République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Ahmed Draïa Adrar

جامعة أحمد دراية ـ أدرار

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département d'Hydrocarbures et Energies Renouvelables

Mémoire de fin d'étude en vue de l'obtention du diplôme de Master en :

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie Chimique

Thème :

Etude des propriétés photocatalytique d'un oxyde métallique. Application dans la production d'hydrogène

---

Préparé par :

Mlle. DAHHANE Khadidja
Mlle. KHDIM Zahia

Membres de jury d'évaluation :

M. BENABDELKABIR Abbas	**Président**	**MAA**	**Univ. Adrar**
M. LAKSACI Hamza	**Encadreur**	**MCA**	**Univ. Adrar**
M. RAHMOUNI Mustapha	**Examinateur**	**MAA**	**Univ. Adrar**

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

People's Democratic Republic of Algeria

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
جامعة أحمد دراية- أدرار
المكتبة المركزية
مصلحة البحث الببليوغرافي

Ministry of Higher Education and Scientific Research
University Ahmed Draia of Adrar
The central library

شهادة الترخيص بالإيداع

انا الأستاذ(ة) : لكصاسي حمزة
المشرف مذكرة الماستر الموسومة بـــ :

Etude des propriétés photocatalytique d'un oxyde métallique. Application dans la production d'hydrogène

من إنجاز الطالب(ة): خديم زهية

و الطالب(ة): دحان خديجة

كلية : العلوم والتكنولوجيا

القسم : المحروقات و الطاقات المتجددة

التخصص: الهندسة الكيميائية

تاريخ تقييم / مناقشة: 22 جوان 2022

أشهد ان الطلبة قد قاموا بالتعديلات والتصحيحات المطلوبة من طرف لجنة التقييم / المناقشة، وان المطابقة بين النسخة الورقية والإلكترونية استوفت جميع شروطها.
وبإمكانهم إيداع النسخ الورقية (02) والاليكترونية (PDF).

- امضاء المشرف:

ادرار في :.....23 جوان 2022.....

مساعد رئيس القسم:

د. خليفي

رئيس قسم المحروقات والطاقات المتجددة
بكلية العلوم والتكنولوجيا

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة أدرار ★ كلية العلوم والتكنولوجيا
قسم المحروقات والطاقات المتجددة

Remerciement

D'abord, nous rendons grâce à Dieu tout puissant qui nous a aidés à vaincre ce défi. Nous tenons à remercier tout l'ensemble des enseignants et enseignantes qui ont veillé sur nous tout au long de nos études universitaires, ainsi tous nos collègues avec qui nous avons passé des moments ravivant. Et tous nos remerciements pour notre encadrant, Dr.Laksaci pour son aide et ses en couragements.

Nous remercions également nos parents qui nous ont donné courage et espoir dans notre recherche.

Enfin, nous adressons nos plus sincères remerciements à tous nos proches et amis, qui nous ont toujours encouragés au cours de la réalisation de ce mémoire.

ملخص

تم تحضير المحفزات الضوئية ($CuO,Fe2SO_4,CuO/Fe2SO_4$) عن طريق مستخلص الحناء مع إضافة سولفات($CuSO_4$)النحاس ونيترات الحديد (FeN_3O_9) حيث يتم تجفيف هذا الأخير للحصول على ما يعرف ب الاسبينل ويتم تمييزها باستخدام التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء و تحويل فوريه . وقد تم انتاج الهيدروجين باستخدام هذه المحفزات الضوئية عن طريق اضافتها للماء المقطر فقط أو إضافات أخرى له وتعريضها لضوء الشمس الذي يساهم في حركة الالكترونات وفصل الروابط حيث نلاحظ اكبر كمية لإنتاج الهيدروجين كانت بإضافة الإيثانول على غِرَارِ تعديل درجة الحموضة أو استخدام الماء المقطر فقط والنتائج موضحة في المذكرة أدناه.

كلمات مفتاحية ؛ هيكل الإسبنيل.;إنتاج الهيدروجين; محفز ضوئي

Resume

Catalysis optiques (CuO, Fe_2SO_4, CuO / Fe_2SO_4) sont préparés par extrait de Lawsonia inermis avec l'ajout de sulfate de cuivre ($CuSO_4$) et de nitrates de fer (FeN_3O_9)où le second est séché pour obtenir ce que l'on appelle le Spinell et se fait discrimination en utilisant Spectroscopie à transformer de Fourir (IRTF) et diffraction des rayons X(DRX). L'hydrogène est produit à l'aide de ces catalyseurs optiques en ajoutant uniquement de l'eau distillée ou d'autres additifs et expose à la lumière du soleil qui contribue au mouvement des électrons et séparez les liens où nous remarquons la plus grande quantité de production d'hydrogène en ajoutant une modification de style d'éthanol de pH ou d'utilisation distillée. L'eau uniquement et les résultats sont présentés dans la mémoire ci-dessous.

Mots clés; structure spinelle, production d'hydrogène; photocatalyseur

Abstract

Optical Catalysis (CuO, Fe_2SO_4, CuO/Fe_2SO_4) are prepared by Lawsonia inermis extract with the addition of copper sulphate ($CuSO_4$) and iron nitrates (FeN_3O_9) where the latter is dried to obtain what is known as Spinell and is discriminated in using Fourir transform spectroscopy (IRTF) and X-ray diffraction (XRD). Hydrogen is produced using these optical catalysts by only adding distilled water or other additives and exposing to sunlight which helps in the movement of electrons and separate the bonds where we notice the greatest amount of hydrogen production by adding a pH modification or distilled use ethanol style. Water only and the results are shown in the memory below.

Keywords;Spinel structure; Hydrogen production; Photocatalyst;

Sommaire

Introduction générale **1**

Chapitre 01: Etude bibliographique **3**

1- L'énergie 3
1.1- Les sources d'énergie 3
1.2- Les énergies renouvelables 6
1.3 Energie solaire 7
2- L'hydrogène 8
2.1-Qu'est-ce que l'hydrogène? 8
2.2-Où se trouve l'hydrogène? 8
2.3-Comment utiliser l'hydrogène aujourd'hui? 8
3-L'hydrogène vecteur d'énergie du futur? 9
4. Utilisations 9
5- Les méthodes de production actuelles : 10
6- Utilisation de l'énergie solaire dans la production d'hydrgèn 13
7-Photocalyse 13
7-1-Definition 13
7-2- Principe de la photocatalyse 13
7-3-Réaction photocatalytique via la dégradation de l'eau pour la production d'hydrogène 15
8. Production d'hydrogène par photocatalyse 16
8-1-Avantages de la photocatalyse 16
9-Les mécanismes photocatalytique de production d'hydrogène: 16
9-1- Le reformage photocatalytique d'un alcool 17

Chapitre II: Partie Expérimental **19**

1-Liste des matériau utiliser: 19
2- Liste des produits utilisés 19
2-1-Réactifs 19
3- Preparation de photocatalyseur : 20
4-Montage expérimental de production d'hydrogène 21
5-Technique de caractérisation 22
5-1- Spectroscopie infrarouge transformer de Fourier (IRTF): 22
5-2-Diffraction de rayon X (DRX) 24

Chapitre III : Résultat et discussion **27**

1- Production d'hydrogène a partir de photocalyseurs : 27
2-Caractérisation des Photocatalyseurs : 32
2-1-Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRFT) : 32
2- Diffraction des rayons X (DRX) 34
2.1- Interpretation des spectres 34

Conclusion générale **37**

Liste des figure

Chapitre I: Etude bibliographique

Figure 1I: Répartition des sources d'énergie dans le monde (2019).....4
Figure 2: Méthodes de conversion de l'énergie solaire en hydrogène.....13
Figure 3: Principe de la photocatalyse [51].....14
Figure 4: Principe de la dégradation photocatalytique de l'eau......15

Chapitre II: Partie Expérimental

Figure 6 II-2: Montage de production d'hydrogène.....22
Figure 7.II-3: Spectrophotomètre FTIR.....24
Figure 8. II-4: Diffractomètre des rayons X.....26

Chapitre III: Resulltat et discussion

Figure 9 III-1 : Evaliation de volume de production d'hydrogène pour les trois photocatalyseurs différents en fonction de temps......27
Figure 10. III-2 : Evaliation de volume de production d'hydrogène pour les trois photocatalyseurs différents en fonction de temps......28
Figure 11 III-3 : Evaliation de volume de production d'hydrogène pour les trois photocatalyseurs différents en fonction de temps.....29
Figure 12.III-4 : Evaliation de volume de production d'hydrogène pour les trois photocatalyseurs différents et pour PH=4.....30
Figure 13.III-5 : Evaliation de volume de production d'hydrogène pour les trois photocatalyseurs différents et pour PH=10.....31
Figure 14. III-6 : spectre FTIR de CuO......32
Figure 15.III-7 : spectre FTIR de Fe_2O_3.....33
Figure 16. III-8 : Spectre FTIR de CuO/ Fe.....33
Figure 17. III-8: Spectre DRX de CuO.....34
Figure 18.III-9 Spectre DRX de Fe_2O_3.....35
Figure 19. III-10 Spectre DRX de CuO/Fe_2O_3.....35

Liste des tableaux

Chapitre I: Etude bibliographique

Table 1. Caractéristiques des principales sources d'énergie primaire utilisées actuellement 5
Table 2. Principales caractéristiques des différentes sources d'énergie renouvelables 6
Table 3. Caractéristiques de l'hydrogène.....9
Table 4. Principaux produits identifiés pouvant être présents dans la phase gaz lord du reformage photocatalytique d'éthanol.....17

Chapitre II: Partie Expérimental

Table 1. Liste des réactifs pour la synthèse des catalyseurs 19

Table 2. Liste des réactifs pour la production d'hydrogène par photocatalyse 30

Chapitre III: Resulltat et discussion

tableau 1 III-1 Valeurs de 2Θ de phase CuO _____ 34

tableau 2 III-2 Valeurs de 2Θ de phase Fe_2O_3 _____ 35

tableau 3 III-3 Valeurs de 2Θ de phase CuO/Fe_2O_3 _____ 35

Introduction générale

La demande croissante en énergie et la raréfaction future des ressources énergétiques favorisent la recherche et le développement de nouvelles sources d'énergie. Des sources d'énergies renouvelables, dont le solaire et l'éolien, peuvent apporter une solution à ces problèmes. Malgré leur abondance, il existe de nombreux verrous technologiques pour récupérer et stocker ces énergies sous la forme d'électricité. Leur intermittence, vis-à-vis des conditions climatiques, entraine des difficultés d'utilisation, notamment pour leur incorporation à un réseau électrique. Aussi, différents systèmes de stockage électrochimique sont en cours de développement, que ce soit dans les filières des batteries ou de l'hydrogène.

L'hydrogène est un futur vecteur d'énergie envisagé pour le stockage d'électricité, via sa conversion électrochimique dans une pile à combustible. Toutefois, sa production, son stockage et sa distribution demeurent des enjeux primordiaux à son développement industriel. Si la plupart des méthodes de production d'hydrogène actuelles s'appuie sur des énergies fossiles, des méthodes en voie de développement visent à convertir l'énergie solaire directement en hydrogène. Le couplage d'un panneau solaire et d'un électrolyseur demeure la méthode la plus développée actuellement **[1].** Elle permet d'atteindre des efficacités de l'ordre de 13 % sur la conversion du rayonnement solaire en hydrogène. La photocatalyse, également en plein développement, poursuit ce même objectif. La photocatalyse est généralement utilisée pour la dépollution d'effluents liquides ou gazeux, cependant, la possibilité de convertir ces effluents en une source d'énergie, notamment sous forme d'hydrogène, demeure une alternative intéressante. La production d'hydrogène par photocatalyse est gouvernée par de nombreux facteurs.

Le premier facteur, contrôlant la cinétique de production d'hydrogène par photocatalyse, est le photocatalyseur lui-même. Le photocatalyseur reste presque exclusivement utilisé, malgré ses limites sur l'absorption du spectre solaire. Le CuO et Fe_2O_3et CuO/ Fe_2O_3peut être polyphasique ou monophasique. Dans le cas de systèmes polyphasiques, un effet de « synergie » est supposé être à l'origine d'une amélioration de l'activité photocatalytique. Ces mécanismes ne sont toutefois pas complètement compris. La production d'hydrogène par photocatalyse suit généralement un mécanisme bifonctionnel.

La réaction utilisée pour produire l'hydrogène est également un paramètre important. Si les vitesses de production d'hydrogène demeurent faibles pour la réaction de coupure de l'eau, *water splitting*, avec des efficacités généralement inférieure à 1 %, l'ajout de composés organiques tels que des alcools, permet

d'atteindre de meilleures efficacités de production. Toutefois, l'hydrogène produit n'est pas pur. Ce dernier peut contenir des traces d'alcool, du dioxyde de carbone et d'autres composés organiques tels que des aldéhydes [1] .

Le premier chapitre, bibliographique, positionne l'étude dans le contexte énergétique actuel. Elle fait notamment un point sur les sources d'énergies. Les différentes utilisations et les différents procédés de production de l'hydrogène sont recensés. Enfin, l'état actuel de la production d'hydrogène par photocatalyse, notamment sur le type de photocatalyseur et les réactions photocatalytiques, a été analysé.

Le chapitre 2 décrit l'ensemble des méthodes expérimentales et des protocoles, de synthèse et de caractérisation, qui ont été utilisés au cours de ce travail.

Le chapitre 3 reporte l'ensemble des résultats obtenus sur la synthèse et la caractérisation des photocatalyseurs. Une méthode de synthèse par voie hydrothermale a été utilisée pour synthétiser différents types des catalyseur et structures cristallines, en ajustant les paramètres de synthèse tels que le pH.

Chapitre 01: Etude bibliographique

Croissance démographique, développement et besoins énergétiques ont toujours été reliés au cours de l'histoire. La recherche de nouvelles sources d'énergie aura notamment contribué à une hiérarchisation et une dissémination des populations dans toutes les régions du monde[1]. Le contexte énergétique actuel qui se situe dans une contradiction entre une croissance démographique importante et une nécessité de réduire les émissions de polluants sera abordé dans une première partie. Un état de l'art des différentes technologies de pile à combustibles permettant la génération d'électricité sera alors développé. Les méthodes de génération d'hydrogène, notamment à partir d'énergie solaire, et sa production par photocatalyse feront l'objet d'une attention particulière.[1]

1- L'énergie

Les sources d'énergie ont énormément évolué au cours de l'histoire, passant essentiellement de la biomasse avec les utilisations successives, et toujours actives, du bois, du charbon et du pétrole, à des sources radioactives ou renouvelables telles que l'éolien et l'hydraulique. L'électricité est la forme d'énergie la plus couramment employée actuellement, encore faut-il la générer et/ou la stocker. Les avantages et inconvénients des différentes sources d'énergie actuellement utilisées, ainsi que des sources d'énergie dites « renouvelables » ont été identifiés dans cette première.[1]

1.1- Les sources d'énergie

Actuellement, les sources d'énergie sont variées, allant du charbon à l'énergie nucléaire en passant par l'hydro-énergie et de multiples énergies renouvelables. La répartition des sources d'énergie primaire dans notre monde est illustrée par la Figure 1.1. Il existe une grande variété de sources d'énergie primaire avec une grande disparité sur leur utilisation en fonction des régions du monde. Les sources d'énergie sont en effet bien souvent liées aux ressources géographiques d'un pays et à l'orientation politique de ce dernier. Ainsi, en Asie, la Chine et l'Inde qui sont deux pays en voie de développement vont privilégier l'emploi du charbon qui est plus économique malgré ses rejets (CO_2, particules, …). Tandis qu'en Europe ou en Amérique, les enjeux s'orientent sur une baisse des émissions de gaz polluants, entrainant le développement d'autres sources d'énergie (énergies renouvelables, hydroélectricité, …).[1]

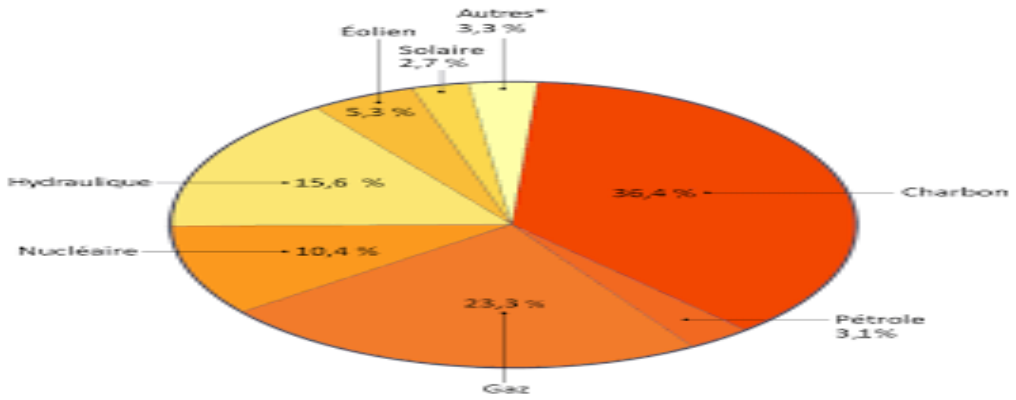


Figure I.1: Répartition des sources d'énergie dans le monde (2019)[2]

Si les sources d'énergie sont variées, il n'en demeure pas moins que trois d'entre elles sont principalement utilisées à travers le monde. Ces sources sont le charbon, le pétrole et le gaz naturel. Ces trois énergies fossiles sont issues de phénomène de degradation de composés organiques (végétaux, bactéries, …) dans des milieux anaérobies qui se sont étalés sur des millions voire des centaines de millions d'années. Le nucléaire, quand à lui, est surtout développé en Europe et en Amérique du Nord. Le Tableau I.1 reporte les caractéristiques des principales sources d'énergie primaire utilisées actuellement.[3]

Tableau I.1: Caractéristiques des principales sources d'énergie primaire utilisées actuellement[4][5]

Source d'énergie	Pétrole	Charbon	Gaz naturel	Nucléaire
Applications	Transport, Pétrochimie (plastiques, peintures, cosmétiques, …)	Production d'électricité (centrale thermique), Industrie (métallurgie, pharmaceutique,…)	Chauffage, Production d'électricité, Transport	Production d'électricité
Densité énergétique massique* ($MJ.kg^{-1}$)	42 - 44	25 - 30	38 - 50	70.000.000 - 90.000.000
Densité énergétique volumique* ($MJ.L^{-1}$)	32 - 35	40 - 48	$2,7.10^{-2}$ – $3,6.10^{-2}$	1.356.000.000 - 1.731.000.000
Principaux rejets	CO_2, Soufre, Oxydes d'azote, Particules	CO_2, Soufre, Oxydes d'azote, Particules	CO_2, Oxydes d'azote	Déchets radioactifs
Avantages	Forte densité énergétique, Facile d'utilisation (liquide)	Encore abondant, Accessible à de nombreux pays, Facile d'utilisation (Solide)	Moins émetteur de CO_2 que le pétrole et le charbon, Bon rendement énergétique	Pas d'émission de CO_2, Très forte densité énergétique
Inconvénients	Réserves très localisées, Très polluant (de l'extraction à L'utilisation en passant par le transport)	Très polluant (Impuretés et fortement émettrice de CO_2), Conditions d'extraction difficile (mines)	Difficile à utiliser (gaz), Inodore et inflammable, Emetteur de CO_2	Déchets à longue durée de vie et sans moyen de traitement efficace, sentiment d'insécurité

Table 1

* Dépend de la composition ou des ajouts éventuels à la source d'énergie

Ces sources d'énergie présentent des problèmes de pollution à différentes échelles. Le dioxyde de carbone (CO_2) formé par la consommation des énergies fossiles est en grande partie responsable du réchauffement climatique par augmentation de l'effet de serre[6]. D'autres gaz plus nocifs sont également générés par l'emploi de ces sources d'énergie (Tableau I.1). L'énergie nucléaire présente des densités énergétiques massiques et volumiques bien supérieures aux autres sources d'énergie, toutefois aucun traitement efficace ne permet d'éliminer les déchets radioactifs générés. Par ailleurs, ces énergies fossiles sont présentes sur terre en quantités finies[1].

1.2- Les énergies renouvelables

De nombreux économistes essayent de prévoir la part que prendra chaque source d'énergie dans le futur[7]. Le futur énergétique est ainsi décrit par de nombreux scénarios tenant comptes les différentes politiques énergétiques et les croissances démographiques[8]. Toutes ces prévisions sont toutefois en accord sur un point, la part qu'occupent les énergies fossiles dans le paysage énergétique va forcément diminuer dans les années à venir.

*** Electricité prend en compte la plupart des énergies renouvelables et nucléaires**

De nombreuses sources d'énergie à la fois renouvelable et non polluantes sont déjà utilisées pour certaines, et en voie de développement pour d'autres. Le Tableau 1.2 récapitule les principales caractéristiques de ces différentes technologies.

Table .1.2: Principales caractéristiques des différentes sources d'énergie renouvelables[4][5][9]

Source d'énergie	Applications	Etat de la technologie	Coût moyen en France (c€.kWh^{-1})	Avantages	Inconvénients

Hydraulique	Production d'électricité	Déjà fortement utilisée (≈ 17 % de la production mondiale)	7 - 15	Pas de rejet de CO_2,	Inondation des terres, Disponibilité géographique, Déplacement des populations
Géothermie	Chauffage, Production d'électricité	4^{éme} source d'énergie renouvelable dans le monde	20 - 28	Pas de rejet de CO_2, Discrétion visuelle et sonore	Coût et aménagement important
Biomasse	Chauffage, Transport, Production d'électricité	Bien développée notamment avec l'emploi de biocarburant	8 - 17	Traitement et destruction des déchets organiques	Déforestation, Rejet de CO_2 (bien que neutre en terme d'émissions)
Eolien	Production d'électricité	2^{éme} source d'énergie renouvelable dans le monde	8 - 13	Aucune pollution émise, Economique	Intermittence, Impact visuel et sonore
Solaire	Production D'électricité, Chauffage	La moins utilisée des principales technologies	11 - 42	Aucune pollution émise, Idéal pour des sites isolés	Intermittence, Coût et rentabilité énergétique (liée à sa production)

Ces sources d'énergie n'ont malheureusement pas que des avantages. Leur coût est globalement plus élevé (≥ 10 kWh^{-1}) que celui des principales sources actuelles (≤ 10 kWh^{-1}). Cependant, quelques investissements pourraient leur assurer une viabilité économiques notamment par la création d'emploi[10]. L'intermittence de leur production est également un inconvénient majeur, particulièrement pour les filières éoliennes et solaires. Ainsi, la production d'électricité ne se fait pas toujours en bonne adéquation avec les besoins énergétiques et rend difficile l'inclusion de ces productions à un réseau électrique. Le stockage de l'électricité permettrait donc de résoudre ce problème[1].

1.3 Energie solaire

L'énergie solaire est une source d'énergie renouvelable totalement non polluante. Elle est transmise sous la forme de lumière et de chaleur. Il est possible d'exploiter l'énergie solaire de plusieurs façons:

- En construisant un logement de manière à récupérer directement la lumière du soleil pour l'éclairer, et la chaleur pour le chauffer
- En utilisant des capteurs thermiques pour chauffer un bâtiment ou un chauffe-eau

- En récupérant la lumière du soleil pour la transformer en électricité grâce à des panneaux solaires
- En convertissant la chaleur du soleil en électricité via des centrales photovoltaïques.

L'énergie solaire est considérée comme la source de la majorité des énergies renouvelables et des hydrocarbures fossiles[11].

2- L'hydrogène

2.1-Qu'est-ce que l'hydrogène?

Comme l'électricité, le d'hydrogène H_2 (hydrogène) est principalement un vecteur énergétique et non une énergie en tant que telles, car il est produit au moyen d'une réaction chimique à partir d'une resource primaire.

2.2-Où se trouve l'hydrogène ?

Les ressources principales permettant de produire le d'hydrogène H_2 (que l'on appellee hydrogène par abuse de language) sont l'eau et les hydrocarbures (le charbon, le pétrole ou le gaz) .En effet, chaque molécule d'eau est le fruit de la combinaison entre un atom oxygène et deux atoms d'hydrogène, suivante la formula H_2O .Les hydrocarbures sont issues de la combinaison diatoms de carbone et d'hydrogène. C'est par exemple le cas du méthane, constituant principal du gaz naturel dont la formula est CH_4, l'une des combinaison les plus simples pour les hydrocarbures . L'hydrogène existe aussi à l'état naturel. Les premières sources natural's d'hydrogène ont été découvertes au fond des mers dans les années 70 et plus récemment à terre. Mais la route est longue avant d'envisager une exploitation rentable. Les connaissances sur l'origine de la formation de cet hydrogène et les recherches sur des techniques de production rentables doivent encore progresser.

2.3-Comment utiliser l'hydrogène aujourd'hui?

Actuellement, l'hydrogène a deux utilisations principales: d'une part, il sert de matière de base pours la production d'ammoniac (engrais) et de méthanol; d'autre part, il est utilisé comme réactif dans les procédés de raffinage des bruts en produits pétroliers, carburants et biocarburants. Les usages qu'il est possible d'en faire sont néanmoins nombreux, et l'hydrogène est prometteur pour décarboner un certain nombre de secteurs et accompagner la transition énergétique.

Un autre moyen de conserver cette énergie intermittente est de la stocker sous forme d'hydrogène. En effet, l'hydrogène, et plus précisément son utilisation dans une pile à combustible, permet de restituer l'électricité au gré des besoins. Cette utilisation présente également l'avantage de ne rejeter que de l'eau. Le Tableau 1.3 donne les différentes caractéristiques de l'hydrogène[12].

Table I.3 : Caractéristiques de l'hydrogène[1]

Molécule	Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	Densité énergétique massique ($MJ.kg^{-1}$)	Densité énergétique volumique ($MJ.L^{-1}$)
H_2	2,0	120	0108 à 1 bar et 5,6 à 700 bar

L'hydrogène possède une densité énergétique massique (120 $MJ.kg^{-1}$) bien supérieure à celle des batteries (0,5 $MJ.kg^{-1}$), ainsi que des carburants actuellement utilisés dans les transports (44 $MJ.kg^{-1}$, Tableau I.3). L'hydrogène est toutefois un gaz inflammable et explosif, ce qui le rend plus difficile à manipuler, d'autant qu'il possède une très large gamme d'explosivité (entre 4 % et 75 % volumique dans l'air). Toutefois, sa très faible masse volumique (0,09 $kg.m^{-3}$) lui procure une densité énergétique volumique très faible (0,0108 MJ. L^{-1}) vis-à-vis des batteries (3 MJ. L^{-1}) et carburants actuels (35 MJ. L^{-1}). Bien que l'on puisse le stocker dans des bouteilles sous de très haute pression (700 bars)[13],[14]ou sous sa forme liquide[11] pour augmenter sa densité énergétique volumique (5,6 MJ. L^{-1}), son stockage dans différents types de matériaux demeure l'objet de nombreux travaux de recherche. Parmi ces matériaux on retrouve de nombreux hydrures métalliques ou complexes[15],[16], ainsi que des matériaux carbonés[17],[18].

L'utilisation d'énergie solaire pour la production d'hydrogène par photocatalyse pourrait être une réponse aux problématiques énergétiques actuelles.

3-L'hydrogène vecteur d'énergie du futur?

L'hydrogène est le principal constituant de la plupart des astres[19] et demeure l'une des espèces les plus abondantes de notre univers (75 % en masse et 92 % atomique). L'atome hydrogène (H) se retrouve, ainsi, dans de nombreuses molécules, telles que l'eau (H_2O), ou encore les hydrocarbures (C_xH_y).

4. Utilisations

Outre les aspects de stockage d'énergie, l'hydrogène trouve déjà de nombreuses applications, notamment dans la synthèse de composés chimiques. Le raffinage du pétrole est le premier consommateur d'hydrogène (≈ 51 % en 2006)[20]. L'hydrogène est ainsi utilisé pour l'élimination de composés par hydrotraitement (hydrodésulfuration, hydrodéazotation, …)[21]. Ces réactions exothermiques opèrent à des pressions de 20 à 200 bars et des températures comprises entre 300 et 400°C.

À l'échelle industrielle, l'ammoniac (NH_3) est le produit chimique consommant le plus d'hydrogène (≈ 34 % en 2006)[20]. Le procédé Haber-Bosch **(Eq.1)** permet la synthèse d'ammoniac à partir d'hydrogène et d'azote (N_2). La réaction est exothermique et est réalisée à des températures comprises entre 300 et 550 °C sous de forte pression (200-350 bar)[22], en présence de catalyseur (Fe, Ru, …)[22],[23].

$$\mathbf{N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3} \quad (\Delta H^0_{298} = -41 \text{ kJ.mol}^{-1}) \qquad \textbf{(Eq.1)}$$

L'hydrogène est déjà présent dans le paysage énergétique actuel. Il est par exemple déjà utilisé directement en tant que combustible dans l'aérospatial. De plus, le procédé de synthèse Fischer-Tropsch **(Eq. 2)** est utilisé pour fabriquer des hydrocarbures[25]-[26].

$$\mathbf{nCO + 2nH_2 \rightarrow -[CH_2]_n- + nH_2O} \quad (\Delta H^0_{298} = -204 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ de CO}) \qquad \textbf{(Eq.2)}$$

La synthèse du méthanol est principalement basé sur ce type de procédé, par une réaction exothermique de réduction de CO par H_2 **(Eq.3)** sur des catalyseurs de cuivre ou de palladium[26]-[27], sous des pressions comprises entre 50 et 100 bar et des températures de 220250 °C. La synthèse du méthanol est ainsi le troisième procédé le plus consommateur d'hydrogène (≈ 8 % en 2006)[20].

$$\mathbf{CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH} \quad (\Delta H^0_{298} = -91 \text{ kJ.mol}^{-1}) \qquad \textbf{(Eq.3)}$$

Le méthanol est produit à partir d'hydrogène et de monoxyde de carbone, il n'est donc pas très pertinent de l'utiliser en tant que source d'hydrogène[1]. Toutefois, Il sera employé comme molécule modèle pour obtenir de grandes vitesses de production en hydrogène afin d'alimenter la pile. De plus, les sous-produits formés par ce dernier (CO_2, HCHO et HCOOH) sont bien représentatifs des différentes espèces susceptibles d'être présentes à partir d'effluents liquides et d'affecter la pile à combustible.

5- Les méthodes de production actuelles :

L'hydrogène est principalement produit (≈ 95%) à partir de sources fossiles, telles que le gaz naturel (≈ 49 %), des hydrocarbures liquides (≈ 29 %) et du charbon (≈ 18 %). Les 5 % restant proviennent essentiellement de l'électrolyse de l'eau qui, du fait de son coût élevé, reste réservée à la production d'hydrogène de haute pureté. Le méthane (CH_4)[28]-[30]est l'hydrocarbure le plus utilisé pour la production d'hydrogène, en effet, il possède le meilleur ratio hydrogène sur carbone (H/C = 4).

Parmi les procédés actuels de production, **le vaporeformage** est mis en œuvre pour des hydrocarbures légers, et particulièrement avec le méthane (*Steam Methane Reforming*: SMR). Ce

procédé endothermique nécessite de fortes températures (entre 800 et 1000°C), des pressions comprises entre 14 et 20 bar et des catalyseurs de type nickel **(Eq. 4)**[31],[32].

$$\mathbf{CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2} \ (\Delta H^0_{298} = 206 \text{ kJ.mol}^{-1}) \qquad \textbf{(Eq.4)}$$

L'oxydation partielle (PO_x: *Partial Oxidation*) est un autre procédé à haute température (1300°C à 1500°C) utilisé pour la production d'hydrogène. Cette réaction exothermique ne nécessite pas l'emploi d'un catalyseur, bien qu'elle puisse y faire recours (Il s'agit alors d'oxydation partielle catalysée: CPO_x). Le principal désavantage de cette méthode est le mauvais ratio entre l'hydrogène produit et le CO, comme c'est par exemple le cas pour le méthane **(Eq. 5)**[33]-[34].

$$\mathbf{CH_4 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO + 2H_2} (\Delta H^0_{298} = -36{,}5 \text{ kJ.mol}^{-1}) \qquad \textbf{(Eq.5)}$$

La combinaison des deux procédés précédents aboutit au processus de reformage autotherme (ATR: *AutoThermal Reforming*). L'intérêt majeur de ce procédé est qu'il nécessite seulement un chauffage au démarrage, par la suite, l'exothermicité de l'oxydation partielle **(Eq. 4)** compense l'endothermicité du vaporeformage **(Eq. 5)**[35].

Ces procédés conduisent à l'obtention d'un effluent gazeux contenant majoritairement de l'hydrogène, mais également du CO et du CH_4 n'ayant pas réagit. Selon les applications, l'hydrogène doit alors être purifié, il n'est ainsi pas rare de coupler ce type de réacteur avec un réacteur WGS (*Water Gas Shift*), pour transformer une partie du CO contenu dans ce gaz en CO_2 et former d'avantage d'hydrogène à partir d'eau **(Eq. 6)**[29],[30],[32]. Cette étape facilite également la purification de l'hydrogène produit par piégeage du CO_2. **(Eq.7)** donne ainsi l'équation bilan totale d'un système de vaporeformage avec réacteur WGS en sortie.

$$\mathbf{CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2} \ (\Delta H^0_{298} = -41{,}2 \text{ kJ.mol}^{-1}) \qquad \textbf{(Eq.6)}$$

$$\mathbf{CH_4 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H_2} \ (\Delta H^0_{298} = 165 \text{ kJ.mol}^{-1}) \qquad \textbf{(Eq.7)}$$

La biomasse peut également être utilisée pour la génération d'hydrogène de différentes manières. Le procédé de gazéification demeure l'un des plus intéressants en termes d'efficacité et d'économie[36],[37]. Cette méthode est basée sur une oxydation partielle de la biomasse en un gaz contenant de l'hydrogène et des impuretés (CH_4, CO, CO_2, N_2, …). L'efficacité de ce procédé reste toutefois bien plus faible que ce qui est obtenu avec les méthodes précédemment citées (50% contre 75% en moyenne)[30]. Les procédés de fermentation utilisant des bactéries peuvent également être une source d'hydrogène (*dark fermentation*)[38],[39].

Outre l'utilisation des hydrocarbures, il est également possible d'extraire directement l'hydrogène de l'eau. Toutefois la réaction mise en jeu est fortement endothermique et nécessite donc un apport significatif d'énergie pour se faire **(Eq. 8).**

$$\mathbf{H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2} \ (\Delta H^0_{298} = 286 \text{ kJ.mol-1}) \qquad \textbf{(Eq.8)}$$

L'électrolyse de l'eau peut être réalisée sur des technologies proches des piles à combustible. On retrouve ainsi des électrolyseurs de type alkalin[40], basse température (PEM)[40] et haute température (nommé SOEC: *Solid Oxide Electrolysis Cell*)[41]. L'eau utilisée dans les électrolyseurs doit être assez pure, puisque tout comme pour les piles à combustible certaines espèces vont avoir un effet d'empoisonnement sur ces derniers.

Pour ce type de technologie, l'énergie est amenée sous la forme d'électricité, cette dernière pouvant provenir de différentes sources. Les énergies éolienne[42], solaire[43] et même géothermique[44] sont des énergies renouvelables qui peuvent être utilisées pour produire cette électricité. Actuellement, la plupart des électrolyseurs restent alimentés par des sources non renouvelables, pour des motifs de viabilité économique. En effet, le coût de l'hydrogène produit via le couple panneau photovoltaïque/électrolyseur est estimé à 6,2 $\$.kg^{-1}$, dont 75 % du prix n'est dû qu'aux modules photovoltaïques, contre 3,5 à 2,2 $\$.kg^{-1}$ pour une production issue du reformage du méthane et 2,5 $\$.kg^{-1}$ lorsque la source d'électricité de l'électrolyseur est une centrale nucléaire[45]. Ainsi, l'énergie nucléaire est une source d'électricité utilisée pour ces procédés de production d'hydrogène[41].

De nombreux cycles thermochimiques comprennent une étape de production d'hydrogène par coupure d'eau. L'enjeu ici, est d'extraire l'hydrogène de ces processus. Ces cycles opèrent généralement à des températures élevées de l'ordre de 1000°C. Le cycle iodesoufre est l'un des cycles thermochimiques les plus étudiés actuellement pour ses applications en production d'hydrogène[46].

La majorité des réactions utilisées pour la production d'hydrogène sont endothermiques contrairement aux réactions le consommant. C'est notamment cela qui vaut à l'hydrogène d'être un vecteur d'énergie. Aussi la production d'hydrogène nécessite de consommer de grandes quantités d'énergie, que celles-ci soient thermiques ou électriques. L'hydrogène ne peut être considéré comme une source d'énergie propre et renouvelable seulement s'il est luimême produit à partir de ce type de sources d'énergie. Or, ce n'est actuellement pas véritablement le cas. C'est donc dans ce contexte que s'inscrit ce travail, l'énergie solaire étant une clé potentielle, pour apporter une solution à ces problèmes de production[1].

6- Utilisation de l'énergie solaire dans la production d'hydrgèn

Le soleil fournit chaque année une énergie de prés de 120 000 TW à notre planète, soit l'équivalent de 10 000 fois la consommation mondiale. La principale limite de cette énergie est qu'elle est très diluée (170 $W.m^{-2}$), donc difficile à récupérer. Il existe de nombreuses voies pour convertir l'énergie solaire en hydrogène (Figure.2) [1].

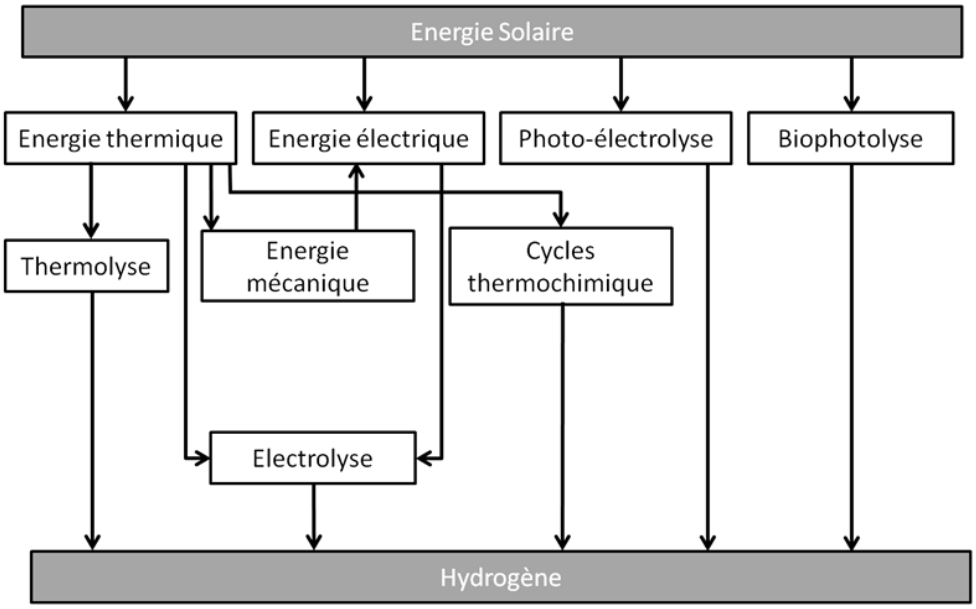


Figure :.I. 1: Méthodes de conversion de l'énergie solaire en hydrogène[43]

7-Photocalyse

7-1-Definition

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

7-2- Principe de la photocatalyse

La catalyse consiste à diminuer l'énergie d'activation d'une réaction afin d'accélérer sa vitesse. Une substance, appelée catalyseur, va permettre cette amélioration. Le catalyseur se trouve généralement en plus faible quantité que les réactifs car celui-ci n'est pa's consommé par la

réaction et doit rester inchangé à la fin de cette dernière. Il existe deux principaux types de catalyse en fonction de la nature du catalyseur.

- Homogène: les réactifs et le catalyseur ne forment qu'une seule phase (liquide en général).

Hétérogène : les réactifs et le catalyseur sont dans deux phases distinctes, ici le catalyseur est souvent sous forme solide tandis que les réactifs sont sous forme La photocatalyse est un procédé complexe qui a fait l'objet de nombreuses études de recherche. Le concept repose sur l'absorption de photons d'une énergie fournie par un rayonnement par un matériau semi-conducteur (photocatalyseur) pour réaliser ou accélérer certaines réactions chimiques[47]. gazeuse ou liquide. La réaction chimique a, par conséquent, lieu à la surface du catalyseur, ce qui signifie que les réactifs doivent préalablement être adsorbés à sa surface pour que la réaction ait lieu. Il peut s'agir de physisorption ou de chimisorption en fonction de la force des interactions entre réactifs et catalyseur.

La photocatalyse est un type particulier de catalyse hétérogène dans lequel la source d'énergie, nécessaire à l'activation des réactions, n'est autre que la lumière et non la chaleur. Et Les photocatalyseurs (semi-conducteurs) dont l'absorption de photons permet de générer un électron depuis la bande de valence vers la bande de conduction (séparées énergétiquement par une bande interdite appelée énergie de gap (Eg). Une paire (électron /trou) se crée à la surface du photocatalyseur [48] **(Eq. 9).**

$$\textbf{Photocatalyseur (PC)} + h\upsilon \longrightarrow t^{+}BV + e^{-}BC \qquad \textbf{(Eq.9)}$$

La paire (électron /trou) permet donc la formation de radicaux libres susceptibles de réagir avec les espèces présentes dans le milieu via différents mécanismes [49],[50]. Les électrons et les trous photo-générés peuvent se recombiner rapidement au sein ou à la surface du semi-conducteur conduisant à une perte d'énergie sous forme de chaleur ou de photons. Les électrons et les trous qui migrent vers la surface des semi-conducteurs sans recombinaison peuvent, respectivement, réduire et oxyder les réactifs adsorbés par les semi-conducteurs. Le principe de la photocatalyse est illustré dans la figure .

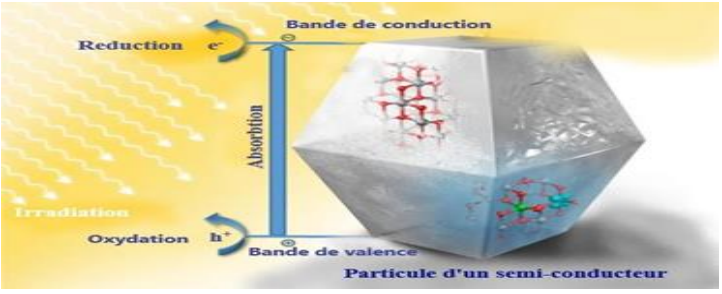


Figure :I. 2: Principe de la photocatalyse [51]

7-3-Réaction photocatalytique via la dégradation de l'eau pour la production d'hydrogène

La dégradation photocatalytique de l'eau est une méthode attrayante pour produire l'hydrogène. Cette méthode est un processus de division [52]. Lorsque la surface du photocatalyseur est irradiée par un rayonnement de longueur d'onde appropriée, des paires d'électrons et de trous sont photo-générées [53] comme illustré par l'équation 10. La réduction et l'oxydation sont généralement les mécanismes formés lors de la dégradation photo- catalytique de l'eau pour la production d'hydrogène [54].

Une oxydation directe des molécules d'eau a lieu au niveau de la bande de valence [53]. De cette oxydation résulte la libération d'une molécule d'oxygène et de quatre protons d'hydrogènes [55] **(Eq .10).**

$$2H_2O \longrightarrow O_2 + 4H^+ \qquad \textbf{(Eq .10)}$$

Les protons ainsi formés sautent vers la bande de conduction, vers les sites d'électrons photo-excités pour effectuer une réduction en formant des molécules d'hydrogènes [56] **(Eq .11)**.

$$4H^+ + 4e^- \longrightarrow 2H_2 \qquad \textbf{(Eq.11)}$$

Le processus se fait selon l'équation globale suivante **(Eq.12).**

$$2H_2O \longrightarrow O_2 + 2H_2 \qquad \textbf{(Eq .12)}$$

Le principe de la production d'hydrogène est illustré dans la figure ci-dessous.

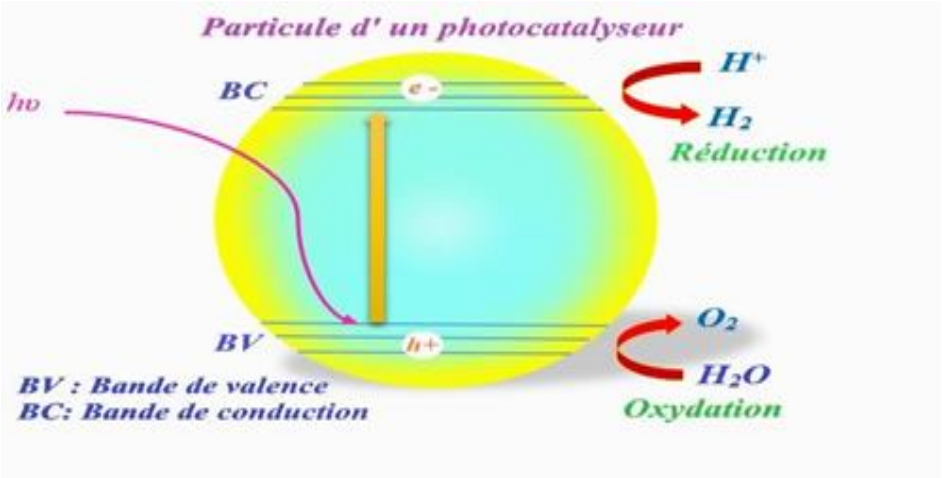


Figure :I. 3: Principe de la dégradation photocatalytique de l'eau[59].

8. Production d'hydrogène par photocatalyse

8-1-Avantages de la photocatalyse

La photocatalyse présente plusieurs avantages Parmi lesquelles on peut citer:

C'est une technologie destructive et non selective. Minéralisation totale possible: formation de H_2O et CO_2 et autres espèces. Elle fonction à température et pression ambiante.

Catalyseur utilisé non toxique, actif sous différentes formes physiques, bon marché. Elle est efficace pour de faibles concentrations en polluants. Elle nécessite une faible consommation d'énergie.

9-Les mécanismes photocatalytique de production d'hydrogène:

La production d'hydrogène par photocatalyse se base sur la décomposition de nombreuses espèces organiques (alcools, acides, …). L'objectif principal de la photocatalyse reste toutefois d'utiliser directement l'eau. Les mécanismes de production d'hydrogène sont bifonctionnels et nécessitent donc la présence des photocatalyseur (CuO et Fe_2O_3 et $CuFe_2O_4$) .

10- Mécanisme de déshydrogénation d'un alcool

Lorsque le réactif utilisé pour produire de l'hydrogène est un alcool pur, la réaction photocatalytique résultante correspond à la déshydrogénation de cet alcool.

$$\mathbf{R\text{-}C_2H_{5(liq)} + (Photocalyseur) \rightarrow R\text{-}C_2H_5O^-_{(ads)} + H^+_{(ads)}} \qquad \textbf{(Eq .13)}$$

$$\mathbf{2H^+ \longrightarrow H_{2(gaz)}} \qquad \textbf{(Eq.14)}$$

Cette réaction aboutit à la formation d'hydrogène et de l'aldéhyde (ou la cétone) correspondant à l'alcool choisi (Eq. 14 et Eq. 15). Les activités photocatalytiques pour les différents alcools sont souvent obtenues dans cet ordre: méthanol ≥ éthanol > propanol > butanol.

11- La dissociation de l'eau « *water splitting* »

La dissociation de l'eau (*water splitting*) est l'une des réactions les plus attractives pour la production d'hydrogène. En effet, l'objectif est d'utiliser l'énergie solaire pour obtenir de l'hydrogène à partir d'eau, puis d'utiliser directement cet hydrogène pour produire de l'électricité via une pile à combustible, avec l'eau comme seul sous-produit.

Le mécanisme de dissociation de l'eau suit deux demi-réactions électrochimiques : l'oxydation de l'eau **(Eq. 15)** et la réduction du proton **(Eq. 16).**

$$\mathbf{H_2O + 2h^+ \rightarrow \frac{1}{2} O_2 + 2H^+} \qquad \textbf{(Eq. 15)}$$

$$\mathbf{2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2} \qquad \textbf{(Eq. 16)}$$

11-1- Le reformage photocatalytique d'un alcool

Le reformage photocatalytique de composés organiques tels que les alcools, est une autre méthode de production d'hydrogène. Ces réactions sont généralement constituées de plusieurs étapes successives aboutissant à la formation de CO_2 et H_2, avec différents ratios Etude bibliographique stœchiométriques en fonction du composé initial. Ces mécanismes permettent d'extraire l'hydrogène de la molécule d'eau. Le éthanol permet ce type de réaction de reformage photocatalytique. Son mécanisme est constitue de trois étapes successives:

$$C_2H_5OH_{(l)} \xrightarrow{hv} C_2H_4O_{(g)} + H_{2(g)} \qquad \textbf{(Eq. 17)}$$

$$C_2H_4O_{(g)} + H_2O_{(l)} \xrightarrow{hv} C_2H_3OOH_{(l)} + H_{2(g)} \qquad \textbf{(Eq. 18)}$$

$$\frac{1}{2}C_2H_3OOH_{(l)} \rightarrow CO_{2(g)} + H_{2(g)} \qquad \textbf{(Eq. 19)}$$

La première étape du mécanisme **(Eq. 17)** correspond à la réaction de déshydrogénation du éthanol et aboutit à la formation de formaldéhyde et d'hydrogène. Le formaldéhyde qui reste adsorbé à la surface du catalyseur peut ensuite réagir avec l'eau pour former l'acide formique et de l'hydrogène **(Eq. 18).** S'ensuit la dissociation de l'acide formique en hydrogène et en dioxyde de carbone. Si les deux premières étapes du mécanisme sont endothermiques, la dernière étape est exothermique, aboutissant à une réaction bilan faiblement endothermique (ΔG^0 = 16,1 kJ.mol^{-1}). L'hydrogène et le dioxyde de carbone sont obtenus avec un ratio molaire H_2/CO_2 égale à 3 lorsque la stœchiométrie est atteinte **(Eq. 19).**

$$C_2H_5OH_{(l)} + 4\,H_2O_{(l)} \xrightarrow{hv} 2CO_{2(g)} + 6H_{2(g)} \qquad \textbf{(Eq. 20)}$$

Les vitesses de production en hydrogène obtenues sont très intéressantes pour ce type de réaction. En effet, elles ne varient pas significativement que l'on soit à de faibles ou fortes concentrations en éthanol.

Compte tenu de son procédé de fabrication, le éthanol n'est pas le composé le plus intéressant pour produire l'hydrogène. D'autres alcools ont également été étudiés en reformage. L'éthanol (bio-éthanol) est plus intéressant dans ce type de processus. D'autant que ce dernier affiche des vitesses de production en hydrogène similaires à ce qui est obtenu pour le éthanol.

L'hydrogène produit par photocatalyse n'est pas pur. Les espèces présentes dans la phase gaz vont être dépendantes des composés organiques utilisés pour le reformage. Le Tableau I.4 récapitule les principales espèces produits, et identifiables dans la phase gaz, en fonction de l'alcool utilisé.

Table .I. 4: Principaux produits identifiés pouvant être présents dans la phase gaz lord du reformage photocatalytique d'éthanol

Alcool	Produit
Ethanol	**H_2, CO_2, CH_4, CH_3CHO**

Chapitre II: Partie Expérimental

Ce chapitre décrit l'ensemble des méthodes utilisées pour la synthèse des catalyseurs, les méthodes de caractérisation, les tests photocatalytiques.

1-Liste des matériau utiliser:

- Lawsonia inermis
- Montage a reflux.
- Eprouvette.
- Trois béchers(250ml) et bécher d'une 1l.
- Une flacon (1250 ml) de double face et relie à un tuyau.
- Support de piédestal.
- Un thermomètre.
- Agitateur magnétique.
- Four.
- Lumière visible(solaire).
- Balance.

2- Liste des produits utilisés

2-1-Réactifs

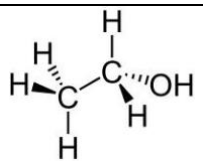
La liste des réactifs utilisés pour la synthèse des photocatalyseurs est reportée dans le Tableau II.1, tandis que celle de ceux utilisés pour la production d'hydrogène par photocatalyse se trouve dans le Tableau II.2.

Table.II.1 : Liste des réactifs pour la synthèse des catalyseurs

Composés	Formule
Nitrate de fer	FeN_3O_9
Sulfate de cuivre	$CuSO_4$
L'eau distillé	H_2O
Lawsonia inermis	******

Nous avons utilisé un seule alcool et utilisés comme molécule modèle pour la production d'hydrogène par photocatalyse : l'éthanol

Tableau. II.2: Liste des réactifs pour la production d'hydrogène par photocatalyse

Composés	Formule
Ethanol	 C_2H_5OH

3- Preparation de photocatalyseur :

Pour préparer les photocatalyseur nous suivons les étapes suivantes :

a- Nous participons à 5 g de plante séchée et ajoutons-la de 250 ml d'eau distillée et d'extraire son extrait par montage à reflux une heure après avoir bouillante.

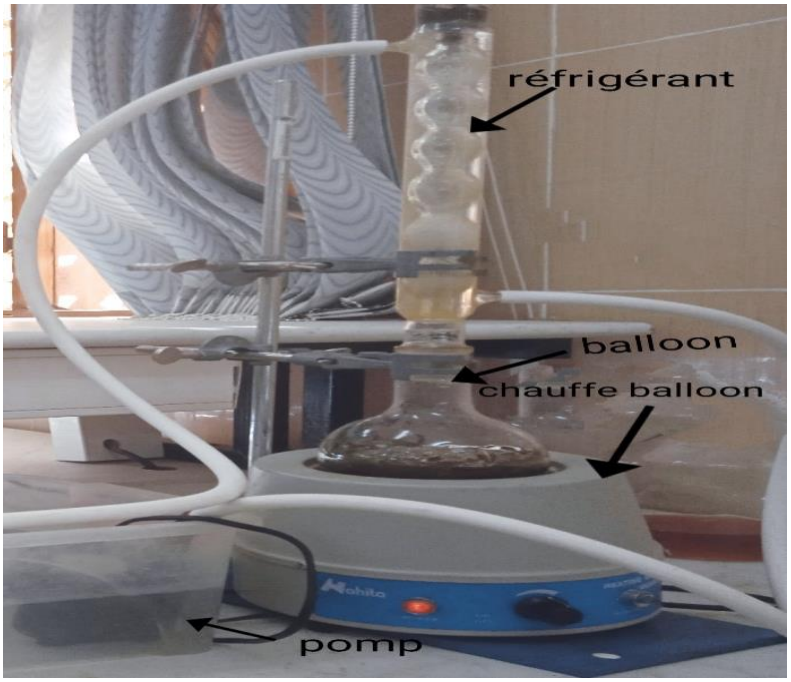


Figure II .1:Montage de l'extrait

b-Dons trois béchers, chacun contient 100 ml d'extrait de plante, on ajoute au premier 5g de sulfate de cuivre ($CuSO_4$), ou second on ajoute 5g de nitrate de fer(FeN_3O_9), et au troisième on ajoute 2.5g de sulfate de cuivre et la même quantité de nitrate de fer.

c- Nous mettons les trois béchers sur un agitateur magnétique séparément avec un température comprise entre 50°C et 60°C pendant 6 heures ou plus jusqu'à ce que nous obtenions un cristal .

d-On met ce dernier dans un four à une température de 400°C pendant deux heures, puis on le sort et on le broie jusqu'à obtenir une poudre, qui est les photocatalyseurs suivant:

CuO et Fe_2O_3 et $CuFe_2O_4$.

4-Montage expérimental de production d'hydrogène

Cette expérience est réalisée en plaçant une flacon en verre d'une capacité de 1000 ml contenant les photocatalyseurs obtenus avec une quantité d'eau distillée seule ou avec des additifs, cette dernière étant placée sur un agitateur magnétique face au soleil et reliée à un tube, qui à son tour se trouve à l'intérieur un éprouvette de 25 ml rempli d'eau placé à l'intérieur de bécher a une contenance de 1000 ml et on le remplit d'eau.Après une période de manque d'eau dans éprouvette, on remarque des signes de formation de gaz comme le montre la figure ci-dessous.

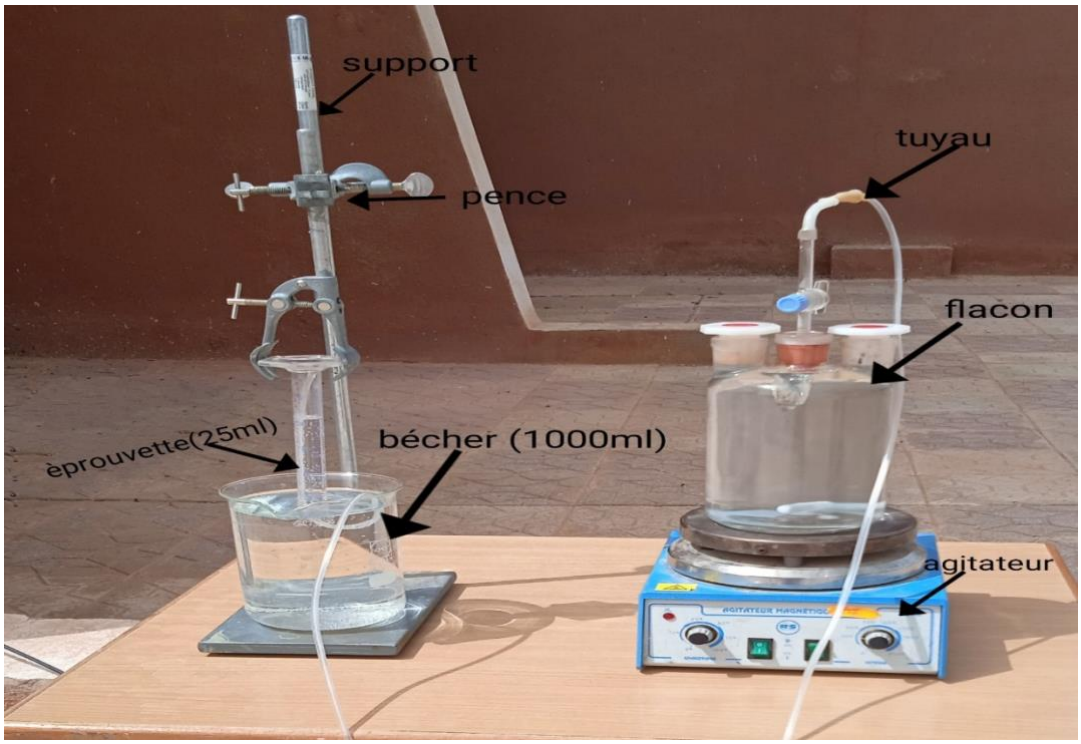


Figure : II-2 : Montage de production d'hydrogène

5-Technique de caractérisation

5-1- Spectroscopie infrarouge transformer de Fourier (IRTF):

La spectroscopie infrarouge est une classe de spectroscopie qui utilise la région infrarouge du spectre électromagnétique. Elle recouvre une large gamme pour toutes les techniques, la plus commune étant la spectroscopie d'absorption. [57]

Comme pour toutes les techniques de spectroscopie, elle peut être employée pour l'indentification de composés ou pour déterminer la composition d'un échantillon. La spectroscopie infrarouge exploite le fait que molécules possèdent des fréquences spécifiques pour lesquelles elles tournent ou vibrent en correspondance avec des niveaux d'énergie discrets (modes vibratoires).

Ces fréquences de résonance sont déterminées par la forme des surfaces d'énergie potentielle, les masses atomiques et par couplage vibronique associé. Afin qu'un mode vibrationnel dans une molécule soit actif dans l'infrarouge, il doit être associé à des modifications du dipôle permanent. Les molécules diatomiques n'ont qu'une seule liaison, qui peut être étirée. Les molécules les plus complexes ont beaucoup de liaison, et les vibrations peuvent être conjuguées, ce qui conduit à des absorptions infrarouges à des fréquences caractéristiques qui peuvent être liées à des groupes chimiques. **[58]**

Le spectre infrarouge d'un échantillon est établi en faisant passer un faisceau de lumière infrarouge au travers de cet échantillon. L'examen de la lumière transmise indique la quantité d'énergie absorbé à chaque longueur d'onde dans le temps, ou en utilisant un instrument à transformée de fournier afin de mesures toutes les mesures d'onde simultanément. On peut alors produire les spectres en absorbance ou en transmit tance, et indiquer les longueurs d'onde d'absorption. L'analyse de ces caractéristiques indique des détails de la structure moléculaire de l'échantillon. Cette technique fonctionne exclusivement sur les échantillons présentant des liaisons covalentes.

Des spectres simples sont obtenus à partir d'échantillons avec peu peut des liaisons actives dans l'infrarouge et avec de haut degrés de pureté. Les structures moléculaires plus complexe conduisent à plus de bondes d'absorption et donc à des spectres plus complexe. Cette technique a cependant été utilisée pour la caractérisation de mélanges très complexe. **[59]**

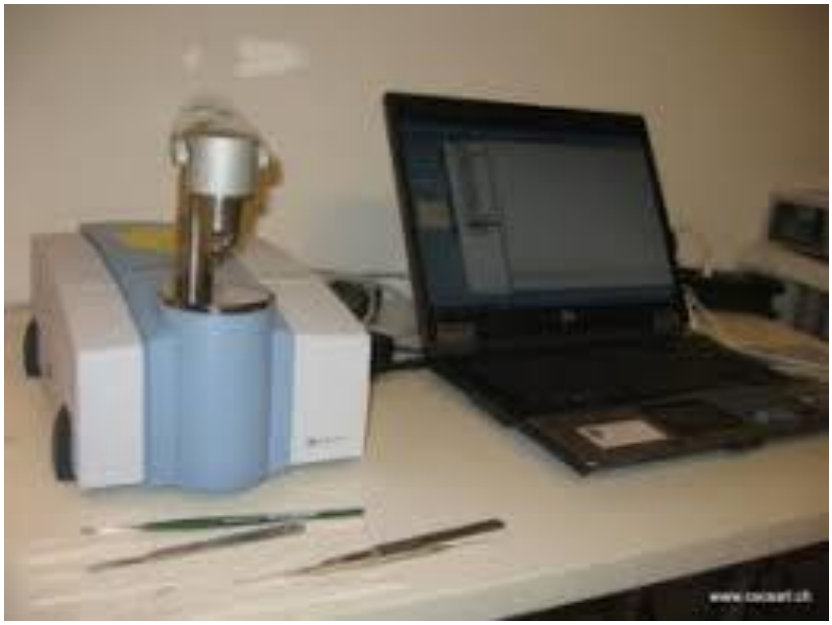


Figure : 4.II-3: Spectrophotomètre FTIR

Principe

La spectroscopie infrarouge est un moyen de diagnostic permettent de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans une molécule. En effet, l'expérience montre que certaines fréquences de vibration, la théorie mécanique des vibrations permet de prévoir l'existence des fréquences de groupe à partir des ordres de grandeur des différents types de constante de force. Ainsi, la spectroscopie infrarouge est un très puissant moyen de caractérisation pour identifier des groupements moléculaires et obtenir de nombreuses informations microscopiques sur leur conformation et leurs éventuelles interactions. [59]

5-2-Diffraction de rayon X (DRX)

La Diffraction des Rayons X (DRX) est une technique de caractérisation des matériaux cristallisés, qu'ils soient massifs, sous forme de poudre ou de dépôts. En laboratoire, cette technique est principalement appliquée aux matériaux inorganiques : minéraux, métaux, alliages, céramiques….

Le principe est le suivant: les faisceaux de Rayons X produits par le tube sont envoyés sur l'échantillon dans lequel ils sont déviés par les atomes. Ces faisceaux diffracté interférent entre eux, conduisant à la production d'un signal intense dans certaines zones précises de l'espace. C'est ce signal qui est collecté par le détecteur, et tracé sous forme d'une courbe (diffractogramme) qui présente des pics à des angles bien spécifiques de diffraction. La position de ces pics est une véritable signature de

l'arrangement des atomes à l'intérieur d'un cristal (distance entre atomes, entre plans intracristallins). La relation empirique qui relie les angles auxquels sont observés les pics et les distances entre plans atomiques est la loi de Bragg.

La diffraction des rayons X permet de distinguer des produits ayant la même composition chimique mais dont les arrangements atomiques diffèrent. Par exemple, les carbonates de calcium comme la calcite et l'aragonite, de même formule chimique ($CaCO_3$), ont des diagrammes de diffraction différents. En revanche, les phases de nature chimique différente mais dont les atomes sont organisés selon le même arrangement présentent de grandes similitudes, à savoir des pics de diffraction localisés aux mêmes positions angulaires. Dans un mélange, il est possible de déterminer la nature de chacune des phases cristallines en présence, sous réserve de connaître préalablement la signature de chacune de ces phases. La procédure d'identification se fait en deux étapes, la première (search) consiste à comparer les pics obtenus avec ceux contenus dans une base de données qui comprend plusieurs centaines de milliers de fiches. Cette étape est suivie par une étape de validation (match) au vu de la composition chimique. La validation est effectuée par l'utilisateur qui doit avoir une bonne connaissance de l'échantillon, afin de lever les ambiguïtés et les confusions. Pour résumer, la diffraction des rayons X repose sur l'enregistrement d'un diffractogramme et sur l'analyse des pics de ce diagramme qui permet de caractériser les cristallites présentes dans l'échantillon à partir des éléments suivants :

Position des pics : analysé qualitative, identification de phases cristallines présentes

Largeur des pics : taille et forme des cristallites, contrainte internes

Intensité des pics : estimation de composition chimique, analysé quantitative, orientation. [60]

Figure : 5. II-4 : Diffractomètre des rayons X

Chapitre III : Résultat et discussion

Dans ce chapitre, nous exposons les résultats obtenues grâce aux expériences que nous avons réalisé au laboratoires d'étude, dans lesquelles utilise les protocoles mentionné dans le chapitre précèdent .et cette partie comprend les résultats des différentes analyses physique utilisées dans le but des caractériser les oxyde mixtes (les photocatalyseurs), dans le présent travail nous avons utilisé les techniques d'analyse suivantes :

- le spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier(IRTF).
- le diffraction de rayon x (DRX)

1- Production d'hydrogène a partir de photocalyseurs :

Dans cette expérience, nous suivons le volume de gaz d'hydrogène en fonction des trois photo catalyseur (Fe_2O_3, CuO, CuO\Fe_2O_3) comme des cas suivants :

a- L'eau distillée avec les photocatalyseurs :

Dans cette expérience, nous avons utilisé 1225 ml d'eau distillée et dans chaque cas, la quantité d'eau est fixée et modifie uniquement les photocatalyseur à 0,2 gramme de chaque cas des trois phocatalyseurs les résultats dans cette Figure

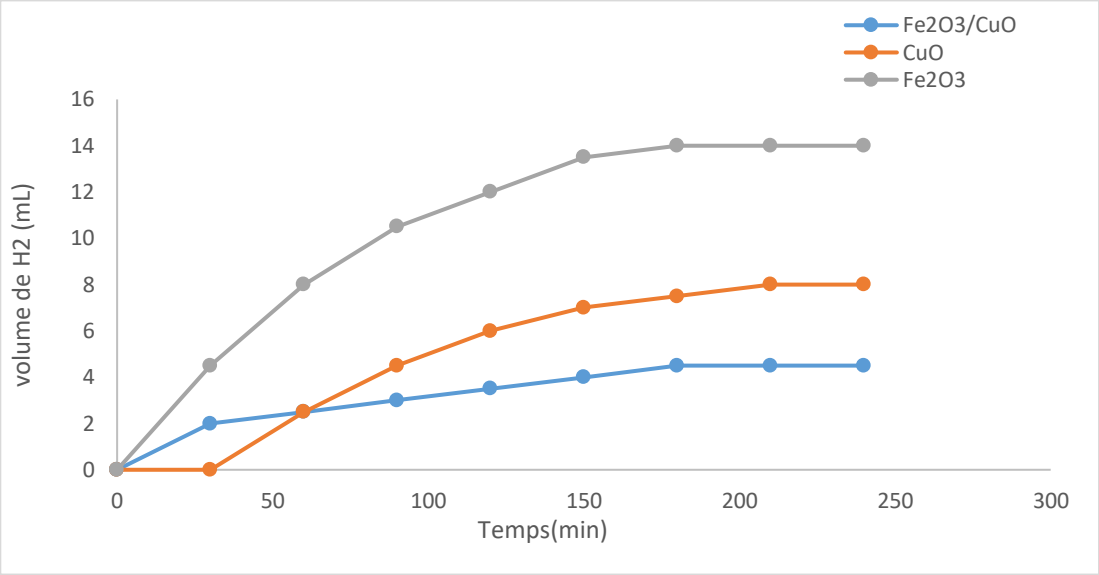


Figure : III-1 : Evaliation de volume de production d'hydrogène pour les trois photocatalyseurs différents en fonction de temps.

Dans premier temps, nous constatons que le volume d'hydrogène produit à partir d'eau et d'oxyde de cuivre était nul, alors que la vitesse était supérieure pour CuO/Fe_2O_3 et un pourcentage moyen pour l'oxyde de fer, en raison de la force de décomposition CuO/Fe_2O_3 Dans de l'eau et de lumière. Donc dans cette expérience, le meilleur produit pour l'hydrogène en présence d'eau uniquement est CuO/Fe_2O_3 de sa force énergétique.

b-L' eau distillé avec l'éthanol et les photocatalyseurs:

Dans l'expérience suivante, nous avons utilisé 1125ml d'eau distillé en plus de 100ml d'éthanol et 0.2g de photocatalyseur. Ces données sont pour les trois étapes et les résultats sont existé dans la figure suivante :

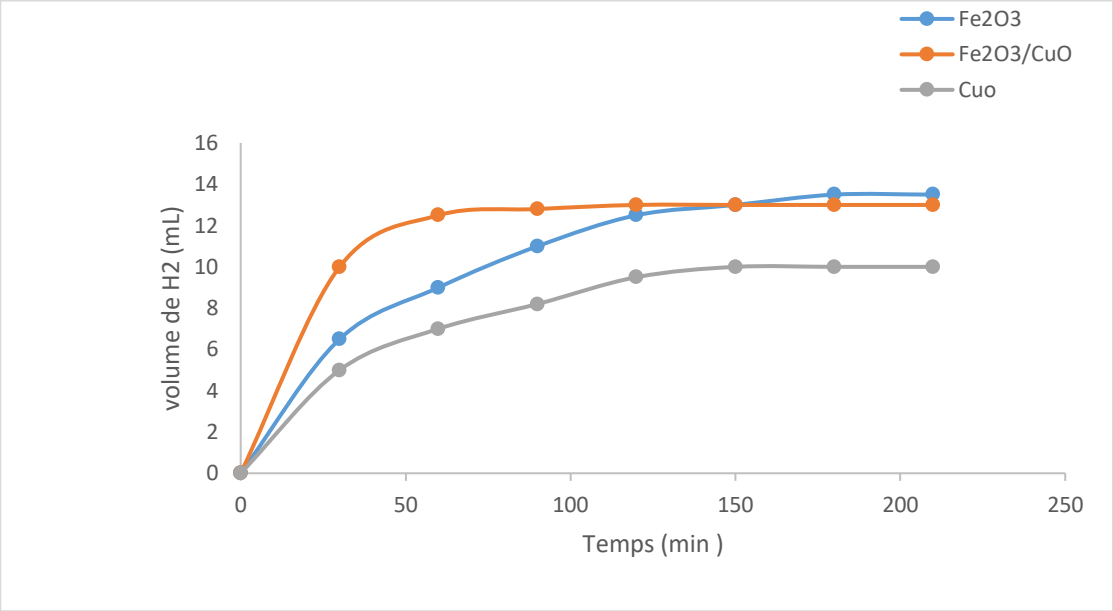


Figure : III-2 : Evaliation de volume de production d'hydrogène pour les trois photocatalyseurs différents en fonction de temps.

Dans l'expérience suivez nous le développement du volume de l'hydrogène qui à été produit via CuO/Fe_2O_3 en virons 13 ml plus de plus que l'oxyde de fer ou la configuration des électrons et des photocalyseur, la plus grande quantité de H_2 est produit à travers Fe_2O_3.

C- l'eau distillé avec des photocatalyseur et un double pourcentage d'éthanol

C'est pour l'expérience comme la précédente mentionné en (b), seulement nous avons ajouté une double quantité d'éthanol, soit 200ml, et avons représenter les résultats dans la figure ci –dessous :

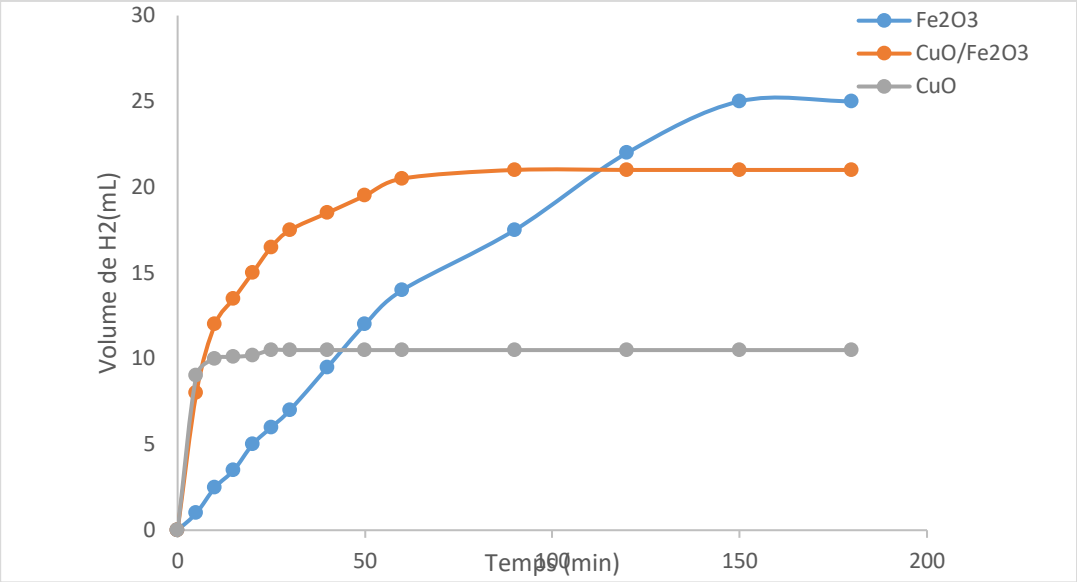


Figure III-3 : Evaliation de volume de production d'hydrogène pour les trois photocatalyseurs différents en fonction de temps

Pour ces résultats pour l'expérience nous notons que la quantité croissante d'hydrogène pour tous signifie que l'éthanol joue un rôle majeur dans le démantèlement les liaisons des photocatalyseurs pour libération de l'énergie permettant la production d'hydrogène à partie de l'eau distillée.

d-L'eau distillée en PH=4 avec les photocatalyseurs :

Nous préparons 1225 millilitres d'eau distillée et y ajoutons une quantité de HCl jusqu'à ce que nous ayons une solution à pH = 4 et dans chaque cas nous ne changeons que les photocatalyseurs et en présence de la lumière du soleil nous obtenons les résultats indiqués dans la figure ci-dessous

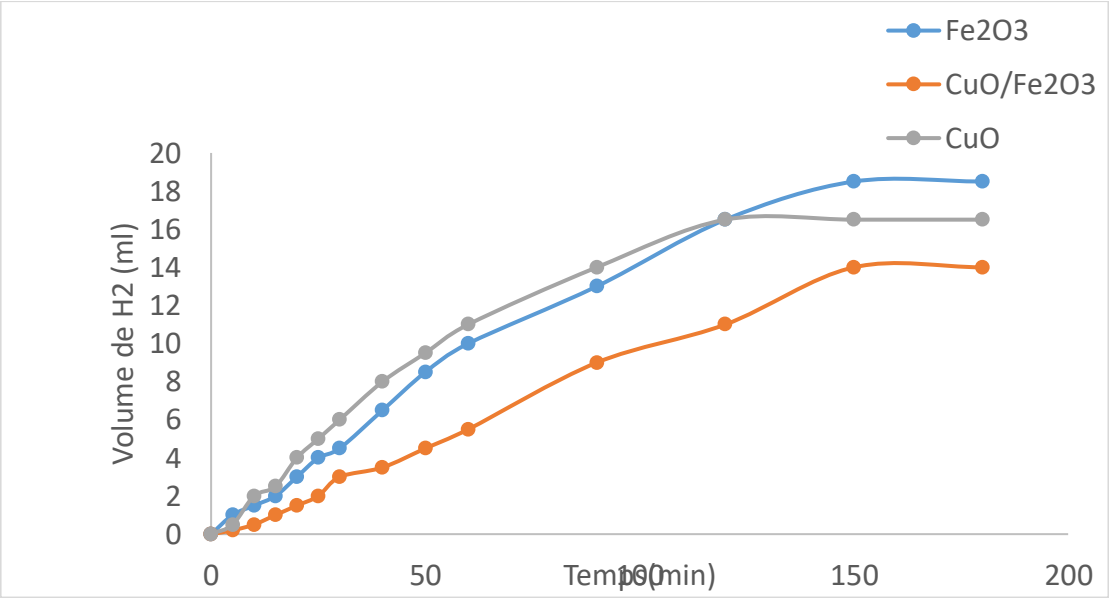


Figure III-4 : Evaliation de volume de production d'hydrogène pour les trois photocatalyseurs différents et pour PH=4.

e -L'eau distillée en PH=10 avec les photocatalyseurs :

Nous préparons 1225 millilitres d'eau distillée et y ajoutons une quantité de NaOH jusqu'à ce que nous ayons une solution à pH = 4 et dans chaque cas nous ne changeons que les photocatalyseurs et en présence de la lumière du soleil nous obtenons les résultats indiqués dans l'Illustration ci-dessous

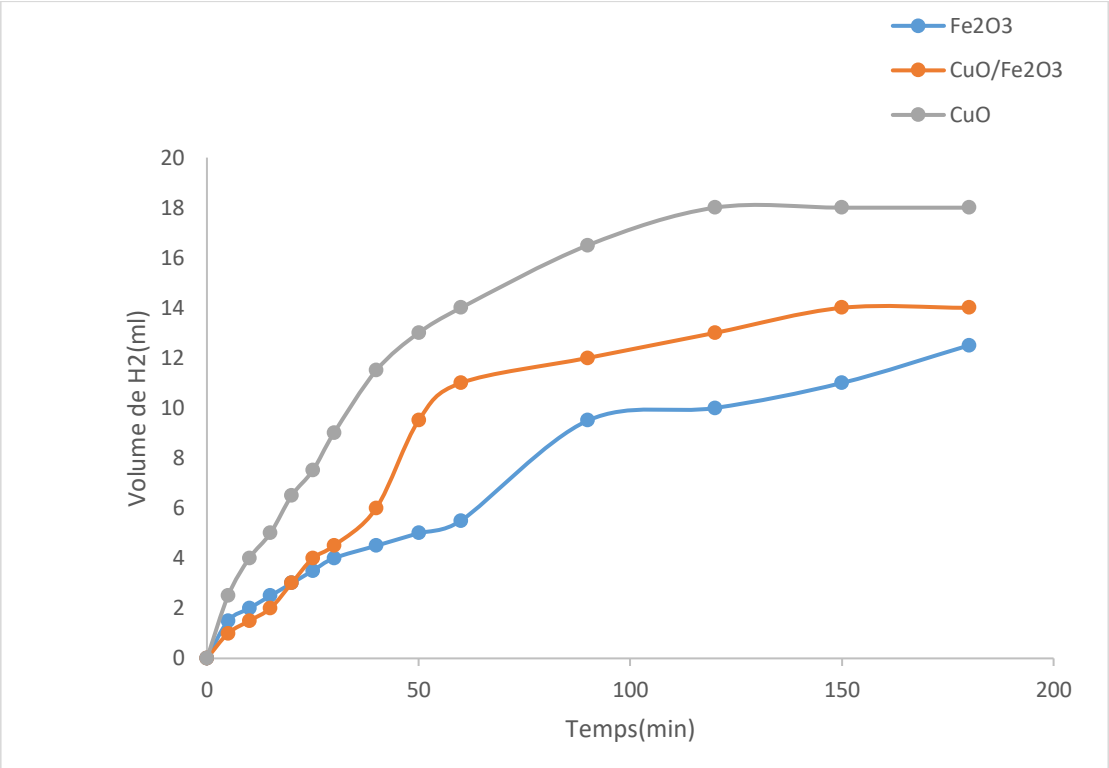


Figure III-5 : Evaliation de volume de production d'hydrogène pour les trois photocatalyseurs différents et pour PH=10.

L'étude du PH dont les résultats représentés dans les Illustrations III-4 et III-5 qui reporte l'évolution de H_2 pour des photocatalyseurs Fe_2O_3et CuO et CuO\$Fe_2O_3$ à PH=4 (acide) et PH=10 (base) ou l'on remarque que la quantité d'hydrogène produite à partir de CuO\$F_e2O_3$ et Fe_2O_3et est supérieure a celles a PH=10.Mais pour l'oxyde de cuivre c'est l'inverse qui est vrai.

2-Caractérisation des Photocatalyseurs :

2-1-Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRFT) :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une technique basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par échantillon à analyser. Elle utilisent pour identifier et caractériser un groupe de fonctionnels existant dans un matériau à analyser. Les spectres IR des différents matériaux ont été effectués dans un domaine 400-400 Cm^{-1}.

- **CuO :**

Le spectre infrarouge de CuO présente en dessous:

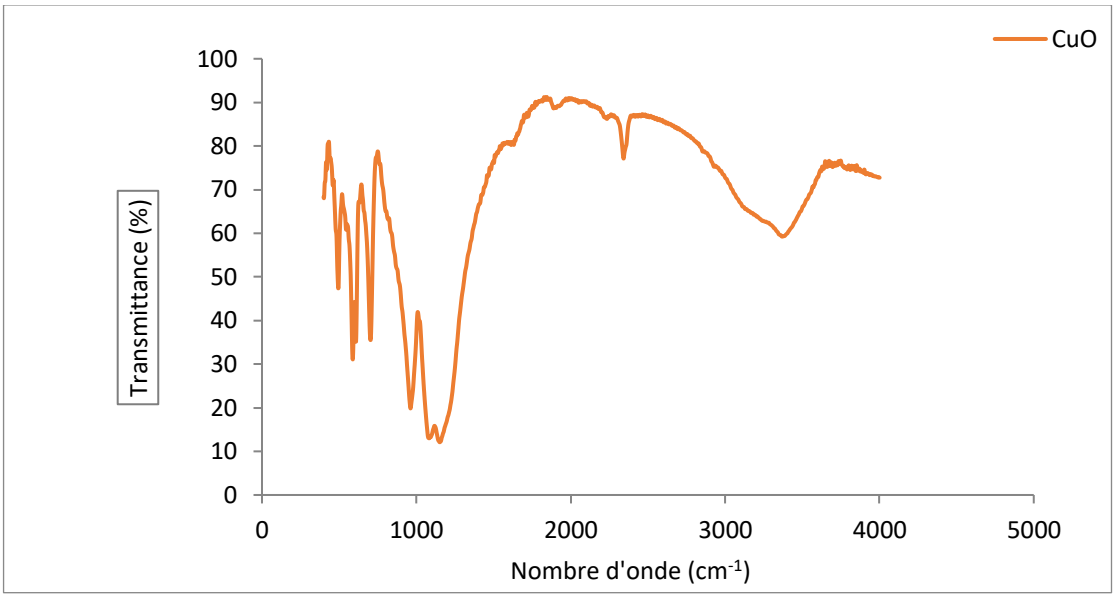


Figure III-6 : spectre FTIR de CuO.

Ce spectre présent une autre bande à 3400 cm^{-1} correspond à la liaison (O-H) de la molécule H_2O. Une bande infrarouge caractéristique apparait à 550 cm^{-1} attribué à la band métal-oxygène CuO.

- **Fe_2O_3**

Le spectre infrarouge de Fe_2O_3 dans la figure suivante :

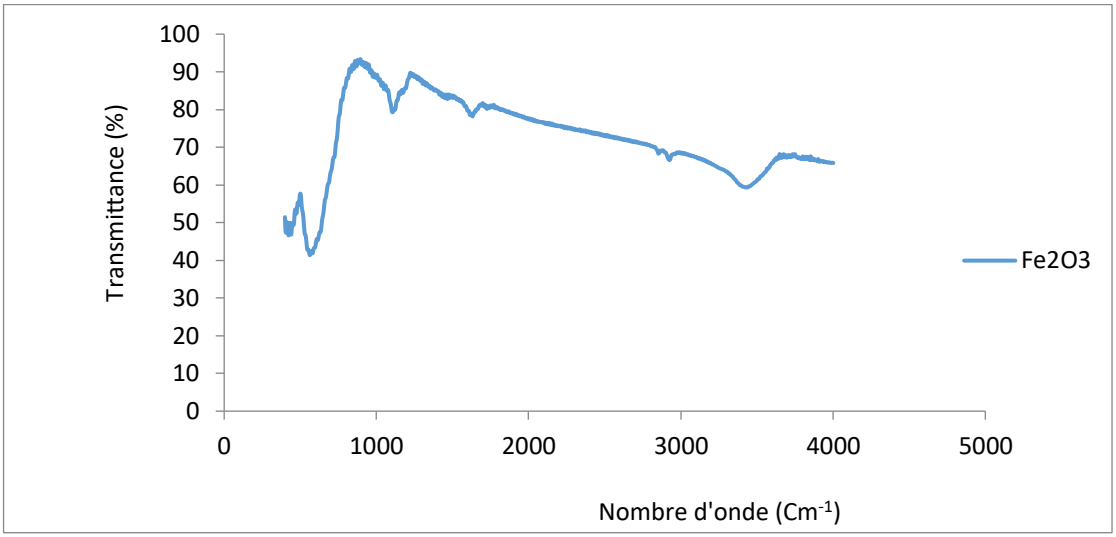


Figure III-7 : spectre FTIR de Fe_2O_3

Le spectre infrarouge de Fe_2O_3 présente une bande de faible intensité située à 3400 cm^{-1} située, elle correspond au groupement (OH) de la molécule H_2O. Une autre bande apparait à 700 cm^{-1} due à la liaison métal-oxygène (Fe_2O_3).

- **CuO/Fe_2O_3 :**

Le spectre infrarouge de CuO/Fe_2O_3 dans la figure suivante :

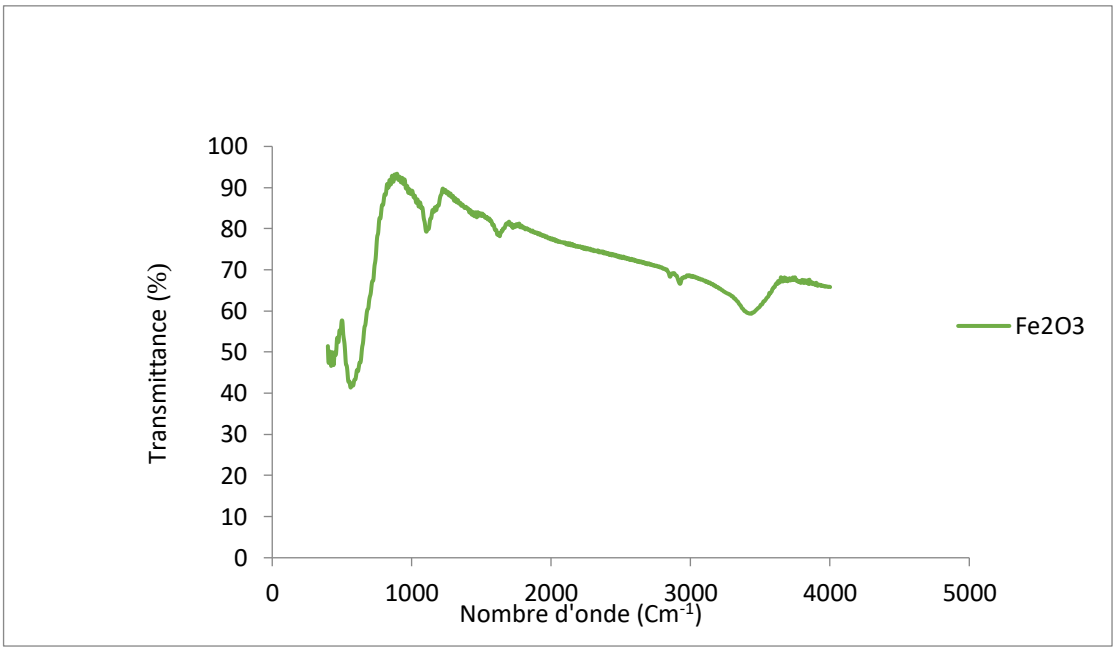


Figure III-8 : Spectre FTIR de CuO/ Fe_2O_3

Le spectre FTIR montre la présence de liaisons dues à la fréquence d'élongation -OH autour de 3400 cm^{-1} Nous avons enregistré également des modes de vibrations aux nombres d'onde égaux à 1381 cm-1 et 1478 cm^{-1}.

2- Diffraction des rayons X (DRX)

2.1- Interpretation des spectres

❖ **CuO**

Les résultats de l'analyse radiocristallographie d'oxyde de cuivre obtenus et représenté sur la figure III-8. Rappelons que la phase présente est été identifiées à l'aide de fiches JCPDS et de phase est regroupé dans le tableaux III- 1.

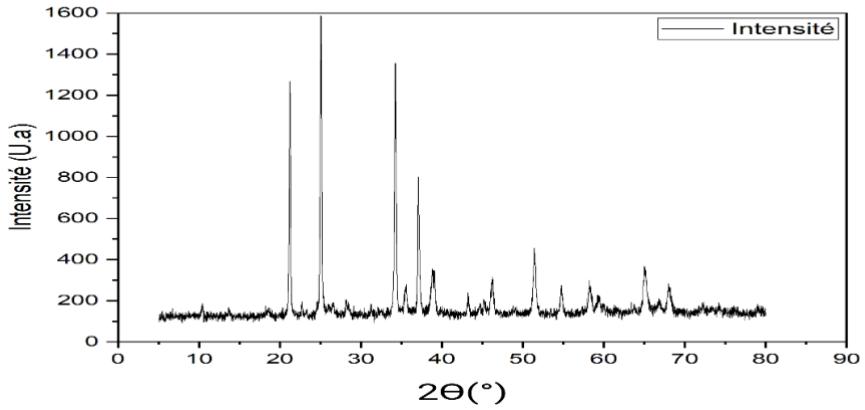


Figure III-8 : Spectre DRX de CuO

Tableau III-1 : Valeurs de 2Θ de phase CuO

Phase	2Θ	JCPDS N°
CuO	21.23-25.07-34.25- 35.51-37.15-38.93.15- 46.15-51.47-58.27-65.11-67.94	36-1451

Selon le spectre DRX, il apparaît clairement une meilleure cristallinité de phase avec la température et le temps de calcination.

❖ **Fe_2O_3**

La figure III-9 montre la résultat d'analyse DRX lors de la tentative de synthèse de Fe_2O_3 calcinée à 400°C pendant 4h. le tableau III-2 et 4 regroupent les valeurs de 2Θ.

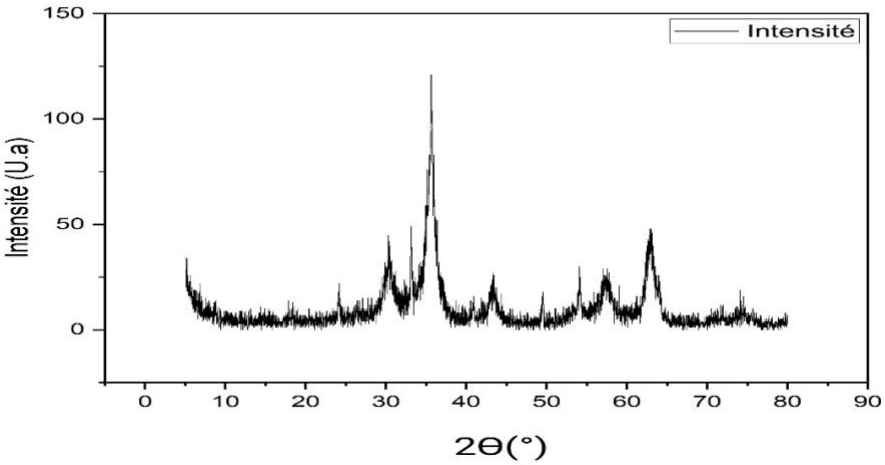


Figure III-9 : Spectre DRX de Fe_2O_3

Tableau III-2 : Valeurs de 2Θ de phase Fe_2O_3

Phase	2ɵ	JCPDS N°
Fe_2O_3	24.36-30.39-33.10 35.36-43.59-49.56-54.13-57.45	36-1451

❖ **CuO/Fe_2O_3**

La figure suivante illustre les résultats des analyses DRX obtenues de la photocatalyseur CuO/Fe_2O_3 calcinée à 400°C et le tableau III-3 regroupe les différentes valeurs de 2θ caractéristiques de phase de CuO/Fe_2O_3

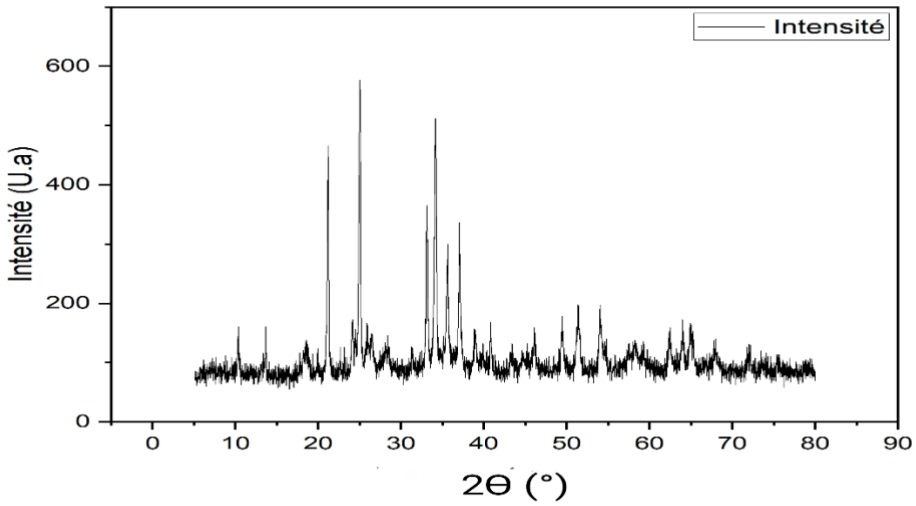


Figure III-10: Spectre DRX de CuO/Fe_2O_3

tableau III-3: Valeurs de 2Θ de phase CuO/Fe_2O_3

Phase	2ϴ	JCPDS N°
CuO/Fe_2O_3	10.38-13.82-18.77-21.19-25.01-26.17-28.44-33.13-34.15-37.07-38.99-40.97-46.15-51.41.54.07-62.58-64.21-65.20	36-1451

Conclusion générale

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes fixées un objectif : la préparation et caractérisation de systèmes à structure définir type des photocalyseurs pour une application catalytique dans la réaction de photo-électrolyse de l'eau pour la production d'hydrogène. Les propriétés structurales ont été étudiées par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) et la diffraction des rayons X (DRX).
Ils sont intéressés à produire de l'hydrogène solaire par analyse d'électrodes d'eau. L'apport énergétique est prévu afin de démonter de l'eau par le système photoélectrique.
L'éthanol étant utilisé comme molécule modèle dans ce travail, les réactions de déshydrogénation et reformage photocatalytique de ce dernier ont fait l'objet d'une attention Particulière. Les mécanismes réactionnels ont ainsi été suivis d'un point de vue thermodynamique et cinétique. Les performances du système photocatalytiques ont été optimisées pour obtenir la meilleure vitesse de production en hydrogène possible, afin de pouvoir dimensionner par la suite un système photocatalytique plus important. La méthode de dépôt du cocatalyseur (nanoparticules de platine) et le type de support vont directement affecter la distribution en taille et la morphologie des particules des photocalyseurs Fe_2O_3et CuO et CuO\Fe_2O_3 et, de ce fait, l'activité photocatalytique.
Particules isotropes de platine permettraient d'atteindre une meilleure activité photocatalytique. Dans ce travail, nous n'avons pas déterminer les propriétés ou les structures du gaz émis, mais nous étions satisfait des études précédents, qui dissent que le gaz resultant n'est pas seulement de l'hydrogène, mais un groupe de gaz, mais le plus grand pourcentage est l'hydrogène, qui n'a été détecter qu'en arrondissant une allumette et en craquant.

Référence

[1] - Rodriguez, J. (2013). *Production d'hydrogène par photocatalyse et conversion électrochimique dans une pile à combustible* (Doctoral dissertation, Université de Grenoble).

[2] - La consommation mondiale **d'énergie** en **2019** | Planète Énergies www.planete-energies.com

[3] - Marek, A. (2005). *Étude comparative de chaînes de conversion d'énergie dédiées à une éolienne de petite puissance* (Doctoral dissertation).

[4] - *Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives (CEA), Mémento sur l'énergie, Energie Handbook, 2012.*

[5] -Commissariat général au développement durable, Chiffres clés de l'énergie, 2012.

[6] -Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat (GIEC), Bilan 2001 des changements climatiques : Les éléments scientifiques, Contribution du Groupe de travail I au Troisième Rapport d'évaluation du GIEC 2001, 2001, 1-20.

[7] - Crique, P. & Kitons, A., 2010-2020 : une décennie décisive pour l'avenir du climat planétaire, Economie Appliquée LXV, n°2, Questions pour Rio+20, 2012, 47-76.

[8] -Boucaner, S. (2013). *Contribution des Smart Gris à la transition énergétique : évaluation dans des scenarios long terme* (Doctoral dissertation, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris).

[9] - BP, Statistical Review of World Energy, June 2011.

[10] - Lee, D.-H., Toward the clean production of hydrogen: Competition among renewable energy sources and nuclear power, International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37, 15726-15735.

[11] -FAR, M. B., & YAQOT BOUDRAF, S. A. R. A. (2021). LA PRO DUCTION PHOTOVOLTAIQUE ELECTRICITE (Doctoral dissertation, UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF-M'SILA).

[12]-https://www.ifpenergiesnouvelles.fr/enjeux-et-prospective/decryptages/energies-renouvelables/tout-savoir-lhydrogene.

[13] - Zheng, J., Liu, X., Xu, P., Liu, P., Zhao, Y., & Yang, J., Development of high pressure gaseous hydrogen storage technologies, International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37, 1048-1057.

[14] -Sakuntala, B., Lamari-Darkrim, F. & Hirschberg, M., Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review, International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32, 1121-1140.

[15] -Wang, H., Prasad, A. K. & Adjani, S. G., Hydrogen storage systems based on hydride materials with enhanced thermal conductivity, International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37, 290-298.

[16] - Neches, Y. S. & Alekseev, O. K., On the nature, capability and reversibility of hydrogen storage in novel carbon nanomaterials for mobile power units, International Journal of Hydrogen Energy,2003, 28, 1433-1443.

[17] -Yakutia, K., Kawazoe, Y., Rajarajeswari, M. & Surya, V. J., Aluminum hydride coated single-wwalled carbon nanotube as a hydrogen storage medium, International Journal of Hydrogen Energy,2009, 34, 370-375.

[18] -Wand, G., Fuel cell history, Part One, 2006.

[19] -Dothan, C. & Shave, N. J., The super-Eddington nature of supermassive stars, Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, 2012, 427, 3071-3080.

[20] -ALPHEA, Marché de l'hydrogène, hors énergies, en France et en Europe, 2009.

[21] -Pisane, V. Y., Kouznetsovo, M. S., Samsonov, M. V., Erakor, V. V., Nikulshin, P. A., Piceno, A. A., Primerain, A. A. & Byron, D. E., Recovery of the diesel fraction of oil sludge by engaging in the deep hydro treating process for manufacturing ultraclean diesel fuels, Petroleum Chemistry, 2013, 53, 164-170.

[22] -Clarke, A., Christensen, C. H., Korsakov, J. K. & Veggie, T., Ammonia for hydrogen storage: challenges and opportunities, Journal of Materials Chemistry, 2008, 18, 2304-2310.

[23] -Scholl, R., Catalytic synthesis of ammonia - A "never-ending story"? Angewandte ChemieInternational Edition, 2003, 42, 2004-2008.

[24] -Couch, S. & Sheik, S., Kinetic-quantum chemical model for catalytic cycles: The Haber-Bosch process and the effect of reagent concentration, Journal of Physical Chemistry A, 2008, 112, 6032-6041.

[25] -Dry, M. E., Fischer-Tropsch reactions and the environment, Applied Catalysis a-General, 1999,189, 185-190

[26] -Garibay, M., Zangeneh, F. T., Haripur, F. & Sahebdelfar, S., Nanocatalysts for conversion of natural gas to liquid fuels and petrochemical feedstocks, Applied Catalysis a-General, 2012, 443, 8-26.

[27]-Perez-Zurita, M. J., Cifarelli, M., Cubeiro, M. L., Alvarez, J., Goldwasser, M., Pietri, E., Garcia, L.,Aboukais, A. & Lamonier, J. F., Palladium-based catalysts for the synthesis of alcohols, Journal of Molecular Catalysis a-Chemical, 2003, 206, 339-351.

[28] -Armor, J. N., Catalysis and the hydrogen economy, Catalysis Letters, 2005, 101, 131-135.

[29] - Dal Santo, V., Gallo, A., Naldoni, A., Guidotti, M. & Psaro, R., Bimetallic heterogeneous catalysts for hydrogen production, Catalysis Today, 2012, 197, 190-205.

[30] -Holladay, J. D., Hu, J., King, D. L. & Wang, Y., An overview of hydrogen production technologies, Catalysis Today, 2009, 139, 244-260.

[31] -Trimm, D. L., Coke formation and minimisation during steam reforming reactions, Catalysis Today, 1997, 37, 233-238.

[32] - Barelli, L., Bidini, G., Gallorini, F. & Servili, S., Hydrogen production through sorption-enhanced steam methane reforming and membrane technology: A review, Energy, 2008, 33, 554-570.

[33] - Hohn, K. L. & Schmidt, L. D., Partial oxidation of methane to syngas at high space velocities over Rh-coated spheres, Applied Catalysis a-General, 2001, 211, 53-68.

[34] - Krummenacher, J. J., West, K. N. & Schmidt, L. D., Catalytic partial oxidation of higher hydrocarbons at millisecond contact times: decane, hexadecane, and diesel fuel, Journal of Catalysis, 2003, 215, 332-343.

[35]- Palma, V., Ricca, A. & Ciambelli, P., Monolith and foam catalysts performances in ATR of liquid and gaseous fuels, Chemical Engineering Journal, 2012, 207, 577-586.

[36] -Balat, H. & Kirtay, E., Hydrogen from biomass - Present scenario and future prospects, International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35, 7416-7426.

[37] -Ahmed, T. Y., Ahmad, M. M., Yusup, S., Inayat, A. & Khan, Z., Mathematical and computational approaches for design of biomass gasification for hydrogen production: A review, Renewable &Sustainable Energy Reviews, 2012, 16, 2304-23

[38]-Kovacs, K. L., Maroti, G. & Rakhely, G., A novel approach for biohydrogen production, International Journal of Hydrogen Energy, 2006, 31, 1460-1468.

[39] -Kotay, S. M. & Das, D., Biohydrogen as a renewable energy resource - Prospects and potentials, International Journal of Hydrogen Energy, 2008, 33, 258-263.

[40] -Marini, S., Salvi, P., Nelli, P., Pesenti, R., Villa, M., Berrettoni, M., Zangari, G. & Kiros, Y., Advanced alkaline water electrolysis, Electrochimica Acta, 2012, 82, 384-391.

[41] -Fujiwara, S., Kasai, S., Yamauchi, H., Yamada, K., Makino, S., Matsunaga, K., Yoshino, M., Kameda, T., Ogawa, T., Momma, S. & Hoashi, E., Hydrogen production by high temperature Electrolysis with nuclear reactor, Progress in Nuclear Energy, 2008, 50, 422-426.

[42] - Granovskii, M., Dincer, I. & Rosen, M. A., Life cycle assessment of hydrogen fuel cell and gasoline vehicles, International Journal of Hydrogen Energy, 2006, 31, 337-352.

[43] - Yilanci, A., Dincer, I. & Ozturk, H. K., A review on solar-hydrogen/fuel cell hybrid energy systems for stationary applications, Progress in Energy and Combustion Science, 2009, 35, 231-244.

[44] -Balta, M. T., Dincer, I. & Hepbasli, A., Geothermal-based hydrogen production using thermochemical and hybrid cycles: A review and analysis, International Journal of Energy
Research, 2010, 34, 757-775.

[45] -National research council and national academy of engineering, The hydrogen economy : oportunities, costs, barriers and R&D needs, National Academies Press, 2004, Ch. 8, 91-105.

[46] -Wang, L., Imai, Y., Tanaka, N., Kasahara, S., Kubo, S., Onuki, K., Chen, S., Zhang, P. & Xu, J., Simulation study about the effect of pressure on purification of H2SO4 and HIx phases in the iodine-sulfur hydrogen production cycle, International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37, 12967-12972.

[47] - K. Maedaa. Photocatalytic water splitting using semiconductor particles : History and recent developments. Journal of Photochemistry and Photobiology. (2011) 237-268.

[48] -S. Lacombe, T.H .T.Thi, C. Guillard. La photocatalyse pour l'élimination des polluants. L'actualité Chimique (2007) 308-309.

[49] -D.W. Bahnemannt, M. R. Hoffmann. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. Chemical Reviews (1995) 69-96.

[50]-R. Degrave. Etude multi-échelle d'un écoulement fluide/poreux avec réaction hétérogène : Application à la dépollution en textile lumineux photocatalytique. These de doctorat en Dynamique des fluides (2015), Université de Toulouse France.

[51] -R. Gundeboina, V. Perala ,V.Muga. Perovskite Material-Based Photocatalysts. Chapitre dans Revolution of Perovskite ,Materials Horizons: From Nature to Nanomaterials, Springer Nature Singapore (2020) 251-287.

[52] -J.Csaba , R. Krishnan ,T. Abegayl. Photocatalytic activity of inorganic semiconductor surfaces: myths, hype, and reality. J. Phys. Chem. Lett (2015)139-147.

[53] -A. Li , C. Li, F.Fan , J.Yang. Enhancing charge separation on high symmetry SrTiO3 exposed with anisotropic facets for photocatalytic water splitting. Energy et Environmental Science (2016) .

[54] -D. R. Klug , J. R. Durrant, J. Tang. Mechanism of Photocatalytic Water Splitting in TiO2 . Reaction of Water with Photoholes , Importance of Charge

Carrier Dynamics and Evidence for Four - Hole Chemistry. J. A. Chem. Soc (2008) 13885-13891.

[55] -B. Jin , C. Saint et al. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. Water research (2010) 2997-3027.

[56] -P.Kanhere, Z.Chen. A Review on Visible Light Active Perovskite-Based Photocatalysts. Molecules (2014) 19995-20022.

[57]- Belkharchouche, D. (2010). Adsorption du bore par les alumines modifiées.

[58]- Samahi, H. synthèse et caractérisation des complexes bases de Schiff d'étain et du nickel.

[59]- Blal, R., & LAKSACI, H. (2020). Etude des propietés photocatalytiques d'un semiconducteur applicaction a la dégradation d'un polluant organique (Doctoral dissertation, universite Ahmed Draia-ADRAR).

[60]-ZANAT, N. E. H., & RAHMANI, A. (2021). Méthode de caractérisation des poudres de sable (Doctoral dissertation, univ ms