



2
0
2
1

Journées Nationales sur l'Énergie Solaire

25 au 27 Août 2021
Odeillo

DÉSINFECTION PAR PHOTO-OXYDATION DES EAUX SALINES DÉDIÉES À L'AQUACULTURE

Cécile **BLANCHON**^{a,b}, Brice **REOYO-PRATS**^b, Stanislaw **EICHENDORFF**^b, Christophe **CALVAYRAC**^a, Eve **TOULZA**^c, Gaël **PLANTARD**^b

^a laboratoire de Biodiversité et Biotechnologies Microbienne, Université de Perpignan Via Domitia, France

^b laboratoire PROCédé Matériaux et Energie Solaire, Université de Perpignan Via Domitia, France

^c laboratoire Interactions Hôtes, Pathogènes, Environnement, Université de Perpignan Via Domitia, France

Contact e-mail :

cecile.blanchon@etudiant.univ-perp.fr

RÉSUMÉ

Aujourd'hui la demande croissante en poissons et crustacés entraîne un développement important des filières aquacoles. Ce développement rapide de l'aquaculture au sens large impacte et modifie les écosystèmes. En effet, dans ces aquacultures la densité d'animaux est plus importante qu'en milieu naturel ce qui favorise l'apparition de maladies bactériennes et virales qui peuvent décimer une grande partie de la production. L'utilisation abondante d'antibiotiques dans ces aquacultures (à usage vétérinaire au sens large) ou de composés pharmaceutiques dans la santé humaine impacte l'écosystème et favorise l'apparition de souches bactériennes résistantes. L'eau de mer est le réservoir final de tous ces contaminants biotiques et abiotiques. Les Procédé d'Oxydation Avancée peuvent être un bon moyen de traiter la contamination (biotique et abiotique) dans l'eau saline. Ce contrôle de la qualité de l'eau permettrait de limiter les pertes de production due aux infections bactériennes dans les fermes aquacoles à terre (bassins fermés). Il s'agit d'abattre la quantité de bactérie, de virus ou de résidus chimiques dans un volume d'eau donnée (par exemple les apports d'eau de mer pour les éclosiers). L'aspect traitement par photocatalyse des résidus organiques (pesticides, résidus pharmaceutiques...) est largement étudiée dans la littérature en revanche très peu d'études sont réalisées pour la désinfection de composés biotiques (bactéries, algues..., et aucunes publications pour les virus) en eau saline et la majorité des études se concentre sur le rayonnement UVC seulement. Nous nous proposons d'étudier le traitement de contaminants biotiques et abiotiques en eau de mer par un procédé de photocatalyse hétérogène (en collaboration avec le syndicat mixte Rivage et l'Ifremer). La photocatalyse hétérogène en réacteur batch avec du TiO₂ permet notamment d'abattre rapidement et efficacement la concentration bactérienne dans un volume fixé d'eau de mer. Cette étude permet d'étudier la faisabilité du procédé de photocatalyse en eau de mer et son potentiel pour une utilisation en biosécurité pour l'aquaculture en utilisant l'énergie solaire. Deux bactéries gram négatif ont été étudié : *Escherchia coli* (bactéries témoin de contamination fécale classiquement suivi dans l'eau), et *Vibrio harveyi* (bactéries marines pathogènes d'huîtres). Concernant l'aspect désinfection virale, un virus (*OsHV-1*) des huîtres juvéniles pouvant tuer jusqu'à 80% des productions annuelles en France et présent depuis 2008 sur le territoire est également étudié. Ce procédé de traitement pourrait notamment par la suite être utilisé en biosécurité sur dans les infrastructures de l'Ifremer pour désinfecter l'eau en entrée et en sortie des éclosiers en utilisant uniquement la ressource solaire pour éliminer à la fois contaminants biotiques et abiotiques.

Mots Clés : photocatalyse hétérogène, bactéries, eau de mer

Thèmes (choisissez au plus 2 thèmes parmi): Photoprocédés

Statut (gardez la mention utile): PhD

Résumé à envoyer à l'adresse suivante : jnes2021@univ-smb.fr



Journées Nationales sur l'Énergie Solaire

25 au 27 Août 2021
Odeillo

PHOTOPROCÉDÉS SOLAIRES POUR LA DÉGRADATION DE PHARMACEUTIQUES PRÉSENTS DANS DES EAUX DE SORTIE DE STATION D'ÉPURATION

Brice **REOYO-PRATS**^a, Gaël **PLANTARD**^a, Vincent **GOETZ**^a

^aPROMES-CNRS UPR 8521, Procédés Matériaux et Energie Solaire, Rambla de la Thermodynamique 66100 Perpignan, France.

Contact e-mail :

brice.reoyo@promes.cnrs.fr

RÉSUMÉ

Les stations d'épuration (STEP) basées sur les boues activées sont très efficaces aujourd'hui pour traiter la matière organique et même les sels nutritifs des eaux usées. Elles sont par contre quasiment inefficaces contre les contaminants récalcitrants comme les pesticides et les produits-pharmaceutiques qui sont alors relargués dans les milieux naturels, menaçant l'environnement et les populations. L'élimination des pesticides et des produits-pharmaceutiques est possible au sein des STEP via l'implémentation de traitements supplémentaires. Les procédés d'oxydation avancés tels que l'ozonation ou les photoprocédés sont très efficaces contre ces contaminants dits organiques. La photocatalyse est une technologie particulièrement intéressante qui utilise le rayonnement ultraviolet (UV) pour exciter un catalyseur qui va relarguer des radicaux libres hydroxyles qui ont la capacité d'oxyder les composés organiques présents dans les eaux à traiter. La photocatalyse, en plus de son efficacité, présente de nombreux avantages : elle est non sélective,

ne produit pas de sous-produits et peut utiliser l'énergie solaire (donc renouvelable) pour fonctionner.

Nos travaux se sont portés sur le diclofénac (DCF), une substance pharmaceutique clef de la famille des anti-inflammatoires car largement utilisée et retrouvée dans les milieux naturels. La dégradation du DCF, au moyen de procédés de photocatalyse hétérogène utilisant le dioxyde de titane (TiO_2), a été étudiée au sein d'eaux usées traitées (EUT) réelles de sortie de STEP. Ces EUT représentent un véritable verrou scientifique car elles introduisent un effet matrice (présence de matières en suspension pouvant perturber la photocatalyse) et un effet cocktail (de nombreuses substances sont présentes et peuvent interagir entre elles) pouvant perturber les mécanismes en jeu dans la photocatalyse.

Nos travaux ont d'abord porté sur un pilote intérieur de 2 L de capacité utilisant des UV artificiels, afin de pouvoir parfaitement contrôler nos conditions expérimentales et simuler une journée type d'avril. Dans cette configuration, un débit d'alimentation continu (25 L/d) a été appliqué afin de se rapprocher d'un fonctionnement en tant que traitement supplémentaire en fin de filière de STEP. Une transposition à l'extérieur, sur trois différents pilotes utilisant les UV solaires naturels, a ensuite été conduite, cette fois en batch (volume fini d'eau à traiter). Le but était ici de comparer l'efficacité respective de chacun des pilotes en fonction de leurs formes et capacités différentes : plan de 40 L, tubulaire de 200 L et bassin de 200 L.

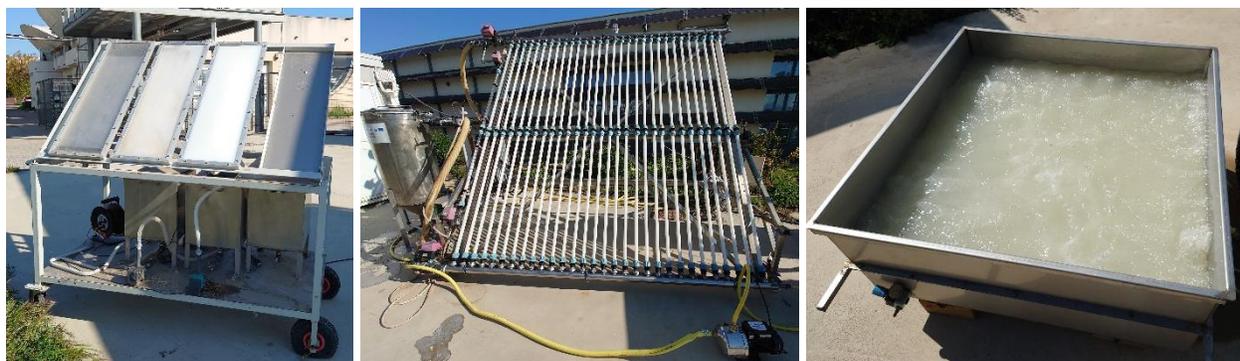


Figure 1 : les trois pilotes extérieurs utilisant l'énergie solaire avec (de gauche à droite) le pilote plan, le tubulaire et le bassin.

Nos premiers résultats sur le pilote intérieur de 2 L alimenté en continu (Figure 2.a) ont été concluants avec 30 % de dégradation du DCF dès la première heure de traitement à environ 5 W/m^2 . Après cela, la concentration en DCF a continué à baisser en parallèle de l'augmentation de la densité de flux jusqu'à atteindre 57 % de dégradation aux alentours de 14h00. Après cela, la concentration a réaugmenté alors que la densité de flux diminuait, jusqu'à pratiquement réatteindre son niveau initial.

Concernant les pilotes extérieurs solaires en batch (Figure 2.b), des dégradations très rapides ont été observées pour les pilotes plan et tubulaire avec plus de 50 % de dégradation pour une quantité d'énergie cumulée Q_{UV} de moins de 0.5 kJ/L . La dégradation totale du DCF a eu lieu après 0.6 kJ/L pour le pilote plan et 0.8 kJ/L pour le pilote tubulaire. Une dégradation bien plus lente a été observée pour le bassin avec seulement 50 % de dégradation à 4 kJ/L et 70 % de dégradation à 6 kJ/L .

La transposition aux UV solaires a donc bien pu être vérifiée avec la matrice eau usée traitée. La prochaine étape sera de travailler en continu sur ces pilotes solaires, afin de valider leur faisabilité

au niveau « procédé réel » à plus grande échelle au vu d'une implémentation à terme sur une filière de STEP.

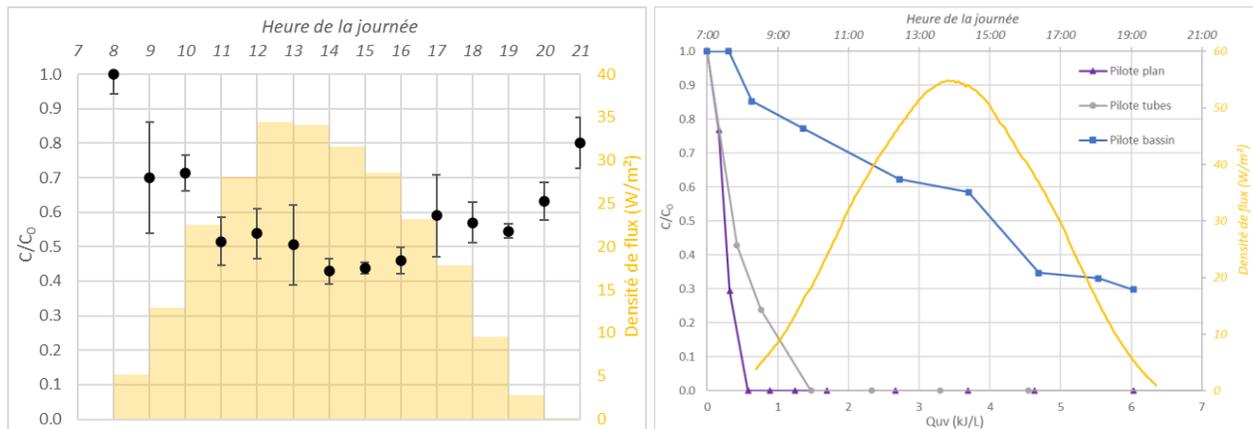


Figure 2.a & 2.b : dégradation du DCF au cours du temps, en parallèle de la densité de flux, pour le pilote « artificiel » (à gauche) et pour les trois pilotes « solaires » (à droite).

Mots Clés : eaux usées, produits pharmaceutiques traitement, photooxydation avancée, effluent réel, continu, solaire.

Thèmes (choisissez au plus 2 thèmes parmi): Photoprocédés

Statut (gardez la mention utile): Autre : Ingénieur de Recherche

Résumé à envoyer à l'adresse suivante : jnes2021@univ-smb.fr



Journées Nationales sur l'Énergie Solaire

25 au 27 Août 2021
Odeillo

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF BiVO_4 PHOTOANODES FOR PHOTOELECTROCHEMICAL WATER SPLITTING

Angela R. A. **MARAGNO**^{a, b}, Duc **NGUYEN NGOC**^{b, c}, Phong D. **TRAN**^c, Muriel **MATHERON**^d, Vincent **ARTERO**^{b*}, Sophie **CHARTON**^{a*}

^a CEA, DES, ISEC, DMRC, Univ. Montpellier, Marcoule, France

^b Univ. Grenoble Alpes, CNRS, CEA, IRIG, Laboratoire de Chimie et Biologie des Métaux, 38000 Grenoble, France

^c University of Science and Technology of Hanoi, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet, Hanoi, Vietnam

^d Univ. Grenoble Alpes, CEA, Liten, Campus Ines, 73375 Le Bourget du Lac, France

Contact e-mail :

angela.maragno@cea.xx

RÉSUMÉ

BiVO_4 is a non-toxic yellow pigment, with semiconducting n-type properties, with relatively low cost, and which shows many other interesting performances, such as, ferroelasticity, photochromic effect and ionic conductivity [1]. Since 1998, BiVO_4 is considered as one of the most promising visible light-absorber among metal oxide semiconductors [2] used for solar-energy conversion and electrochemical water splitting in photoelectrochemical cells (PECs). In particular, BiVO_4 in the monoclinic clinobisvanite structure, with band gap of 2.4–2.5 eV exhibits excellent electrochemical O_2 evolution [3]. To promote the separation of electron–hole pairs, doping and heterojunction are usually adopted. Doping with Molybdenum improves charge separation for PEC water splitting. However the materials still require a catalyst to achieve reasonable kinetic rates [4].

Our current work concerns the fabrication of different BiVO_4 photoanodes on FTO and ITO glass, doped and non-doped, with and without CoPi catalyst [5], through metal-organic decomposition and electrodeposition techniques. Both methods of preparation, depending on their operating conditions, can influence the uniformity of the BiVO_4 film (in terms of thickness and texture). In this contribution, we investigate light absorption and photoelectrochemical properties in association with optical, microscopic and structural analyses. This allows us to understand how the fabrication process affects, or improves, the photon absorption and photoelectrochemical performances of BiVO_4 photoanodes, as well as their stability (under 1 sun illumination, with and without hole scavenger).

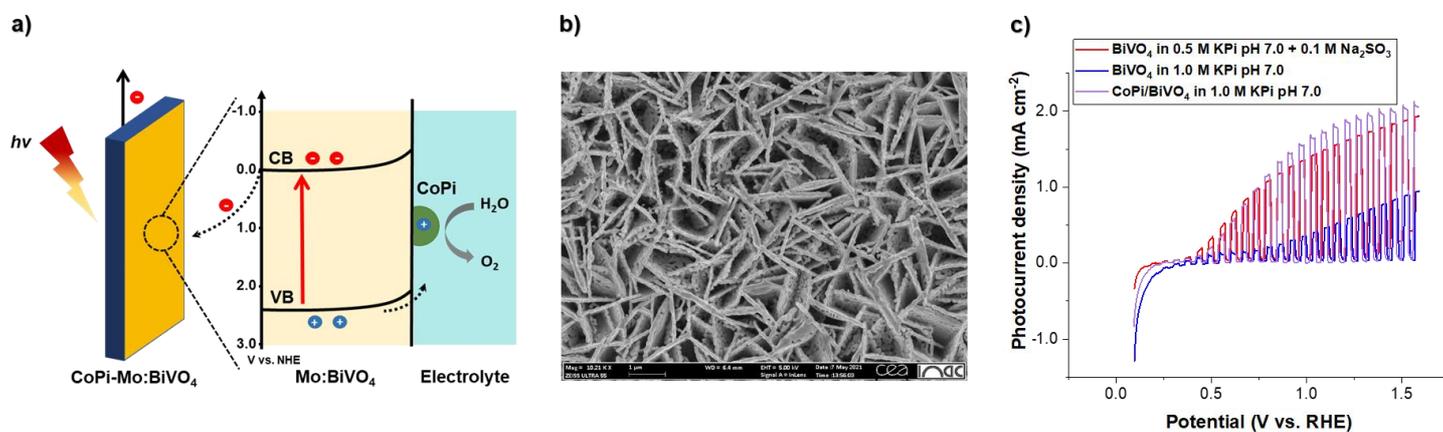


Figure 1. (a) Schematic illustration of CoPi-Mo:BiVO₄ photoanode and qualitative band diagram under back illumination, adapted from [6]. (b) Top-view SEM images of BiVO₄. (c) Chopped light photocurrent density of BiVO₄ and CoPi/BiVO₄ photoanodes, measured under AM 1.5 back illumination (1000 W m⁻²).

References:

- [1] Z. Zhao, Z. Li and Z. Zou, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 4746–4753.
- [2] J. H. Kim and J. S. Lee, *Adv. Mater.*, 2019, **31**, 1–35.
- [3] V. Nair, C. L. Perkins, Q. Lin and M. Law, *1412 | Energy Environ. Sci.*, 2016, **9**, 1412.
- [4] S. K. Pilli, T. E. Furtak, L. D. Brown, T. G. Deutsch, J. A. Turner and A. M. Herring, *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4**, 5028–5034.
- [5] D. G. Nocera, *Acc. Chem. Res.*, 2012, **45**, 767–776.
- [6] C. Liu, H. Luo, Y. Xu, W. Wang, Q. Liang, N. Mitsuzaki and Z. Chen, *J Mater Sci*, 2019, **54**, 10670–10683.

Mots Clés : BiVO₄, photoanodes, water splitting, PECs

Thèmes (choisissez au plus 2 thèmes parmi): Photoprocédés

Statut (gardez la mention utile): PhD

Résumé à envoyer à l'adresse suivante : jnes2021@univ-smb.fr



Journées Nationales sur l'Énergie Solaire

25 au 27 Août 2021
Odeillo

EVALUATION DES PERFORMANCES D'UN PROCÉDE DE POTABILISATION D'EAU A ZERO REJET A PARTIR D'ENERGIE SOLAIRE BASSE TEMPERATURE

Corentin **KONINCK**^a, Driss **STITOU**^a, Vincent **GOETZ**^a

^a PROMES-CNRS UPR 8521, PROCédé Matériaux et Energie Solaire, Rambla de la Thermodynamique, 66100 Perpignan, France

Contact e-mail :

corentin.koninck@promes.cnrs.fr

RÉSUMÉ

L'accès à l'eau potable est un enjeu majeur du XXI^{ème} siècle à l'échelle mondiale. Cette ressource vitale reste encore inaccessible à 2 milliards de personnes, du fait de l'absence ou de l'inefficacité d'installations d'assainissement qui impacte 2,3 milliards de personnes dans la zone inter-tropicale. Les micro-organismes biologiques (bactéries, virus, protozoaires et helminthes) présents dans l'eau mal assainie sont la cause de nombreuses maladies hydriques et d'une mortalité importante. Diverses techniques de traitement d'eau pour répondre à cette problématique existent : des traitements chimiques (chloration, ozonation, etc.) qui nécessitent l'utilisation de consommables, et les traitements physiques (filtration membranaire) ou thermiques (pasteurisation) qui nécessitent une consommation énergétique. La présente étude porte sur l'évaluation de ces deux dernières techniques de traitement de l'eau exploitant de l'énergie solaire thermique, délivrée à basse température (60-80°C) par des collecteurs solaires conventionnels, afin de développer un procédé simple, robuste qui soit adapté aux sites isolés des réseaux d'assainissement et disposant d'une ressource solaire abondante.

Une première partie de l'étude porte sur l'évaluation d'un procédé thermo-hydraulique d'ultrafiltration membranaire, alimenté par l'énergie solaire thermique. L'énergie thermique est alors convertie dans ce procédé en énergie hydraulique par un cycle thermodynamique de type Rankine (ORC), pour permettre la pressurisation de l'eau à traiter par ce procédé membranaire. L'énergie hydraulique du concentrât est récupérée pour pré-pressuriser l'eau à traiter et améliorée ainsi l'efficacité énergétique du procédé.

La deuxième partie est relative à l'étude de la pasteurisation exploitant l'énergie solaire thermique. Ce procédé continue, consiste à chauffer l'eau à traiter et maintenir sa température pendant une certaine durée pour abattre les pathogènes. En sortie, du procédé un échangeur thermique permet également de récupérer l'énergie thermique de l'eau pasteurisée pour préchauffer à l'eau à traiter, améliorant ainsi les performances énergétiques du procédé.

La modélisation simplifiée en régime stationnaire de ces deux procédés solaires a permis d'estimer leurs performances en termes de production journalière d'eau traitée et d'énergie spécifique consommée. Ainsi, il serait possible d'obtenir pendant la saison estivale une production journalière d'eau traitée d'environ $1,3 \text{ m}^3/\text{m}^2$ de collecteur solaire installé pour le procédé thermo-hydraulique de filtration membranaire et d'environ $0,45 \text{ m}^3/\text{m}^2$ pour le procédé de pasteurisation solaire. L'énergie spécifique consommée par chacun des procédés, ramenée à l'irradiation solaire, est respectivement de $4,5 \text{ kWh}_{\text{solaire}}/\text{m}^3$ et de $13 \text{ kWh}_{\text{solaire}}/\text{m}^3$. Ces premiers résultats très intéressants ont montré dans un premier temps la faisabilité énergétique et technologique de ces deux procédés avec une très bonne performance énergétique pour le procédé de filtration, mais qui cependant rejette un effluent fortement concentré en pathogènes, alors que le procédé de pasteurisation ne rejette aucun effluent (toute l'eau est traitée) mais induit une consommation énergétique trop importante.

Le troisième volet de cette étude a naturellement porté sur la faisabilité et l'évaluation du couplage de ces deux procédés pour obtenir un procédé solaire hybride de traitement total d'eau contaminée avec zéro rejet : le concentrât en sortie du procédé membranaire est alors traité en aval par le procédé de pasteurisation solaire. Les performances d'une telle association, obtenues par une première évaluation, sont prometteuses : la production journalière et l'énergie spécifique consommée ont des valeurs comprises entre celles du procédé de filtration membranaire seul et celles du procédé de pasteurisation ($0,9 \text{ m}^3/\text{jour.m}^2$ et $6,5 \text{ kWh}_{\text{solaire}}/\text{m}^3$) avec l'avantage d'éliminer tous les pathogènes présents dans l'eau contaminée. Au-delà de l'avantage de pouvoir traiter intégralement l'eau contaminée, ce procédé hybride a des performances comparables, obtenus dans la littérature, à celles des procédés solaires d'ultrafiltration utilisant des panneaux solaires photovoltaïques pour alimenter électriquement une pompe de pressurisation.

Ce travail a été soutenu par le programme "Investissements d'avenir" de l'Agence Nationale de la Recherche de l'Etat français sous le numéro de bourse ANR-10-LABX-22-01-SOLSTICE.

Mots Clés :

Potabilisation, Agent pathogène, Pasteurisation, Procédé Thermo-hydraulique, Filtration membranaire, Cycle thermodynamique, Modélisation, Performances solaires

Thèmes : Photoprocédés, Concentration et Solaire thermodynamique

Statut : Master



Journées Nationales sur l'Énergie Solaire

25 au 27 Août 2021

Odeillo

ELECTRO-OXYDATION PHOTOASSISTÉE DE L'URÉE, SIMULTANÉE A LA PRODUCTION D'HYDROGÈNE

Guillaume HOPSORT^a, Laure LATAPIE^a, Karine LOUBIÈRE^a, Karine SERRANO^a, Théodore TZEDAKIS^a
Christine CACHET-VIVIER^b, Raihana BENYAHIA^b, Lamia REBIAI^b, Diane MULLER^b, Stéphane BASTIDE^b

^a Laboratoire de Génie Chimique (LGC), Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, Toulouse, France

^b Université Paris Est, ICMPE (UMR 7182), CNRS, UPEC, F- 94320 Thiais, France

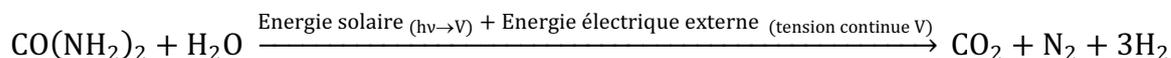
Contact e-mail :

guillaume.hopsort@univ-tlse3.fr (PhD)

RÉSUMÉ

Le projet HYUREA (ANR 19-CE04-0009), rassemblant quatre partenaires (ICMPE, LISE, LGC, SIAAP), a pour objectif global la dégradation de l'urée contenue dans de l'urine (traitement d'effluents réels), simultanée à la génération d'hydrogène. Le projet consiste à développer un procédé associant un réacteur photoélectrochimique et un système de stockage d'hydrogène. Ce réacteur fonctionne avec un courant externe, assisté par un photocourant généré par absorption du rayonnement solaire par des électrodes conçues à façon.

La réaction globale mise en œuvre s'écrit de façon schématique comme suit :



L'urée est dégradée par oxydation électrochimique sur la photo-anode tandis que l'hydrogène est généré à la cathode. Le potentiel d'oxydation de l'urée (0,37 V) étant environ trois fois plus faible que celui de l'eau (1,23 V), la production d'hydrogène est ici trois fois moins énergivore que dans le cas de l'électrolyse directe de l'eau. En outre, la pollution azotée contenue dans les eaux usées est dégradée en utilisant une énergie renouvelable.

Dans cette communication seront présentés des résultats d'électrolyses préparatives de l'urée, réalisées dans un réacteur électrochimique mono- ou bi-compartmenté, à l'échelle de la dizaine des grammes. Grâce à la mise au point d'un ensemble de techniques analytiques, la plupart des produits formés en phase liquide ont pu être identifiés, et des bilans de matière réalisés. L'effet de quelques paramètres opératoires sur la réactivité de l'urée sera également discuté, permettant ainsi de définir des premiers éléments de conception d'un procédé capable de traiter en continu au moins 5 L.j⁻¹.m⁻² d'urine.

Mots Clés : Urée, hydrogène, photocourant, réacteur photoélectrochimique, traitement d'effluents, anode photoactive

Thèmes : Photoprocédés

Résumé à envoyer à l'adresse suivante : jnes2021@univ-smb.fr

2
0
2
1

Journées Nationales sur l'Énergie Solaire

25 au 27 Août 2021

Odeillo

PRODUCTION D'HYDROGÈNE EN PHOTORÉACTEUR, ÉTUDE EXPÉRIMENTALE ET MODÉLISATION

Guillaume FOIN^a, Jean-François CORNET^a, Fabrice GROS^a, Jérémie DAUCHET^a, Thomas VOURC'H^a^a Université Clermont Auvergne, Clermont Auvergne INP, CNRS, Institut Pascal, F-63000 Clermont-Ferrand, France

Contact e-mail : guillaume.foin@uca.fr

RÉSUMÉ

Dans le contexte actuel de décarbonation des sociétés humaines, l'hydrogène vert peut être amené à jouer un rôle central en tant que vecteur énergétique.

La photolyse de l'eau est une réaction permettant de produire de l'hydrogène à partir de l'eau, par l'intermédiaire d'un photocatalyseur, sous l'action de la lumière. En laboratoire, on utilise un photoréacteur d'étude au sein duquel les particules de photocatalyseur sont en suspension et dont la densité de flux de photon incidente est contrôlée par un panneau de LED. Un capteur de pression permet de déterminer de manière expérimentale la vitesse de production d'hydrogène.

Les photocatalyseurs utilisés dans ce travail sont des particules de sulfure de cadmium CdS dont les performances peuvent être améliorées en déposant en surface du disulfure de molybdène MoS₂ en tant que co-catalyseur de réduction des protons.

Afin de prédire la vitesse de production d'hydrogène ainsi que l'efficacité thermodynamique du procédé et d'envisager son optimisation et son industrialisation, il est nécessaire d'établir un modèle de connaissance multi-échelle, s'appuyant notamment sur différents corpus de la physique. Le domaine de l'optique permet d'établir l'indice de réfraction effectif des particules photocatalytiques, permettant ensuite de déterminer la section efficace d'extinction et la fonction de phase des particules, grâce à l'électromagnétisme. Ces propriétés radiatives sont nécessaires au calcul de la vitesse d'absorption des photons, par résolution de l'équation du transfert radiatif. Enfin, en réalisant des bilans sur les porteurs de charges, le couplage thermocinétique établit une relation non-linéaire entre la vitesse de production d'hydrogène et la vitesse d'absorption des photons, qui varie à la puissance $\frac{1}{2}$ par rapport à cette dernière.

La loi de couplage thermocinétique fait apparaître un paramètre agrégé unique, qui est actuellement identifié sur les résultats expérimentaux. L'objectif de cette thèse est de mieux décrire cette loi de couplage (réification du modèle de connaissance) en l'exprimant en fonction de paramètres mesurables et clairement identifiés, tels que les constantes de vitesse de réduction, d'oxydation et de recombinaison des porteurs de charges (fonctions de la température), la taille des particules, le pH, la concentration en donneurs sacrificiels et la teneur en co-catalyseur. Pour cela, la théorie de Marcus-Gerischer sera notamment utilisée afin d'étudier la vitesse du transfert d'électrons lors des réactions de réduction et d'oxydation. Ce nouveau modèle de loi de couplage thermocinétique pourra ensuite être comparé aux mesures expérimentales.

Mots Clés :

hydrogène solaire, photoréacteur, photocatalyseur, couplage thermocinétique, photolyse de l'eau

Thèmes : Photoprocédés**Statut :** PhD

2
0
2
1

Journées Nationales sur l'Énergie Solaire

25 au 27 Août 2021
Odeillo

TAILORING THE PHOTOCATALYTIC PROPERTIES OF Ti@TiO₂ NANOPARTICLES FOR ADVANCED PHOTOTHERMAL HYDROGEN PRODUCTION FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Sara EL HAKIM^a, Tony CHAVE^a, Amr A. NADA^{b,c}, Stéphanie ROUALDES^b, Sergey I. NIKITENKO^a

^a ICSM, Univ. Montpellier, UMR 5257, CEA-CNRS-UM-ENSCM, Bagnols-sur-Cèze, France

^b Institut Européen des Membranes, UMR 5635, Univ. Montpellier, ENSCM, CNRS, Montpellier, France

^c Department of Analysis and Evaluation, Egyptian Petroleum Research Institute, Cairo, Egypt

Contact e-mail :

sara.ELHAKIM2@cea.fr

RÉSUMÉ

Among the wide variety of photocatalysts, TiO₂ has gained attention due to its low cost, low toxicity and good thermal and chemical activity. Despite the great ability of noble metals (Pt, Au, Ru...) in improving the photocatalytic activity of TiO₂, their low abundance and high cost limits their future incorporation in large-scale processes.¹ In this view, preparation of stable and nontoxic catalysts from non-precious elements showing high photocatalytic activity under solar light irradiation is of great importance. Stable to oxidation Ti@TiO₂ core-shell nanoparticles (NPs) can be obtained by simultaneous action of ultrasound (f=20 kHz, Pac=17 W) and hydrothermal treatment (SHT) of commercial air-passivated titanium metal NPs (20-100 nm) in pure water. Rietveld refinement of XRD data revealed the presence of metastable Ti₃O on initial Ti⁰ NPs. Variation of SHT temperature allows controlling TiO₂ shell on Ti⁰ surface. Diffuse reflectance spectra for both Ti and Ti@TiO₂ NPs presented a broad band in the UV-NIR spectral range corresponding to the inter-band transitions of metallic Ti. By contrast, characteristic absorption peak around 298 nm related to the TiO₂ band gap is uniquely observed for SHT samples treated at T > 150 °C. Compared to initial NPs, Ti@TiO₂ have shown promising photothermal activity in the process of hydrogen production. Electrochemical impedance spectroscopy points out more efficient electron transfer for Ti@TiO₂ NPs compared to Ti⁰ in correlation with photocatalytic activity. The apparent activation energy of studied process (E_a = 32 ± 2 kJ.mol⁻¹) assumes that the photothermal effect arises from the diffusion of intermediates or from the water dynamics at the surface of catalyst rather than from the activation of chemical bonds.²

¹Nikitenko, S. I.; Chave, T.; Cau, C.; Brau, H.-P.; Flaud, V. Photothermal Hydrogen Production Using Noble-Metal-Free Ti@TiO₂ Core-Shell Nanoparticles under Visible-NIR Light Irradiation. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 4790-4795.

²Sara El Hakim et al., “Tailoring Noble Metal-Free Ti@TiO₂ Photocatalyst for Boosting Photothermal Hydrogen Production,” *Frontiers in Catalysis* 1 (April 13, 2021): 669260, <https://doi.org/10.3389/fctls.2021.669260>.

Mots Clés :

Photocatalysis, Ti@TiO₂ nanoparticles, Hydrogen production, Glycerol reforming

Thèmes (choisissez au plus 2 thèmes parmi): Bâtiments et villes solaires, Gestion de l’intermittence et Stockage, Optimisation de la Collecte et Stratégie de conversion, Photoprocédés, Concentration et Solaire thermodynamique

Photoprocédés

Statut (gardez la mention utile): PhD – Master – Enseignant Chercheur - Chercheur – Autre :

PhD (3rd year)

Résumé à envoyer à l’adresse suivante : jnes2021@univ-smb.fr



Journées Nationales sur l'Énergie Solaire

25 au 27 Août 2021

Odeillo

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE ET MODÉLISATION DE LA PRODUCTION D'HYDROGÈNE SOLAIRE EN CELLULE PHOTOÉLECTROCHIMIQUE

Aziz **BOURZIGUI**, Fabrice **GROS**, Jean-Francois **CORNET**, Jérémi **DAUCHET**, Thomas **VOURC'H**

Université Clermont Auvergne, Clermont Auvergne INP, CNRS, Institut Pascal, F-63000 Clermont-Ferrand, FRANCE

Contact e-mail aziz.bourzigui@uca.fr

RÉSUMÉ

Il y a une urgence aujourd'hui à développer de nouveaux procédés de conversion de l'énergie solaire en vecteurs chimiques propres, aisément stockables et bien adaptés à la mobilité. Une des pistes de recherche les plus prometteuses est la photodissociation de l'eau sous rayonnement solaire pour produire de l'hydrogène par photosynthèse artificielle dans des cellules photoélectrochimiques.

Les cellules photoélectrochimiques à photoanode semiconductrice (SC-PEC) présentent aujourd'hui les meilleures efficacités mais restent bien en deçà de 10%. Pour atteindre puis dépasser ce seuil fatidique à grande échelle, une compréhension reposant sur le développement de modèles de connaissance multi-échelles ayant un espace paramétrique réduit (réification), semble être une voie indispensable. En effet, ces modèles sont capables de coupler tous les corpus du problème en partant du transfert du rayonnement solaire dans la photoanode jusqu'à la production d'hydrogène à la cathode. Ils seront interprétés sur la base d'une formulation intégrale qui est privilégiée pour sa richesse interprétative et la vision en intégrale de chemins qu'elle apporte. Elle permet également, par sa pertinence dans la description des procédés contrôlés par le transfert du rayonnement, de réconcilier les aspects thermocinétiques et énergétiques.

Dans ce travail de début de thèse, nous étudions le cas d'une photoanode massive de BiVO_4 afin de comprendre et analyser l'effet des phénomènes limitants se produisant dans la cellule photoélectrochimique en s'affranchissant dans un premier temps des complexités géométriques liées à la structuration des matériaux poreux. Ce premier modèle à géométrie simple, fournissant les informations préliminaires sur les observables d'intérêt, nécessite encore une formulation plus adaptée de la cinétique réactionnelle à l'interface, ainsi qu'une validation expérimentale. Celle-ci est menée sur la cellule photoélectrochimique « Minucell » qui a été entièrement conçue et développée au laboratoire. Elle consiste, par le biais de caractérisations électrochimiques, à étudier la réponse en photo-courant des photoanodes en fonction du potentiel imposé par un potentiostat et de la densité de flux de photons incidente de différents panneaux de LED.

Mots Clés : Cellule photoélectrochimique, hydrogène solaire, photosynthèse artificielle, modélisation, BiVO_4 .

Thèmes : Photoprocédés

Statut : PhD