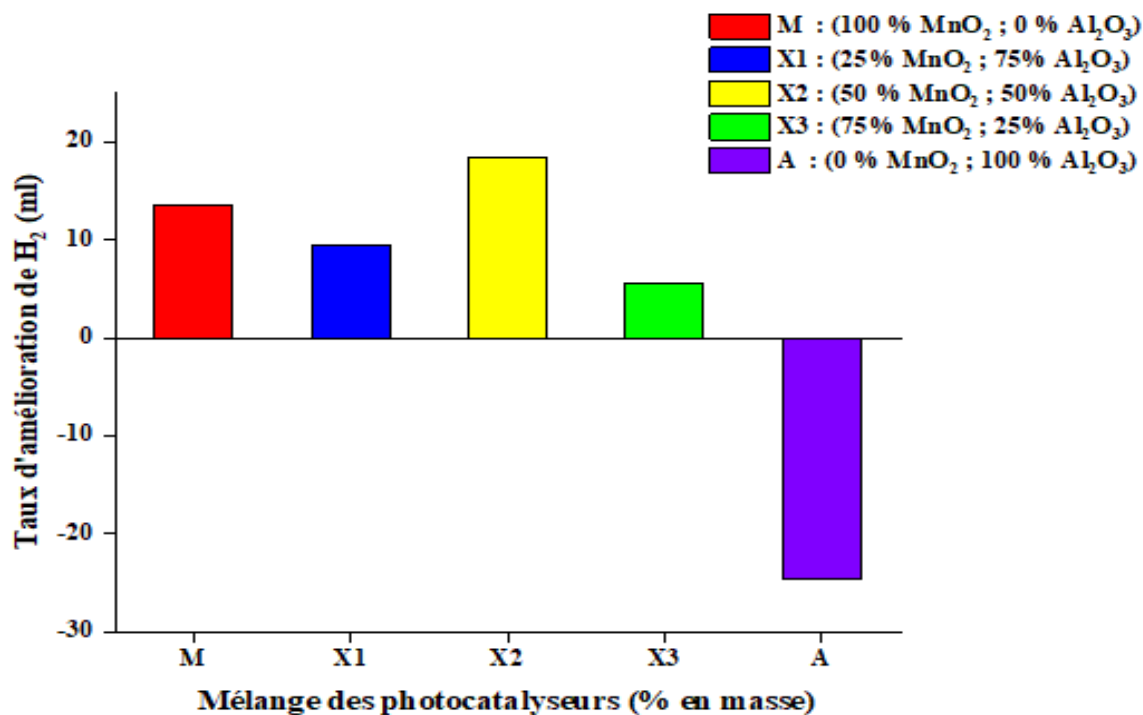


Figure III.16. A: Le taux d'amélioration de H₂ en fonction de mélange des photo-catalyseurs (% en poids) en utilisant Al₂O₃-MnO₂

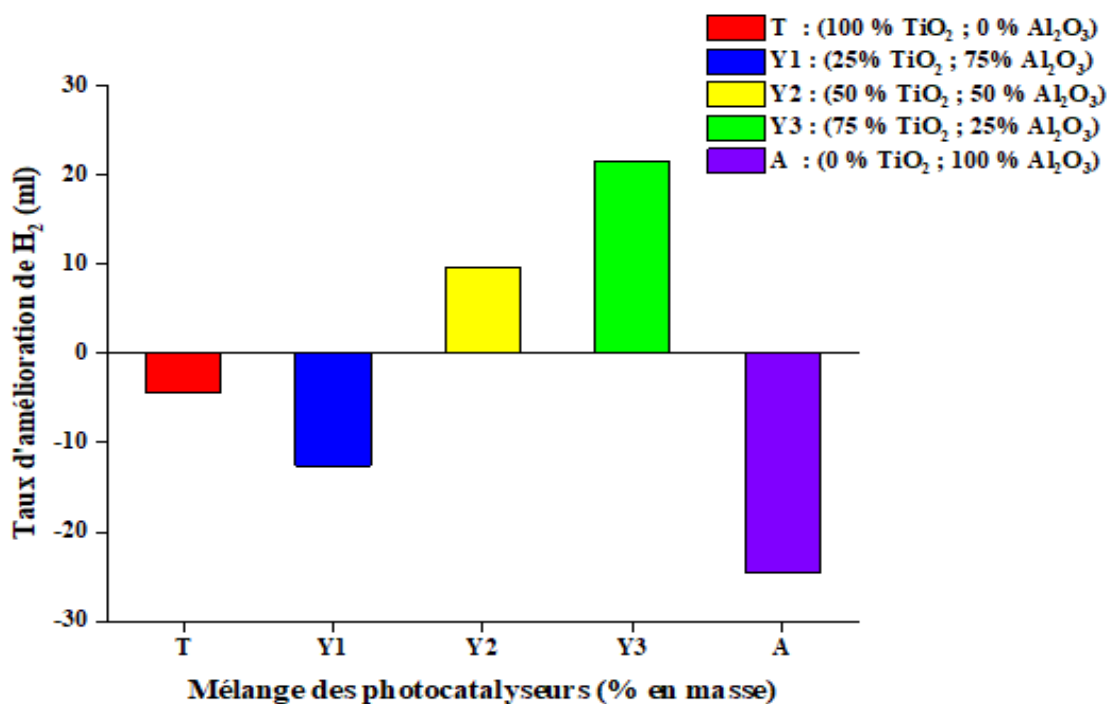


Figure III.16. B: Le taux d'amélioration de H₂ en fonction de mélange des photo-catalyseurs (% en poids) en utilisant Al₂O₃-TiO₂

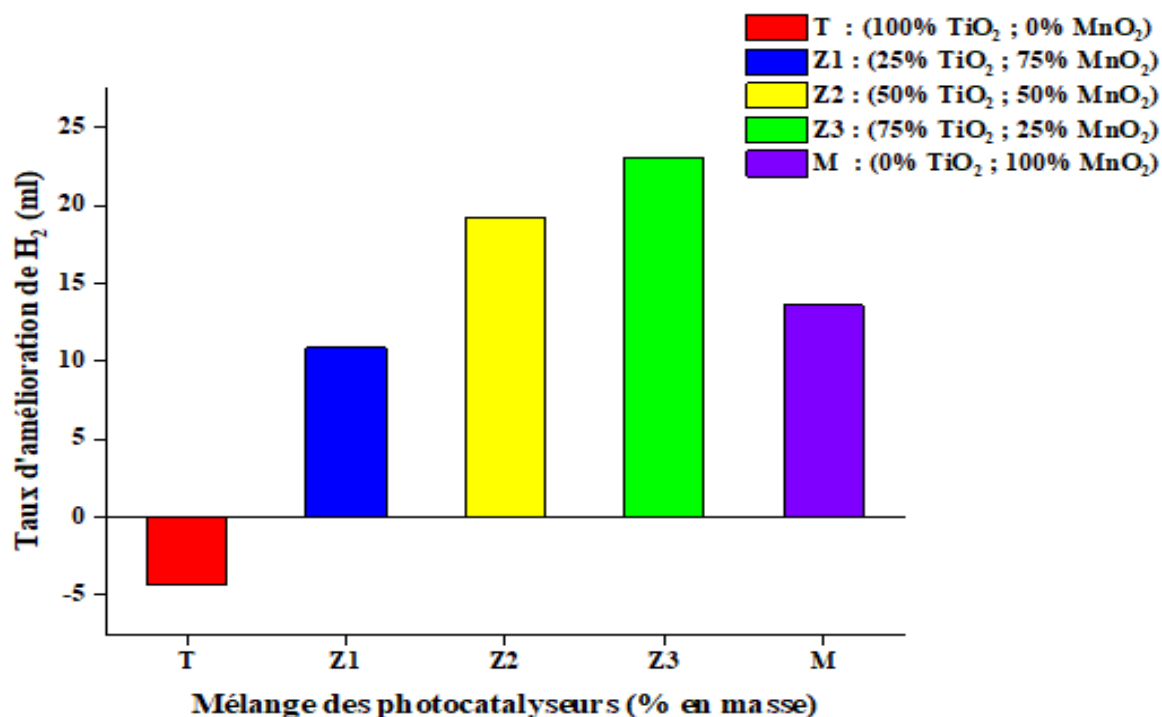


Figure III. 16. C: taux d'amélioration du H₂ en fonction de mélange des photo-catalyseurs (% en poids) en utilisant TiO₂-MnO₂

III.9.1.B. Conclusion n°1

à partir des expériences effectuées, nous pouvons conclure que certains oxydes métalliques ne sont pas efficaces dans le processus de production d'hydrogène, mais nous pouvons augmenter leur activité par le couplage entre ces oxydes avec des proportions bien déterminé.

Le couplage entre les oxydes métalliques est l'une des solutions alternatives à utiliser pour augmenter le taux de la production d'hydrogène, et d'autre part, il réduit l'utilisation d'oxydes coûteux d'un point de vue économique.

III.9.2. Deuxième partie

Dans la deuxième partie, nous allons exposer les résultats concernant l'effet des conditions opératoires et les climatiques sur le meilleur photocatalyseur obtenus pendant les expériences effectuées dans la première partie, puis nous avons fait une discussion des résultats qui correspondent toutes les courbes existantes dans toutes les expériences réalisées.

III.9.2.A. Les graphes et l'interprétation des résultats

La figure III.17 montre les courbes de rayonnement solaire et de la température ambiante en fonction de l'heure locale enregistrées pour un jour choisi en été et en hiver à la cité d'Ouargla. L'environnement saharien existant dans la région d'Ouargla est poussiéreux ; en hiver, la pluie et l'humidité réduisent le taux de poussières dans l'air ambiant, dont l'éclairage est important malgré le fait que l'irradiation solaire reste moins importante que l'été. L'ensoleillement en été reste plus élevé; il peut dépasser en moyenne 1000 W / m^2 alors qu'il reste autour de 900 W / m^2

La température ambiante suit également le même comportement que l'irradiation solaire, mais parfois nous rencontrons des jours exceptionnels que l'on pense être étrangers pour la saison. En début de journée, la température commence à monter en fonction de l'intensité solaire jusqu'au milieu de la journée où elle atteint son maximum puis commence à baisser le soir. La forme des courbes de température ambiante et d'intensité solaire est généralement gaussienne

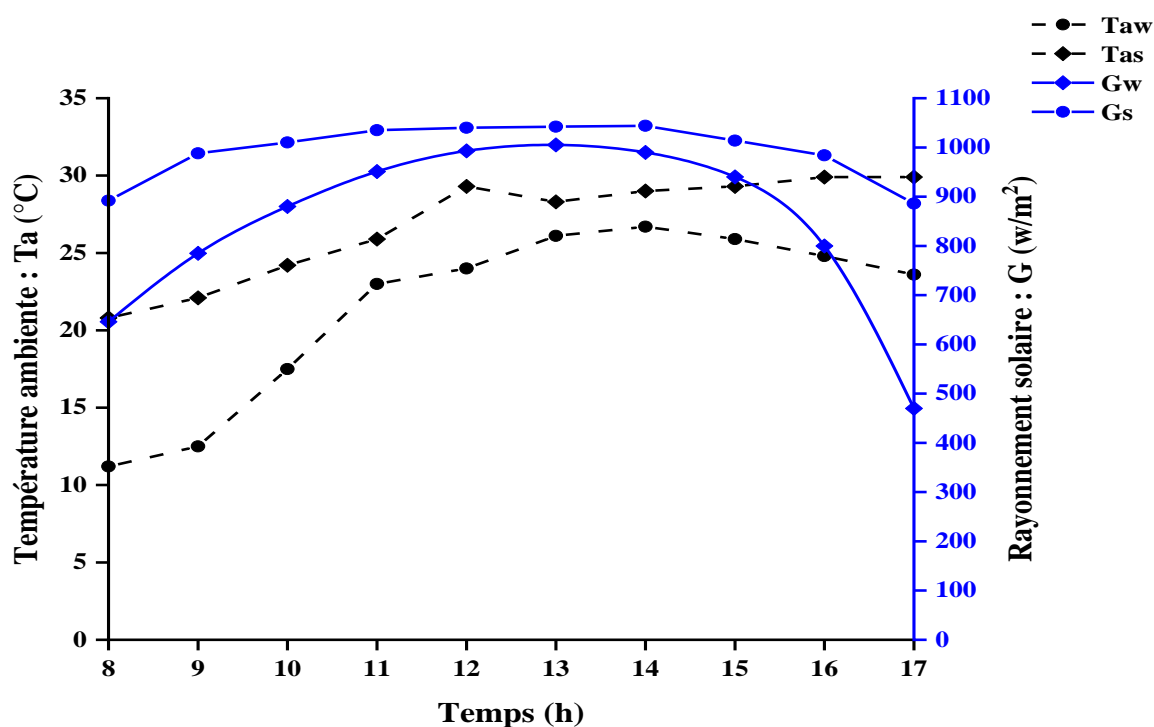


Figure III. 17: Mesure de la température ambiante et du rayonnement solaire des saisons d'hiver et d'été en fonction du temps.

Le premier test consiste à voir l'effet de la concentration d'électrolyte sur le taux de génération d'hydrogène. La figure III.18 montre les résultats. Il est clairement de cette figure que la

production d'hydrogène est directement proportionnelle à la concentration (KOH). Les meilleurs résultats de cumulus d'hydrogène sont obtenus pour 50g / l de KOH.

Cela s'explique par le fait que l'augmentation de la quantité de KOH signifie que l'augmentation des ions dans la solution, ce qui conduit à une conductivité électrique élevée et donc à un taux de production d'hydrogène élevé.

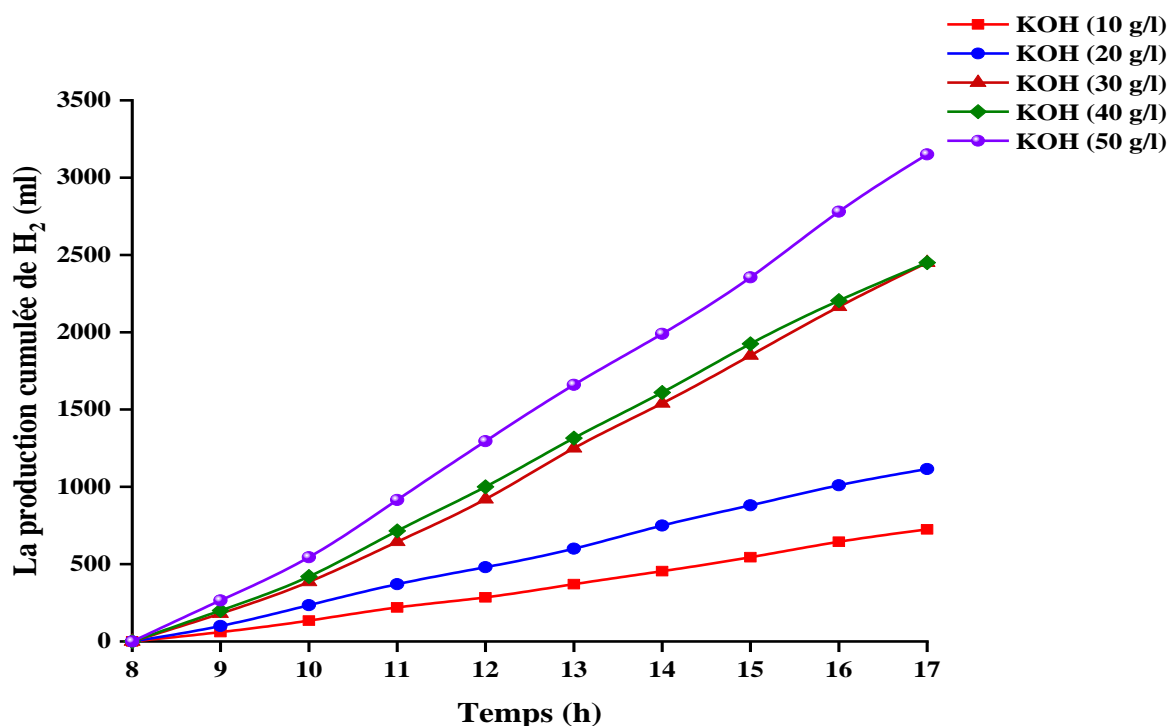


Figure III. 18: la production cumulée de l'hydrogène en utilisant MnO₂ avec différentes concentrations de KOH en fonction du temps

La figure.III.19 clarifie l'augmentation de taux de la production de l'hydrogène comparé avec l'unité de références (témoin) obtenu en utilisant le meilleur oxyde métallique à la même concentration de 10 g / l en fonction de différente concentration de KOH. Nous remarquons que le meilleur résultat est environ de 30% de taux de d'amélioration obtenu pour 10g / l de MnO₂ sous 30g / l de KOH.

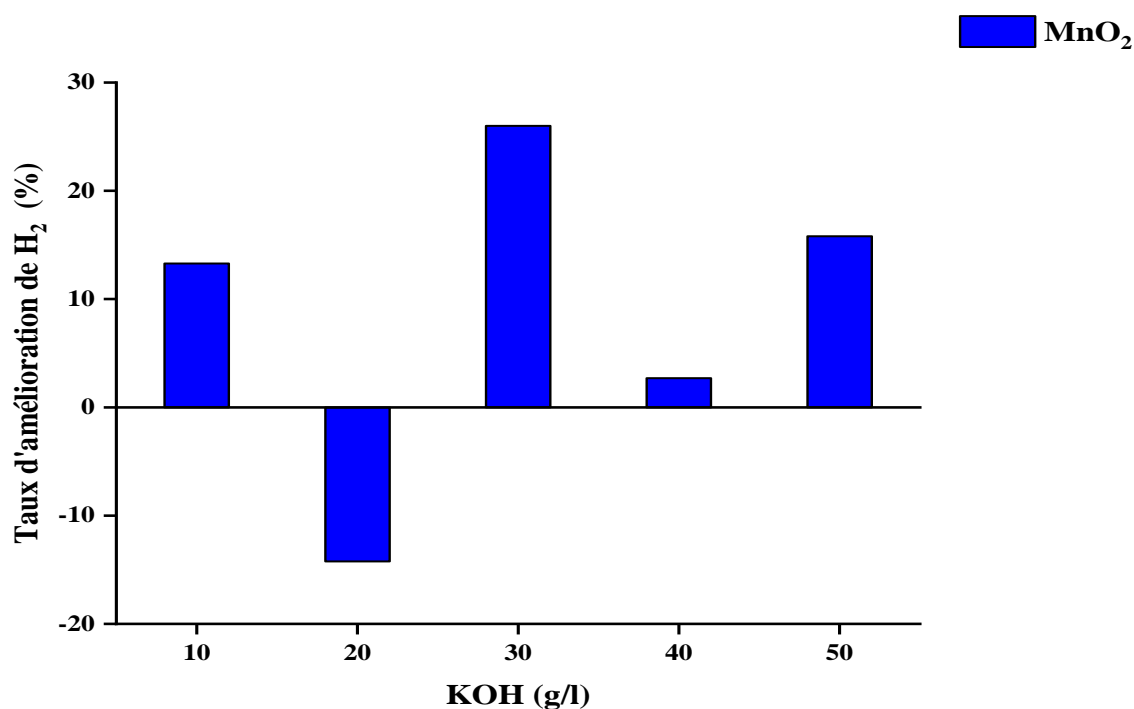


Figure III.19: Taux d'amélioration de la production d'hydrogène en fonction de différente concentration de KOH

La figure III.20 indique l'effet de la concentration de MnO₂ sur le cumulus d'hydrogène en fonction de l'heure locale. Il est clair que le taux de génération d'hydrogène est directement proportionnel à la concentration du photo-catalyseur. La meilleure valeur de 3750 ml de volume d'hydrogène est obtenue pour 25g / l de MnO₂ dans des conditions expérimentales de température, de pression atmosphérique et rayonnement solaires entre 8h00 et 17h00 du temps. Malheureusement, faute de produits chimiques, nos résultats sont limités à 25g / l de MnO₂ et 30g / l de KOH.

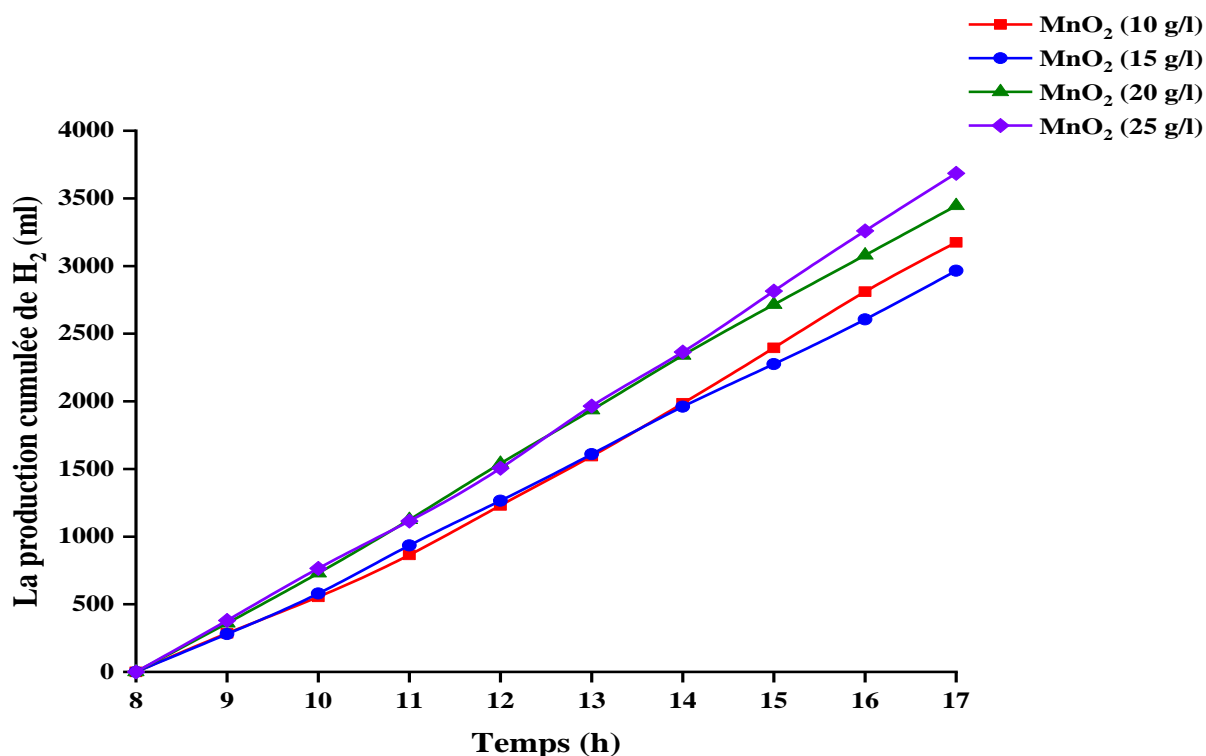


Figure III. 20: La production cumulée de l'hydrogène avec différentes concentrations de MnO_2 en fonction du temps

La figure III.21 montre le taux d'amélioration de la génération d'hydrogène pour MnO_2 dans une concentration de KOH de 30 g / l. D'après la figure III.19 et cette figure, nous pouvons en déduire que MnO_2 se comporte comme un matériau photo-catalyseur sous de fortes concentrations de KOH. Il est clair que le taux d'augmentation de la génération d'hydrogène augmente généralement avec l'augmentation de la concentration de MnO_2 . Malheureusement, en raison du manque de produits chimiques dans notre laboratoire, nos expériences sont limitées à 25g / l de MnO_2 et 50g / l de KOH ; alors, nous rencontrons des chercheurs et des enquêteurs pour poursuivre cette étude expérimentale

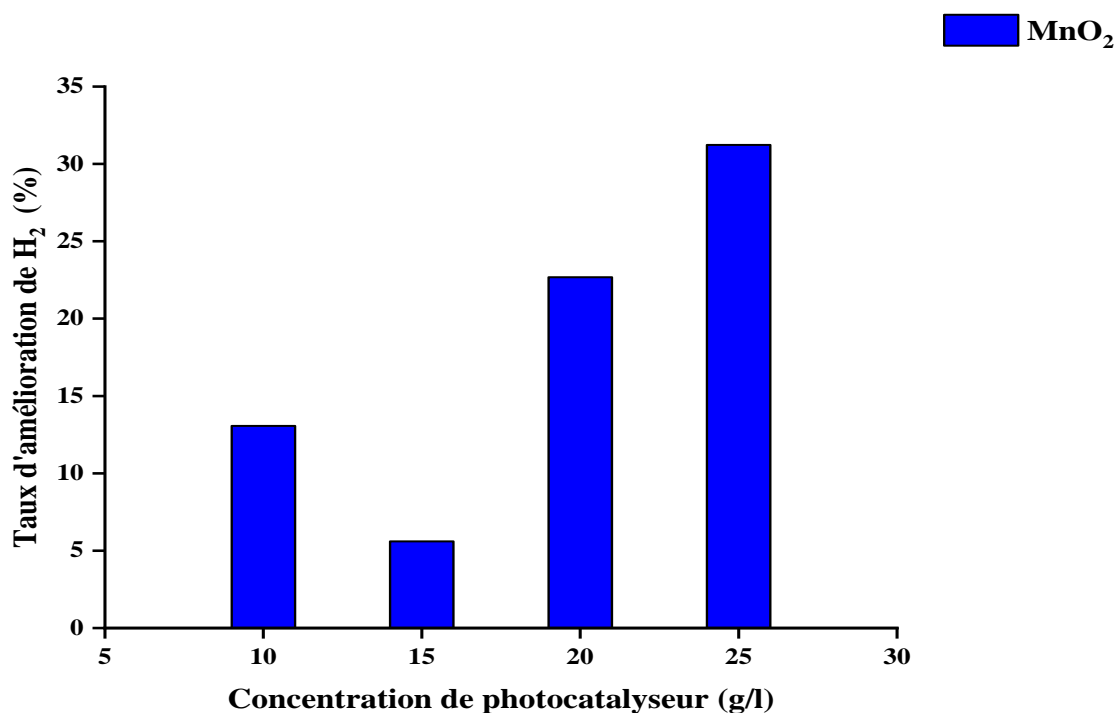


Figure III. 21: Taux d'amélioration de l'hydrogène en fonction de différente concentration de MnO₂

La figure III.22 montre la comparaison du cumule de production de l'hydrogène dans deux conditions climatiques : saison d'hiver et saison d'été dans la ville de Ouargla. Comme indiqué précédemment (figure III.17), soit le rayonnement solaire et la température ambiante sont plus élevées en saison d'été ; ainsi, le rôle du photo-catalyseur est clairement observé en été ; par conséquent, nous pouvons résumer à partir de la figure III.22 que le taux de génération d'hydrogène est meilleur en saison d'été par rapport la saison de l'hiver

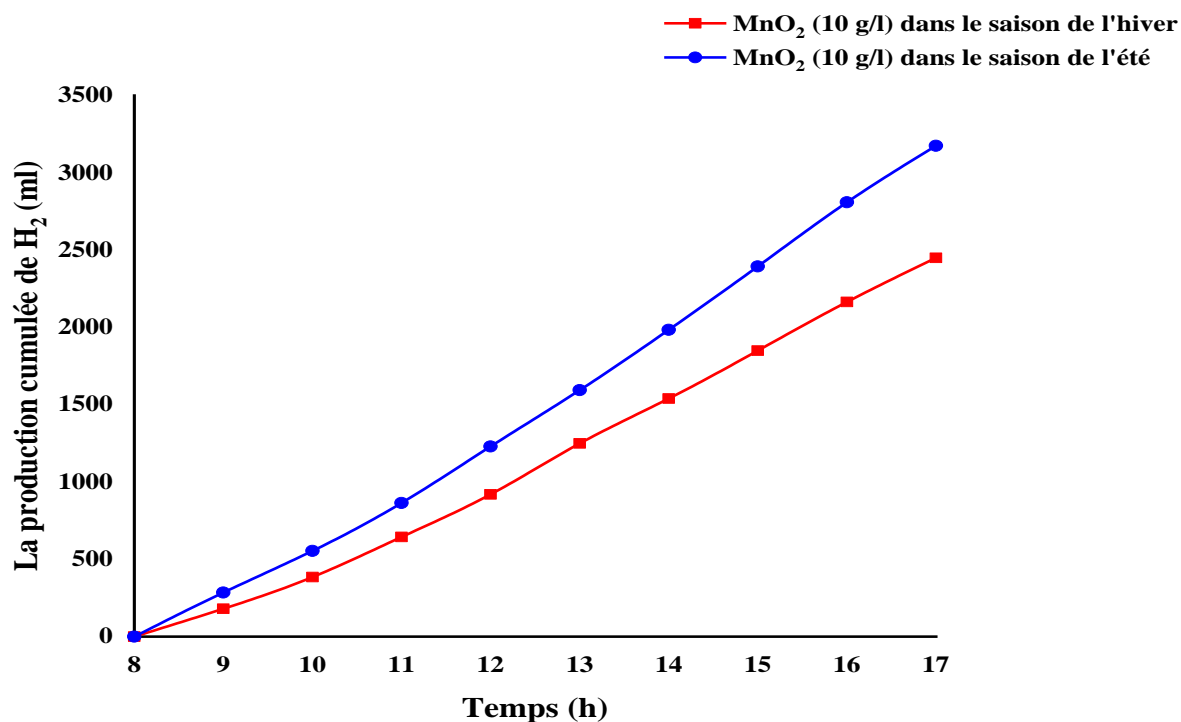


Figure III. 22: La comparaison entre la production cumulée de l'hydrogène en utilisant MnO_2 en deux saisons l'hiver et été en fonction du temps

III.9.2.B. Conclusion n°2

Plusieurs facteurs influencent l'activité des photo-catalyseurs au cours du processus de production d'hydrogène.

d'après les résultats obtenus, il est évident que les conditions opératoires et climatiques tels que la température, la concentration d'électrolyte (KOH) et le rayonnement solaire jouent un rôle important dans l'augmentation ou la limitation de l'activité des photo-catalyseurs, donc le choix du type de photo-catalyseur et l'ajustement des conditions expérimentale sont nécessaire pour augmenter l'activité de ces matériaux, et par suit l'amélioration du taux de production d'hydrogène lors de l'électrolyse de l'eau.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

Au vue de l'augmentation de la demande mondiale d'énergie, de la raréfaction, à terme, de certaines énergies primaires (pétrole et gaz) et de l'accélération du réchauffement climatique, fortement lié aux émissions de gaz à effet de serre par le secteur énergétique et les transports, le recours à l'hydrogène (H₂) comme vecteur énergétique est l'une des solutions envisagées pour l'avenir énergétique.

L'Algérie s'engage avec détermination sur la voie des énergies renouvelables, afin d'apporter des solutions globales et durables aux défis environnementaux et aux problématiques de préservation des ressources énergétiques d'origine fossile. L'existence d'une importante nappe albienne, en présence d'une insolation très importante, fait du sud algérien une place de choix pour la production d'hydrogène par le procédé d'électrolyse d'eau.

Dans le cadre de la contribution à l'amélioration du rendement d'hydrogène par cette technique, une étude expérimentale est menée à l'Université de Ouargla afin d'observer l'efficacité de trois oxydes métalliques à savoir : TiO₂, MnO₂ et Al₂O₃ comme photo-catalyseurs utilisés séparément, puis le couplage entre eux deux à deux lors de la production d'hydrogène par procédé d'électrolyse de l'eau sous le rayonnement solaire, et consiste encore à examiner l'effet de certains paramètres: la variation de la concentration du photo-catalyseur, le changement de la concentration d'électrolyte (KOH) et l'impact des conditions climatiques sur l'activité du meilleur photo-catalyseur lors de la production d'hydrogène.

Les résultats de ces expériences sont divisés en deux parties comme suit :

La première partie consiste à tester trois photo-catalyseurs (TiO₂, Al₂O₃ et MnO₂) séparément, puis le couplage entre eux deux à deux avec des différentes proportions : (100%; 0%), (25%; 75%), (50%; 50%), (75%; 25%) et (0%; 100%) en poids.

Les expériences ont révélé les résultats suivants :

- Pour une même concentration de 10g / l, MnO₂ se comporte comme photo-catalyseur en milieu alcalin avec 13,59% de taux de d'amélioration ; au contraire, TiO₂ et Al₂O₃ se comportent comme des photo-inhibiteurs avec un taux de diminution - 4,29 et - 24,68% respectivement dans les mêmes conditions.
- Des résultats prometteurs ont été trouvés pour le couplage de MnO₂ et Al₂O₃ lorsque on utilise un rapport de (50% MnO₂ ; 50% Al₂O₃) avec un taux d'amélioration jusqu'à 18,43% et l'activité photo-catalytique sous lumière visible augmente par rapport au MnO₂ seul.

- Lorsque les oxydes d'aluminium et le titane sont utilisés séparément, le rendement de la production de l'hydrogène est diminué d'environ 24,68% et -4,29% respectivement, Tandis que (75% TiO₂ ; 25% Al₂O₃) du taux de couplage entre les deux oxydes améliore considérablement l'amélioration de l'hydrogène (21,43%) par rapport l'unité de référence.
- Le pourcentage de couplage (75% TiO₂ ; 25% MnO₂) présente la meilleure activité photo-catalytique dans cette étude où le taux d'amélioration de H₂ généré atteint jusqu'à 23,06%, c'est le pourcentage de couplage optimal entre les deux oxydes dans nos expériences comparé aux deux précédentes procédures de couplage.

la deuxième partie concernant l'étude de l'effet de quelques paramètres et des conditions climatiques affectant l'activité des photo-catalyseurs appliqué sur le meilleur photo-catalyseur (MnO₂) obtenus pendant les expériences effectuées dans la première partie.

Les expériences menées montrent les résultats suivants :

- Concernant la concentration d'électrolyte, les résultats montrent que 30g/l présente la meilleure concentration en solution électrolyte (KOH), avec une amélioration du taux de production de l'hydrogène jusqu'à 26%.
- L'étude de l'influence des différentes concentrations du meilleur photo-catalyseur sur l'amélioration de H₂ révèle que : l'ajout de 25g / l de MnO₂ dans le bassin de l'électrolyseur à 30g / l de KOH en tant qu'électrolyte conduit à la production de 3750 ml d'hydrogène augmentant donc la génération d'hydrogène de 30% par rapport au témoin.
- La production en hydrogène est proportionnelle à l'intensité du rayonnement solaire, qui influe sur l'activité des photo-catalyseurs suivi par une augmentation du taux de production de l'hydrogène, donc généralement dans les applications utilisées l'énergie solaire, le travail en été est plus rentable qu'en hiver.

Enfin, on peut conclure que l'utilisation des photo-catalyseurs dans le procédé de électrolyse d'eau pour produire l'hydrogène est une technique prometteuse, mais cette technique affectée par plusieurs paramètres qui augmentent ou limitent son efficacité, donc il faut ajuster les conditions opératoires pour assurer des résultats encourageants

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES



Références bibliographiques

- [1] DOS SANTOS, Kenia Gabriela, et al. Hydrogen production in the electrolysis of water in Brazil, a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 68: 563-571.
- [2] HOLLADAY, Jamie D., et al. An overview of hydrogen production technologies. *Catalysis today*, 2009, 139.4: 244-260.
- [3] SAKR, I. M.; ABDELSALAM, Ali M.; EL-ASKARY, W. A. Effect of electrodes separator-type on hydrogen production using solar energy. *Energy*, 2017, 140: 625-632.
- [4] EZZAHRA CHAKIK, Fatima; KADDAMI, Mohammed; MIKOU, Mohammed. Effect of operating parameters on hydrogen production by electrolysis of water. *International journal of hydrogen energy*, 2017, 42.40: 25550-25557.
- [5] TURNER, John A. Sustainable hydrogen production. *Science*, 2004, 305.5686: 972-974.
- [6] DINCER, Ibrahim. Green methods for hydrogen production. *International journal of hydrogen energy*, 2012, 37.2: 1954-1971.
- [7] BALL, Michael; WIETSCHHEL, Martin. The future of hydrogen—opportunities and challenges. *International journal of hydrogen energy*, 2009, 34.2: 615-627.
- [8] WANG, Mingyong, et al. The intensification technologies to water electrolysis for hydrogen production—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, 29: 573-588.
- [9] BOUDRIES, R.; DIZENE, R. Potentialities of hydrogen production in Algeria. *International journal of hydrogen energy*, 2008, 33.17: 4476-4487.
- [10] AGBOSSOU, Kodjo, et al. Performance of a stand-alone renewable energy system based on energy storage as hydrogen. *IEEE Transactions on energy Conversion*, 2004, 19.3: 633-640.
- [11] MIRI, Rachid; MRAOUI, Sofiane. Electrolyte process of hydrogen production by solar energy. *Desalination*, 2007, 206.1-3: 69-77.
- [12] DIAF, Said; NOTTON, Gilles. Technical and economic analysis of large-scale wind energy conversion systems in Algeria. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013, 19: 37-51.
- [13] SAID, Bentouba, et al. Hybrid system and environmental evaluation case house in south of Algeria. *Energy Procedia*, 2013, 36: 1328-1338.
- [14] BOUDRIES, R.; DIZENE, R. Prospects of solar hydrogen production in the Adrar region. *Renewable energy*, 2011, 36.11: 2872-2877.

- [15] NEGROU, Belkhir, et al. Valuation and development of the solar hydrogen production. *International journal of hydrogen energy*, 2011, 36.6: 4110-4116.
- [16] DJAFOUR, A., et al. Photovoltaic-assisted alkaline water electrolysis: Basic principles. *International journal of hydrogen energy*, 2011, 36.6: 4117-4124.
- [17] BENDAIKHA, Wahiba; LARBI, Salah; MAHMAH, Bouziane. Hydrogen energy system analysis for residential applications in the southern region of Algeria. *International journal of hydrogen energy*, 2011, 36.14: 8159-8166.
- [18] CHENNOUF, N., et al. Experimental study of solar hydrogen production performance by water electrolysis in the south of Algeria. *Energy procedia*, 2012, 18: 1280-1288.
- [19] GHRIBI, Djamila, et al. Study of hydrogen production system by using PV solar energy and PEM electrolyser in Algeria. *International journal of hydrogen energy*, 2013, 38.20: 8480-8490.
- [20] BOUDRIES, R. Analysis of solar hydrogen production in Algeria: Case of an electrolyzer-concentrating photovoltaic system. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38.26: 11507-11518.
- [21] MAHMAH, Bouziane, et al. MedHySol: future federator project of massive production of solar hydrogen. *International journal of hydrogen energy*, 2009, 34.11: 4922-4933.
- [22] JENSEN, Søren H.; LARSEN, Peter H.; MOGENSEN, Mogens. Hydrogen and synthetic fuel production from renewable energy sources. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32.15: 3253-3257.
- [23] CHENNOUF, Nasreddine, et al. Valuation and estimation of geothermal electricity production using carbon dioxide as working fluid in the south of Algeria. *Energy Procedia*, 2013, 36: 967-976.
- [24] BARBIR, Frano. Transition to renewable energy systems with hydrogen as an energy carrier. *Energy*, 2009, 34.3: 308-312.
- [25] BARBIR, Frano. PEM electrolysis for production of hydrogen from renewable energy sources. *Solar energy*, 2005, 78.5: 661-669.
- [26] ZENG, Kai; ZHANG, Dongke. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. *Progress in energy and combustion science*, 2010, 36.3: 307-326.
- [27] KOTHARI, Richa; BUDDHI, D.; SAWHNEY, R. L. Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2008, 12.2: 553-563.

- [28] HALLALE, N.; LIU, F. Refinery hydrogen management for clean fuels production. *Advances in Environmental Research*, 2001, 6.1: 81-98.
- [29] NI, Meng, et al. Potential of renewable hydrogen production for energy supply in Hong Kong. *International journal of hydrogen energy*, 2006, 31.10: 1401-1412.
- [30] CHI, Jun; YU, Hongmei. Water electrolysis based on renewable energy for hydrogen production. *Chinese Journal of Catalysis*, 2018, 39.3: 390-394.
- [31] DERBAL, H.; MIRI, R.; M'RAOUI, A. Etude d'un système de production d'hydrogène par voie solaire Application sur l'électrolyse de la vapeur d'eau à très hautes températures. *Rev. Energ. Ren*, 2005, 8: 137-156.
- [32] KIBLER, Ludwig A. Hydrogen electrocatalysis. *ChemPhysChem*, 2006, 7.5: 985-991.
- [33] SIMPSON, Adam P.; LUTZ, Andrew E. Exergy analysis of hydrogen production via steam methane reforming. *International journal of hydrogen energy*, 2007, 32.18: 4811-4820.
- [34] KUMAR, Shashi; KUMAR, Surendra; PRAJAPATI, Jitendra K. Hydrogen production by partial oxidation of methane: modeling and simulation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34.16: 6655-6668.
- [35] SEO, Y.-S.; SHIRLEY, A.; KOLACZKOWSKI, S. T. Evaluation of thermodynamically favourable operating conditions for production of hydrogen in three different reforming technologies. *Journal of Power sources*, 2002, 108.1-2: 213-225.
- [36] ZENG, Kai; ZHANG, Dongke. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. *Progress in energy and combustion science*, 2010, 36.3: 307-326.
- [37] MARINI, Stefania, et al. Advanced alkaline water electrolysis. *Electrochimica Acta*, 2012, 82: 384-391.
- [38] LEVIN, David B.; PITT, Lawrence; LOVE, Murray. Biohydrogen production: prospects and limitations to practical application. *International journal of hydrogen energy*, 2004, 29.2: 173-185.
- [39] NAGAI, N., et al. Existence of optimum space between electrodes on hydrogen production by water electrolysis. *International journal of hydrogen energy*, 2003, 28.1: 35-41.
- [40] STOJIC, Dragica Lj, et al. Hydrogen generation from water electrolysis—possibilities of energy saving. *Journal of Power Sources*, 2003, 118.1-2: 315-319.
- [41] CHI, Jun; YU, Hongmei. Water electrolysis based on renewable energy for hydrogen production. *Chinese Journal of Catalysis*, 2018, 39.3: 390-394.

- [42] MARINI, Stefania, et al. Advanced alkaline water electrolysis. *Electrochimica Acta*, 2012, 82: 384-391.
- [43] BAYKARA, Sema Z. Hydrogen: a brief overview on its sources, production and environmental impact. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43.23: 10605-10614.
- [44] LEROY, R. L. Industrial water electrolysis: present and future. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1983, 8.6: 401-417.
- [45] BELHADJ, M., et al. Estimation de la puissance maximale produite par un générateur photovoltaïque. *Revue des énergies renouvelables*, 2010, 13.2: 257-264.
- [46] TEETS, Thomas S.; NOCERA, Daniel G. Photocatalytic hydrogen production. *Chemical communications*, 2011, 47.33: 9268-9274.
- [47] LOUAZEN, M. L.; KORICHI, D. The optimization influence of the solar panel's orientation on photovoltaic system efficiency. *Review of Physics*, 2009, 3: 244-249.
- [48] WANG, Mingyong, et al. The intensification technologies to water electrolysis for hydrogen production—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, 29: 573-588.
- [49] CHI, Jun; YU, Hongmei. Water electrolysis based on renewable energy for hydrogen production. *Chinese Journal of Catalysis*, 2018, 39.3: 390-394.
- [50] SCHMIDT, Oliver, et al. Future cost and performance of water electrolysis: An expert elicitation study. *International journal of hydrogen energy*, 2017, 42.52: 30470-30492.
- [51] BRANKER, Kadra; PATHAK, M. J. M.; PEARCE, Joshua M. A review of solar photovoltaic levelized cost of electricity. *Renewable and sustainable energy reviews*, 2011, 15.9: 4470-4482.
- [52] SELLAMI, M. Hassen; LOUDIYI, K. Electrolytes behavior during hydrogen production by solar energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 70: 1331-1335.
- [53] NIETHER, Christiane, et al. Improved water electrolysis using magnetic heating of FeC–Ni core–shell nanoparticles. *Nature Energy*, 2018, 3.6: 476-483.
- [54] KHADIRI, M., et al. Electrochemical study of anodized titanium in phosphoric acid. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2020, 2020.
- [55] KHAN, Muhammad Arif, et al. Recent progresses in electrocatalysts for water electrolysis. *Electrochemical Energy Reviews*, 2018, 1.4: 483-530.
- [56] TAHIR, Muhammad B., et al. Role of Nanotechnology in Photocatalysis. *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, 2020.

- [57] BRASLAVSKY, Silvia E. Glossary of terms used in photochemistry, (IUPAC Recommendations 2006). *Pure and Applied Chemistry*, 2007, 79.3: 293-465.
- [58] CHEN, Xiaobo, et al. Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation. *Chemical reviews*, 2010, 110.11: 6503-6570.
- [59] ZHU, Jiefang; ZÄCH, Michael. Nanostructured materials for photocatalytic hydrogen production. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2009, 4.14: 260-269.
- [60] FUJISHIMA, Akira; ZHANG, Xintong; TRYK, Donald A. Heterogeneous photocatalysis: from water photolysis to applications in environmental cleanup. *International journal of hydrogen energy*, 2007, 32.14: 2664-2672.
- [61] JING, Dengwei, et al. Efficient solar hydrogen production by photocatalytic water splitting: from fundamental study to pilot demonstration. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35.13: 7087-7097.
- [62] KUDO, Akihiko; MISEKI, Yugo. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38.1: 253-278.
- [63] KISCH, Horst. *Semiconductor photocatalysis: principles and applications*. John Wiley & Sons, 2015.
- [64] PREETHI, V.; KANMANI, S. Photocatalytic hydrogen production. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2013, 16.3: 561-575.
- [65] KUMARAVEL, Vignesh, et al. Photocatalytic hydrogen production using metal doped TiO₂: A review of recent advances. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 244: 1021-1064.
- [66] MALATO, Sixto, et al. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. *Catalysis today*, 2009, 147.1: 1-59.
- [67] KORMANN, Claudius; BAHNEMANN, Detlef W.; HOFFMANN, Michael R. Photolysis of chloroform and other organic molecules in aqueous titanium dioxide suspensions. *Environmental science & technology*, 1991, 25.3: 494-500.
- [68] RINCÓN, A. G.; PULGARIN, C. Photocatalytical inactivation of *E. coli*: effect of (continuous–intermittent) light intensity and of (suspended–fixed) TiO₂ concentration. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, 44.3: 263-284.
- [69] CHONG, Meng Nan, et al. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. *Water research*, 2010, 44.10: 2997-3027.
- [70] SCLAFANI, A.; HERRMANN, J. M. Comparison of the photoelectronic and photocatalytic activities of various anatase and rutile forms of titania in pure liquid organic

phases and in aqueous solutions. *The Journal of Physical Chemistry*, 1996, 100.32: 13655-13661.

[71] SCHINDLER, Karl Michael; KUNST, Marinus. Charge-carrier dynamics in titania powders. *Journal of Physical Chemistry*, 1990, 94.21: 8222-8226.

[72] AGUSTINA, Tuty Emilia; ANG, Ha Ming; VAREEK, Vishnu K. A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2005, 6.4: 264-273.

[73] CHEN, Xiaobo, et al. Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation. *Chemical reviews*, 2010, 110.11: 6503-6570.

[74] CARP, Oana; HUISMAN, Carolien L.; RELLER, Armin. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in solid state chemistry*, 2004, 32.1-2: 33-177.

[75] CHEN, Xiaobo; MAO, Samuel S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. *Chemical reviews*, 2007, 107.7: 2891-2959.

[76] GUPTA, Shipra Mital; TRIPATHI, Manoj. A review of TiO₂ nanoparticles. *Chinese Science Bulletin*, 2011, 56.16: 1639-1657.

[77] GURUNATHAN, K.; MARUTHAMUTHU, P.; SASTRI, M. V. C. Photocatalytic hydrogen production by dye-sensitized Pt/SnO₂ and Pt/SnO₂/RuO₂ in aqueous methyl viologen solution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1997, 22.1: 57-62.

[78] KAHNG, Soojin; YOO, Harin; KIM, Jung Hyeun. Recent advances in earth-abundant photocatalyst materials for solar H₂ production. *Advanced Powder Technology*, 2020, 31.1: 11-28.

[79] SARASWAT, Sushil Kumar; RODENE, Dylan D.; GUPTA, Ram B. Recent advancements in semiconductor materials for photoelectrochemical water splitting for hydrogen production using visible light. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 89: 228-248.

[80] ZHONG, Lexuan; HAGHIGHAT, Fariborz. Photocatalytic air cleaners and materials technologies—abilities and limitations. *Building and Environment*, 2015, 91: 191-203.

[81] BEKKOUCHE, S., et al. Study of adsorption of phenol on titanium oxide (TiO₂). *Desalination*, 2004, 166: 355-362.

[82] FAJRINA, Nur; TAHIR, Muhammad. A critical review in strategies to improve photocatalytic water splitting towards hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44.2: 540-577.

- [83] GOUAREH, Abderrahmane, et al. GIS-based analysis of hydrogen production from geothermal electricity using CO₂ as working fluid in Algeria. *International journal of hydrogen energy*, 2015, 40.44: 15244-15253.
- [84] BOUDJEMAA, Amel, et al. Fe₂O₃/carbon spheres for efficient photo-catalytic hydrogen production from water and under visible light irradiation. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2015, 140: 405-411.
- [85] TAYYEBI, Ahmad; SOLTANI, Tayyebah; LEE, Byeong-Kyu. Effect of pH on photocatalytic and photoelectrochemical (PEC) properties of monoclinic bismuth vanadate. *Journal of colloid and interface science*, 2019, 534: 37-46.
- [86] SINGH, Rohini; DUTTA, Suman. A review on H₂ production through photocatalytic reactions using TiO₂/TiO₂-assisted catalysts. *Fuel*, 2018, 220: 607-620.
- [87] Site web, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Titanium-dioxide> (site consulté en Juin 2020)
- [88] Site web, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Aluminum-oxide> (site consulté en Juin 2020)
- [89] Site web <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Manganese-dioxide> (site consulté en Juin 2020)