

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
REPUBLICUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
جامعة عمار تليجي بالأغواط  
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT

كلية العلوم  
FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT Sciences de la Matière



## *Mémoire de Master*

**Domaine : Sciences de la matière**

**Filière : physique**

**Option : physique appliquée**

**Par :**

Akif Zahira

### **THEME**

---

**étude et prédictions théorique des applications technologie  
des matériaux à l'échelle nanométrique**

---

*Soutenu publiquement devant le jury composé de :*

*Mr. LEFKAIER Ibn khaldoun  
Mr. LAGOUN Brahim  
Mr. GUEDDOUH Ahmed  
Mr. BENGHIA Ali  
Mr. MARFOUA Mohammed*

*Président  
Examineur  
Examineur  
Rapporteur  
Co-Rapporteur*

**Année Universitaire 2018- 2019**



# Dédicace



*Je dédie ce travail :*

☞ *A Ma chère mère : Source d'amour, à la lumière de mon existence.*

*Dieu Puissant t'accorde la bonne santé et longue vie Amine*

☞ *A Mon cher père : Qui m'a permis de réaliser et de réussir mes études. Merci pour vos conseils et pour vos encouragements.*

*Dieu Puissant te donne la bonne santé ; longue vie et bonheur Amine.*

☞ *A ma chère grande Mère : Pour son affection et son énorme support durant toutes mes études.*

*Dieu Puissant te donne la bonne santé ; longue vie et bonheur Amine.*

☞ *A mes chères sœurs : Fatima, souhila*

☞ *A mes chers frères : Fathi, atallah, radoïne et Abdó.*

☞ *A mes chères amis : zoulíkha fortas et Asma Nadja.*

*A tous mes amis et camarades de promotion SM 2014/2019.*



*Akif Zahira*



## *Remerciement*

*Avant tous Nous remercions tout d'abord "ALLAH" qui nous a donné la  
Volonté, la patience et le courage pour terminer ce travail.*

*J'aimerais tout d'abord exprimer mes remerciements les plus vifs à mon  
encadreur de mémoire Monsieur **BENGHIA Ali**, Maître Assistant à  
L'Université de Laghouat, et Monsieur **MARFOUA Mohammed** doctorant  
à L'Université de Laghouat, pour leur en couragement, aide et dédicace ou  
travail.*

*Je remercie vivement Professeur Mr. **LEFKAIER Ibn Khaldoun** Directeur  
du laboratoire pour m'avoir permis de mener à bien ce travail au  
laboratoire de physique des matériaux **LPM** à l'université de Laghouat.*

*J'aimerais également remercier Monsieur **LEFKAIER Ibn Khaldoun**  
professeur à l'université de Laghouat, Monsieur **LAGOUN Brahim** Maître  
conférence à l'université de Laghouat, et Monsieur **GUEDDOUH Ahmed**  
Maître conférence à l'université de Laghouat pour bien voulu juger ce  
travail et de participer au jury, quelle veuille trouver ici l'expression de  
ma respectueuse et sincère reconnaissance.*

*Enfin, nous tenons à remercier tous les collègues du master **physique** et  
**chimie** et tous les professeurs de département de sciences de la matière.  
Nos vifs remerciements vont enfin à toute personne qui nous aidé à réalisé  
ce modeste mémoire.*

# Sommaire

Liste des abréviations.....	IV
Liste des figures.....	V
Liste des tableaux.....	V

<b>Introduction Général .....</b>	<b>8</b>
-----------------------------------	----------

## **Chapitre I : les composantes de système photovoltaïque autonomes**

I.1.L'énergie .....	9
I.2.Sources d'énergies .....	9
I.2.1.non renouvelables .....	9
I.1.2.Renouvelables .....	10
I.3.Système photovoltaïque .....	12
I.3.1.Système PV non autonomes ou « grid-connected » .....	12
I.3.2.Système PV Autonomes ou « stand-alone » .....	12
I.4. Conclusion.....	13

## **Chapitre II : Les piles à combustible et les catalyseurs**

II.1.Les piles à combustible (PAC).....	15
II.1.1.Définition .....	15
II.1.2.Histoire de la (PAC ).....	15
II.1.3.Classification des PAC.....	16
II.1.4.Fonctionnement des PAC.....	17
II.1.5.Enjeux par rapport à l'énergie.....	19
II.1.6.Acteurs majeurs.....	19
II.1.7.Perspective pour les PAC .....	20
II.2.Les catalyseurs dans la pile à combustible.....	21
II.2.1.Le platine et les platinoïdes .....	21
II.2.2.L'effet du catalyseur sur la réaction.....	22

II.2.3.La problématique des catalyseurs dans les PAC.....	22
II.3.Les nanomatériaux.....	23
II.4.1.Définition .....	23
II.3.2.Procédés de fabrication des nanomatériaux .....	24
II.4. Conclusion.....	25

## **Chapitre III : résultats et discussions**

III.1. Introduction .....	27
III.2. Bilan énergétique de $H_2@Pt_x(x:8, 16, 32, 38, 64,128)$ .....	27
III.3.densités d'états électroniques de $H_2@Pt_x(x :8, 16, 32, 38, 64)$ .....	29
III.3.1 Densité d'états électronique du $Pt_8@H_2$ .....	30
III.3.2 Densité d'états électroniques du $Pt_{16}@H_2$ .....	31
III.3.3 Densité d'états électronique du $Pt_{32}@H_2$ .....	32
III.3.4 Densité d'états électronique du $Pt_{38}@H_2$ .....	33
III.3.5.Densité d'états électronique du $Pt_{64}@H_2$ .....	34
III.4. densité d'états électronique totale ( $Pt_8@H_2$ et $Pt_{38}@H_2$ ).....	35
III.5.la densité des charges de $H_2@Pt_x(x :8, 16, 32, 38, 64)$ .....	36
<b>Conclusion Général et perspectives .....</b>	<b>39</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>41</b>

## Liste des abréviations

<b>PV</b>	photovoltaïque
<b>PAC</b>	pile à combustible
<b>PEMFC</b>	Proton Exchange Membrane Fuel Cell
<b>DMFC</b>	Direct Methanol Fuel Cell
<b>PAFC</b>	Phosphorique Acid Fuel Cell
<b>AFC</b>	Alkaline Fuel Cell
<b>MCFC</b>	Molten Carbonate Fuel Cell
<b>SOFC</b>	Solid Oxyde Fuel Cell
<b>ZEV</b>	Zéro Emission Véhicule
<b>NEDO</b>	New Energie and Industrial Technology Développement Organisation
<b>DOE</b>	Département Of Energies
<b>PGM</b>	Platinum Group Métal
<b>CNUCED</b>	Conférence des Nations Unies sur le Commerce et le Développement
<b>DOS</b>	densité d'états électroniques

## Liste des Figures

<b>Figure N° I.1 :</b> Ressources renouvelables annuelles sur la Terre (pour comparaison, la consommation d'énergie primaire commerciale de l'humanité, aux environs de 2010, vaut $150 \times 10^{12}$ kWh).....	11
<b>Figure N° I.2 :</b> Schéma synoptique décrivant le système photovoltaïque autonome.....	13
<b>Figure N° II.1 :</b> Fonctionnement d'une pile PEMFC (acide).....	18
<b>Figure N° II.2 :</b> Fonctionnement d'une pile SOFC (basique) .....	18
<b>Figure N° II.3:</b> Emplacement du groupe de métaux "PGM" dans le tableau périodique des éléments.....	21
<b>Figure N° II.4 :</b> L'impact du catalyseur par transformations de l'énergie hydrogène.....	22
<b>Figure N° II.5:</b> Les deux approches d'élaboration des nanomatériaux manufacturés.....	24
<b>Figure N° III.1:</b> Un modèle de la théorie: (Kohn, Sham), qui compense la phrase interactive réelle non interactive.....	27
<b>Figure N° III.2</b> Densité d'états électroniques de $Pt_8@H_2$ .....	30
<b>Figure N° III.3:</b> Densité d'états électroniques de $Pt_{16}@H_2$ .....	31
<b>Figure N° III.4:</b> Densité d'états électroniques de $Pt_{32}@H_2$ .....	32
<b>Figure N° III.5:</b> Densité d'états électroniques de $Pt_{38}@H_2$ .....	33
<b>Figure N° III.6:</b> Densité d'états électroniques de $Pt_{64}@H_2$ .....	34
<b>Figure N° III.7:</b> densité d'états électronique totale ( $Pt_8@H_2$ et $Pt_{38}@H_2$ ).....	35
<b>Figure N° III.8 :</b> la densité des charges de $H_2@Pt_x$ (x :8, 16, 32, 38, 64) .....	37

## Liste des tableaux

<b>Tableau N°01 :</b> les différents types d'adsorptions et leur énergie de chaque type.....	28
<b>Tableau N°02:</b> Les énergies d'absorption entre cluster $Pt_x$ et la molécule de dihydrogène...	28

# **Introduction Générale**

# Introduction générale

La croissante consommation mondiale en énergie primaire ainsi que la raréfaction prévue à moyen terme des combustibles fossiles et leur impact non négligeable sur l'environnement, font de l'hydrogène l'un des vecteurs énergétique idéal pour remplacer à long terme les énergies fossiles.

L'hydrogène est l'élément le plus abondant de notre univers, c'est un carburant non polluant et non toxique dont la combustion ne rejette que de l'eau. Il est léger et énergétique, sa densité d'énergie (120 MJ/kg) est élevée comparée à celle de l'essence (45 MJ/kg). Sa densité d'énergie volumique est en revanche plus faible, en effet un litre d'essence équivaut, sur le plan énergétique, à 4,6 litres d'hydrogène comprimé à 700 bars.

Seule son explosivité, dans des conditions particulières (milieu confiné) pose des problèmes, parfaitement résolu par ailleurs. Mais quel vecteur d'énergie ne présente aucun risque ? Parmi tous les vecteurs existants ou imaginables, l'hydrogène est le plus sûr dès lors qu'ont été identifiés et pris en compte les paramètres à gérer [1].

Partant de cette réflexion on a voulu aborder le domaine des piles à combustible, et plus exactement les catalyseurs les constituant. Le catalyseur est un élément clé dans la pile à combustible, ainsi sans ce dernier les piles à combustible auront un rendement quasiment nul. En outre, il faut garder à l'esprit que généralement le catalyseur utilise sont à base de métaux noble, et que ces derniers sont assez coûteux. Donc, diminuer la sollicitations des métaux noble dans l'élaboration des piles à combustible, revient à diminuer drastiquement le coût de ces dernier.

Dans ce mémoire on va tenter de présenter les résultats obtenue par simulation de la réaction d'adsorption du dihydrogène sur des particules de platine. Rappelant que cette réaction est l'une des réactions partielles du catalyseur dans la partie anode de la pile à combustible à membrane échangeuse de proton. Le but ici est d'observer le comportement de la molécule du dihydrogène face à la modification de la taille de la particule de platine, pour n'utiliser qu'une petite quantité de ce métal noble.

# **Chapitre I**

**Les composantes de système  
photovoltaïque autonomes**

## **I.1 L'énergie**

On peut définir l'énergie comme étant une mesure de la capacité d'un système à effectuer un travail, de produire de la lumière, de la chaleur ou un mouvement. Le mot « énergie » vient du bas-latin *energia* qui vient lui-même du grec ancien ἐνέργεια /e.nér.ge:.a/, qui signifie « force en action ». L'énergie est un concept ancien dans le langage courant, mais ne fut définie scientifiquement que dans le milieu du XIX<sup>ème</sup> siècle. Dans le Système international d'unités, l'énergie s'exprime en « joules ». En 1843, James Joule a mesuré et calculé l'équivalence entre l'énergie mécanique d'un objet en mouvement et la chaleur (énergie thermique) qu'il produit.

Après avoir exploité sa propre force et celle des animaux, l'homme a appris à utiliser les énergies contenues dans la nature (les vents, énergie éolienne et les chutes d'eau, énergie hydraulique). Depuis la révolution industrielle, les ressources, les capacités, et les besoins de l'homme en énergie ont connu une expansion phénoménale. En deux siècles, l'homme est passé des premières machines à vapeur desservant un atelier, aux centrales nucléaires fournissant de l'énergie à des villes entières et ce grâce essentiellement à l'énergie que l'on appelle énergie conventionnelle et non renouvelable (fossiles principalement). Mais au milieu du XIX<sup>ème</sup> siècle et des lors où la demande en énergie devenait de plus en plus croissante, l'impact sur l'effet de serre et ses conséquences sur le dérèglement climatique devenait de plus en plus probant, ce qui a poussé les gouvernants à réduire la consommation et puis surtout à opter pour des sources d'énergie moins polluante qui sont les énergies renouvelables.

Une énergie peut être qualifiée de «renouvelable» si elle se renouvelle plus vite qu'on ne la consomme et de manière non négligeable à l'échelle humaine, par opposition aux énergies non renouvelables [2].

## **I.2 Sources d'énergies**

### **I.2.1 Non renouvelables**

On appelle ressources énergétiques non renouvelables, celles que l'on épuise sans qu'elles ne se reconstituent. Ce sont les ressources fossiles et fissiles.

Les combustibles fossiles (pétrole, charbon, gaz naturel...) sont principalement des résidus de la végétation luxuriante du carbonifère, en somme de l'énergie solaire fossilisée. Il y a aussi, en beaucoup plus grande quantité, les pétroles non conventionnels, comme les sables bitumineux, dont l'exploitation peut être rentable quand le cours du baril de pétrole est

suffisamment élevé mais qui coûtent très cher à l'environnement. Une autre ressource découverte plus récemment se trouve dans le fond des océans ; il s'agit des hydrates de méthane. Comme le pétrole, c'est un sous-produit de matières organiques transformées par des bactéries. Les hydrates se forment sous pression élevée et/ou à basse température, essentiellement dans les océans à plus de 500 m de fond et dans le pergélisol. Ils contiennent 97% de méthane et, en cas d'exploitation massive, pourraient dangereusement contribuer à accroître l'effet de serre, le méthane étant beaucoup plus «efficace» que le CO<sub>2</sub>.

Entre 2007 et 2010, les coûts des énergies fossiles ont conduit à des prix compris entre 100 (charbon) et 500 voire 700 \$/tep dans le cas du pétrole, selon les fluctuations de cours (100 \$/baril correspond à 680 \$/tep). Sachant que la combustion d'une tep rejette entre 2,3 et 10 tonnes CO<sub>2</sub> selon qu'il s'agit de gaz naturel ou de lignite, une taxation à hauteur de 100 \$/tonne (valeur envisagée, mais sans doute difficilement acceptable...) conduirait à un surcoût allant respectivement de 200 à 1.000 \$/tep, ce qui représenterait une très sévère augmentation du prix des combustibles fossiles surtout pour les plus carbonés (charbon, lignites). Car en fait, les énergies non renouvelables offrent actuellement le plus faible coût de production et tant que leurs réels coûts environnementaux ne seront pas comptabilisés, elles gêneront le développement des ressources alternatives renouvelables. De plus, vu qu'elles sont par définition non renouvelables, leur valeur économique devrait pourtant être quasi infinie [3].

### **I.2.2 Renouvelables**

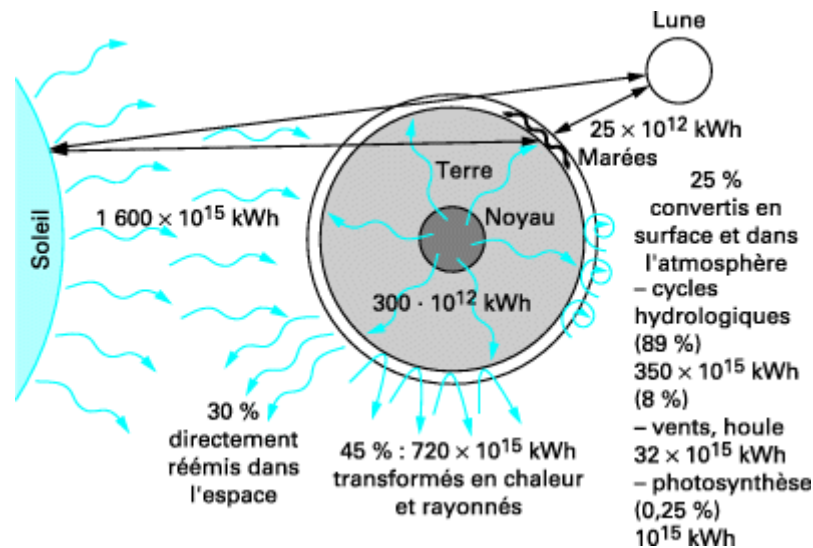
On parle de ressources renouvelables lorsque la nature les met à notre disposition de façon continue (en moyenne) aux échelles de temps de nos civilisations. Sur la Terre, l'essentiel des ressources renouvelables provient du soleil sur lequel se produisent des réactions de fusion nucléaire de l'hydrogène [3].

Notre étoile rayonne dans l'espace une quantité colossale d'énergie dont la Terre intercepte une infime partie. L'énergie reçue fluctue au rythme des journées et des saisons et même, dans une moindre mesure, des années. Pour s'affranchir de ces variations, nous considérons généralement l'énergie reçue annuellement.

Comme le montre la figure I.1 ci-dessous, la Terre capte annuellement  $1.600 \times 10^{15}$  kWh du Soleil dont 30% sont directement réémis, des couches de la haute atmosphère, vers l'espace [2]:

- un quart de cette quantité est converti dans l'atmosphère (cycles hydrologiques, vents, houle) ;
- 45% sont captés et réémis dans l'infrarouge ;
- une infime partie ( $10^{15}$  kWh) est utilisée dans la photosynthèse.

Pour référence, la consommation d'énergie primaire commerciale de l'humanité manipulée annuellement vaut un peu plus de  $150 \times 10^{12}$  kWh.



**Figure I.1 :** Ressources renouvelables annuelles sur la Terre (pour comparaison, la consommation d'énergie primaire commerciale de l'humanité, aux environs de 2010, vaut  $150 \times 10^{12}$  kWh) [3].

Le noyau en fusion laisse s'échapper, à travers la croûte terrestre environ  $300 \times 10^{12}$  kWh, soit environ le double de cette valeur. Quant à l'interaction Terre-Lune-Soleil, elle conduit à la dissipation, en partie à travers les mouvements de marée, de  $25 \times 10^{12}$  kWh.

Comparées à nos besoins, ces ressources sont donc largement suffisantes. En effet, le cumul des ressources renouvelables reçues annuellement dans la fine couche de la biosphère est environ 8.000 fois supérieur à l'ensemble de la consommation primaire. Autrement dit, nous recevons de la nature en une heure, l'équivalent de notre consommation annuelle. Plusieurs déserts de cette planète situés entre les tropiques reçoivent individuellement un rayonnement solaire annuel plus de 10 fois supérieure à nos consommations. Enfin, la totalité des réserves fossiles et fissiles (sur la base des réacteurs actuels) non renouvelables ne représente qu'une faible fraction de ce que la terre reçoit en un an du soleil. Reste à savoir exploiter économiquement et proprement ces ressources renouvelables. Le rayonnement solaire, de loin le plus abondant, est fluctuant à cause des alternances jour-nuit, des passages nuageux et des saisons, effet d'autant plus important que l'on s'approche des pôles. Malgré les apparences, la

quantité annuelle d'énergie solaire reçue varie assez peu entre les zones habitées les mieux desservies et les autres [800 à 2.300 kWh/m<sup>2</sup>/an]. En moyenne, la puissance reçue au sol est comprise entre 90 (au voisinage des pôles) et 260 W/m<sup>2</sup> (zones tropicales) avec des pointes à 1.000 W/m<sup>2</sup> [3].

Les diverses ressources renouvelables peuvent être transformées en électricité et c'est souvent sous cette forme qu'elles sont les plus convoitées [3]. La production d'électricité à partir des énergies renouvelables par le biais d'un système photovoltaïque autonome est aujourd'hui une solution parfaitement éprouvée dans sa globalité. Néanmoins, quelques lacunes empêchent le développement et la plénitude de ce genre de système. Parmi elles, celle qui revient le plus et qui est l'irrégularité. Assurément, l'inconvénient majeur du système photovoltaïque autonome est lié à l'intermittence de sa source d'énergie [4]. En effet, le Soleil n'est en particulier pas disponible la nuit, et parfois pas que. Il en résulte un besoin en système de stockage [3]. Pour en venir à bout de ce problème, la filière hydrogène qui dispose d'une densité d'énergie phénoménale, allons jusqu'à dépasser et de très loin celle des accumulateurs chimiques (batterie), a fait l'objet depuis longtemps de travaux de recherche.

La filière hydrogène est généralement répartie en deux ; production d'hydrogène (électrolyseur) et régénération électrique (pile à combustible). Dans le prochain chapitre de ce mémoire, nous allons voir en détail les piles à combustibles.

### **I.3 Système photovoltaïque**

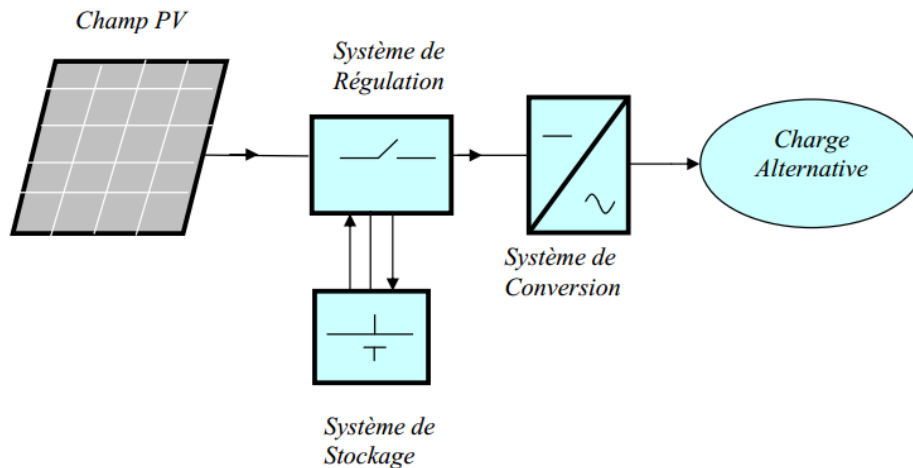
Le générateur photovoltaïque convertit la radiation solaire incidente en une puissance électrique. Généralement, on distingue deux types d'installations des systèmes photovoltaïques [5].

#### **I.3.1 Système PV non autonomes ou « grid-connected »**

Ce genre de système est rattaché directement aux réseaux électriques, les consommateurs standards de puissance sont connectés au générateur via un onduleur (Convertisseur courant continu /courant alternatif) parfois bidirectionnel (redresseur/onduleur).Le surplus de puissance d'énergie du générateur PV est injecté au réseau public. Toutefois en cas de déficit le réseau comblera les besoins en puissance.

### I.3.2 Système PV Autonomes ou « stand-alone »

La spécificité de ces installations réside dans le fait d'être totalement isolées donc déconnectées du réseau. Cependant elles doivent assurer la couverture de la demande de la charge en permanence. D'où la nécessité d'un système stockage d'énergie. En général ces installations comprennent quatre éléments :



**Figure I.2:** Schéma synoptique décrivant le système photovoltaïque autonome.

- Le système de production (panneaux photovoltaïque, système d'orientation ou de suivi...etc.)
- Le système de régulation (mise en forme du courant, transfert de l'énergie...etc.).
- **Le système de stockage (électrolyseur et pile combustible, batterie, moteur pompe réversible...etc.)**
- Le système de conversion.
- La charge.

## I.4 Conclusion

Dans ce chapitre on a, tout d'abord, commencé par définir ce que c'est que l'énergie ainsi que de son évolution pendant l'histoire de l'homme. Ensuite, on a catégorisé les sources d'énergie en deux types, qui sont les non renouvelables dite « conventionnelles » et les renouvelables dite « nouvelles ». Et puis pour finir, on a évoqué les systèmes photovoltaïques (PV). Dans le prochain chapitre, on va se pencher sur les piles à combustible qui peuvent être employé comme système de stockage pour les systèmes photovoltaïques embarqués

# **Chapitre II**

**Les piles à combustible et les catalyseurs**

## II.1 Les piles à combustible

### II.1.1 Définition

Une pile à combustible (PAC) permet de convertir directement de l'énergie chimique de combustion (oxydoréduction) en énergie électrique, en chaleur et en eau.

Le cœur d'une PAC est constitué de trois éléments, dont deux électrodes : une anode oxydante (émettrice d'électrons) ; une cathode réductrice (collectrice d'électrons) séparées par un électrolyte.

L'électrolyte a la propriété de conduire directement d'une électrode à l'autre des molécules ionisées et de faire barrage aux électrons en les obligeant à passer par le circuit extérieur de la pile ou leur énergie électromotrice peut être exploitée.

L'alimentation d'une PAC se fait par injection continue de combustible à l'anode, généralement de l'hydrogène, et à la cathode, généralement le dioxygène (oxygène dans le langage courant) de l'air ou l'air lui-même. Une énergie électrique continue est alors disponible aux bornes de la pile. Dans le langage courant, les piles à combustible utilisant généralement l'hydrogène ou un combustible hydrogéné sont appelées « piles à hydrogène » [6].

### II.1.2 Histoire de la PAC

**1838** : C.F. Schönbein découvre le principe de la pile à combustible : il réalise l'électrolyse de l'eau (grâce à un courant électrique il obtient de l'hydrogène et de l'oxygène) mais s'aperçoit qu'en coupant le courant, ces gaz donnaient lieu à un courant électrique inverse au premier.

**1839** : W.R. Grove réalise la première pile à hydrogène en laboratoire.

**1939-1953** : les travaux de Francis T. Bacon permettent la mise en place d'un premier prototype industriel de puissance (de l'ordre du kW).

**1960** : la NASA sort la pile à hydrogène de l'oubli en l'utilisant pour alimenter ses véhicules spatiaux.

**1973** : suite au premier choc pétrolier, il apparaît indispensable d'être énergétiquement indépendant. Les recherches sur les piles à combustible reprennent de manière plus importante aux Etats-Unis, au Japon et en Europe grâce à cette prise de conscience.

**Années 1980** : en raison des coûts rédhibitoires des catalyseurs et des membranes, l'élan des recherches sur les PAC est freiné.

**Années 1990** : l'aggravation des problèmes environnementaux (notamment le réchauffement climatique et la pollution atmosphérique) ainsi que les avancées technologiques entraînent un regain d'intérêt pour ces systèmes [6].

### II.1.3 Classification des PAC

Les piles à combustible se différencient d'abord par la nature de leur électrolyte, soit acide conduisant les ions positifs (protons  $H^+$ ) de l'anode à la cathode, soit basique (anions  $OH^-$ ,  $O^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ) en sens contraire.

On distingue ainsi 6 types de piles à combustible [6] :

**Trois à électrolytes acides** (ions  $H^+$  migrant de l'anode vers la cathode):

- les PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell). L'électrolyte est constitué d'une membrane solide polymère fonctionnant à basse température. (20-100°C). Celle-ci transmet sélectivement vers la cathode les ions  $H^+$  formés par oxydation catalytique de l'hydrogène injectée directement sur l'anode ;
- les DMFC (Direct Methanol Fuel Cell). Au lieu d'hydrogène, ces piles utilisent comme combustible le méthanol ( $CH_3OH$ ). Injecté directement sur l'anode avec de l'eau son oxydation catalytique produit des ions  $H^+$  et du gaz carbonique. Comme sur les PEMFC, une membrane solide polymère transmet sélectivement les  $H^+$  vers la cathode ;
- les PAFC (Phosphorique Acid Fuel Cell) utilisent à la place de membranes solides de l'acide phosphorique liquide occlus dans une matrice solide poreuse. Elles peuvent fonctionner jusqu'à 200°C.

**Trois à électrolytes basiques** (ions négatifs migrant de la cathode vers l'anode)

- les AFC à potasse liquide (Alkaline Fuel Cell) utilisent l'ion  $OH^-$  libéré par réduction catalytique de cette base sur la cathode ;
- les MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell) utilisent des carbonates de lithium et de potassium fondus pour faire migrer des ions  $CO_3^{2-}$  ;
- les SOFC (Solid Oxyde Fuel Cell) exploitent un électrolyte solide (zircone dopé aux terres rares) pour produire des ions  $O^{2-}$ .

Les piles à combustible se différencient aussi par leurs domaines d'application. Ce sont principalement :

- les transports : voitures électriques, bus, avions ;
- les appareils portables : ordinateurs, téléphones, DVD, etc. ;

- la production stationnaire d'électricité et la cogénération chaleur/électricité ;
- la Défense (sous-marins) et l'espace.

Chaque domaine d'application exige des puissances électriques, des températures de fonctionnement, des modes d'alimentation en combustibles (hydrogène, méthanol, oxygène...) correspondant à un type de pile.

Les familles PEMFC, DMFC et AFC fonctionnent à basse température (20-100°C) et ont des puissances allant de quelques watts à la centaine de kilowatts. Elles conviennent donc plutôt aux applications portables et aux transports.

Les piles à acide phosphorique (PAFC) fonctionnent à moyenne température (200°C) dans une gamme de puissance 50-200 kW. Modulaires, elles peuvent être assemblées en générateurs stationnaires de 10 MW (Toshiba, Fuji) pour des emplois de secours et d'appoint. Les piles fonctionnant à haute température, MCFC (650°C) et SOFC (800-1000°C) ont des rendements électriques élevés. Elles sont adaptées à la production massive d'électricité et à sa cogénération avec la chaleur pour l'industrie et l'habitat. Les puissances fournies sont de l'ordre de 100 MW. Les SOFC peuvent être alimentées avec de nombreux combustibles. Les filières PEMFC et SOFC se distinguent par l'étendue des applications qu'elles peuvent couvrir. Elles font l'objet des efforts de R&D les plus intenses [6].

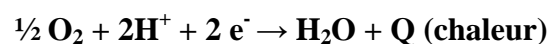
#### II.1.4 Fonctionnement des PAC

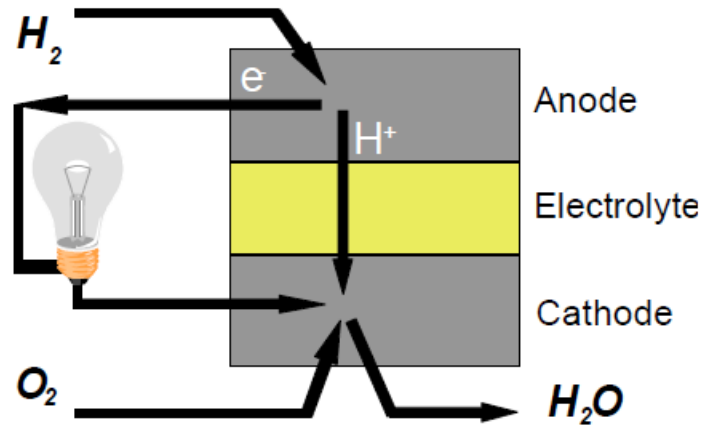
Dans le cœur d'une pile à hydrogène du type PEMFC à membrane solide acide, deux réactions électrochimiques se produisent successivement [6]:

- **à l'anode** : oxydation catalytique, en présence de platine, de l'hydrogène qui se dissocie de ses électrons :



- **à la cathode** : réduction catalytique, en présence de platine, de l'oxygène qui capture les ions  $\text{H}^+$  qui ont traversé la membrane électrolyte et les électrons arrivant du circuit extérieur. La réaction produit de la chaleur et de l'eau :

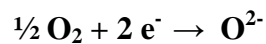




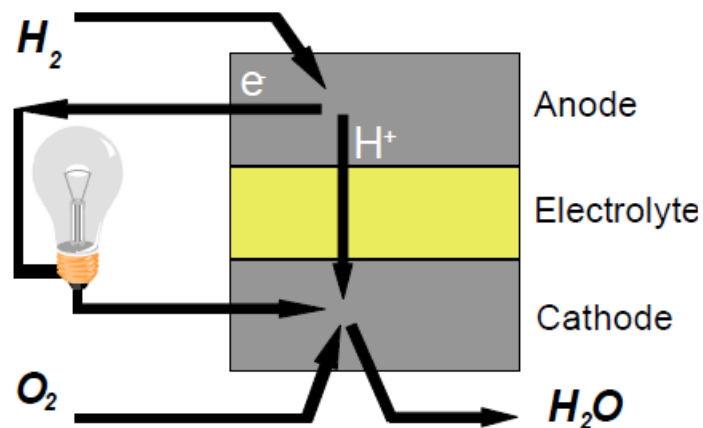
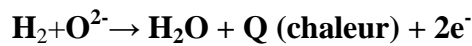
**Figure II.1 :** Fonctionnement d'une pile PEMFC (acide)

Dans le cœur d'une pile à électrolyte basique comme les SOFC, ces réactions deviennent :

- **à la cathode :** réduction catalytique de l'oxygène :



- **à l'anode :** oxydation catalytique de l'hydrogène qui capture les ions  $\text{O}^{2-}$  qui ont traversé l'électrolyte pour donner de la chaleur et de l'eau :



**Figure II.2:** Fonctionnement d'une pile SOFC (basique)

Dans les deux cas, les électrons sont libérés sur l'anode puis, bloqués par l'électrolyte, passent par le circuit extérieur de la pile et fournissent de l'énergie électrique (force électromotrice) avant de se recombiner sur la cathode avec l'oxygène.

Le rôle du catalyseur dans l'oxydation de l'hydrogène à l'anode et de la réduction de l'oxygène à la cathode est essentiel dans le rendement de la pile. On utilise encore aujourd'hui principalement le platine, qui est déposé en couches minces sur la surface des deux électrodes, mais en plus grande quantité sur la cathode, la réaction de réduction y étant plus difficile à catalyser. Or le platine est un métal rare, très coûteux, qui pèse lourdement sur la compétitivité des piles à combustible actuelles. Des nanomatériaux catalytiques sont activement étudiés pour surmonter cet obstacle majeur [6].

### **II.1.5 Enjeux par rapport à l'énergie**

Depuis plusieurs décennies, les PAC sont régulièrement présentées comme la solution pour produire de l'énergie électrique. De rendements élevés, silencieuses, modulaires, sans pièce mobile, couvrant une large étendue de températures et d'applications, les PAC ont de sérieux atouts auxquels s'ajoute la protection de l'environnement puisqu'elles ne produisent que de la chaleur et de l'eau.

Mais c'est oublier qu'aujourd'hui l'hydrogène, combustible des PAC, est produit à 95% à partir du reformage de combustibles fossiles avec émission massive de CO<sub>2</sub>. C'est donc dans la production « propre ou dé carbonée » d'hydrogène que réside un élément exogène majeur conditionnant un développement massif des PAC.

Au-delà, il restera l'obstacle endogène essentiel, le coût des technologies des PAC actuelles. Les membranes (par exemple la pile Nafion de DuPont de Nemours) incorporent des composants fluorés relativement onéreux. Il en est de même du platine, sur les électrodes. En définitive, des progrès très importants dans la maîtrise des coûts des matériaux des cœurs de piles sont indispensables pour que les PAC constituent enfin une solution compétitive pour produire de l'électricité courante [6].

### **II.1.6 Acteurs majeurs**

Développées dès 1950 pour les programmes spatiaux de la NASA et les sous-marins classiques, les piles alcalines AFC ont été ensuite développées en série pour des véhicules spéciaux (taxis, golf, nettoyage urbain, etc.). Quelques entreprises les commercialisent (Zeste Power Corp., Astis Inc, Apollo Energy Systems, etc.). Ces piles restent coûteuses et difficiles à entretenir.

Toutes les autres familles de piles sont encore au stade des laboratoires, des prototypes et des démonstrateurs. L'effort principal porte aujourd'hui sur les PEMFC et les SOFC.

Les PEMFC sont activement étudiées pour les véhicules électriques et pour les applications liées à l'électronique nomade. Les principaux acteurs sont les constructeurs automobiles : General Motors, Mercedes, Nissan et Toyota, Renault et PSA mènent des recherches à la fois intenses et secrètes, à la mesure de l'enjeu. PSA est engagé depuis 2006 dans un partenariat avec le CEA pour développer GENEPAC, pile PEMFC de 80 kW, en cours d'intégration sur un ZEV expérimental (Zéro Emission Véhicule). On peut également citer la société BIC qui développe un système innovant sur des PEMFC de très faible puissance (<100 W).

La principale application des piles de type SOFC est la cogénération d'électricité et de chaleur. Les principaux acteurs intéressés par ce type de pile sont donc des industriels de ce domaine. On peut citer UTC Fuel Cella, Siemens-Westinghouse, Rolls-Royce<sup>(1)</sup>. De manière plus marginale, l'équipementier automobile Delphi s'intéresse à cette technologie pour le secteur automobile afin d'alimenter des auxiliaires de bord en complément d'une pile de type PEMFC.

Par ailleurs, il existe des entreprises spécialisées dans les piles à hydrogène. On peut par exemple citer Ballard (Canada), ou Axène (filiale d'Air Liquide) et Hélion (filiale d'Areva-TA) en France. Il existe également de nombreuses entreprises fabriquant des matériaux de piles de type PEMFC. Les États-Unis sont leaders avec 3M (électrodes) et Dupont de Nemours qui fournit actuellement le Nafion, meilleure membrane sur le marché.

Mis à part ces acteurs industriels, de nombreux organismes de recherche étudient les PAC grâce au soutien de financements publics en Europe (Union européenne), au Japon (NEDO, New Energie and Industriel Technology Développement Organisation), aux États-Unis (DOE, Département Of Energies). En France, le CEA est particulièrement actif pour introduire les nanotechnologies dans le cœur des PAC [6].

### **II.1.7 Perspective pour les PAC**

Actuellement la pile à hydrogène de type SOFC est prometteuse mais nécessite encore des développements. La température de fonctionnement de ce type de pile doit notamment être abaissée.

La pile à hydrogène de type PEMFC semble la plus proche d'un débouché sur un marché de masse (électronique et transports notamment). Toutefois, la plupart des piles de ce type sont encore au stade de démonstrateurs.

Pour espérer une commercialisation massive, le coût, le rendement et la compacité des PAC doivent encore être nettement améliorés. Or les matériaux actuellement utilisés s'usent trop

rapidement par rapport à la durée d'utilisation prévue pour les piles à hydrogène (plusieurs milliers d'heures) et le coût du platine catalyseur est prohibitif. Alors que l'automobile exigerait des coûts inférieurs à 50 €/kW, le platine ne permet pas de descendre en dessous de plusieurs milliers d'euros/kW, la puissance moyenne visée pour un véhicule électrique étant de 80 kW.

Des véhicules équipés de piles à hydrogène sont actuellement en circulation mais il ne s'agit que de quelques centaines de véhicules destinées à fournir un retour d'expérience aux constructeurs automobiles. La date de commercialisation grand publique estimée varie selon les acteurs.

Bien entendu, le développement des piles à combustible pour l'automobile ne pourra se faire sans une filière hydrogène, c'est-à-dire sans le développement, d'un cote du système de stockage et de distribution fiable de ce gaz très léger, fuyant et explosif, et de l'autre en cherchant à avoir un catalyseur avec un bon rapport cout/performance[6].

## II.2 Catalyseurs dans la pile à combustible

### II.2.1 Le platine et les platinoïdes

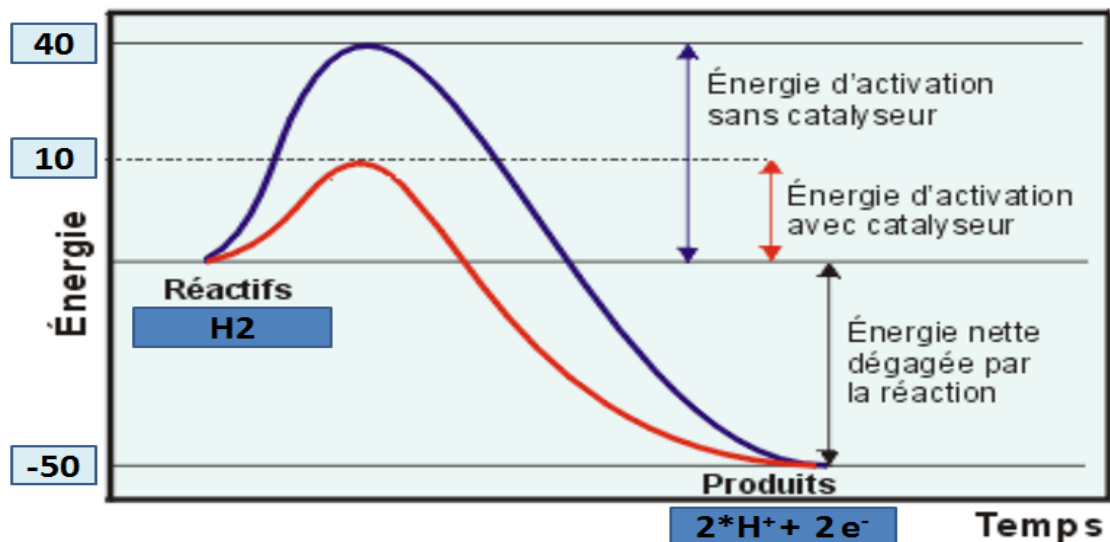
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	* Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	** Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og
↓																	
		* La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb		
		** Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No		

**Figure II.3** : Emplacement du groupe de métaux "PGM" dans le tableau périodique des éléments.

Le platine est un élément chimique de symbole Pt et de numéro atomique 78. Il fait partie des métaux de transition et plus précisément du groupe du platine dits MGP (ou PGM acronyme du terme anglais Platinum Group Métal), composés des éléments Platine, Palladium, Ruthénium, Rhodium, Rhénium, Osmium et Iridium. Ces éléments

possèdent des propriétés particulières telles qu'une bonne résistance à la corrosion, un point de fusion élevé et s'avèrent être de bons catalyseurs [7].

## II.2.2 L'effet du catalyseur sur la réaction



**Figure II.4 :** L'impact du catalyseur par transformations de l'énergie hydrogène

Un catalyseur est une substance qui augmente la vitesse de la réaction. Il se retrouve toujours intact à la fin de la réaction et n'entre donc pas dans la formation des molécules du produit, en d'autres termes, il est inchangé après une réaction chimique et peut être réutilisé plusieurs fois à la suite. En outre, il joue le rôle d'abaisseur d'énergie d'activation, et cela en favorisant l'augmentation du nombre de collisions efficaces dans une réaction et ainsi permettre à un plus grand nombre de particules de réagir. Le graphique ci-dessus représente le diagramme de la réaction d'oxydation de l'hydrogène, la courbe en rouge représente la réaction avec catalyseur tandis que la bleue représente celle sans catalyseur. Il faut bien noter que l'énergie nette dégagée par la réaction (variation d'enthalpie) reste la même avec ou sans catalyseur. Aussi, il existe aussi des inhibiteurs (catalyseurs négatifs). Le rôle d'un catalyseur négatif est d'augmenter la barrière énergétique donc de ralentir la réaction chimique [8], [9].

## II.2.3 La problématique des catalyseurs dans les PAC

Le platine, ainsi que les autres éléments de ce groupe de métaux, sont des métaux rares et précieux. On ne les trouve souvent sous forme d'alliages de platinoïdes dans la nature [10]. Ceci fait que pour obtenir 30 g de platine, il faut extraire environ 10 tonnes de minerai (source : CNUCED - Conférence des Nations Unies sur le Commerce et le Développement). Cette production en faible quantité et les étapes de purification qui suivent font que le platine a un

prix élevé. Aujourd'hui la masse de platine disponible sur Terre est estimée à 13 000 tonnes principalement concentrée en Afrique du Sud et en Russie ou son exploitation est considérée comme un monopole d'état (source : Planetoscope2).

D'autre part, les couches actives de la PEMFC contiennent un ou plusieurs matériaux catalytiques permettant d'accélérer les cinétiques des réactions de cette dernière. Ainsi, cette reconversion d'énergie demande un catalyseur en grande quantité et performant, qui est par excellence le platine. C'est dans cette thématique que plusieurs travaux de recherche ont été menés dans le but d'abaisser le coût des PEMFC et de les rendre intéressantes [7] :

- Soit grâce à la diminution d'utilisation du platine et ce par le biais des alliages PtXs (Xs étant généralement un ou plusieurs métaux de transition abordables et abondants), voir même de s'affranchir du platine en mettant au point des catalyseurs efficaces ne contenant que des éléments non nobles ;
- Ou bien en jouant sur la forme du platine (aérogel, nanoparticule, couche mince...etc.) pour essayer d'augmenter sa surface spécifique.

Ainsi, cette dernière solution semble de nos jours la plus prometteuse pour rendre les PEMFC viables et constitue par la même occasion un enjeu majeur pour l'avenir de la filière. Par conséquent, dans le prochain titre nous allons parler, et d'une manière non exhaustive, des matériaux nanométriques.

## **II.3 Les nanomatériaux**

### **II.3.1 Définition**

Il existe de nombreuses définitions du terme « nanomatériau ». La Commission européenne a proposé en octobre 2011, dans le cadre d'une recommandation, une définition pour le terme « nanomatériau ». Un nanomatériau est un matériau naturel, formé accidentellement ou manufacturé contenant des particules libres, sous forme d'agrégat ou sous forme d'agglomérat, dont au moins 50 % des particules, dans la répartition numérique par taille, présentent une ou plusieurs dimensions externes se situant entre 1 nm et 100 nm. Est également mentionné dans cette recommandation, que tout matériau est à considérer comme relevant de la définition mentionnée ci-dessus dès lors qu'il présente une surface spécifique en volume supérieure à  $60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ .

Selon la norme ISO TS 80004-1, un nanomatériau est un matériau dont au moins une dimension externe est à l'échelle nanométrique c'est-à-dire comprise approximativement entre 1 et 100 nm ou qui possède une structure interne ou de surface à l'échelle nanométrique [11].

### II.3.2 Procédés de fabrication des nanomatériaux

Les nanomatériaux manufacturés et destinés à des usages industriels peuvent être synthétisés selon deux approches différentes. On différencie la méthode dite « ascendante » (en anglais bottom-up) de la méthode dite « descendante » (top-down) [12].

- L'approche « ascendante » vient des laboratoires de recherche et des nanosciences. Elle consiste à construire les nanomatériaux atome par atome, molécule par molécule ou agrégat par agrégat. L'assemblage ou le positionnement des atomes, des molécules ou des agrégats s'effectue de façon précise, contrôlée et exponentielle, permettant ainsi l'élaboration de matériaux fonctionnels dont la structure est complètement maîtrisée.
- L'approche « descendante » est issue de la microélectronique. Elle consiste à réduire et plus précisément à miniaturiser les systèmes actuels en optimisant les technologies industrielles existantes. Les dispositifs ou les structures sont ainsi graduellement sous-dimensionnés ou fractionnés jusqu'à atteindre des dimensions nanométriques. Le broyage à haute énergie est l'une des principales techniques utilisées dans cette approche actuellement.

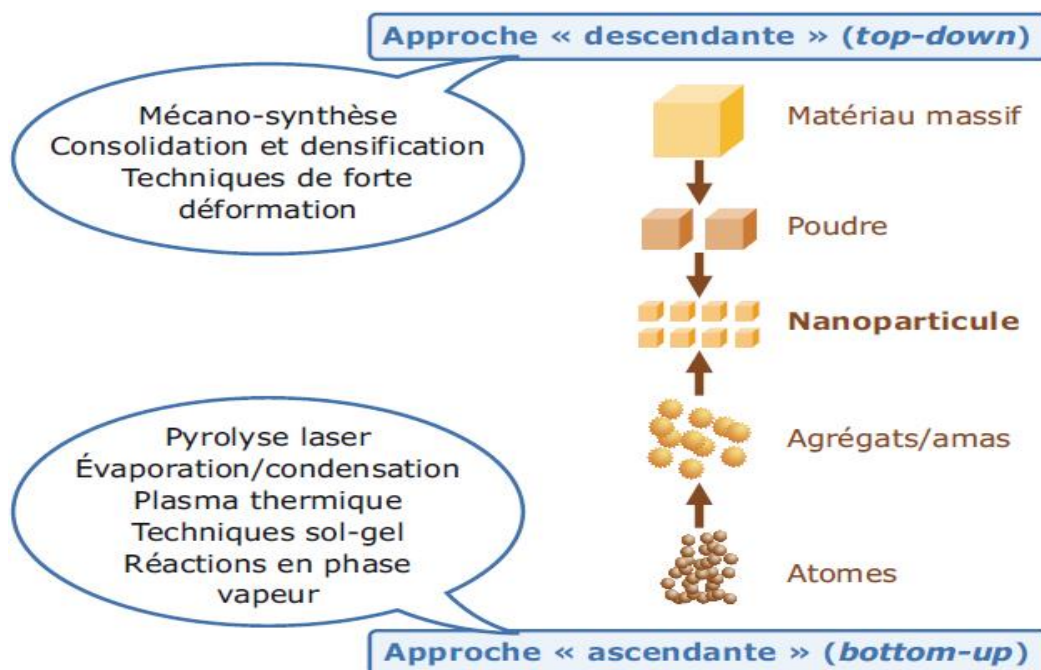


Figure II.5 : Les d'élaboration des nanomatériaux manufacturés deux approches.

Les deux approches tendent à converger en termes de gamme de tailles des objets. L'approche « bottom-up » semble néanmoins plus riche en termes de type de matière, de diversité d'architecture et de contrôle de l'état nanométrique alors que l'approche « top-down » permet d'obtenir des quantités de matière plus importantes mais le contrôle de l'état nanométrique s'avère plus délicat.

## **II.4 Conclusion**

On a entamé ce chapitre par parler exhaustivement des piles à combustible, pour en suite aborder un élément important les constituants ; le catalyseur. Entre autre, on a évoqué la problématique du catalyseur, qui est lui à base de métaux nobles. Sachant que les métaux nobles sont assez couteux et difficile à extraire, ceci a un impact direct sur le cout du produit final qui est la pile à combustible. Enfin on a présenté les nanomatériaux qui sont considéré comme une solution pratique, viable mais surtout réaliste dans le but de diminuer drastiquement le cout du catalyseur et par conséquent la pile à combustible. Dans le prochain chapitre on entamera la partie finale de se mémoire. En somme on présentera une étude partielle de simulation des matériaux catalytique dans les piles à combustible, et ce à l'aide du programme « Material Studio ».

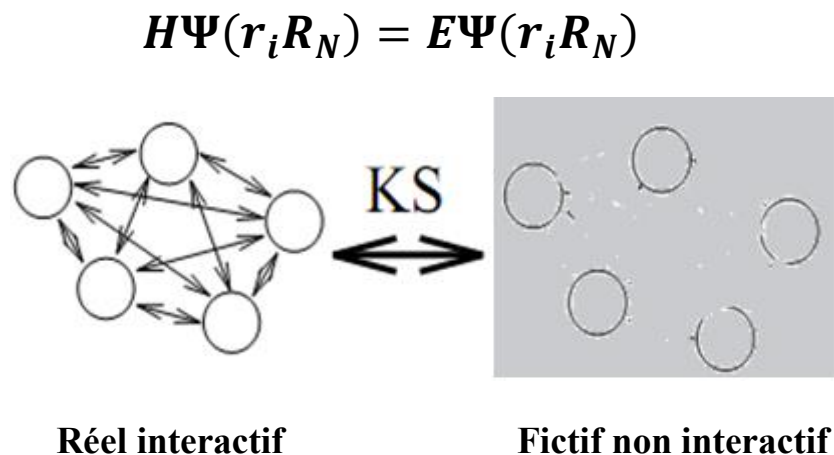
# **Chapitre III**

## **Résultats et discussions**

### III.1 Introduction

L'analyse de la structure électronique d'un composé permet de préciser son caractère (isolant, conducteur ou semi-conducteur) ainsi que la nature précise des liaisons entre les atomes qui le constituent. Cette analyse permet une bonne compréhension des différentes propriétés du matériau à l'échelle macroscopique. En effet, la plupart des propriétés physiques sont directement liées aux propriétés électroniques. Pour caractériser la structure électronique d'un solide, nous disposons « d'outils » complémentaires qui sont la densité de charge, la densité d'états électroniques (DOS) et la structure des bandes électroniques.

Pour le calcul des Propriétés électronique de  $H_2@Pt_x$  on choisit comme un code DMOL qui est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, la DFT c'est une solution approximative de l'équation de Schrödinger, l'approximation de la DFT ( la théorie de Kohn et Sham) consiste à remplacer le système réel interactif par un système fictif non interactif dans pseudo potentiel .



**Figure III.1 :** Un modèle de la théorie: (Kohn, Sham), qui compense la phrase interactive réelle non interactive.

### III.2 Bilan énergétique de $H_2@Pt_x(x:8, 16, 32, 38, 64)$

L'adsorption est l'accumulation d'atomes de molécules liquides sur une surface solide , Le phénomène d'adsorptions dihydrogène se produire lors de l'interaction entre la molécule de dihydrogène et la surface catalytique.

Le mécanisme d'adsorption dihydrogène comporte tout d'abord une étape de physisorption ou adsorption physique qui est une interaction à long distance de type de Van der Waals, mettant en jeu des énergies être moins que  $-100\text{kJ/mol}$ . Puis une étape de

chimisorption qui correspond à la dissociation de H<sub>2</sub> avec une valeur énergétique plus conséquente (plus de 100kj/mol). Le tableau 1 résume les différents types d'adsorptions et caractéristiques [13]. Le tableau 1 résume les différents types d'adsorptions et caractéristiques.

**Tableau 1 :** les différents types d'adsorptions et leur énergie de chaque type

Type d'adsorptions	Chimisorption	Physisorption
d'adsorption Valeur du l'énergie	kJ/mol100- <	kJ/mol100- >
Nature de liaisons	Ionique ou covalent	Van der Waals
lien l'énergie de	Fort	Fiable

Dans ce travaille nous avons étudié le phénomène d'adsorption, en utilisant la relation suivante nous avons calculé les énergies d'absorption entre la particule Pt<sub>x</sub> et la molécule de dihydrogène :

$$E_{ads} = E_{ads}(Pt_x-H_2) - E_{ads}(Pt_x) - E_{ads}(H_2)$$

Les résultats obtenus sont exposés dans le tableau suivant :

**Tableau 2 :** Les énergies d'absorption entre cluster Pt<sub>x</sub> et la molécule de dihydrogène (E<sub>ads</sub>)

Pt8-H2	Energie (Ha)	Energie (eV)	Energie (Kjol/mol)	Energie (Kcal/mol)
Pt8-H2	-138681,6459	-3773749,475	-364108661,2	-87024119,6
Pt8	-138680,4719	-3773717,528	-364105578,9	-87023382,9
H2	-1,16687	-31,75239969	-3063,617185	-732,2225937
Eads	-0,007127	-0,193937073	<b>-18,71193851</b>	-4,472263773

Pt16-H2	Energie (Ha)	Energie (eV)	Energie (Kjol/mol)	Energie (Kcal/mol)
Pt16-H2	-277362,2099	-7547469,51	-728214482	-174047560,3
Pt16	-277361,0353	-7547437,548	-728211398,1	-174046823,3
H2	-1,16701	-31,75620932	-3063,984755	-732,3104451
Eads	-0,00756	-0,205719697	<b>-19,84878008</b>	-4,74397562

Pt32-H2	Energie (Ha)	Energie (eV)	Energie (Kjol/mol)	Energie (Kcal/mol)
Pt32-H2	-554723,3882	-15094910,95	-1456426256	-348094473,3
Pt32	-554722,2143	-15094879,01	-1456423174	-348093736,7
H2	-1,166973	-31,75520249	-3063,887612	-732,2872272
Eads	-0,006882	-0,187270233	<b>-18,06869116</b>	-4,318523857

<b>Pt38-H2</b>	Energie (Ha)	Energie (eV)	Energie (Kjol/mol)	Energie (Kcal/mol)
<b>Pt38-H2</b>	-569939,1829	-15508957,07	-1496375325	-357642536,7
<b>Pt38</b>	-569938,0133	-15508925,24	-1496372254	-357641802,7
<b>H2</b>	-1,166311	-31,73718841	-3062,149531	-731,8718156
<b>Eads</b>	-0,003318	-0,090288089	<b>-8,711409029</b>	-2,082078187

<b>Pt64-H2</b>	Energie (Ha)	Energie (eV)	Energie (Kjol/mol)	Energie (Kcal/mol)
<b>Pt64-H2</b>	-959896,9512	-26120331,88	-2520209445	-602344935,8
<b>Pt64</b>	-959895,7815	-26120300,05	-2520206374	-602344201,9
<b>H2</b>	-1,16631	-31,7371612	-3062,146905	-731,8711881
<b>Eads</b>	-0,003341	-0,090913957	<b>-8,771795663</b>	-2,096510949

✓ **On remarque dans ce tableau 2 que :**

- Il existe une corélation entre l'énergie d'adsorption du dihydrogène et le nombre d'atome de platine. Ainsi, si le nombre des atomes de platine augmente l'énergie d'adsorption du dihydrogène diminue.
- Toutes les valeurs d'énergie d'adsorption du dihydrogène présentent dans le tableau 2 ont une valeur a moins de -100kj/mol, par conséquent phénomène d'adsorption du dihydrogène est de type physique.
- $H_2@Pt_x$  ( $x=8, 16,32$ ) sont les cas où la valeur d'énergie de physisorption est la plus importante (de l'ordre -18kj/mol).
- $H_2@Pt_x$  ( $x=38,64$ ) sont les cas où la valeur d'énergie de physisorption est la plus faible (de l'ordre -9kj/mol).

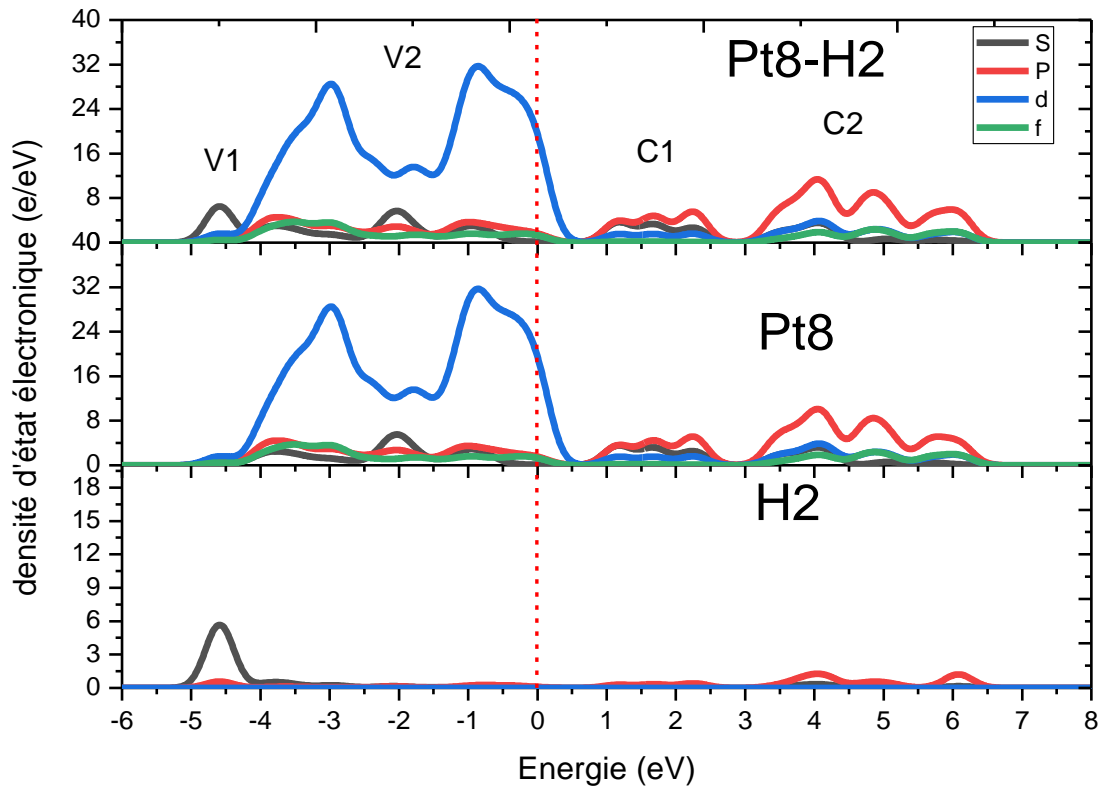
### **III.3 densités d'états électroniques de $H_2@Pt_x$ ( $x :8, 16, 32, 38, 64$ )**

Après la détermination des paramètres optimisés de l'état fondamental du système  $H_2@Pt_x$  ( $x :8, 16, 32, 38, 64$ ), nous allons étudier le comportement électronique des composés :  $Pt_8H_2$ ,  $Pt_{16}H_2$ ,  $Pt_{32}H_2$ ,  $Pt_{38}H_2$ ,  $Pt_{64}H_2$ , La densité d'état électronique est l'une des propriétés électroniques la plus importante qui nous renseignent sur le comportement et le caractère électronique du système.

Les densités d'état total et partiel calculées sont présentées sur les **Figures : III.2, III.3, III.4, III.5, III.6** (Le niveau de Fermi est pris comme étant l'origine des énergies). Etant donné qu'il existe un chevauchement entre la bande de valence et celle de conduction, notre structure peut être classifiée dans la catégorie des bon conducteur.

### III.3.1 Densité d'état électronique partielle du $\text{Pt}_8\text{@H}_2$

la **Figure III.2** représente les densités d'états partiel et total du composé  $\text{Pt}_8\text{H}_2$ .



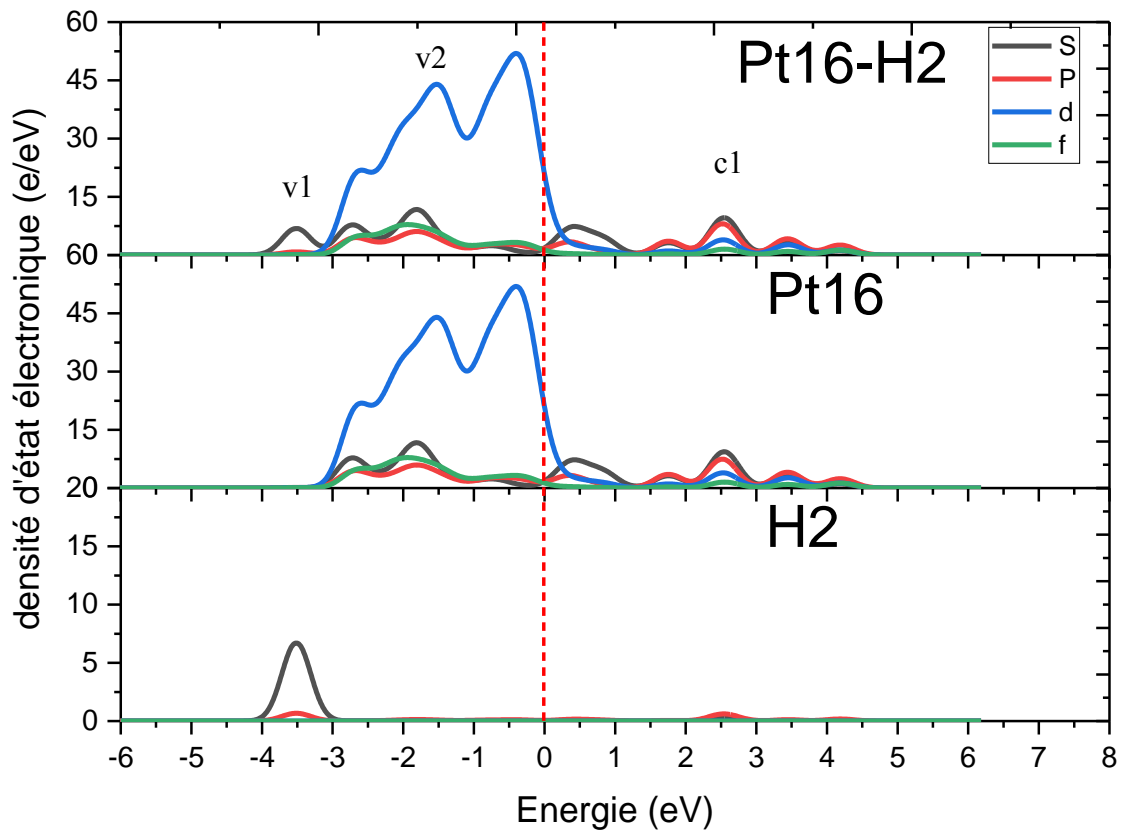
**Figure III.2:** Densité d'états électroniques de  $\text{Pt}_8\text{@H}_2$

Les bandes de valences et de conduction du système  $\text{Pt}_8\text{@H}_2$  étudiées peuvent être classées en quatre groupes ; V1 et V2 dans la bande de valence et C1 et C2 dans la bande de conduction

- Un premier groupe V1 situé aux dessous du niveau de Fermi de -5 jusqu'à -4 eV. Ce groupe dérive essentiellement des orbitales S, avec une faible contribution des orbitales s, p, d de platine.
- le deuxième groupe V2 situé entre -4 et 1.5eV contient une grande contribution de l'orbital d et de contribution moins important des orbitales s, p et f.
- Le troisième groupe C3 dans l'intervalle énergétique s'étant de 0.6 jusqu'à 2.9 eV est un groupe de bande de conduction qui contient des orbitales s, p, d de l'atome de platine et des traces de l'orbite P de l'atome du dihydrogène.
- le quatrième groupe C2 dans l'intervalle énergétique s'étant de 3.1 jusqu'à 6.5 est un groupe de bande de conduction. Ce groupe est constitué surtout d'orbital p de platine et de dihydrogène.

### III.3.2 Densité d'état électronique partielle du $\text{Pt}_{16}\text{@H}_2$

La figure III.3 représente les densités d'états partiel et total du composé  $\text{Pt}_{16}\text{H}_2$

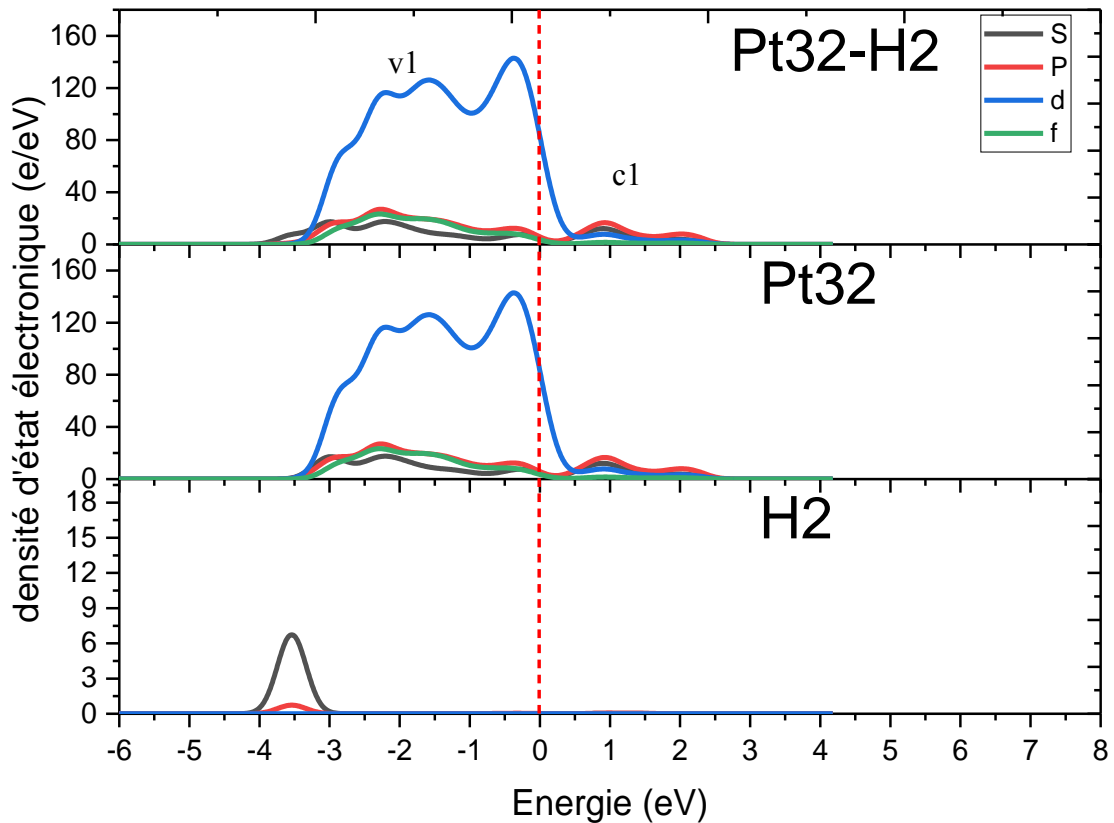


**Figure III.3:** Densité d'états électroniques de  $\text{Pt}_{16}\text{@H}_2$

- Le premier groupe V1 prend l'intervalle entre -4 et -3 eV. Dans cette région on y trouve principalement l'orbitale s du dihydrogène ainsi qu'une faible présence des autres orbitales du platine.
- Le deuxième groupe V2 est situé entre -4.9 et 1.2 eV. Dans cette région on y trouve principalement l'orbitale d du platine, avec des orbitales s, p et f du platine de valeur de DOS relativement modique.
- Le troisième groupe C1 est localisé entre 1.5 et 4.5 eV. Dans cette zone on y trouve essentiellement les orbitales du platine.

### III.3.3 Densité d'état électronique partielle du $\text{Pt}_{32}\text{@H}_2$ :

La **figure III.4** représente les densités d'états partielle et totale du composé  $\text{Pt}_{32}\text{H}_2$

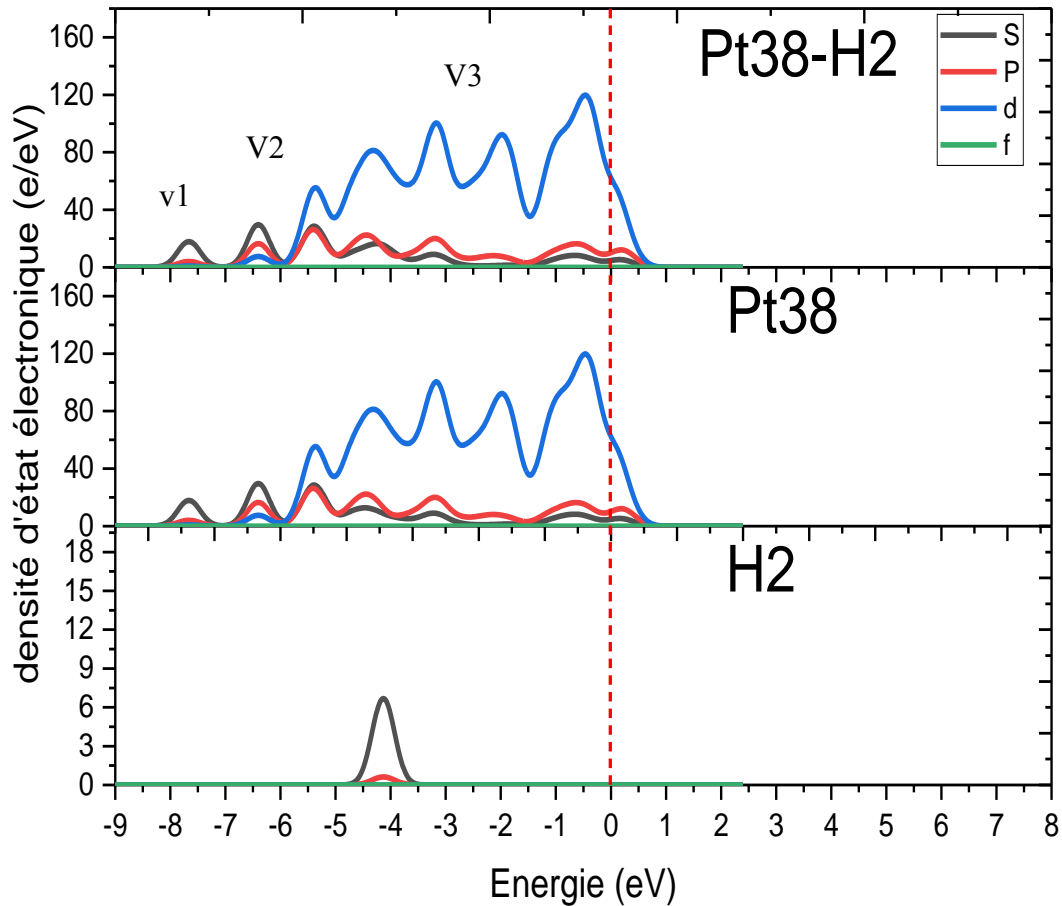


**Figure III.4:** Densité d'états électroniques de  $\text{Pt}_{32}\text{@H}_2$

- Le premier groupe V1 situé principalement dans la bande de valence (entre -4 et 0.5 eV). Cette région est composée globalement de l'orbitale d du platine ainsi qu'une petite trace de l'orbitale. Quant à l'orbitale s du dihydrogène, elle est imperceptible relativement aux DOS des orbitales du platine qui sont beaucoup plus conséquentes.
- Le deuxième groupe C1 est situé entre 0.5 et 2.5 eV et est constitué d'une combinaison des orbitales du platine.

### III.3.4 Densité d'état électronique partielle du $\text{Pt}_{38}\text{@H}_2$ :

La figure III.5 représente les densités d'états partielle et totale du composé  $\text{Pt}_{38}\text{H}_2$

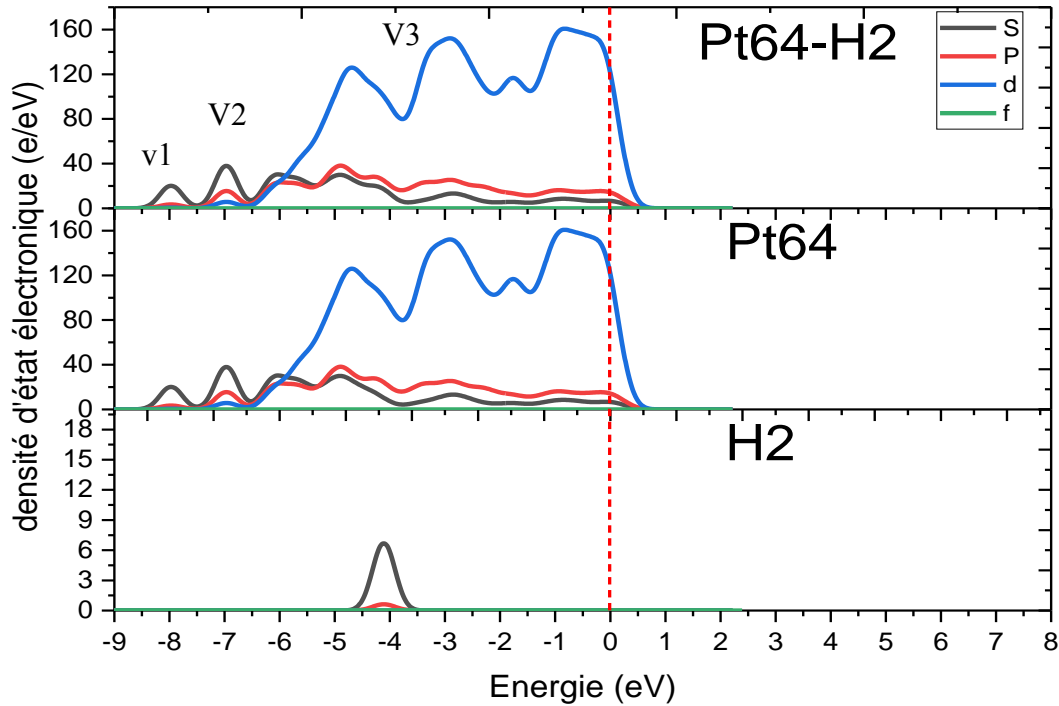


**Figure III.5:** Densité d'états électroniques de  $\text{Pt}_{38}\text{@H}_2$

- Le premier groupe V1 situé entre -8 et -7 eV est composé juste d'orbitales s de l'atome de platine.
- Le deuxième groupe V2 situé entre -7 et -6 eV est composé d'orbitales s, p et d de l'atome de platine.
- le troisième groupe V3 situé entre -6 et 1 eV est caractérisé par une valeur de la DOS de l'orbitale d du platine considérable et minimale pour la s du dihydrogène.

### III.3.5 Densité d'état électronique partielle du $\text{Pt}_{64}\text{@H}_2$ :

La figure III.6 représente les densités d'états partielles et totale du composé  $\text{Pt}_{64}\text{H}_2$



**Figure III.6:** Densité d'états électroniques de  $\text{Pt}_{64}\text{@H}_2$

- Le premier groupe V1 situé entre -8 et -7 eV est composé juste d'orbitales s de l'atome de platine.
- Le deuxième groupe V2 situé entre -7 et -6 eV est composé d'orbitales s, p et d de l'atome de platine.
- le troisième groupe V3 situé entre -6 et 1 eV est caractérisé par une valeur de la DOS de l'orbitale d du platine considérable et dérisoire pour la s du dihydrogène.

✓ **Notes et résultats :**

- ❖ D'après le résultat de la densité d'état électronique ainsi que de la distribution des orbitales de la molécule  $\text{H}_2$  et de la particule  $\text{Pt}_8$  dans l'intervalle de la bande de valence V1 (de -5 à -4 eV) on remarque que on a une liaison entre l'orbitales s du dihydrogène et les orbitales s, p, d du platine.
- ❖ On remarque dans les Figures : III.1, III.2, III.3, III.4, III.5 une importante densité de l'orbital d du platine au niveau de Fermi. Ce qui veut dire que la particule a une bonne conductivité.

### III.4 densité d'états électronique totale ( $\text{Pt}_8@H_2$ et $\text{Pt}_{38}@H_2$ )

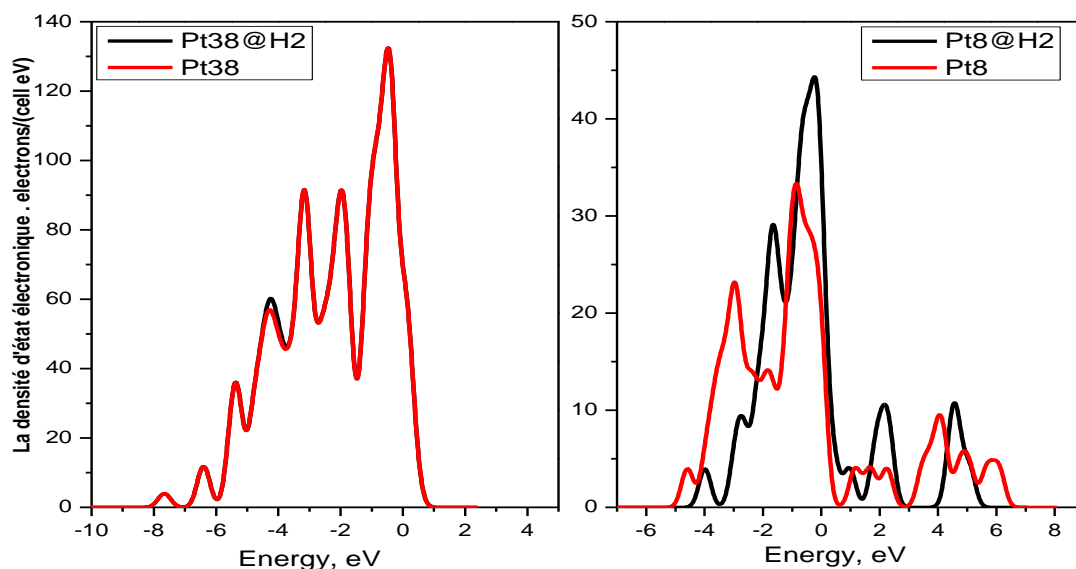
Le but de l'étude densité d'états électronique totale ( $\text{Pt}_8@H_2$  et  $\text{Pt}_{38}@H_2$ ) est de vérifier les résultats ; du bilan énergétique de  $H_2@Pt_x$  ( $x: 8, 16, 32, 38, 64$ ) et des densités d'états électroniques de  $H_2@Pt_x$ .

À partir de la représentation graphique de la densité d'états électronique totale (Figure III.7) de la particule  $\text{Pt}_8$  et  $\text{Pt}_{38}$  en interaction avec le dihydrogène, on note :

Dans le cas de  $\text{Pt}_{38}$  les deux courbes sont presque identiques, il n'y a pas de changement de la densité d'états électronique totale, indiquant la formations de liaison faible entre  $\text{Pt}_{38}$  et le dihydrogène. On estime que la constatation sera pareille pour le  $\text{Pt}_{64}$ .

Dans le cas  $\text{Pt}_8$  on remarque qu'il y a eu une perturbation dans la courbe (différences dans les deux courbes avec et sans présence du  $H_2$ ), indiquant la formations de liaison entre  $\text{Pt}_8$  et dihydrogène, on considère que pour  $\text{Pt}_{16}$  et  $\text{Pt}_{32}$  le constat sera similaire.

En outre, et même si on obtient dans les deux cas ( $\text{Pt}_x$  et  $\text{Pt}_y$ ) des adsorptions dans le domaine physique (physisorption), annotant que les valeurs de physisorption pour le  $\text{Pt}_8$ ,  $\text{Pt}_{16}$  et  $\text{Pt}_{32}$  sont plus que le double de celles des  $\text{Pt}_{38}$  et  $\text{Pt}_{64}$ . Ce qui explique le dépassement de la DOS du niveau de Fermi pour les  $\text{Pt}_x$ , présageant ainsi dans ce cas une énergie d'activation meilleure[14]. Cela corrobore avec l'hypothèse de la relation proportionnelle inverse entre l'énergie d'activation et l'énergie d'adsorption.



**Figure III.7 :** densité d'états électronique totale ( $\text{Pt}_8@H_2$  et  $\text{Pt}_{38}@H_2$ ).

### III.5 la densité des charges de $H_2@Pt_x$ (x :8, 16, 32, 38, 64)

L'analyse de la densité de charge électronique importe beaucoup dans l'étude de phénomène d'adsorption, vu que la nature des liaisons entre l'adsorbant et l'adsorbat varie en fonction de la densité de charge électronique. Dans la **figure III.8** on utilise une échèle colorimétrique pour représenter la densité de charge électronique dans le but de mettre en évidence le type de liaison.

✓ **Notes et résultats :**

- Dans le cas de  $H_2@Pt_{32}$  et  $H_2@Pt_8$  et  $H_2@Pt_{16}$  on distingue une couleur jaune qui est synonyme d'une liaison covalente faible.
- Dans le cas de  $H_2@Pt_{38}$  et  $H_2@Pt_{64}$  on aperçoit une couleur verte qui indique la présence d'une liaison ionique faible.
- Dans tous les cas de figure, on discerne à chaque fois la présence de couleur rouge entre les atomes de même nature, signifiant une liaison covalente forte.
- la distance d'équilibre entre les atomes a une relation inverse avec la densité électronique c.a.d : si la densité électronique augmente, la distance d'équilibre diminue.
- Il existe une relation inversement proportionnelle entre la taille de la particule de platine et la nature de la liaison de l'adsorbant et l'adsorbat. En effet plus la particule est massive, moins le dihydrogène est adsorbé.

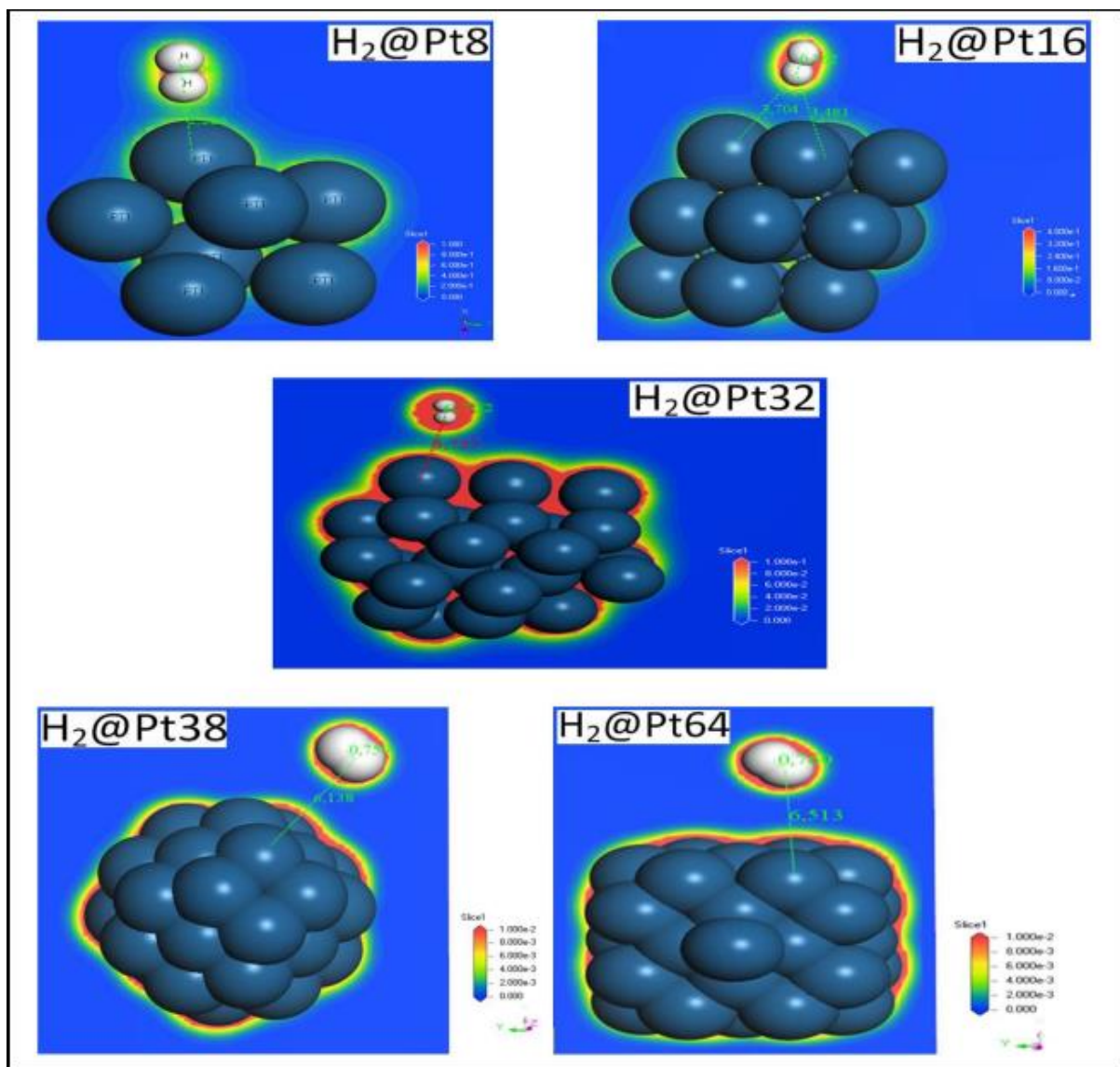


Figure III.8 : la densité des charges de H<sub>2</sub>@Pt<sub>x</sub>(x :8, 16, 32, 38, 64)

# **Conclusion Générale**

## Conclusion générale et perspectives

D'après les résultats des énergies, des densités électroniques ainsi que des densités d'états, on peut avancer qu'il y a deux catégories de particule à base de Platine ; Ptx (x : 8, 16,32) et Pty (y : 38, 64). Les premières étant plus efficaces en matière de catalyse par rapport au deuxième, la cause à une énergie d'adsorption de l'ordre de -19 KJol/mol pour Ptx, qui est du double par rapport à la valeur des énergies du Pty.

Et pour cause, les densités électroniques montrent une liaison plus conséquente dans le cas de Ptx@H2 par rapport à Pty@H2, ainsi une interférence orbitale plus prononcée est observable pour Ptx@H2 contrairement à Pty@H2 où elle est imperceptible.

Du côté de la densité d'état électronique, on peut apercevoir dans le cas du Ptx@H2 qu'il y a une présence de densité dans la partie de la bande de valence ainsi que celle de conduction, ce qui n'est pas le cas pour Pty@H2 où cette dernière est certes présente dans le domaine de la bande de valence, mais absente dans celle de conduction. En d'autres termes, il y a un dépassement du niveau de Fermi de la part de la DOS dans le cas de Ptx@H2 mais pas dans le cas de Pty@H2, et là où il y a un dépassement, la catalyse est meilleure.

Pour ce qui est de la DOS-totale, si l'on compare cette dernière quand la particule de platine est en interaction avec le dihydrogène et en l'absence, on relève une perturbation dans le cas du Ptx et pas dans celui du Pty. Rappelant en plus ici que, le dépassement du niveau de Fermi dans le cas de Ptx et non dans celui du Pty est toujours d'actualité. Toujours est-il que ce dépassement, et ce même pour la DOS-totale, laisse présager une catalyse meilleure.

En somme, ce qu'il faut retenir de ce travail de recherche, est qu'il existe une relation inversement proportionnelle entre la taille de la particule catalytique nanométrique et son activité. Toutefois quelque zone d'ombre persiste, comme par exemple ; Quand est-il de la stabilité de la particule sur un substrat ? Quelle est l'effet de modification du cœur de la particule par un autre métal de transition (système cœur-coquille) ? Mais aussi des questions d'ordre expérimental ; est-il possible d'arriver à des échelles aussi petites ? Si oui, peut-on vérifier la véracité de nos résultats ? Toutes ces interrogations peuvent être traitées dans des études de recherche ultérieures, et ce comme perspective à ce travail.

# **Références Bibliographiques**

## Références bibliographiques

- [1] Lachaize, J. (2004). Etude des stratégies et des structures de commande pour le pilotage des systèmes énergétiques à Pile à Combustible (PAC) destinés à la traction (Doctoral dissertation).
- [2] Les énergies renouvelables de la préhistoire à nos jours, CNHS-NCGW.
- [3] Consommation d'énergie, ressources énergétiques et place de l'électricité, Hamid BEN AHMED, Bernard MULTON, Yaël THIAUX, Date de publication: 10 févr. 2011.
- [4] Problématique du stockage associé aux systèmes photovoltaïques connectés au réseau, Y. Riffonneau, F. Barruel and S. Bacha, Laboratoire des Systèmes Solaires/Institut National d'Énergie Solaire, (reçu le 30 Novembre 2007 – accepté le 30 Août 2008).
- [5] Mémoire de Magister, Modélisation D'un Système De Captage Photovoltaïque Autonome, Belhadj Mohammed, Universitaire De Bechar Institut des Sciences Exactes.
- [6] pile à combustible pour développée, CEA ,2006.
- [7] thèse, Mathieu Le pesant, Catalyseurs multi métalliques nano-organisés pour pile à combustible PEM, Submitted on 13 Mar 2015, <https://tel.archives-ouvertes.fr>
- [8] Mémoire, méthode diélectrique pour la mesure des Isothermes d'absorption d'hydrogène sous Formes d'hydrures métalliques, NOUREDDINE KAOUACHE, octobre 1995.
- [9] Article rédigé par Christophe Cartier dit Moulin (communication du CNRS-Chimie), à partir des travaux de V. Artero, (Chercheur CEA, iRTSV/LCBM CEA Grenoble). Le diaporama est édité et commenté par Nicolas Lévy (professeur agrégé responsable du site ENS-DGESCO Culture Sciences-Chimie) à partir d'une conférence de V. Artero (Olympiades Nationales de Chimie - 2012).
- [10] or, argent, platine : tout savoir sur les métaux précieux.
- [11] les nanomatériaux : définitions, risques toxicologiques, caractérisations de l'exposition professionnelle et mesures de préventions ; MYRIAM RICAUD, septembre 2012.
- [12] nanomatériaux, nanoparticules, terminologie et définitions HTML.
- [13] Conception au Développement des Membranes Métallique Composites Pour la Purification de l'Hydrogène, MOHAMMED BEY, B. BENYOUCEF, Unité de Recherche Matériaux et Energies Renouvelables, Université Abou Bekre Belkaïd B.P: 119 TLEMEN 13000 ALGERIE , E-Mail: Bey\_med13@yahoo .fr

## الملخص

في هذه المذكرة الموسومة ب (الدراسة النظرية والتنبؤات لتطبيقات التكنولوجيا على نطاق تكنولوجيا النانو) ,قمنا بدراسة الخصائص الالكترونية للنظام  $H_2@Pt_x(x:8, 16, 32, 38, 64)$  باستخدام برنامج DMOL3 الذي يعتمد على نظرية كثافة الدوال, وصلنا الى ان النظام النانوي  $Pt_x(x:8,16,32)$  اكثر فعالية من النظام النانوي  $Pt_y(y:38,64)$  في ادمصاص وتحفيز تفاعل اكسدة ثنائي الهيدروجين في بطاريات الطاقة وهذا نظرا الى النتائج المتحصل عليها بواسطة الدراسة الطاقوية وكثافة الحالة الالكترونية ومجمل الخصائص المحسوبة.



## Résumé

Dans ce projet de fin d'étude intitulée (Étude et prédictions théorique des applications technologie des matériaux à l'échelle nanométrique), Nous avons étudié les propriétés électroniques du système  $H_2 @ Pt_x (x: 8, 16, 32, 38, 64)$  On a utilisé le programme DMOL3, basés sur la théorie de la densité de fonctions DFT. Nous avons constaté que ces nanoparticules de  $Pt_x (x:8, 16, 32)$  est plus efficace que les nanoparticules de  $Pt_y (y:38, 64)$  pour stimuler l'interaction du dioxyde d'hydrogène dans les piles à combustible en raison des résultats obtenus par l'étude du bilan énergétique, de la densité d'état électronique et la totalité des propriétés qui on a calculées.



## Abstract

In this end of studies' project entitled (Study and theoretical predictions of nanoscale material technology applications), we studied the electronic properties of the system  $H_2 @ Pt_x (x: 8, 16, 32, 38, 64)$  Use a DMOL3 program , based on DFT function density theory. We found that these nanoparticles  $Pt_x (x:8, 16, 32)$  were more effective than  $Pt_y (y:38, 64)$  nanoparticles in stimulating the interaction of hydrogen dioxide in fuel cells because of the results obtained by the study of energy balance, electronic state density and total calculated properties.