



UNIVERSITÉ DE NICE SOPHIA ANTIPOLIS  
PROJET TUTEURÉ DE LICENCE DE PHYSIQUE

ANNÉE 2017

---

## Production d'hydrogène par scission photo-catalytique de l'eau

---

*Auteurs:*

Raphael HATTAB  
Rami HARMAND  
Gabriele CONTURSI  
Adam BELLITY

*Encadrant:*

Dr Jacques PERSELLO

Projet réalisé au *Laboratoire Physique de la Matière Condensée*



May 20, 2017



# Sommaire

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>1</b>
1.1	Enjeux du système étudié . . . . .	1
1.2	Système de scission photo-catalytique . . . . .	1
1.3	Plan du rapport . . . . .	1
<b>2</b>	<b>Des semi-conducteurs pour la photo-catalyse</b>	<b>2</b>
2.1	La photo-catalyse . . . . .	2
2.1.1	Principe de la photo-catalyse . . . . .	2
2.1.2	Choix du photo-catalyseur . . . . .	2
2.2	Caractéristiques d'un semi-conducteur . . . . .	3
2.2.1	La théorie des bandes . . . . .	3
2.2.2	Types de dopage pour un semi-conducteur . . . . .	4
2.2.2.1	Dopé n . . . . .	4
2.2.2.2	Dopé p . . . . .	4
2.3	Caractéristiques du $\text{TiO}_2$ . . . . .	4
2.3.1	Utilisation du $\text{TiO}_2$ dans la photo-catalyse . . . . .	5
2.3.2	Différences entre anatase et rutile . . . . .	5
2.3.3	Calcul du rendement . . . . .	7
2.3.4	Autres semi-conducteurs . . . . .	7
2.4	Conclusion . . . . .	8
<b>3</b>	<b>Photo-catalyse: les colorants</b>	<b>9</b>
3.1	Etude de l'absorption des rayonnements par l'atmosphère terrestre . . . . .	9
3.2	Principales catégories . . . . .	10
3.3	Mécanisme théorique . . . . .	10
3.4	Dégradation du colorant et rendement . . . . .	11
3.4.1	Rendement . . . . .	12
3.4.2	Choix du colorant . . . . .	12
3.5	Conclusion . . . . .	13
<b>4</b>	<b>Pile à combustible</b>	<b>14</b>
4.1	Le fonctionnement de la pile à combustion à hydrogène . . . . .	14
4.1.1	Les réactions chimiques à l'intérieur de la pile à combustible à hydrogène . . . . .	14
4.1.2	Transports du courant dans l'électrolyte . . . . .	15
4.1.3	Les différents types de piles . . . . .	15
4.2	L'efficacité énergétique de la pile . . . . .	16
4.2.1	Calcul du rendement de la pile à combustible . . . . .	16
4.2.2	Calcul du rendement de la machine thermique idéale de Carnot . . . . .	18
4.2.3	Comparaison entre le rendement de Carnot et de la pile à combustible . . . . .	19
<b>5</b>	<b>Conclusion</b>	<b>20</b>



# Chapitre 1

## Introduction

Depuis près d'un demi-siècle, la société cherche à amplifier son taux de production d'énergie tout en réduisant la pollution (émission de  $CO_2$ , traitement des déchets radioactifs ...) occasionnée.

Pour cela nous nous dirigeons de plus en plus vers les énergies renouvelables.

L'hydrogène représente environ 75 % de la matière dans l'univers ce qui en fait d'elle la matière la plus répandue dans le monde.

Cependant, l'hydrogène présent sous forme de gaz dans l'atmosphère terrestre ne représente seulement que 0,00005 % des éléments présents sur Terre. Il en vient que l'extraction de cette quantité d'énergie n'en vaille pas assez la peine et que le développement de nouvelles technologies d'extraction et de création de cet élément doivent être favorisés pour obtenir de meilleurs rendements.

*« Une simple piscine remplie d'atomes d'hydrogène pourrait théoriquement alimenter le monde pendant trois secondes. »*

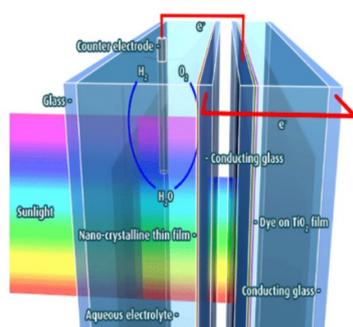
Aujourd'hui, les recherches portées sur la création d'hydrogène de manières renouvelables sont en forte hausse. Un exemple de systèmes permettant la production d'énergie à partir d'hydrogène est la scission photo-catalytique de l'eau.

### 1.1 Enjeux du système étudié

La cellule photo-catalytique doit pouvoir produire assez d'hydrogène en réduisant au maximum la création de déchets/polluants tout en limitant le coût de production de notre système.

On cherche alors à obtenir un rendement le plus grand possible : Pour ce faire nous devons trouver les semi-conducteurs et les colorants associés les plus productifs pour que l'efficacité soit la plus optimale.

### 1.2 Système de scission photo-catalytique



La cellule utilise le rayonnement reçu de toutes les sources lumineuses pour amorcer la scission de l'eau. Nous allons voir comment les différents constituants du système vont réagir et quels sont les différents mécanismes physiques mis en jeu pour la production de l'hydrogène.

### 1.3 Plan du rapport

Voici une liste :

- Des semi-conducteurs pour la photo-catalyse;
- Photo-catalyse: les colorants;
- La pile à combustible;

## Chapitre 2

# Des semi-conducteurs pour la photo-catalyse

La photo-catalyse est un phénomène qui, dans notre cas, va casser une molécule d'eau afin d'obtenir du dihydrogène, que l'on pourra ensuite récupérer pour faire fonctionner une pile à hydrogène.

Le principe se base sur l'activation d'un semi-conducteur par l'énergie apportée par la lumière afin de casser l'eau grâce à des phénomènes d'oxydoréduction qui se passent au niveau du semi-conducteur jouant aussi le rôle de catalyseur. La photo-catalyse a été pour la toute première fois étudiée dans les laboratoires européens pendant les années 60 avec l'étude de Doerfler en 1964 qui étudiait l'oxydation de CO sur Oxyde de Zinc (ZnO).

### 2.1 La photo-catalyse

La catalyse est un processus qui permet d'accélérer la vitesse d'une réaction souvent à l'aide d'un catalyseur qui n'est pas consommé pendant la réaction chimique. Il en existe deux types :

homogène : Les réactifs et le catalyseur ne forment qu'une seule phase (liquide la plupart du temps)

hétérogène : Deux phases différentes (respectivement liquide et solide)

Quand à elle, la photocatalyse est une catalyse hétérogène dont la source d'énergie est la lumière .

#### 2.1.1 Principe de la photo-catalyse

La photo-catalyse est scindée en deux parties qui agissent en même temps, l'activation du photo-catalyseur et la catalyse. L'activation du photo-catalyseur est décrite par ces 3 mécanismes :

1. Absorption des photons par le photo-catalyseur.
2. Création de paires électron/trou.
3. Migration des paires électron/trou vers la surface du photo-catalyseur.

Quand à elle, la réaction catalytique se déroule ainsi :

1. Transfert des réactifs de la phase fluide à la surface du catalyseur.
2. Adsorption des réactifs à la surface du catalyseur.
3. Réaction de la phase principalement par des mécanismes d'oxydoréduction :
  - Absorption du photon par le solide.
  - Création de la paire électrons/trous respectivement dans la bande de valence et la bande de conduction.
  - Réaction de transfert des électrons (migration vers la bande de conduction).
4. Désorption des produits.
5. Transfert des produits de la surface vers la phase fluide.

Le solide est ici un semi-conducteur pour les raisons qui vont suivre (cf Choix du photo-catalyseur). La photo-catalyse peut être utilisée pour la purification et la stérilisation de l'eau ou de l'air car elle permet la décomposition de nombreux polluants (nitrites...), et de bactéries, ainsi que de l'eau pour produire de l'hydrogène comme dans le cas présent.

#### 2.1.2 Choix du photo-catalyseur

L'oxydation de l'eau pour produire de l'hydrogène nécessite de produire des électrons libres. Le matériau photocatalytique que l'on va utiliser est un semi-conducteur qui permet d'absorber les photons d'énergie supérieure à la bande interdite tel que  $h\nu > E_g$  ( $E_g$  l'énergie du gap). Le photo-catalyseur doit répondre à certains critères :

- Absorber la lumière (semi-conducteur).
- Absorber les molécules à sa surface (une grande surface permet un meilleur rendement).

- Etre stable à la présence d'oxygène (et des oxydes plus généralement)
  - Permettre la séparation des charges photo générées (électrons/trous).
- C'est le cas du  $TiO_2$  qui, entre autre, présente d'autres avantages :
- Stable (résistant à la corrosion chimique et photochimique).
  - Abondant (9ème élément le plus présent dans la croûte terrestre).
  - Pas très cher.
  - Non polluant pour l'environnement (à priori).

## 2.2 Caractéristiques d'un semi-conducteur

Un semi-conducteur est un matériau qui a les caractéristiques électriques d'un isolant, mais pour lequel la probabilité qu'un électron puisse contribuer à un courant électrique, quoique faible, est suffisamment importante. En d'autres termes, la conductivité électrique d'un semi-conducteur est intermédiaire entre celle des métaux et celle des isolants. Soit  $n$ , la densité des électrons libres,  $v$  leur vitesse moyenne, dans une barre de longueur  $L$ , de section  $S$  avec une tension  $V$  entre les extrémités, la densité de courant  $J = \frac{I}{S}$  est égale à  $J = n \times e \times v$ . La vitesse des électrons est proportionnelle à la force à laquelle ils sont soumis donc au champ électrique  $E = \frac{V}{L}$ . Soit  $\mu$ , la mobilité, on a :  $v = \mu \times E$  et  $J = n \times e \times \mu \times E = \sigma \times E = \frac{E}{\rho}$  ( $\mu$  en  $m^2/V/s$ ). Les semi-conducteurs ont une résistivité comprise entre celle des conducteurs ( $\rho < 10^{-6}$  ohms) et des isolants ( $\rho > 10^{10}$  ohms).

### 2.2.1 La théorie des bandes

La théorie des bandes appliquée aux semi-conducteurs amène à considérer une bande de valence entièrement pleine qui est séparée de la bande de conduction par une bande interdite distante de l'énergie  $\Delta E$ . Si on apporte une énergie thermique ou lumineuse suffisante à un électron, il peut passer de la bande de valence à la bande de conduction avec une probabilité  $P$  proportionnelle à :

$$P = e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$

$\Delta E$  : l'écart en énergie séparant les deux bandes (J).

$T$  : la température absolue (K).

$k = 1,38.10^{-23}$  J.K-1 est la constante de Boltzmann. Exemple (pour  $T = 300$  K ,  $kT = 0,0025$  eV) : Silicium  $\Delta E = 1,12$  eV ; Germanium  $\Delta E = 0,7$  eV.

Dans un semi-conducteur,  $\Delta E$  est assez faible pour autoriser, à température ambiante, le passage d'un petit nombre d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Dans un solide à 0 K, toutes les bandes d'énergie les plus basses sont remplies, sauf la dernière qui peut être partiellement ou complètement remplie. Lorsque cette bande est partiellement remplie, on a affaire à un conducteur car si on applique un champ électrique, les électrons ayant l'énergie la plus élevée peuvent acquérir une énergie supplémentaire en occupant les niveaux d'énergie voisins disponibles. Lorsque cette bande est remplie, on a affaire à un isolant à 0 K car l'application d'un champ électrique ne peut fournir assez d'énergie pour lui faire franchir la bande interdite. Ceci permet d'atteindre les premiers niveaux d'énergie disponibles : les électrons ne peuvent acquérir un mouvement collectif correspondant à la création d'un courant électrique. Dans ce cas, la dernière bande permise occupée est appelée bande de valence.

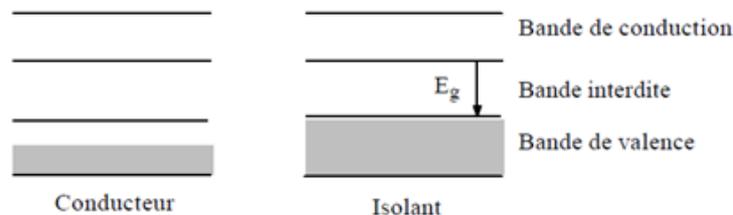


Figure 2.1: Structure de bande d'un conducteur et d'un isolant à 0K

Soit  $E_g$ , l'écart entre la bande de valence et la bande de conduction. Il existe plusieurs cas :

\*  $E_g \gg E_f$  , le cristal est un isolant

\*  $E_g = E_f$ , les cristal est un semi-conducteurs. Sous l'action de l'agitation thermique, des e- migrent de la bande de conduction vers la bande de valence où ils forment des trous.

Le nombre d'états occupés dans l'intervalle  $[E, E + dE]$  est :  $dn = f(E) \times g(E) \times dE$  où  $g(E)$  est la densité d'états disponibles et  $f(E)$  est la fonction de Fermi-Dirac qui régit la probabilité d'occupation des niveaux :

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E - E_f}{kT}}}$$

où  $E_f$  est appelé niveau de Fermi et dépend de la nature et de la température du solide et éventuellement des impuretés de dopage.

Dans les semi-conducteurs, il existe deux types de conduction: la conduction par électrons et la conduction par trous. Dans un cristal semi-conducteur intrinsèque, certaines liaisons entre les atomes se cassent.

L'électron est alors libre de se déplacer dans le cristal. Sur l'emplacement de la liaison rompue on dit qu'il y a un trou. Pour chaque liaison rompue, il y a formation d'une paire électron-trou.

Un semi-conducteur intrinsèque est très pur et très bien cristallisé (présentant un réseau cristallin parfaitement périodique). Il se comporte comme un isolant à très basse température et leur conductivité augmente si la température augmente. Un semi-conducteur extrinsèque possède des atomes avec des impuretés bien choisies.

Exemple:

Si on ajoute un atome de Bore tous les 105 atomes de Si on multiplie sa conductivité par 1000.

## 2.2.2 Types de dopage pour un semi-conducteur

Il existe 2 types de dopage pour un semi-conducteur.

### 2.2.2.1 Dopé n

Les atomes de Silicium (Si) ou de Germanium (Ge) cristallisent dans une structure où chaque atome est relié à 4 atomes voisins par des liaisons covalentes avec 2 électrons par liaison.

Si on introduit un atome ayant 5 électrons de valence (phosphore, arsenic ou autres impuretés), cet atome prend la place d'un atome du cristal : Les électrons de l'impureté participent aux 4 liaisons avec les 4 atomes voisins du cristal, le 5ème électrons reste donc célibataire.

A cet atome d'impureté est associé un niveau d'énergie appelé niveau donneur qui se situe juste en dessous de la bande de conduction. L'écart entre ce niveau et la bande de conduction étant faible, un électron d'un niveau donneur peut facilement passer dans la bande de conduction sous l'action de l'agitation thermique et augmenter la conductivité électrique.

A température ambiante, presque toutes les impuretés sont ionisées et la conductivité devient de type n lorsque l'on augmente le dopage.

### 2.2.2.2 Dopé p

Si on introduit une impureté trivalente (B, Al, Ga), cet atome, qui se place dans le réseau, ne peut saturer que 3 liaisons sur 4. Il manque donc une liaison correspondant à un niveau d'énergie situé juste au dessus de la bande de valence.

Ce niveau est appelé niveau accepteur. Au zéro absolu, ces niveaux sont vides mais si T augmente, ils peuvent être occupés par des électrons en provenance de la bande de valence. Les niveaux libres de cette dernière engendrent des trous et la conductivité devient de type p si on augmente le dopage.

Dans un semi-conducteur intrinsèque, certaines liaisons atomiques se cassent. L'électron est alors libre de se déplacer dans le cristal. Sur l'emplacement libre, il y a un trou.

Dans un semi-conducteur, on a des liaisons électron/trous. La création d'une paire électron-trou dans un semi-conducteur peut être obtenue en éclairant le matériau avec une lumière de longueur d'onde suffisamment courte. L'énergie des photons doit être  $h\nu > E_g$ .

## 2.3 Caractéristiques du $TiO_2$

Le  $TiO_2$  est un semi-conducteur dopé p. On le retrouve sous trois formes : anatase, rutile (thermodynamiquement stable) et brookite (instable).

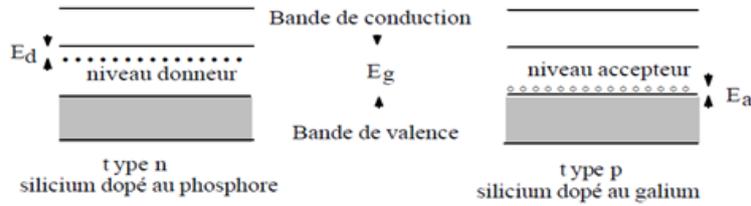
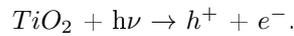


Figure 2.2: Situation des 2 types de semi-conducteurs au zéro absolu

### 2.3.1 Utilisation du $TiO_2$ dans la photo-catalyse

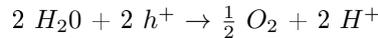
Le processus photocatalytique repose sur l'excitation de  $TiO_2$  par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieure à 387 nm, ce qui correspond à une énergie supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite (3,2 eV) :



On a la création d'une paire électron-trou.

Un électron ( $e^-$ ) de la bande de valence est promu à la bande de conduction avec formation d'un trou ( $h^+$ ). Ces paires  $e^-/h^+$  peuvent être drainées vers la surface du matériau où des espèces de la phase fluide peuvent être adsorbées.

Le trou qui a été créé va être réutilisé pour la réaction suivante :



Puisque l'électron va réagir avec le  $H^+$  alors :  $2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2$

On récupère ainsi notre  $H_2$  qui va nous servir pour la pile à combustible (cf Chapitre 3).  $E_{oxydation} = -1.23$  eV et  $E_{reduction} = 0.0$  eV qui correspondent au potentiel des réactions d'oxydation de réduction. Pour initier les réactions redox, il faut que le potentiel le plus élevé correspondant à la bande de valence soit supérieur au potentiel d'oxydation de l'eau ( $E_{H_2/H_2O} = -1.23$  eV). Ainsi le gap permettant la scission de l'eau doit être supérieur à 1.23 eV.

Voici donc le mécanisme de photo-catalyse avec un semi-conducteur :

Soit A, une espèce acceptrice d'électrons et D, une espèce donneuse d'électrons.

1.  $TiO_2 + h\nu \rightarrow h^+ + e^-.$
2.  $A + e^- \rightarrow A^{\circ-}$
3.  $D + h^+ \rightarrow D^{\circ+}$

Les espèces qui ont été initialement adsorbées vont subir des réactions d'oxydoréduction. En effet, les électrons peuvent réagir avec une espèce acceptrice d'électrons et les trous avec une espèce donneuse d'électrons. Il vient ainsi :

4.  $H_2O + h^+ \rightarrow HO^\bullet + H^+$
5.  $O_2 + e^- \rightarrow O_2^\bullet$

Ci-dessous, nous avons un schéma récapitulatif de notre photo-catalyse:

### 2.3.2 Différences entre anatase et rutile

La principale différence entre les différentes formes du  $TiO_2$  réside dans la largeur de la bande interdite dont voici les valeurs :

Anatase : 3,2 eV

Rutile : 3,0 eV

Brookite : entre 3,25 et 3,4 eV (valeur encore à définir).

Le  $TiO_2$  est un semi conducteur de type p (contient plus de trous d'oxygène) qui possède une surface amphotère (des acides et basiques) qui permettent d'expliquer que de nombreuses espèces puissent être adsorbées à sa surface.

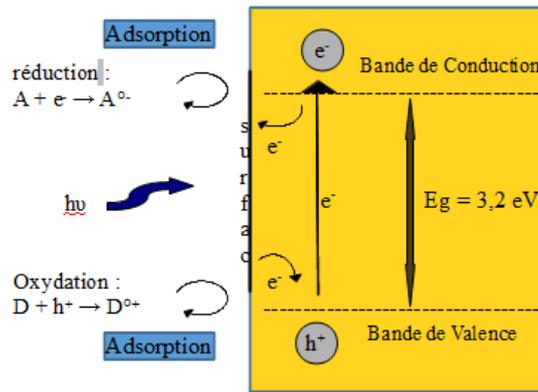


Figure 2.3: Schéma récapitulatif de la photo-catalyse

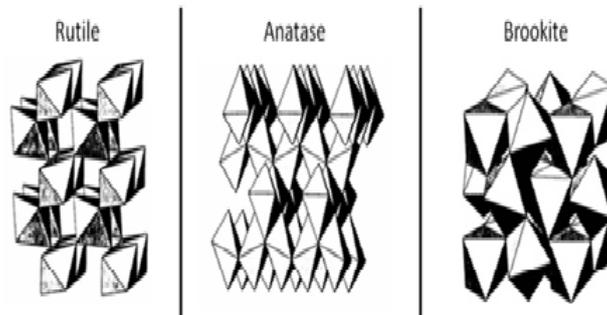


Figure 2.4: Description de la structure de l'Anatase, le Rutile et le Brookite

Anatase	Rutile
Gap de 3,2 eV	Gap de 3,0 eV
Taille des grains plus petits pour la forme anatase que pour la forme rutile	
Mobilité des porteurs ( $\mu$ ) de charge supérieure	$\mu_{rutile} < \mu_{anatase}$
Plus actif en photo-catalyse	Moins actif en photo-catalyse
Vitesse de recombinaison des paires électron-trou supérieure pour la phase rutile que pour la forme anatase du à une différence de mobilité $\mu$ (rendement plus faible)	

Figure 2.5: Tableau des différences entre anatase et rutile

Le point de charge nulle PCN ou PZC (Point of Zero Charge) est défini comme le pH de la solution aqueuse dans laquelle le solide existe sous un potentiel électrique neutre. Si le pH de la solution est basique, la surface est acide, et inversement.

Le  $TiO_2$  a un pH entre 3 et 7. Ainsi, l'état d'ionisation de surface et donc les espèces ionique pouvant être absorbées dépendent du pH. A des  $pH < PCN$ , la surface sera chargée positivement sinon si  $pH > PCN$  la surface sera chargée négativement. (cf Chapitre 2)

### 2.3.3 Calcul du rendement

Le rendement de conversion d'un photon en une molécule d'hydrogène produite peut être défini par le rapport entre la puissance chimique produite et la puissance solaire apportée par le soleil. La puissance chimie est égale à la vitesse de production d'hydrogène,  $v_{H_2}$ , (mmol  $H_2$ /s) multipliée par la variation d'enthalpie libre par mole de  $H_2$ , qui, à 25°C vaut  $\Delta G=237$  kJ/mol.

La puissance solaire, dans les conditions standard AM1.5 est donnée par :  $P_{total}=100$  mW/cm<sup>2</sup>.

Pour une photoélectrode de surface A, on aura :

$$\eta_{PH} = \frac{v \times \Delta G}{P_{total} \times A}$$

Cette relation suppose que l'on mesure directement la quantité d'hydrogène produit (chromatographie gaz). On peut aussi remarquer que cette puissance chimique est égale au produit du flux de courant électrique, du potentiel et du rendement faradique,  $\zeta F$ , soit en normalisant à une photoélectrode de 1 cm<sup>2</sup> :

$$\eta_{PH} = \frac{J_{total} \times E_{H_2/H_2O} \eta_F}{P_{total}}$$

Le flux de courant électrique peut être calculé en utilisant l'équation :

$$J_{total} = \int e \times \Phi_{\lambda} (1 - \alpha_{\lambda} \times d) \partial \lambda$$

$\lambda$  : La longueur d'onde du photon.

$e$  : Charge de l'électron.

$d$  : épaisseur de l'échantillon

$\alpha$  : coefficient d'absorption expérimentale (qui dépend de la nature chimique du semi-conducteur et de la texture de surface)

$\Phi$  : flux de photon déduit du spectre solaire AM1.5.

Lors de la mise en contact d'un métal avec un semi-conducteur, l'alignement entre les niveaux de Fermi (que l'on peut définir en première approximation comme une constante), serait considéré comme le niveau de plus haute énergie occupé par les électrons du système à la température de 0K du métal et du semi-conducteur ce qui entraîne la formation d'une barrière de potentiel à l'interface.

Cette barrière de potentiel est favorable à la séparation de la paire e-/trous photo-générées. En effet, c'est pour cela que l'on peut utiliser du platine (Pt) où l'on suppose que les e- sont transférés du semi conducteur vers la particule de métal. Mais on peut aussi utiliser de l'or ou de l'argent mais il est difficile de recombinaison des atomes d'hydrogène avec de l'argent rendant la production d'hydrogène peu rentable.

La quantité optimale de platine à mettre sur le  $TiO_2$  est comprise entre 0,2 % et 1 % de la masse du semi-conducteur . En dessous de cet intervalle, le nombre d'atomes de platine limitent la vitesse de recombinaison de H. Au delà, les atomes de platine permettent la recombinaison de la paire e-/trous ou bien masquent une partie de la surface d'absorption du  $TiO_2$ .

Paramètres qui jouent sur l'activité photocatalytique tel que la méthode de dépôt du Platine sur  $TiO_2$  (impact sur la taille, la dispersion et l'oxydation des particules).

### 2.3.4 Autres semi-conducteurs

Voici une liste de quelques semi-conducteurs répertoriés par leur largeur de gap ce qui va jouer sur l'efficacité et la fenêtre d'absorption des photons. On peut citer le  $WO_3$ ,  $Ag_2O$ ,  $Ru_2O$ ,  $Fe_2O_3$ .

Exemples de gap des semi-conducteurs permettant aux  $e^-$  de passer de la bande de valence à la bande de conduction:

Sulfure de Cadmium (CdS) : -2,4 eV, correspondant à une absorption des photons de longueur d'onde inférieure à 516 nm (contre 387 nm pour  $TiO_2$ ).

-Silicium (Si) : 1,12 eV

-Germanium (Ge) : 0,66 eV

-Phosphure de gallium (GaP): 2,26 eV

Remarque :

Tous les photo-catalyseurs ne sont pas forcément bons pour oxyder l'eau ou réduire l'hydrogène (à l'inverse de  $TiO_2$ ,  $SrTiO_3$ ,  $KTaO_3$ , CdS).

Ces derniers exemples ne travaillent que dans l'UV : La production d'électrons va donc être très faible. Un moyen d'accroître leur production est l'utilisation d'un colorant (cf chapitre 2).

Un autre critère permettant de choisir le semi-conducteur est sa fenêtre d'adsorption de la lumière. Ci-dessous, un schéma qui représente la fenêtre d'adsorption de différents semi-conducteurs.

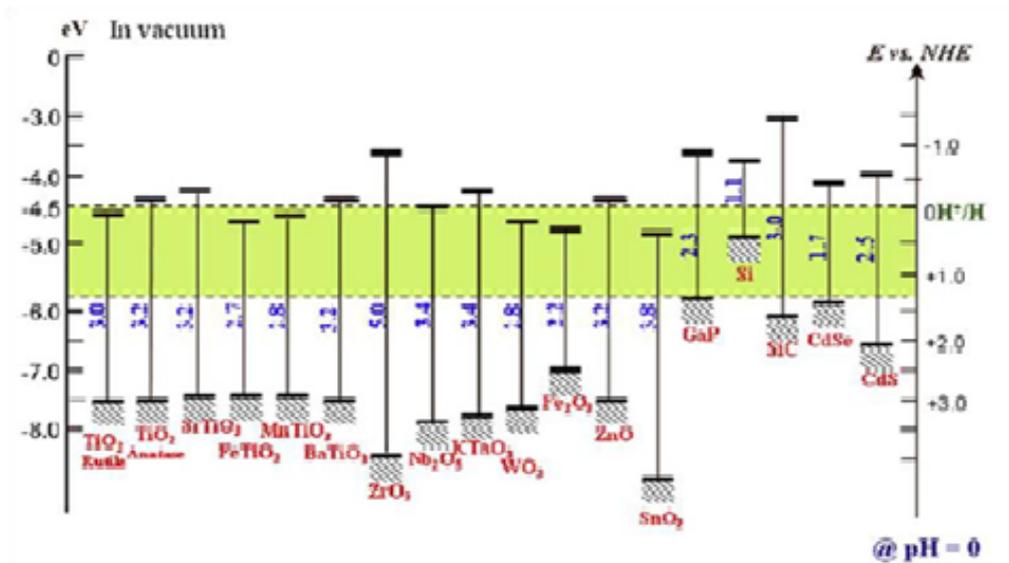


Figure 2.6: Exemples de gap différents semi-conducteurs comparé à l'énergie de scission de l'eau

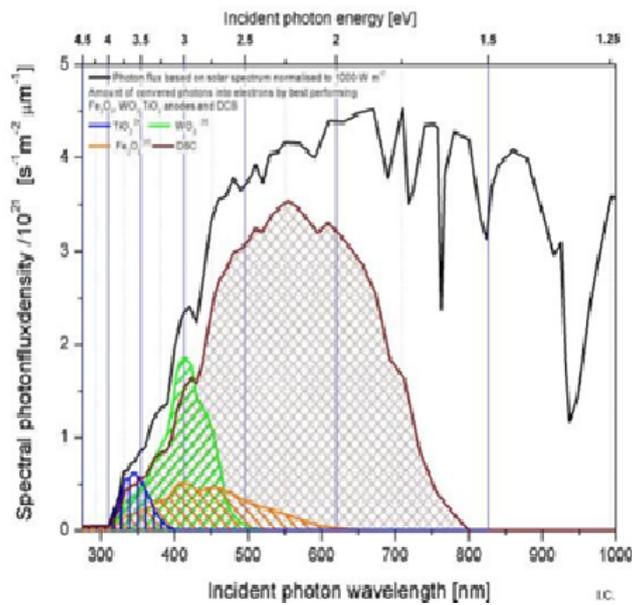


Figure 2.7: Schéma sur la fenêtre d'adsorption des différents semi-conducteurs

## 2.4 Conclusion

On a expliqué comment casser des molécules d'eau en utilisant un semi-conducteur, en l'occurrence le  $\text{TiO}_2$  qui présente plusieurs avantages cités ci-dessus.

L'objectif des réactions induites par la photocatalyse de l'eau est de récupérer du dihydrogène ( $\text{H}_2$ ) que l'on réutilisera dans la pile à combustible. (Cf Chapitre 3).

Cependant, la plupart des semi-conducteurs tels que le  $\text{TiO}_2$  ont un fenêtre d'absorption dans l'ultraviolet ce qui nous pousse à utiliser un colorant pour augmenter le rendement et ainsi exploiter le spectre visible de la lumière (cf Chapitre 2).

## Chapitre 3

# Photo-catalyse: les colorants

La capacité d'absorption de photons par les photo-catalyseurs est essentiellement limitée au domaine des UV laissant alors un rendement faible (presque nul) du système dans la production d'électrons qui à son tour devient inutile en comparaison à son prix de construction. Les colorants sont devenus une alternative incontournable pour la construction de cellules photo-catalytiques de part leur capacité à réagir avec le spectre appartenant au domaine du visible et par la forte production d'électrons interagissant, par la suite, avec le semi-conducteur.

### 3.1 Etude de l'absorption des rayonnements par l'atmosphère terrestre

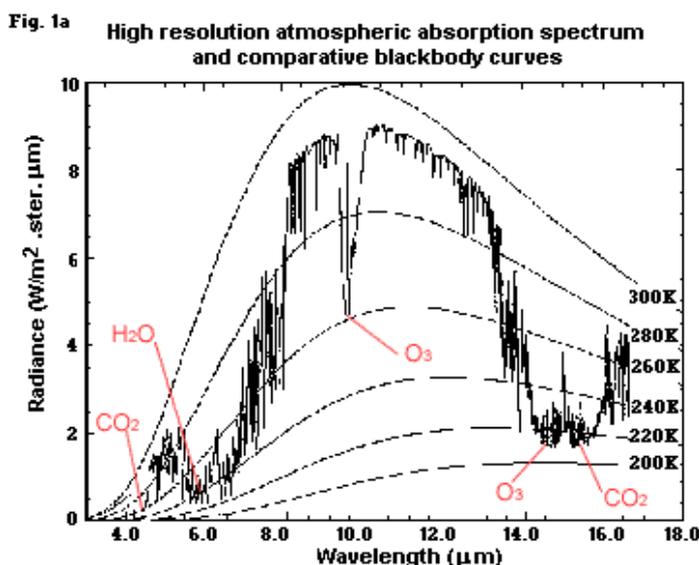


Figure 3.1: Spectre d'absorption de l'atmosphère terrestre

Nous pouvons remarquer que l'énergie reçue depuis le rayonnement des étoiles est principalement absorbée par l'atmosphère terrestre et affiche un pic de rayonnement dans le visible. C'est pourquoi l'utilisation des colorants est devenue presque quasi incontournable pour espérer une augmentation rentable du taux de production d'hydrogène dans les cellules photo-catalytiques.

Ensuite nous allons nous consacrer aux colorants, nous attarder sur les différentes formes de colorants utilisés, du principe et du mécanisme de l'utilisation des colorants permettant théoriquement de faire décupler le rendement de notre cellule photo-catalytique par une grande production d'électrons.

## 3.2 Principales catégories

Les colorants sont classés selon leurs chromophores (groupement d'atomes comportant une/plusieurs liaisons et formant avec le reste de la molécule une séquence de doubles liaisons conjuguées, c'est-à-dire une alternance de doubles et simples liaisons).

Ils ont la particularité d'être chargés négativement : en interagissant avec la lumière ces derniers vont alors pouvoir céder leurs électrons vers le semi-conducteur (c.f *Mécanisme théorique*).

Ce type de molécules a la faculté de changer de couleur suite à une réaction avec la lumière.

Les deux premières décennies de recherche sur les colorants ont été principalement réalisées sur le  $TiO_2$  non dopé, un photo-catalyseur réagissant aux UV.

Il existe environ 250 colorants différents, voici un tableau présentant les différents types de colorants :

Groupe chromophore	Types de liaisons
Ethyléniques	-C=C- (ou $CH_3-CH_2$ )
Carbonylés	=C=O
Nyrosés	-N=O
Nitrés	-NO <sub>2</sub> (ou -N-OH)
Azoïques	-N=N-
Sulfures	>C=S

Figure 3.2: Tableau des différents types de colorants

Voici maintenant les principales catégories de colorants utilisés et leur ratio de dégradation, c'est-à-dire leur vitesse de dégradation dans le domaine du visible par rapport à leur dégradation dans le domaine des UV :

Classe de colorants	Dégradation sous UV	Dégradation dans le domaine visible	Ratio (Visible/UV)
Anthraquinones	238	390	1.64
Azo	1285	2006	1.56
Naturels	187	303	1.62
Thiazines	7496	16471	1.80
Triarylmethanes	1439	2758	1.92
Xanthènes	5625	12244	2.18
Autres	303	557	1.84

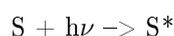
Figure 3.3: Tableau des principales catégories de colorants et leur ratio de dégradation

De nos jours, les groupes de recherche se portent plus sur l'étude des groupes Thiazines et Xanthène du fait de leur prix et de leurs ratios de dégradation intéressants.

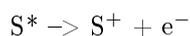
## 3.3 Mécanisme théorique

Dans un premier temps, la lumière est absorbée par un colorant (chargé négativement) sensible aux stimuli photoniques.

Le colorant va alors passer d'un état stable que l'on appellera S à un état excité S\*.



Le temps de vie moyen de l'état excité est de l'ordre de la nano-seconde ( $10^{-9}$ s) avant de retomber dans un état plus stable en émettant un électron.



Une fois le photon absorbé par le colorant (excitation), le colorant acquiert la possibilité de transférer un électron à la bande de conduction du semi-conducteur.

Le champ électrique interne des nanoparticules provoque l'extraction de l'électron du colorant devenu oxydé ( $S^+$ ) vers la bande de conduction du semi-conducteur.

Pour que le transfert de l'électron soit le plus efficace avec le  $TiO_2$ , il faut que le LUMO (bande de valence du colorant) soit d'une énergie de 0.3 eV au dessus de l'énergie de la bande de valence du semi-conducteur pour ne pas qu'il y ait recombinaison de l'électron avec la bande de valence du semi-conducteur.

Le temps moyen de transfert de l'électron du LUMO à la bande de conduction du semi-conducteur s'opère en un temps de l'ordre de la femto-seconde ( $10^{-15}s$ ).

Les temps de transmission jouent un rôle majeur dans la rentabilité du système car plus l'électron parcourra une distance importante (donc aura un temps de transmission plus important) entre deux éléments de la cellule et plus l'électron a des chances d'être aléatoirement capté par un quelconque atome ou bien, d'être recombiné baissant alors le nombre d'électrons transmis pour la scission de l'eau.

Les colorants sensibles à la lumière sont limités par leurs faibles performances dans le proche infrarouge.

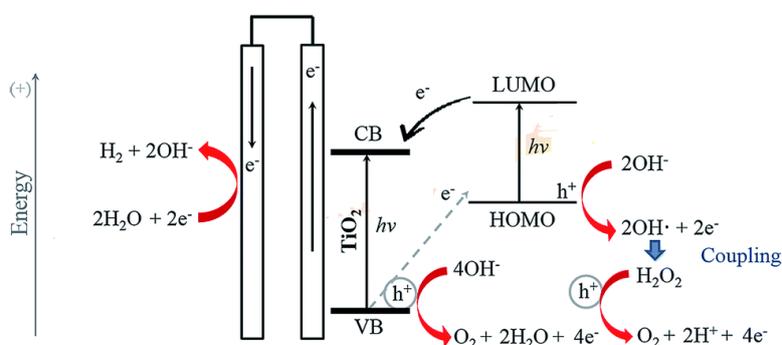


Figure 3.4: Efficacité du photon incident en fonction de sa longueur d'onde (cas du  $TiO_2$  et du Ruthénium)

Une façon de limiter ce problème est de faire intervenir une couche de particules de titane qui va disperser la lumière ce qui va permettre aux photons d'être contenus dans la couche par des phénomènes de réflexion augmentant la distance parcourue de leurs trajectoires.

En conséquence, l'absorption des rayons lumineux est renforcée dans la région des proches infrarouges augmentant théoriquement le rendement d'absorption des photons par le colorant.

### 3.4 Dégradation du colorant et rendement

Le pH est le paramètre principal rendant compte de la dégradation du colorant. Il faut aussi considérer le fait que le pH du colorant soit supérieur à 3 pour qu'il adhère à la surface du semi-conducteur (qui lui doit être de 6 environ). Par exemple, il influence l'adsorption du colorant sur le semi-conducteur (et nous indique aussi le taux de production d'hydrogène).

Le taux de colorant adsorbé est obtenu par l'équation suivante :

$$Q_{ads} = \frac{C_0 - C_e}{R}$$

$C_0$  : concentration du colorant à l'état initial  $t=0$  (mmol/L)

$C_e$  : concentration du colorant à l'équilibre (mmol/L)

$R$  : Masse de la poudre par unité de volume de solution (g/L)

Ainsi nous sommes en mesure de déterminer l'évolution de l'état du colorant fixé sur le photo-catalyseur et de calculer la quantité d'hydrogène produite.

### 3.4.1 Rendement

On calcule le taux d'adsorption du colorant sur  $\text{TiO}_2$  par la formule suivante :

$$\eta = \left( \frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100$$

$C_0$  : concentration du colorant à l'état initial  $t=0$  (mmol/L)

$C_t$  : concentration du colorant à l'équilibre au temps  $t$  (mmol/L).

Évidemment, plus le taux de couverture sera grand et plus nous pourrons considérer que notre cellule photocatalytique est performante.

### 3.4.2 Choix du colorant

Les colorants utilisés sont des complexes du Ruthénium de structure moléculaire proche de la chlorophylle. Le colorant le plus utilisé, N-3 (cis-Bis(isothiocyanato) bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato ruthénium(II)) est un quadri-acide protique de pKa voisine 3,8 et représenté par la molécule :

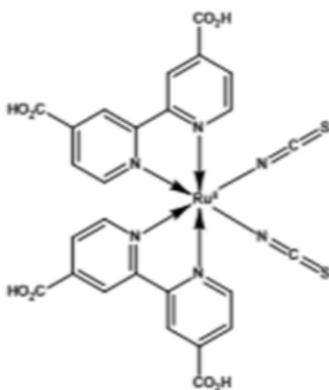


Figure 3.5: Exemple de colorant

La molécule peut être considérée chargée négativement au dessus de pH 3. Le spectre d'absorption du colorant N3, couvre tout le spectre visible du rayonnement du soleil.

Le pic d'absorption maximum du colorant N-3 ( $\text{RuL}_2[\text{NCS}]_2$ ) est situé vers  $0,6\mu\text{m}$ , soit au maximum d'énergie

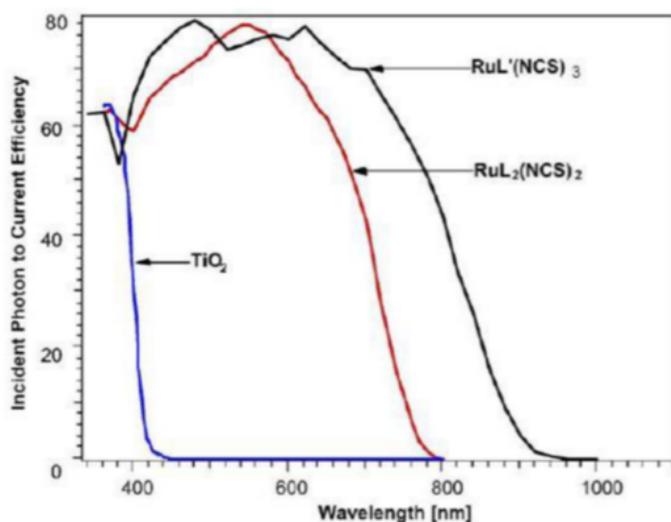


Figure 3.6: Efficacité du photon incident en fonction de sa longueur d'onde (cas du  $\text{TiO}_2$

solaire fournie par le soleil.

La charge négative de ce complexe vers  $\text{pH}=4$ , est intéressante car elle permet son adsorption sur le  $\text{TiO}_2$ , qui à ce  $\text{pH}$  est chargé positivement.

De nouveaux pigments très prometteur de type pérovskite (tel que  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ) sont actuellement disponibles.

Dans le cas des colorants qui sont des molécules, le mécanisme d'absorption de photon et de transfert d'électron est déterminé par les orbitales frontières.

Il existe deux types d'orbitales moléculaires (OM) particulières : l'orbitale HOMO (acronyme de highest occupied molecular orbital), qui est l'orbitale moléculaire la plus haute en énergie occupée par au moins un électron, et l'orbitale LUMO (acronyme de lowest unoccupied molecular orbital), qui est l'orbitale la plus basse en énergie non occupée par un électron.

Ces deux orbitales jouent un rôle particulier dans les mécanismes photoactifs.

Dans le cas des colorants aromatiques (cas du N3) qui contiennent des liaisons  $\pi$  conjuguées, le niveau HOMO contient les électrons  $\pi$  (électrons mobiles partagés par les atomes de la molécule, par opposition aux électrons  $\sigma$ , qui forment des liens rigides), tandis que le niveau LUMO contient les électrons  $\pi^*$ , c'est-à-dire les électrons  $\pi$  excités.

Le niveau HOMO est aux semi-conducteurs organiques ce que la bande de valence est aux semi-conducteurs inorganiques. La même analogie existe entre le niveau LUMO et la bande de conduction. De même, la différence d'énergie entre les niveaux HOMO et LUMO est considérée comme une énergie de bande interdite (Gab).

La figure suivante, qui compare les spectres d'absorption de photons (densité de photons absorbés par seconde, par  $\text{m}^2$  de surface et par  $\mu\text{m}$  de profondeur pénétrée) en fonction de la longueur d'onde des photons des semiconducteurs  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et colorant N3 adsorbé sur  $\text{TiO}_2$  (DCS) et le spectre d'irradiance du soleil dans la norme AM1.5.

### 3.5 Conclusion

Le colorant [8] va donc absorber les photons d'une source lumineuse et va transférer au semi-conducteur des électrons donnant lieu à une séparation des charges sur les couples actifs (tels que le dioxygène  $\text{O}_2$ , l'iode  $\text{I} \dots$ ). Cette réaction va permettre de créer des espèces actives OH radicaux, c'est-à-dire créés par l'oxydation des molécules d'eau par la photo-crédation de trous à la surface du catalyseur ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3 \dots$ ) qui par la suite va réagir avec le colorant adsorbé à sa surface dégradant ainsi le colorant par la production d'éléments oxydés et de produits de réduction.

# Chapitre 4

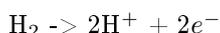
## Pile à combustible

Beaucoup de méthodes sont entreprises pour acquérir de l'hydrogène sous forme pure. En effet, cette molécule est prédominante sur terre, elle pourra jouer un rôle important dans le paysage énergétique futur en raison de son utilité dans plusieurs domaines. Dans ce chapitre on s'intéressera à l'application de l'hydrogène dans une pile.

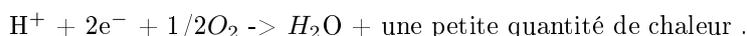
### 4.1 Le fonctionnement de la pile à combustion à hydrogène

#### 4.1.1 Les réactions chimiques à l'intérieur de la pile à combustible à hydrogène

Le principe de la pile à combustible est de convertir l'énergie chimique en énergie électrique. La pile est constituée d'une anode<sup>1</sup>, dans le cas de notre pile à combustible à hydrogène, l'anode sera alimentée par du dihydrogène. Une réaction d'oxydation aura lieu au niveau de cette électrode c'est à dire que la molécule de dihydrogène va perdre des électrons, cette réaction est décrite par :



La pile est aussi constituée d'une cathode<sup>2</sup>, la cathode sera alimentée par du dioxygène. Contrairement à l'anode, une réaction de réduction aura lieu au niveau de cette électrode, cela signifie que la molécule de dioxygène va gagner des électrons. L'anode et la cathode sont séparées par 2 couches fines de platine. Dans la réaction ce métal jouera le rôle de catalyseur, il accélérera les réactions qui se font à la cathode et à l'anode. Entre ces 2 couches de platine, se trouve une membrane. Lorsque la réaction a lieu au niveau de l'anode, les ions  $\text{H}^+$  traversent cette membrane, alors que les électrons ne peuvent pas franchir cette membrane comme elle est chargée négativement. Pour que les électrons passent, il faut placer un dispositif électrique (moteur par exemple) entre l'anode et la cathode. Comme les électrons circulent, il y a un courant électrique. Au niveau de la cathode, il y aura des électrons, des ions hydrogènes et des molécules de dioxygène, la réaction de réduction aura lieu et elle est décrite par :



Cette équation montre que la pile à combustible rejette de l'eau et de la chaleur. Le fonctionnement de la pile peut présenter plusieurs avantages dans différents domaines, comme par exemple dans le domaine de l'automobile, les voitures à hydrogène polluent moins que les voitures à essence. Ceci s'explique par le fait que la pile à hydrogène ne rejette que de l'eau uniquement et une petite quantité de chaleur. Le schéma (qui se trouve en page 15) représente le fonctionnement de la pile à combustible. Il est nécessaire de comprendre plus en détail comment la pile fonctionne.

---

<sup>1</sup>Anode: l'électrode où a lieu une réaction électrochimique d'oxydation (émission d'électrons)

<sup>2</sup>Cathode: l'électrode où a lieu une réaction électrochimique de réduction (émission d'électrons)

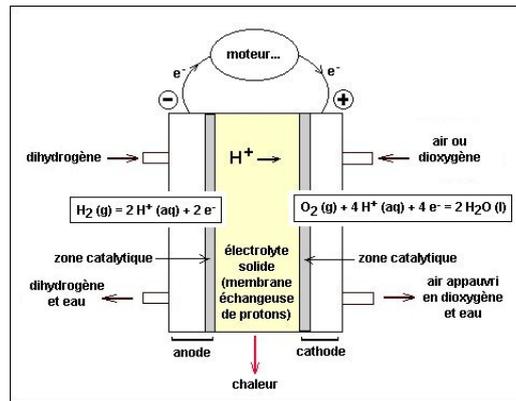


Figure 4.1: Schéma du fonctionnement de la pile à combustible

### 4.1.2 Transports du courant dans l'électrolyte

En règle général, dans un circuit électrique les charges négatives se déplacent de la borne moins à la borne plus et les charges positives dans le sens inverse.

Dans la pile à combustible, la borne moins est représentée par l'anode (reliée au dihydrogène), et la borne plus par la cathode (elle aussi reliée au dioxygène), les électrons vont alors être générés par l'anode.

A l'anode, il y aura des électrons et des ions  $H^+$  (résultent de la réaction d'oxydation qui se fait à l'anode). Lors de la réaction, ces ions  $H^+$  traversent la membrane qui joue le rôle d'électrolyte<sup>3</sup> solide, dans laquelle le courant va être transporté par les ions.

Pour calculer ce nombre de transport  $t_i$  de l'ion "i" :

$$t_i = \frac{I_i}{I_{total}} = \frac{u_i \times C_i \times |z_i|}{\sum u_k \times C_k \times |z_k|} \text{ avec } \sum_k t_k = 1$$

$I_i$  : Fraction du courant (Ampère).

$I_{total}$  : Le courant total (Ampère).

$u_i$  : Mobilité de l'ion "i" ( $\frac{m^2}{Volt \times Seconde}$ ).

$C_i$  : Concentration de l'espèce ionique ( $\frac{m^{-3}}{Mol}$ ).

$z_i$  : La charge de l'ion (Coulomb).

Les grandeurs représentés avec l'indice k s'appliquent sur tout les ions de l'électrolyte.

Il y a que un seul électrolyte dans la pile, la formule vue ci dessus peut alors se simplifier :

$$t^+ = \frac{u^+}{u^+ + u^-} \text{ et } t^- = \frac{u^-}{u^+ + u^-} \text{ avec } t^+ + t^- = 1$$

$t^{+ou-}$  : Le nombre de transport des ions chargés + ou - (sans unité).

$u^{+ou-}$  : Mobilité des ions + ou - ( $\frac{m^2}{Volt \times Seconde}$ ).

Le calcul peut encore se simplifier, la membrane de la pile est chargée négativement, les ions  $H^+$  seront les seul attirés par la membrane, du faite que la membrane est chargée négativement. Aucun ions chargés négativement traverse cette membrane:

$$u^- = 0 \text{ alors } t^+ = 1 \text{ } t^- = 0$$

Alors le transport du courant dans l'électrolyte de la pile se fait que par la migration d'ion positif qui sont les ions hydrogène  $H^+$ . Cependant, les électrolytes sont différents selon le type de la pile.

### 4.1.3 Les différents types de piles

On distingue plusieurs types de piles à combustible et on les classifie selon la nature de l'électrolyte utilisé.

Les différents types de piles sont :

- AFC (Alkaline Fuel Cell)
- SOFC (Solid Oxide Fuel Cell)
- PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell)
- PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell)
- DMFC (Direct Methanol Fuel Cell)

Le tableau ci dessous décrit les différentes caractéristiques des différentes piles à combustible.

Type	AFC	PEMFC
Electrolyte	KOH	membrane échangeuse de protons (MEP)
Charge transformée	OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>
Température de fonctionnement (°C)	60-80	80-100
Combustible	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> produit à partir d'hydrocarbures ou du méthanol
Oxydants	O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
Rendement %	64	50
Applications	NASA	véhicules

Figure 4.2: Tableau des différents types de piles (1)

Type	PAFC	SOFC
Electrolyte	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Oxyde de zircon ZrO <sub>2</sub> et yttrium Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Charge transformée	H <sup>+</sup>	O <sup>2-</sup>
Température de fonctionnement (°C)	180-210	900-1000
Combustible	H <sub>2</sub> produit à partir d'hydrocarbures	H <sub>2</sub> et CO produit à partir d'hydrocarbures
Oxydants	O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
Rendement %	40	70
Applications	Installations stationnaires	Installations de 50 MW

Figure 4.3: Tableau des différents types de piles (2)

## 4.2 L'efficacité énergétique de la pile

L'étude du fonctionnement de la pile a permis de comprendre comment la pile à combustible fonctionne. Cependant, il faut savoir si l'efficacité énergétique de la pile est élevée ou non, pour cela il faudra calculer le rendement. Ce dernier pourra nous informer sur l'efficacité de n'importe quelle machine, si il est intéressant de construire une telle machine ou non.

### 4.2.1 Calcul du rendement de la pile à combustible

Le rendement d'une machine se calcule grâce à la formule suivante :

$$\eta_{PAC} = \frac{\text{Energie Utile En Sortie Mesure}}{\text{Energie Utile En Sortie Theorique}}$$

Dans le cas de la pile à combustible le rendement sera égal :

$$\eta_{PAC} = \frac{\Delta G}{\Delta H}$$

<sup>3</sup>Un électrolyte : C'est une substance, ou un composé, qui à l'état liquide ou en solution, permet le passage du courant électrique, par déplacement d'ions.

$\eta_{PAC}$  : rendement de la pile (sans unité).

$\Delta G$  : Variation d'enthalpie libre ou d'énergie libre (Joule/mol).

$\Delta H$  : Variation d'enthalpie <sup>4</sup>(Joule/Mol).

Pour en déduire l'efficacité énergétique de la pile, il faut calculer la variation d'enthalpie libre du système.

$$G = H - T \times S$$

H : Enthalpie (joule/Mol)

T : Température du système (Kelvin).

S : Entropie <sup>5</sup>du système(Joule.mol<sup>-1</sup>.Kelvin<sup>-1</sup>).

Ensuite on calcule la différentielle de G sachant que l'on fait l'hypothèse que la température et la pression ne varient pas et que la transformation soit réversible  $\implies dG = dH - (dT \times S + T \times dS)$ .

L'enthalpie s'écrit :

$$H = U + P \times V$$

U : énergie interne du système (Joule).

P : Pression du système (Pascal).

V : Volume du système (mètre<sup>3</sup>).

Puis, on calcule la différentielle de H  $\implies dH = dU + dP \times V + P \times dV$ .

Cette écriture peut se simplifier grâce au premier principe de la thermodynamique qui dit, "Au cours d'une transformation quelconque d'un système fermé, la variation de son énergie est égale à la quantité d'énergie échangée avec le milieu extérieur, par transfert thermique (chaleur) et transfert mécanique (travail)", cette phrase se traduit mathématiquement par la formule :

$$\Delta U = W + Q$$

Q : C'est la quantité d'énergie (sous forme de chaleur) que le milieu extérieur cède au système (Joule).

W : Le travail des forces non conservatives (Joule).

On utilise l'expression différentielle du premier principe :  $dU = \delta Q + \delta W$ .

Dans le cas de la pile à combustible, il n'y a pas de travail de force de pression, cependant il y a un travail électrique fourni par la pile que l'on note  $\delta W_{elec} \implies dU = \delta Q + \delta W_{elec}$ .

On applique le second principe de la thermodynamique : "Toute transformation d'un système thermodynamique s'effectue avec une augmentation de l'entropie globale incluant l'entropie du système et du milieu extérieur. On dit alors qu'il y a création d'entropie.". Cependant, nous avons fait l'hypothèse que la réaction dans la pile est réversible, il n'y aura donc pas d'augmentation d'entropie,  $\delta Q$  s'écrit :

$$\delta Q = T \times dS$$

$dU$  s'écrit  $dU = T \times dS + \delta W_{elec}$ . Cela change l'expression de l'enthalpie  $dH = T \times S + \delta W_{elec} + dP \times V + P \times dV$  et aussi celle de l'enthalpie libre  $dG = T \times S + \delta W_{elec} + dP \times V + P \times dV - dT \times S - T \times dS$ . L'écriture de  $dG$  se simplifie, la température, la pression et le volume sont constants,  $dG = \delta W_{elec}$ . On peut écrire :

$$\Delta G = \Delta W_{elec} \text{ avec } \Delta W_{elec} = -n \times F \times \Delta E$$

n : Mol d'électrons(Mol).

F : Charge en valeur absolue d'une mole d'électrons (F=96500 Coulomb)

$\Delta E$  : Différence de potentiel positive aux bornes de la pile(Volt).

Il ne reste plus qu'à calculer le rendement grâce aux formules trouvées.

$$\Delta G = \Delta W_{elec} = -n \times F \times \Delta E \approx -237 \frac{kJ}{mole} \text{ à } 25^\circ C.$$

$$\Delta H = 285 \frac{kJ}{mole} \text{ à } 25^\circ C.$$

Grâce à ces 2 valeurs, à 25°C on a :

$$\eta_{PAC} = \left| \frac{\Delta G}{\Delta H} \right| = \left| \frac{237}{285} \right| \approx 0,83.$$

On obtient pour la pile à combustible un rendement de 83 %. D'autres machines ont une bonne efficacité énergétique mais l'expression du rendement ne s'écrit pas de la même manière pour toutes les machines.

<sup>4</sup>enthalpie : énergie totale d'un système thermodynamique

<sup>5</sup>entropie : mesure le désordre du système

## 4.2.2 Calcul du rendement de la machine thermique idéale de Carnot

Une machine thermique est un mécanisme qui fait subir à un fluide des transformations cycliques. Au cours de ces transformations, le fluide échange avec l'extérieur de l'énergie sous forme de travail avec des sources froides et de l'énergie sous forme de chaleur avec des sources chaudes.

Le schéma ci-dessous présente comment la machine thermique fonctionne. Une énergie thermique  $Q_c$  provenant

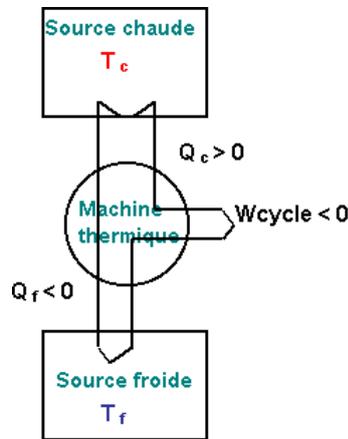


Figure 4.4: Exemple de machine thermique

de la source chaude rentre en contact avec la machine, la machine va convertir cette énergie en travail noté  $W_{cycle}$  et l'autre partie qui n'a pas été convertie ira à la source froide. On pose comme hypothèse que la machine thermique suit un cycle de Carnot.

Avant de créer sa machine thermique idéal, Carnot a posé quelques hypothèses :

- La transformation est réversible.
- 2 transformations isothermes<sup>6</sup>.
- 2 transformations adiabatiques<sup>7</sup> ( $Q=0$ ).

Ce cycle est représenté sur le diagramme ci-dessous.

En suivant le cycle, de **a**  $\rightarrow$  **b**, la transformation est une détente isotherme, la source chaude  $Q_c$  donne de

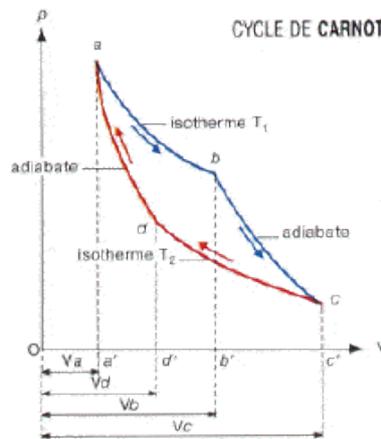


Figure 4.5: Cycle de Carnot

l'énergie thermique et maintient la température  $T_c$  constante.

De **b**  $\rightarrow$  **c**, la détente est dite adiabatique, pas d'échange thermique avec le milieu extérieur alors la température va diminuer.

De **c**  $\rightarrow$  **d**, la source froide  $Q_f$  introduite permettra de garder la température  $T_f$  constante lors de la compression isotherme.

De **d**  $\rightarrow$  **a**, c'est une compression adiabatique, la température va augmenter, la source froide doit être enlevée.

<sup>6</sup> Isothermes : Même température.

<sup>7</sup> Adiabatique: pas d'échange d'énergie thermique avec le milieu extérieur.

Le rendement de la machine thermique qui suit un cycle de Carnot n'a pas la même expression du rendement thermodynamique que celui de la pile à combustible. Le rendement de la machine thermique s'écrit :

$$\eta_{Mt} = \frac{-W}{Q_c}$$

$\eta_{Mt}$  : Rendement de la machine thermique (sans unité).

W : Travail du système (Joule).

$Q_c$  : Transfert thermique de l'extérieur avec la source chaude (Joule).

Il faut connaître l'expression du travail W pour pouvoir calculer le rendement.

D'après le premier principe de la thermodynamique (vu dans la section 4.2.1) et l'hypothèse que le système soit isolé, on a :

$$\Delta U = 0 \implies -W = Q_c + Q_f$$

La détermination de  $Q_c$  et de  $Q_f$  est importante. Pour trouver leur expressions, il faut appliquer le deuxième principe de la thermodynamique (section 4.2.1) sachant que la transformation est réversible :

$$\Delta S_{global} = \Delta S_{exterieur} + \Delta S_{systeme} = 0$$

$\Delta S_{global}$  : Variation d'entropie globale (joule.mol<sup>-1</sup>.kelvin<sup>-1</sup>).

$\Delta S_{exterieur}$  : Variation d'entropie provenant de l'extérieur (joule.mol<sup>-1</sup>.kelvin<sup>-1</sup>).

$\Delta S_{systeme}$  : Variation d'entropie du système (joule.mol<sup>-1</sup>.kelvin<sup>-1</sup>).

Le système est isolé alors il n'y aura aucun échange de chaleur avec l'extérieur  $\implies \Delta S_{exterieur} = 0$ , ce qui permet de trouver l'expression de  $Q_f$  et  $Q_c$  :

$$0 = \Delta S_{systeme} \implies \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} = 0 \implies \frac{Q_f}{Q_c} = -\frac{T_f}{T_c}$$

Avec ces données, l'expression du rendement de la machine de Carnot se simplifie :

$$\eta_{Mt} = \frac{-W}{Q_c} = \frac{Q_c + Q_f}{Q_c} = 1 + \frac{Q_f}{Q_c} = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

C'est l'expression du rendement du moteur thermique de Carnot en fonction de la température de la source froide et de la source chaude. Pour pouvoir évaluer le rendement de la pile, il est indispensable de la comparer avec le rendement de la machine thermique idéale de Carnot.

### 4.2.3 Comparaison entre le rendement de Carnot et de la pile à combustible

Pour pouvoir comparer les deux expressions du rendement, il faut changer l'expression du rendement de la pile à combustible.

$\eta_{PAC} = \frac{\Delta G}{\Delta H}$  avec  $\Delta G = \Delta H - T \times \Delta S$ .

Alors l'expression du rendement est :

$$\eta_{PAC} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H}$$

On pose les 2 rendements côte à côte pour pouvoir les comparer:

$$\eta_{PAC} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H} \text{ et } \eta_{Mt} = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

Cette approche permet de remarquer que les deux rendements dépendent de la température mais elles en dépendent de manières différentes.

Si la température augmente à l'intérieur de la pile, le rendement diminue alors que, pour le cas du moteur thermique de Carnot plus la température du système augmente plus le rendement augmente. La croissance de ces 2 rendements marchent de façon contraire.

Ceci s'explique dans la pile, si la température augmente au sein du système, les atomes à l'intérieur de la pile rentreraient en contact; ce qui ferait perdre de l'énergie chimique à ces atomes, il y aura moins d'énergie chimique, le rendement de la pile à combustible diminuera. Alors que dans le cas du moteur thermique idéal de Carnot, plus la température augmente plus l'énergie thermique augmente, ensuite cette énergie sera directement transmise à la machine, ce qui permet une augmentation du rendement.

# Chapitre 5

## Conclusion

La scission photo-catalytique s'opère donc grâce aux différentes composantes au sein de la cellule.

Les phénomènes de transformations d'états de ces dernières doivent être optimisées afin de produire au final le plus d'hydrogène possible.

Le couple semi-conducteur/colorant doit pouvoir être suffisamment performant, autant sur sa capacité à produire un maximum d'électrons qu'à sa résistance aux différents phénomènes d'oxydations (réactions chimiques) et de dégradation (temps).

En effet, le rendement total du système dépend autant par sa capacité à produire de l'hydrogène qu'au prix de construction de la cellule et de sa longévité.

On notera de même que les différentes conditions (exposition, température, pH . . . ) régnant au sein du système vont aussi jouer un rôle décisif dans le rendement final.

Il faut donc trouver les composantes les plus harmonieuses ainsi qu'un emplacement d'exposition de la cellule idéal afin d'obtenir la cellule la plus productive possible.

La surface spécifique du semi-conducteur  $\text{TiO}_2$  nécessite de déposer des nanoparticule

Colorant avec un spectre d'absorption large et dans le domaine du visible dont le choix du N3.

Colorant adsorber sur le  $\text{TiO}_2$ .

Ces éléments permettent de mettre en oeuvre un prototype qui sera traité dans la partie expérimentale.

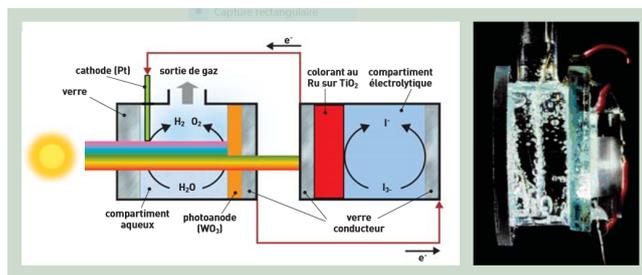


Figure 5.1: Prototype de cellule photo-catalytique

## Remerciements

Nous tenons à remercier Monsieur Jacques Persello pour son accueil, pour le temps qu'il nous a consacré et pour sa patience.

Une spéciale attention à Mme Doya pour nous avoir attribué ce projet ainsi qu'à tous nos professeurs pour leurs précieux conseils.

# Bibliographie

- [1] Cycle de carnot. <<http://www.aura.u-pec.fr/msme-biomecanique/watzky/C/ThF/3/16/frame.html?16.html/>>.
- [2] Le premier principe de la thermodynamique. <[www.eduscol.education.fr/rnchimie/phys/kohl/Thermo/princ\\_1.htm/](http://www.eduscol.education.fr/rnchimie/phys/kohl/Thermo/princ_1.htm/)>.
- [3] Les semi-conducteurs. <[http://ressources.univ-lemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/physique/02/cours\\_elec/semicon.pdf/](http://ressources.univ-lemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/physique/02/cours_elec/semicon.pdf/)>.
- [4] Physique des semi-conducteurs : Fondamentaux. <[http://optique-ingenieur.org/fr/cours/OPI\\_fr\\_M05\\_C02/co/Grain\\_OPI\\_fr\\_M05\\_C02\\_1.html/](http://optique-ingenieur.org/fr/cours/OPI_fr_M05_C02/co/Grain_OPI_fr_M05_C02_1.html/)>.
- [5] Les machines thermodynamiques. <[https://www2.ac-lyon.fr/enseigne/physique/IMG/pdf/Les\\_Machines\\_Thermiques\\_.pdf/](https://www2.ac-lyon.fr/enseigne/physique/IMG/pdf/Les_Machines_Thermiques_.pdf/)>, 2014.
- [6] Atef Atyaoui. Elaboration de tio2 sous forme de couche mince dopee et nanotubulaire : Caracterisation electrochimique et ´ performance photocatalytique. <<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00864900/document/>>, 2013.
- [7] Bernard BOITTIAUX. Population des porteurs : 3.4 semiconducteur intrinsèque. <<http://www.polytech-lille.fr/cours-atome-circuit-integre/phys/sc340.htm/>>, 2003.
- [8] A.F. ALKAIM A.M.ALJEBOREE N.A. ALRAZAQ S.J. BAQIR F.H. HUSSEIN and A.J. LILO. Effect of ph on adsorption and photocatalytic degradationefficiency of different catalysts on removal of methylene blue. 2014.
- [9] Anila Ajmal Imran Majeed Riffat Nasseem Malik Hicham Idriss and Muhammad Amtiaz Nadeem. Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on tio2 based photocatalysts: a comparative overview. 2014.
- [10] Md Imran Khan. "a study on the optimization of dye-sensitized solar cells" (these). <<http://qcholarcommons.usf.edu/etd/>>, 2013.
- [11] Malka Rochkind Sagi Pasternak and Yaron Paz. Using dyes for evaluating photocatalytic properties: A critical review. <[www.mdpi.com/journal/molecules/](http://www.mdpi.com/journal/molecules/)>, 2014.
- [12] Jacques PERSELLO. Physique chimie : Matériaux - energie. semiconducteur. 2016 2017.