

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ AMAR TELIDJI – LAGHOUAT

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

DÉPARTEMENT ÉLECTRONIQUE



Thèse de doctorat LMD

Spécialité : Énergie Renouvelable

Option : Matériaux et Énergies Renouvelables

Thème

Contribution à l'étude des propriétés catalytiques des alliages à bases de métaux nobles utilisés dans les piles à combustibles.

Présentée par

Mohammed Mohcine MARFOUA

Devant le jury composé de
Mohamed HALIT
AhmedGUEDDOUH
Hamza GUEFFAF
Kamel BENYELLOUL
Ali BENGHIA
Ali CHEKNANE
Ibn khaldoun LEFKAIER

Grade
Professeur
MCA
MCA
MCA
MCA
Professeur
Professeur

Établissement d'origine
Université de Laghouat
Université de Laghouat
Université de Laghouat
URAER - CDER
Université de Laghouat
Université de Laghouat
Université de Laghouat

Qualité
Président
Examineur
Examineur
Examineur
Invité
Encadrant
Co-Encadrant

2021/2022

Remerciements

Cette thèse a été dirigée par Monsieur Ali CHEKNANE et Monsieur Ibn khaldoun LEFKAIEIR, professeurs à l'université de Laghouat. Je leur suis extrêmement reconnaissant de m'avoir accueilli dans leur équipe de recherche. Je les remercie pour la confiance qu'ils m'ont témoignée, ainsi que leurs riches discussions tant dans le cadre scientifique que humaines.

Une partie des travaux présentés dans ce manuscrit est le fruit d'une collaboration entre le laboratoire d'Étude et Développement des Matériaux Semi-conducteurs et Diélectriques et le Laboratoire de Physique des Matériaux de l'université de Laghouat (LPM).

Je remercie en particulier Monsieur Ali Benghia, maître de conférences et co-directeur de cette thèse du temps, de l'énergie qu'il m'a consacré. Qu'il trouve ici mes remerciements pour son aide concernant les calculs et interprétation des résultats réalisés au cours de ce travail. Il y a de nombreuses personnes à remercier qu'elles aient directement contribué ou non à ce travail.

Que Monsieur Mohamed HALIT, Professeur à l'université de Laghouat veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde et respectueuse reconnaissance pour l'honneur qu'il m'a fait de juger ce travail de thèse et de présider le jury.

Je suis très reconnaissant à Monsieur Ahmed GUEDDOUH, Maître de conférences à l'université de Laghouat d'avoir accepté d'être membre de jury.

Que Monsieur Hamza GUEFFAF, Maître de conférences à l'université de Laghouat trouve ici mes vifs remerciements d'avoir accepté de juger mon travail de thèse.

Je remercie Monsieur Kamel BENYELLOUL, chercheur scientifique à l'unité de recherche appliquée en énergie renouvelable de Ghardaia d'avoir accepté d'examiner ce travail et participer au jury.

Je tiens à remercier tous les membres du laboratoire LPM pour leurs qualités humaines, leurs discussions constructives, leurs gentillesse exceptionnelles et pour l'aide précieuse qu'ils m'ont apportée tout au long de ma thèse. Mes remerciements vont aussi à tous les membres du laboratoire LSMF pour leurs soutiens et encouragements. Sans oublier tous mes amis et toutes les personnes qui ont contribué à ce travail et qui m'ont encouragé et soutenu. Enfin, j'exprime ma gratitude à toutes les personnes qui m'ont enseigné et qui m'ont appris la valeur du travail et du savoir, ce dont je leur en suis chaleureusement reconnaissant.

Dédicace

*" le récit d'une mère n'est jamais achevé, il se perpétue par
les actes de son enfant."
A la mémoire de ma maman.*

A mon «PA».

A « LALA », « MAA » ainsi que « SILBACHIR ».

A mon frère et à mes sœurs.

*" Au théâtre de ma vie vous fûtes, êtes et resterez ceux qui me
donnent la réplique."*

TABLE DES MATIÈRES

LISTE D'ABRÉVIATION	01
INTRODUCTION GÉNÉRALE	02
RÉFÉRENCE	05

CHAPITRE I : Généralité sur les pile a combustible

I.1 L'ÉNERGIE RENOUVELABLE	10
I.2. LA PILE À COMBUSTIBLE	10
I.3 PROTAGONISTES DE L'HISTOIRE DES PILES À COMBUSTIBLE	11
I.4 LES DIFFÉRENTS TYPES	13
I.5 PRINCIPE DE LA PEMFC	14
I.6 PRINCIPAUX CONSTITUANTS DES PEMFC	16
I.7 LE COÛT D'UNE PEMFC EN DÉTAILLE	19
I.8 DIMINUTION DES QUANTITÉS DE PLATINE	20
I.9 CONCLUSION	21
Référence	22

CHAPITRE II : La catalyse ; une affaire de surface

II.1. LES SURFACES	24
II.2. LES PHÉNOMÈNES DE SURFACES	24
II.3. LES SOLUTIONS SOLIDES	27
II.4. LA CATALYSE	30
II.5. LE PLATINE	31
II.6 SECTEURS D'UTILISATION DU PLATINE	35
Référence	38

CHAPITRE III : Calcul préliminaire des potentielle catalyseur par le biais de la thermodynamique

II.1 Introduction	39
II.2 Modèles statistiques des solutions solides	39
II.2.1 Le modèle de la solution idéale	40
II.2.2 Le modèle de la solution régulière	41
II.3 Approche thermodynamique de la ségrégation de surface	42
II.3.1 Modèle de Miedema	43
II.4 Modèle de Boutassouna (modèle utilisée)	45
II.5 Les énergies provoquantes de la ségrégation	48
II.5.1 L'énergie de surface	48
II.5.2 L'énergie de miscibilité (mélange)	49
II.5.3 L'énergie de déformation	49
II.6 Choix des matériaux	49
II.7 Calcul des propriétés des éléments purs W, Nb et Mo	50
II.8 Calcul de l'énergie de miscibilité de surface	52
II.9 Résultats et discussions	53
II.9.1 Etude du système Mo-Pt	53

II.9.2 Etude du système W-Pt	54
II.9.3 Etude du système Nb-Pt	56
II.10 Comparaison des résultats	58
II.11 CONCLUSION	59

CHAPITRE IV : Étude DFT de l'adsorption du H₂ et de l'empoisonnement au CO pour les alliages de Platine

III.1 INTRODUCTION	64
III.2 POSTULA ET OUTIL DE CALCUL	64
III.2.1 APPROCHE THÉORIQUE	64
III.2.1.1 ÉQUATION DE SCHRÖDINGER	64
III.2.1.2 APPROXIMATION FONDAMENTALE DE BORN-OPPENHEIMER	67
III.2.1.3 THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ (DFT)	68
III.2.1.3.1 LES THÉORÈMES DE HOHENBERG ET KOHN	69
III.2.1.3.2 LES EQUATIONS DE KOHN ET SHAM	70
III.2.1.3.3 LES APPROXIMATIONS DE LA FONCTIONNELLE D'ÉCHANGE-CORRÉLATION	73
III.2.1.4 THÉORÈME DE BLOCH	75
III.2.1.5 ÉNERGIE DE COUPURE	77
III.2.1.6 LA ZONE DE BRILLOUIN	77
III.2.1.7 PSEUDOPOTENTIELS	78
III.2.1.8 ÉNERGIE D'ADSORPTION	79
III.2.1.9 DISPERSION D'UNE PHASE CATALYTIQUE	80
III.2.1.10 DENSITÉ ÉLECTRONIQUE	80
III.2.1.11 CHARGE ATOMIQUE DE MULLIKEN	80
III.2.1.12 DENSITÉ D'ÉTAT ÉLECTRONIQUE	81
III.2.1.13 NIVEAU DE FERMI	81
III.2.2 OUTIL DE CALCUL	82
III.2.2.1 BIOVIA MATERIALS STUDIO (BMS)	82
III.2.2.3 DMol ³	82
III.2.2.3 Adsorption Locator	82
III.3.1 MÉTHODOLOGIE DE CALCUL	83
III.3.2. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS	85
III.3.2.1. DISTANCE ET ÉNERGIE D'ADSORPTION	85
III.3.2.2. ANALYSE DE LA DENSITÉ ÉLECTRONIQUE ET DES CHARGES DE MULLIKEN	87
III.3.2.3. DENSITÉ D'ÉTAT (DOS)	91
III.4.1 MÉTHODOLOGIE DE CALCUL	94
III.4.2 RÉSULTAT	95
III.5. CONCLUSION	97
Référence	99

CONCLUSION GÉNÉRALE	102
---------------------	-----

LISTE D'ABRÉVIATION

AFC Pile à combustible alcaline (Alkaline Fuel Cell)

AME Assemblage Membrane-Electrodes

DFT Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory)

DMFC Pile à combustible au méthanol (Direct Methanol Fuel Cell)

GDE Couche de diffusion des gaz + catalyseur (Gas Diffusion Electrode)

GDL Couche de diffusion des gaz (Gas Diffusion Layer)

GGA Approximation des gradients généralisée (Generalized Gradient Approximation)

HOR Réaction d'oxydation de l'hydrogène (Hydrogen Oxidation Reaction)

LDA Approximation de la densité locale (Local-Density Approximation)

MCFC Pile à combustible aux carbonates fondus (Molten Carbonate Fuel Cell)

ORR Réaction de réduction de l'oxygène (Oxygen Reduction Reaction)

PAFC Pile à combustible à acide phosphorique (Phosphoric Acid Fuel Cell)

PEM Membrane échangeuse de protons (Proton Exchange Membrane)

PEMFC Pile à combustible à membrane échangeuse de protons (Proton Exchange Membrane Fuel Cell)

SOFC Pile à combustible à oxyde solide (Solid Oxide Fuel Cell)

PPM Partie par million.

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 Différents types et caractéristiques de piles à combustible.....	15
Tableau II.1 : Récapitulatif de l'usage du Platine par domaine dans le globe en 2022.....	36
Tableau IV-1 Énergie et distance d'adsorption des différents sites pour le système Pt.....	84
Tableau IV.2 Énergie et distance d'adsorption des différents sites pour le système PtMo.....	84
Tableau IV.3 Énergie et distance d'adsorption des différents sites pour le système PtW.....	84
Tableau IV.4 Charges atomiques de Mulliken des différents sites pour le Pt{111}.....	87
Tableau IV.5 Charges atomiques de Mulliken des différents sites pour le PtMo{111}.....	87
Tableau IV.6 Charges atomiques de Mulliken des différents sites pour le PtW{111}.....	88
Tableau IV.7 Résumé des énergies d'adsorption en présence et en l'absence d'eau.....	93

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Chronologie de l'histoire des piles à combustible.....	14
Figure I.2 : Illustration représentant les principaux éléments d'une PEMFC.....	16
Figure I.3 : Formule chimique du Nafion®.....	17
Figure I.4 : Schéma d'une couche catalytique de PEMFC.....	18
Figure I.5 : Exemple d'une couche de diffusion pour PEMFC.....	19
Figure I.6 : Schéma d'un stack de PEMFC.....	20
Figure II.1 : Illustration schématique de la relaxation	21
Figure II.2 : Illustration schématique des types de reconstruction possible.....	22
Figure II.3 : Type de solutions solides de substitution.....	29
Figure II.4: Site interstitiel octaédrique (CFC).....	30
Figure II.5: Site interstitiel tétraédrique (CFC).....	30
Figure II.6 : Site interstitiel octaédrique (CC).....	30
Figure II.7: Site interstitiel tétraédrique (CC).....	31
Figure II.8 : Symbole alchimique du platine.....	33
Figure II.9 : Illustration comparative de quelque métaux de transition dont le Platine.....	34
Figure II.10 : Graphique en secteurs résumant l'utilisation mondiale en 2020 du Platine.....	36
Figure IV.1 Illustration schématique des quatre sites d'adsorption étudiés vue de haut.....	83
Figure IV.2 Analyse de la densité électronique du processus d'adsorption pour les systèmes.....	86
Figure IV.6 représentation du DOS pour chaque structure avec et sans présence de CO.....	94
Figure IV.7 Densité d'état en 2D pour chaque système.....	94

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La terre baigne dans l'énergie solaire, une énergie évidente, tellement évidente qu'on l'oublie souvent. Ainsi, et en 2015, plus de 85.6% de l'approvisionnement total en énergie primaire mondiale (ATEP) provenait de gisement de combustible fossile (pétrole, charbon et gaz naturel) ou fissile (nucléaire). Pourtant avec 92 000 gigatep/an, l'énergie solaire incidente représente plus de 5000 fois la consommation mondiale d'énergie qui était d'environ 13 800 Mtep en 2015.[1-6] Il s'agit donc d'une énergie abondante et renouvelable qui pourrait parfaitement couvrir une grande part de nos besoins énergétiques futurs, par opposition aux énergies fissiles, et fossiles qui sont des énergies de stock.[4, 7-10] Dans le contexte actuel de prise de conscience généralisée des incertitudes énergétiques et de la nécessité de lutter contre les atteintes à l'équilibre si vertueux mais si fragile de la nature et dont les signes les plus visibles sont la pollution et les perturbations climatiques qui impliquent un dysfonctionnement dans la vie de la faune et la flore.[7, 11-16] Un recours massif à l'énergie solaire doit s'imposer dans tout les coins du globe et sous toutes ses formes sans pour autant affecter leurs économies,[8, 13, 17-20] notamment l'énergie solaire photovoltaïque.[9, 13, 21] Mais un obstacle de taille vient s'interposer a cette résolution, qui est que l'irradiation solaire n'est pas disponible a tout moment de la journée et donc qu'il faut avoir un moyen de stockage pour prévoir l'atténuation ou l'absence total (soir) de cette dernière.[9, 22] La pile à combustible apparaît comme l'une des vecteurs d'énergie les plus prometteurs dans la recherche de solutions de stockage de l'énergie solaire photovoltaïque. Utiliser la pile à combustible pour produire de la chaleur ou de l'électricité n'engendre pas d'émission de carbone ou de particules polluant, ce qui signifie qu'il n'a pas d'impact négatif sur l'environnement.[23-27] Parmi les multiples familles de piles à combustible, qui stockent l'électricité grâce a l'hydrogène, le modèle à membranes échangeuse de protons est le plus prometteuse à court terme et présente ainsi de nombreux avantages. Robuste et performant, il conviendrait à de nombreux usages.[23, 28-30] Une pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) a l'avantage de convertir directement l'énergie chimique de la combustion (oxydoréduction) en énergie électrique et en chaleur, avec une émission de rejet de vapeur d'eau qui n'a aucun impacte environnemental. Tout cela grâce l'oxydation au niveau de l'anode du combustible qui est soit du dihydrogène ou un combustible hydrogéné (méthanol), et la réduction des pontons d'hydrogène au niveau de la cathode grâce au dioxyde contenue dans l'air.[31-34] Cependant, la PEMFC coûte cher à cause du matériau catalyseur qu'elle contient, qui est souvent du platine (pur ou en alliage), et la demande mondiale en platine n'a cesser de s'accroître vu qu'il est utilise dans plusieurs procédés industriels chimiques ainsi que dans le secteur du transport.[35-39] Cela implique que, si l'on veut réduire le coût de la PEMFC et la rendre compétitive, il faudrait en premier lieu songer à réduire le coût de son catalyseur.[40-42] Sachant qu'il y a généralement deux réactions chimiques à catalyser dans une PEMFC, plusieurs chercheurs se sont penche la dessus, en menant à cette égards des études théorique par le biais de la physique quantique et plus exactement la théorie de la densité fonctionnelle (DFT), pour essayer de comprendre quelles sont les propriétés qui

gouverne la cinétique de ces réactions et éventuellement qui sont les candidats catalyseurs favorable a ces réactions.

De nombreux travaux portant sur l'étude de l'adsorption de diverses espèces chimiques à la surface des catalyseurs dans les PEMFC ont été réalisés.[54-66]

Zhiyao Duan et Guofeng Wang [61] ont étudié comment un métal de transition souterrain M (M = Ni, Co ou Fe) affecte les mécanismes de l'ORR sur la couche monosurface Pt la plus externe des surfaces Pt/M(111). ils ont découvert que le sous-sol Ni, Co et Fe pouvaient décaler vers le bas le centre de la bande d de la couche superficielle de Pt et ainsi affaiblir la liaison des espèces chimiques à la surface Pt/M(111). De plus, la sous-surface Ni, Co et Fe pourraient modifier l'énergie d'activation de diverses réactions élémentaires d'ORR sur ces surfaces Pt/M(111). Ainsi,[66] ils ont prédit que l'activité catalytique pour l'ORR devrait être plus élevée sur les surfaces (111) que sur les surfaces (100), Watson et al.[67] ont calculé l'adsorption d'éthylène à la surface de Pt {111}, ce qui indique que la relaxation de surface peut avoir un effet significatif sur le processus d'adsorption. Dans un autre article,[64] ils ont étudié l'adsorption d'hydrogène sur le Pt (111) qui a trouvé que les effets relativistes seront vitaux pour la modélisation précise de l'adsorption en confirmation d'autres travaux.[65, 68]

D'autre part, Olsen et al.[65] ont étudié l'interaction de l'hydrogène atomique et moléculaire avec le Pt (111) et ont découvert que l'amplitude de l'énergie d'adsorption de l'hydrogène est la plus grande pour le site supérieur pour les trois fonctions (LDA, GGA BP et GGA PW91). Les deux GGA donnent un accord raisonnable pour les énergies d'adsorption et suggèrent que le site supérieur est légèrement préféré par rapport aux autres sites. De plus, ils suggèrent que la DFT au niveau PW91 incluant l'effet relativiste scalaire est capable de fournir une description du système H/Pt(111) qui est, pour l'essentiel, cohérente avec les résultats expérimentaux pour ce système. Leurs calculs estiment que le site supérieur n'a pas de barrière à la dissociation au niveau PW, en accord avec les références 62 et 63.

A l'instar des contributions des travaux de recherche sur la cinétique de la réaction de réduction de l'oxygène (ORR) sur la cathode, le présent travail traite en revanche la réaction de l'oxydation de l'hydrogène (HOR), sa dissociation et son adsorption sur l'anode. Ainsi, La structure étudié ici pour la HOR représente un alliage de platine (situe dans la partie supérieur de l'alliage) avec un autre métal de transition (partie inférieur).

Comme à l'accoutumé, pour toute thèse qui se respecte, la première partie désignera une sorte de chapitre introductif, ou on parlera de la pile a combustible en général dans son aspects théoriques et

technologiques ainsi qu'historique. Après quoi, on évoquera les différents types de pile à combustible, pour parvenir ensuite aux PEMFC et leurs principaux composants. De surcroît, on abordera la question du prix des PEMFC et sa répartition pour chaque élément la constituant. Enfin, on exposera les différentes approches afin de diminuer la quantité de platine utilisée dans les catalyseurs des PEMFC, qui est au passage sujet de notre étude.

Le deuxième chapitre visera à exposer quelques rappels sur les notions théoriques de base des trois sujets dont nous estimons, qu'ils sont essentiels à la bonne compréhension de ce qui va suivre, à savoir : les surfaces et leurs phénomènes, notamment la ségrégation de surface, la catalyse et en fin le platine, dont nous parlerons de son histoire, son utilisation et ses propriétés.

Le troisième chapitre est destiné au pré-calcul (thermodynamique) pour pouvoir choisir, et ce d'une manière raisonnable, les potentiels candidats à associer au platine pour former notre catalyseur PtM à étudier (M étant un métal de transition). Ce dernier, à savoir le métal de transition, devrait obéir à quelques différents critères au moins, ainsi, il doit être ; bon marché, d'un faible impacte environnemental et de toxicité modérée, puis enfin et surtout, que le platine puisse y ségréger lors de l'alliage. Par ailleurs, on présentera les résultats obtenus grâce au modèle de ségrégation de Boutessoua, qu'on implémentera sur l'environnement Matlab. Ces résultats nous permettront de choisir parmi les trois métaux de départ (Nb, Mo, W).

Dans le dernier chapitre, qui comporte l'essentiel de notre travail, on proposera une étude *ab-initio* basée sur la DFT (dite « Density Functional Theory »), et ce à l'aide du module DMol³ intégré au logiciel biovia materials studio, pour pouvoir déterminer, dans un premier temps, si des deux structures candidates PtMo ou PtW est meilleure en matière de catalyse de la HOR (pour « Hydrogen Oxidation Reaction »), cette étude inclura le calcul de ; la distance et l'énergie d'adsorption dissociative du dihydrogène sur la surface des catalyseurs étudiés, le site préférentiel, la densité d'état (DOS), l'analyse de la densité électronique et des charges de Mulliken. Quant à la seconde moitié du chapitre, on procédera à la vérification de la sensibilité des structures étudiées à la présence du monoxyde de carbone et si le fait d'être dans un environnement humidifié atténue cette sensibilité. En effet ce dernier, considéré comme une impureté, peut gêner l'activité des sites catalytiques pour les catalyseurs anodiques des PEMF. Par surcroît, dans le contexte des DMFC, les catalyseurs anodiques doivent être en mesure de prévenir contre l'empoisonnement du CO, vu que ce dernier fait partie des espèces résultant de la réaction, d'où la pertinence de cette analyse.

RÉFÉRENCE

- 1 World Energy Balances 2017: Overview. *INTERNATIONAL ENERGY AGENCY*.
- 2 Löff, G. O., Duffie, J. A., & Smith, C. O. (1966). World distribution of solar radiation. *Solar Energy*, 10(1), 27-37.
- 3 Bahel, V., Bakhsh, H., & Srinivasan, R. (1987). A correlation for estimation of global solar radiation. *Energy*, 12(2), 131-135.
- 4 De Almeida, P., & Silva, P. D. (2009). The peak of oil production—Timings and market recognition. *Energy Policy*, 37(4), 1267-1276.
- 5 Statistics Renewables information: Overview 2017. *INTERNATIONAL ENERGY AGENCY*.
- 6 Statistics Electricity information: 2017 Overview. *INTERNATIONAL ENERGY AGENCY*.
- 7 Reyna, J. L., & Chester, M. V. (2017). Energy efficiency to reduce residential electricity and natural gas use under climate change. *Nature communications*, 8, 14916.
- 8 Bhattacharya, M., Paramati, S. R., Ozturk, I., & Bhattacharya, S. (2016). The effect of renewable energy consumption on economic growth: Evidence from top 38 countries. *Applied Energy*, 162, 733-741.
- 9 Kannan, N., & Vakeesan, D. (2016). Solar energy for future world:-A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 62, 1092-1105.
- 10 Iqbal, M. (2012). *An introduction to solar radiation*. Elsevier.
- 11 Jaforullah, M., & King, A. (2015). Does the use of renewable energy sources mitigate CO2 emissions? A reassessment of the US evidence. *Energy Economics*, 49, 711-717.
- 12 Shafiei, S., & Salim, R. A. (2014). Non-renewable and renewable energy consumption and CO2 emissions in OECD countries: A comparative analysis. *Energy Policy*, 66, 547-556.
- 13 Jebli, M. B., & Youssef, S. B. (2017). The role of renewable energy and agriculture in reducing CO2 emissions: Evidence for North Africa countries. *Ecological indicators*, 74, 295-301.
- 14 Rogelj, J., Popp, A., Calvin, K. V., Luderer, G., Emmerling, J., Gernaat, D., ... & Krey, V. (2018). Scenarios towards limiting global mean temperature increase below 1.5° C. *Nature Climate Change*, 8(4), 325.
- 15 CO2 Emissions From Fuel Combustion 2017 Overview. *INTERNATIONAL ENERGY AGENCY*.
- 16 CO2 Emissions from Fuel Combustion Highlights 2017. *INTERNATIONAL ENERGY AGENCY*.
- 17 Jebli, M. B., Youssef, S. B., & Ozturk, I. (2016). Testing environmental Kuznets curve hypothesis: The role of renewable and non-renewable energy consumption and trade in OECD countries. *Ecological Indicators*, 60, 824-831.

- 18 Saidi, K., & Mbarek, M. B. (2016). Nuclear energy, renewable energy, CO2 emissions, and economic growth for nine developed countries: Evidence from panel Granger causality tests. *Progress in Nuclear Energy*, 88, 364-374.
- 19 Rafindadi, A. A., & Ozturk, I. (2017). Impacts of renewable energy consumption on the German economic growth: Evidence from combined cointegration test. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 75, 1130-1141.
- 20 Inglesi-Lotz, R. (2016). The impact of renewable energy consumption to economic growth: A panel data application. *Energy Economics*, 53, 58-63.
- 21 Breyer, C., & Knies, G. (2009). Global energy supply potential of concentrating solar power. *Proc. SolarPACES*, 2009.
- 22 Weingart, J. M. (1979). Global aspects of sunlight as a major energy source. *Energy*, 4(5), 775-798.
- 23 Kazem, H. A., & Chaichan, M. T. (2016). Experimental analysis of the performance characteristics of PEM Fuel Cells. *International Journal of Scientific & Engineering Research*, 7(2), 49-56.
- 24 Upreti, G., Greene, D. L., Duleep, K. G., & Sawhney, R. (2012). Fuel cells for non-automotive uses: Status and prospects. *international journal of hydrogen energy*, 37(8), 6339-6348.
- 25 Isa, M., Ismail, B., Hadzer, C. M., Daut, I., & Bakar, F. A. (2006). Characteristic curve of a fuel cell. *American Journal of Applied Sciences*, 3(11), 2134-2135.
- 26 Husar, A., Strahl, S., & Riera, J. (2012). Experimental characterization methodology for the identification of voltage losses of PEMFC: Applied to an open cathode stack. *International journal of hydrogen energy*, 37(8), 7309-7315.
- 27 Kim, J., & Kim, S. (2018). Obstacles to the Success of Fuel-Cell Electric Vehicles: Are They Truly Impossible to Overcome?. *IEEE Electrification Magazine*, 6(1), 48-54.
- 28 Strahl, S., Husar, A., & Serra, M. (2011). Development and experimental validation of a dynamic thermal and water distribution model of an open cathode proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 196(9), 4251-4263.
- 29 Wood III, D. L., Jung, S. Y., & Nguyen, T. V. (1998). Effect of direct liquid water injection and interdigitated flow field on the performance of proton exchange membrane fuel cells. *Electrochimica Acta*, 43(24), 3795-3809.
- 30 Lee, P. H., Cho, S. A., Han, S. S., & Hwang, S. S. (2007). Performance Characteristics of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) with an Interdigitated Flow Channel. *International journal of automotive technology*, 8(6), 761-769.
- 31 Steele, B. C., & Heinzl, A. (2011). Materials for fuel-cell technologies. In *Materials For Sustainable Energy: A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group* (pp. 224-231).

- 32 Lechartier, E., Laffly, E., Péra, M. C., Gouriveau, R., Hissel, D., & Zerhouni, N. (2015). Proton exchange membrane fuel cell behavioral model suitable for prognostics. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(26), 8384-8397.
- 33 Dicks, A. L., & Rand, D. A. (2018). *Fuel cell systems explained*. John Wiley & Sons.
- 34 O'hayre, R., Cha, S. W., Prinz, F. B., & Colella, W. (2016). *Fuel cell fundamentals*. John Wiley & Sons.
- 35 Elshkaki, A. (2013). An analysis of future platinum resources, emissions and waste streams using a system dynamic model of its intentional and non-intentional flows and stocks. *Resources Policy*, 38(3), 241-251.
- 36 Robinson, Z. (2017). Sustainability of platinum production in South Africa and the dynamics of commodity pricing. *Resources Policy*, 51, 107-114.
- 37 Sun, Y., Delucchi, M., & Ogden, J. (2011). The impact of widespread deployment of fuel cell vehicles on platinum demand and price. *International journal of hydrogen energy*, 36(17), 11116-11127.
- 38 Dong, H., Zhao, J., Chen, J., Wu, Y., & Li, B. (2015). Recovery of platinum group metals from spent catalysts: a review. *International Journal of Mineral Processing*, 145, 108-113.
- 39 Sverdrup, H. U., & Ragnarsdottir, K. V. (2016). A system dynamics model for platinum group metal supply, market price, depletion of extractable amounts, ore grade, recycling and stocks-in-use. *Resources, Conservation and Recycling*, 114, 130-152.
- 40 Yang, C. J. (2009). An impending platinum crisis and its implications for the future of the automobile. *Energy Policy*, 37(5), 1805-1808.
- 41 Borgwardt, R. H. (2001). Platinum, fuel cells, and future US road transport. *Transportation Research Part D: Transport and Environment*, 6(3), 199-207.
- 42 Cameron, D., Holliday, R., & Thompson, D. (2003). Gold's future role in fuel cell systems. *Journal of Power Sources*, 118(1-2), 298-303.
- 43 Ma, Y., & Balbuena, P. B. (2008). Pt surface segregation in bimetallic Pt₃M alloys: A density functional theory study. *Surface Science*, 602(1), 107-113.
- 44 Kolodziej, J. J., Madey, T. E., Keister, J. W., & Rowe, J. E. (2000). Photoelectron spectroscopy studies of growth, alloying, and segregation for transition-metal films on tungsten (211). *Physical Review B*, 62(8), 5150.
- 45 Ossi, P. M. (1988). Surface segregation in transition metal alloys: experiments and theories. *Surface Science*, 201(3), L519-L531.
- 46 Ruban, A. V., Skriver, H. L., & Nørskov, J. K. (1999). Surface segregation energies in transition-metal alloys. *Physical review B*, 59(24), 15990.
- 47 Le Page, J. F. (1978). *Catalyse de contact: conception, préparation et mise en œuvre des catalyseurs industriels*. Editions Technip.

- 48 Tyson, W. R., & Miller, W. A. (1977). Surface free energies of solid metals: Estimation from liquid surface tension measurements. *Surface Science*, 62(1), 267-276.
- 49 Keene, B. J. (1993). Review of data for the surface tension of pure metals. *International Materials Reviews*, 38(4), 157-192.
- 50 Allred, A. L. (1961). Electronegativity values from thermochemical data. *Journal of inorganic and nuclear chemistry*, 17(3-4), 215-221.
- 51 Molybdenum | 2019 | Data | Chart | Calendar | Forecast | News. (n.d.). Retrieved from <https://tradingeconomics.com/commodity/molybden>
- 52 Cours matiere Ferro Molybdene | | Cotation Bourse Matiere Première - Investir - Les Echos Bourse. (n.d.). Retrieved from <https://investir.lesechos.fr/cours/matiere-premiere-ferro-molybdene,wmpcb,mly,mly,opid.html>
- 53 Cours matiere Tungsten | | Cotation Bourse Matiere Première - Investir - Les Echos Bourse. (n.d.). Retrieved from <https://investir.lesechos.fr/cours/matiere-premiere-tungsten,wmpcb,tun,tun,opid.html>
- 54 Gu, Z., & Balbuena, P. B. (2007). Absorption of atomic oxygen into subsurfaces of Pt (100) and Pt (111): Density functional theory study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(27), 9877-9883.
- 55 Liu, D. J., & Evans, J. W. (2010). Interactions between oxygen atoms on Pt (100): implications for ordering during chemisorption and catalysis. *ChemPhysChem*, 11(10), 2174-2181.
- 56 Nørskov, J. K., Rossmeisl, J., Logadottir, A., Lindqvist, L. R. K. J., Kitchin, J. R., Bligaard, T., & Jonsson, H. (2004). Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(46), 17886-17892.
- 57 Keith, J. A., & Jacob, T. (2010). Theoretical Studies of Potential-Dependent and Competing Mechanisms of the Electrocatalytic Oxygen Reduction Reaction on Pt (111). *Angewandte Chemie International Edition*, 49(49), 9521-9525.
- 58 Panchenko, A., Koper, M. T. M., Shubina, T. E., Mitchell, S. J., & Roduner, E. (2004). Ab initio calculations of intermediates of oxygen reduction on low-index platinum surfaces. *Journal of the Electrochemical Society*, 151(12), A2016-A2027.
- 59 Jacob, T., & Goddard III, W. A. (2006). Water formation on Pt and Pt-based alloys: a theoretical description of a catalytic reaction. *ChemPhysChem*, 7(5), 992-1005.
- 60 Keith, J. A., Jerkiewicz, G., & Jacob, T. (2010). Theoretical investigations of the oxygen reduction reaction on Pt (111). *ChemPhysChem*, 11(13), 2779-2794.
- 61 Duan, Z., & Wang, G. (2011). A first principles study of oxygen reduction reaction on a Pt (111) surface modified by a subsurface transition metal M (M= Ni, Co, or Fe). *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(45), 20178-20187.
- 62 Hammer, B. J. K. N., & Nørskov, J. K. (1995). Electronic factors determining the reactivity of metal surfaces. *Surface Science*, 343(3), 211-220.

- 63 Pasteur, A. T., Dixon-Warren, S. J., Ge, Q., & King, D. A. (1997). Dynamics of hydrogen dissociation on Pt {100}: Steering, screening and thermal roughening effects. *The Journal of chemical physics*, 106(21), 8896-8904.
- 64 Watson, G. W., Wells, R. P., Willock, D. J., & Hutchings, G. J. (2001). A comparison of the adsorption and diffusion of hydrogen on the {111} surfaces of Ni, Pd, and Pt from density functional theory calculations. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(21), 4889-4894.
- 65 Olsen, R. A., Kroes, G. J., & Baerends, E. J. (1999). Atomic and molecular hydrogen interacting with Pt (111). *The Journal of Chemical Physics*, 111(24), 11155-11163.
- 66 Duan, Z., & Wang, G. (2013). Comparison of reaction energetics for oxygen reduction reactions on Pt (100), Pt (111), Pt/Ni (100), and Pt/Ni (111) surfaces: a first-principles study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(12), 6284-6292.
- 67 Watson, G. W., Wells, R. P., Willock, D. J., & Hutchings, G. J. (2000). Density functional theory calculations on the interaction of ethene with the {111} surface of platinum. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(27), 6439-6446.
- 68 Pacchioni, G., Chung, S. C., Kru, S., & Ro, N. (1997). Is CO chemisorbed on Pt anomalous compared with Ni and Pd? An example of surface chemistry dominated by relativistic effects. *Surface science*, 392(1-3), 173-184.

CHAPITRE I

Généralité sur les pile a combustible

I.1. L'ÉNERGIE RENOUVELABLE

L'énergie renouvelable est un terme largement utilisé qui décrit certains types de production d'énergie. On désigne par énergies renouvelables un ensemble de filières diversifiées dont la mise en œuvre n'entraîne en aucune façon l'extinction de la ressource initiale et est renouvelable à l'échelle humaine. En d'autres termes, elles se distinguent des énergies fossiles, ou non renouvelables, par le temps qu'elles mettent à se former. L'énergie renouvelable utilise l'énergie du soleil, des vents, des vagues, de la géothermie, de la biomasse ainsi que d'autres énergies ou forces directes.¹ Par ailleurs, il est largement admis actuellement que pour qu'une source d'énergie soit considéré comme étant renouvelable, il faut qu'elle est un impacte environnemental positive ou au pire nul, et ce de façon au moins direct.

Dans la politique, les affaires et le monde académique, les énergies renouvelables sont souvent présentées comme la solution clé au défi climatique mondial,² ce qui est vrai en théorie. Seulement, et de manière pragmatique, il faut admettre que ces dernières achoppent sur des impedimenta, que ce soit sur leurs aspects technologique, économique ou voire même social, empêchant ainsi son émancipation et son développement. Par conséquent, cela a poussé plusieurs instituts à innover pour palier aux multiples problématiques de chacun des domaines cités. Notamment, le technologique, et plus exactement en matière de stockage, vue l'intermittence de ce genre d'énergie.

I.2. LA PILE À COMBUSTIBLE

Avec l'augmentation de la production d'électricité à partir d'énergie renouvelable, il devient très important d'examiner des méthodes et techniques de son stockage.³ Certains acteurs du domaine voient en la pile à combustible une solution factuelle.

La pile à combustible est un générateur électrochimique capable de convertir directement un combustible, notamment l'hydrogène (mais également d'autres, comme le méthanol ou le méthane) en électricité et en chaleur, tout en rejetant uniquement de l'eau si l'hydrogène est utilisé comme combustible. Le secteur des piles à combustible est en forte progression ;⁴ ce dernier est notamment poussé par le secteur automobile. Cependant, ce type de générateur électrochimique peut également constituer une solution pour des applications portables (production d'électricité délocalisée pour le camping, voiliers, camping-cars etc.), stationnaires (alimentation de maisons individuelles) ou pour d'autres types de transports (bus, trains, etc.).⁵ Suivant l'application, la conception des piles peut fortement varier, ce qui permet une très grande latitude dans la taille, et donc dans la puissance délivrée. Les piles à combustibles peuvent être divisées en plusieurs catégories en fonction du type d'électrolyte et de leur température de fonctionnement. Cependant, la pile à membrane échangeuse de protons (« Proton Exchange Membrane Fuel Cell, ou PEMFC) est actuellement la plus étudiée car elle est la mieux adaptée à beaucoup de secteurs. Par exemple dans le domaine du transport la technologie des piles à combustible sont à la fois propres et sûres, et avec des temps de ravitaillement plus courts et presque autant que les combustibles fossiles. Ainsi, la pile à

combustible est une technologie moins chère en termes de praticité et de coûts de remplacement de la batterie par rapport aux véhicules à moteur électrique utilisant des batteries.⁶

I.3. PROTAGONISTES DE L'HISTOIRE DES PILES À COMBUSTIBLE

Les piles à combustible sont connues dans la communauté scientifique depuis environ 150 ans. Ils ont commencé à être explorés dans les années 1800 et ont fait l'objet de recherches approfondies au cours de la seconde moitié du 20^{ème} et du début du 21^{ème} siècle.

En 1800, William Nicholson et Anthony Carlisle ont décrit le processus d'utilisation de l'électricité pour décomposer l'eau en hydrogène et en oxygène. William Grove est crédité de la première démonstration connue de la pile à combustible en 1839. Grove a vu des notes de Nicholson et Carlisle et a pensé qu'il pourrait "recomposer l'eau" en combinant des électrodes dans un circuit en série, et a rapidement accompli cela avec un appareil appelé "gaz". batterie." Il fonctionnait avec des électrodes de platine séparées dans l'oxygène et l'hydrogène immergés dans une solution diluée d'électrolyte d'acide sulfurique. Les conteneurs scellés contenaient de l'eau et des gaz, et il a observé que le niveau d'eau montait dans les deux tubes au fur et à mesure que le courant passait. L'appareil était surnommé la «cellule Grove» et se composait d'une électrode de platine immergée dans de l'acide nitrique et d'une électrode de zinc immergée dans du sulfate de zinc. Il a généré environ 12 ampères de courant à environ 1,8 volts.

Friedrich Wilhelm Ostwald (1853–1932), l'un des fondateurs de la chimie physique, a fourni une partie importante de la compréhension théorique des piles à combustible. En 1893, Ostwald a déterminé expérimentalement les rôles de nombreux composants de la pile à combustible.

Ludwig Mond (1839–1909) était un chimiste qui a passé la majeure partie de sa carrière à développer la fabrication de soude et le raffinage du nickel. En 1889, Mond et son assistant Carl Langer ont effectué de nombreuses expériences en utilisant un gaz dérivé du charbon. Ils utilisaient des électrodes en platine mince et perforé et rencontraient de nombreuses difficultés avec les électrolytes liquides. Ils ont atteint six ampères par pied carré (la surface de l'électrode) à 0,73 volt.

Charles R. Alder Wright (1844–1894) et C. Thompson ont développé une pile à combustible similaire à peu près à la même époque. Ils avaient des difficultés à empêcher les gaz de fuir d'une chambre à l'autre. La fuite et quelques autres défauts de conception ont empêché la batterie d'atteindre des tensions aussi élevées que 1 volt. Wright et Thompson ont estimé que s'ils avaient plus de financement, ils pourraient créer une cellule plus robuste qui fournirait une électricité adéquate pour de nombreuses applications.

L'équipe française de Louis Paul Cailletet (1832-1913) et de Louis Joseph Colardeau est arrivée à une conclusion similaire, mais a pensé que le processus électrochimique de la pile à combustible n'était pas pratique en raison du besoin de «métaux précieux». En outre, de nombreux articles publiés au cours de cette période affirmaient que le charbon était extrêmement peu coûteux, de sorte qu'un nouveau système plus efficace ne réduirait pas considérablement les prix de l'électricité.

William W. Jacques (1855-1932), ingénieur électricien et chimiste, n'a pas prêté attention à ces critiques et a surpris le monde scientifique en construisant une "pile au carbone" en 1896. De l'air a été injecté dans un électrolyte alcalin pour réagir avec un carbone . électrode . Il pensait atteindre une efficacité de 82% mais n'a obtenu qu'une efficacité de 8%.

Emil Baur (1873–1944) de Suisse et plusieurs de ses étudiants ont mené de nombreuses expériences sur différents types de piles à combustible au début des années 1900. Il a travaillé sur des appareils à haute température et sur une unité utilisant un électrolyte solide d'argile et d'oxydes métalliques.

OK Davtyan de l'Union soviétique a fait de nombreuses expériences pour augmenter la conductivité et la résistance mécanique de l'électrolyte dans les années 1940. De nombreuses conceptions n'ont pas donné les résultats escomptés, mais les travaux de Davtyan et de Baur ont contribué aux recherches préliminaires nécessaires pour les dispositifs actuels de pile à combustible à carbonate fondu (MCFC) et de pile à combustible à oxyde solide (SOFC).

Dans les années 1960, la pile à combustible de M. Bacon est utilisée par la NASA comme générateur pour leurs engins spatiaux habités. Pendant les années 1970, de plus en plus de recherches sur les piles à combustible (Etats-Unis et Japon) ont été effectuées. Dans les années 1980, dû au coût de fabrication des matériaux mais aussi de son volume et de son poids cela rend difficile son intégration à des systèmes de petite taille. Cependant elle se poursuit au Japon et en États Unis d'Amérique. A partir des années 1990 les piles à combustibles connaissent un regain d'intérêt auprès de tous. Il y a clairement eu un certain nombre de progrès depuis lors, mais pour faire court et ne pas trop s'attarder sur cet aspect dans ce chapitre, un résumé de l'histoire des piles à combustible est présenté sur la figure ci-dessous.

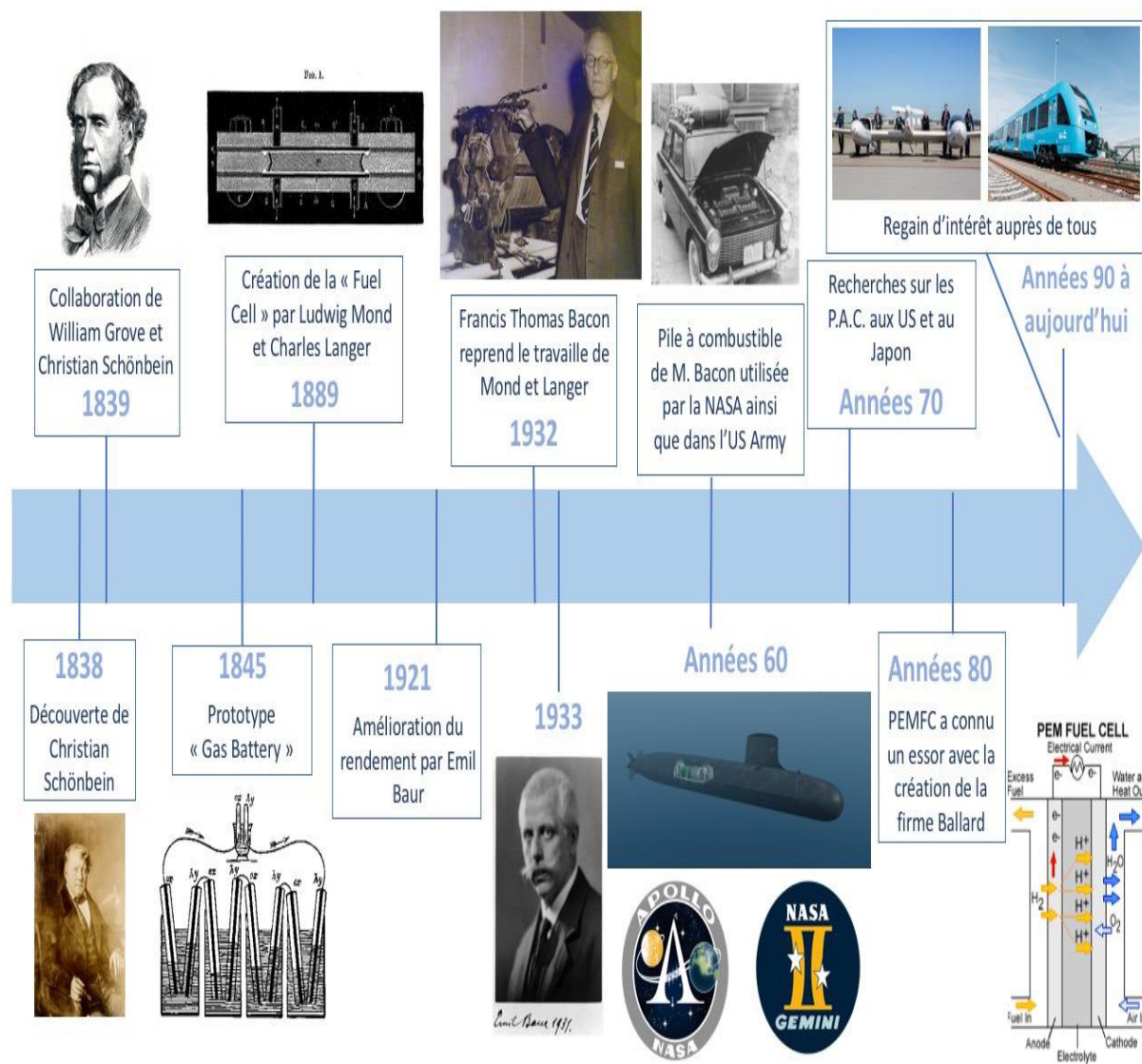


Figure I.1 : Chronologie de l'histoire des piles à combustible

I.4. LES DIFFÉRENTS TYPES

Au cours des dernières décennies, les systèmes de piles à combustible se sont développés en six types principaux, notamment la pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC), la pile à combustible à acide phosphorique (PAFC), la pile à combustible à méthanol/éthanol direct (DMFC/DEFC), la pile à combustible alcaline (AFC), pile à combustible à oxyde solide (SOFC) et pile à combustible à carbonate fondu (MCFC).⁷ Les caractéristiques de chaque système de pile à combustible sont présentées dans le tableau I.1. Les systèmes de piles à combustible ont été largement utilisés pour plusieurs applications telles que le transport, le chauffage et la production d'électricité, en raison de leur transfert électrique efficace, de leur taille compacte et de leur faible bruit de fonctionnement. Celle qui nous intéresse, et qu'on va voir plus en détail par la suite, est la PEMFC.

Type	Catalyseur	Électrolyte	Température	Ion mobile	Puissance	Utilisation
PEMFC	Pt	Membrane polymère	30-100 °C	H ⁺	1 W à 10 MW	Portable, transport, stationnaire.
DMFC-DEFC	Pt, PtRu	Membrane polymère	20-90 °C	H ⁺	1 à 100 W	Portable (téléphonie, informatique)
PAFC	Pt	Acide phosphorique	175-210 °C	H ⁺	10 kW à 10 MW	Stationnaire.
AFC	Ni, Ag, Pt	Hydroxyde de potassium	70-130 °C	OH ⁻	1 kW à 10 kW	Transport, stationnaire.
SOFC	Pérovskite, Ni	Mélange d'oxyde	500-1000 °C	O ⁻²	1kW à 1 MW	Stationnaire, transport.
MCFC	Ni	Mélange de carbonate	550-650 °C	CO ₃ ⁻²	1 à 10 MW	Stationnaire.

Tableau I.1 Différents types et caractéristiques de piles à combustible.⁷

I.5. PRINCIPE DE LA PEMFC

Une PEMFC (« Proton Exchange Membrane Fuel Cell ») est une pile à combustible composée d'un électrolyte solide permettant la conduction des protons entre les deux électrodes. A l'anode, l'hydrogène est oxydé en protons et en électrons. Les protons peuvent traverser l'électrolyte, une membrane polymère (généralement du Nafion®) conductrice de protons. En revanche, l'électrolyte étant un isolant électrique, les électrons passent par le circuit externe, ce qui permet de produire le courant électrique. A la cathode, les électrons, les protons et l'oxygène de l'air réagissent pour former de l'eau. Le flux continu d'air permet d'évacuer l'eau produite. La figure ci-dessous schématise le système de la PEMFC.

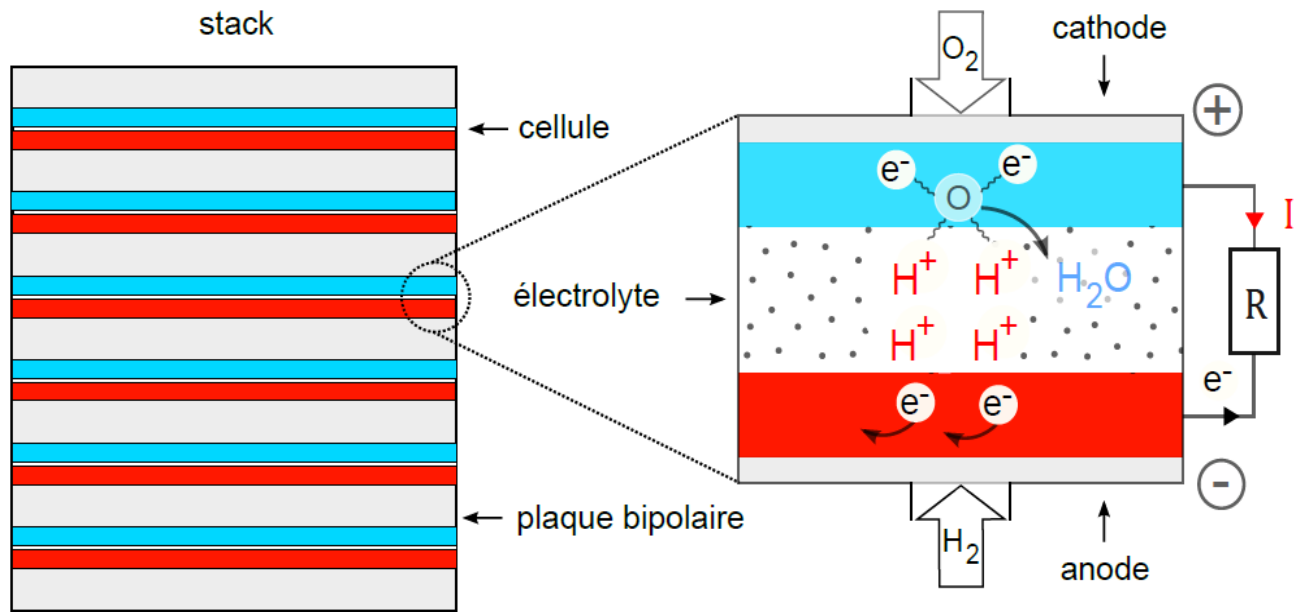


Figure I.2 : Illustration représentant les principaux éléments d'une PEMFC.

Réactions

Côté anode l'hydrogène traverse l'électrode et arrive en contact avec l'électrolyte.

Le combustible se décompose alors suivant la demi-réaction :



Les électrons libérés rejoignent la cathode par le circuit extérieur. Ils participent ensuite à la demi-réaction avec l'oxygène et les protons H^+ qui ont traversé l'électrolyte:



La capacité d'un électrolyte à laisser migrer les ions est appelée conductivité ionique et se mesure en siemens par centimètre (S/cm). Plus elle est élevée, plus les ions circulent facilement.

Des demi-réactions (I-1) et (I-2) on déduit la réaction globale (I-3) qui a lieu dans une pile à combustible :



Il faut bien entendu garder à l'esprit que cette réaction n'est ainsi valable que dans un cadre purement théorique. En réalité, il faut considérer la présence d'impureté (CO , H_2S), et que par ailleurs il y aurait toujours comme résultat secondaire des produits résiduels de la réaction.⁸

I.6. PRINCIPAUX CONSTITUANTS DES PEMFC

-Membrane conductrice protonique

Les fonctions principales de cette dernière sont :

- Séparer l'hydrogène de l'air.
- Isoler électriquement l'anode de la cathode.
- Permettre aux protons de passer de l'anode à la cathode.

Les types de membranes le plus répandus sont les membranes Nafion®.⁹ Ces membranes sont composées d'un fluoropolymère semi-cristallin de type plastique PTFE (d'appellation chimique Polytétrafluoroéthylène, et communément appelé Teflon®) avec des groupements se terminant par des fonctions SO_3^- ; ce sont ces groupements qui permettent la conduction des protons. La conductivité ionique de ces membranes augmente fortement avec le taux d'humidité de celles-ci. Ce polymère est très stable chimiquement, ce qui conduit à une dégradation très modérée au cours de l'utilisation malgré un environnement agressif. En effet, la température de fonctionnement d'une PEMFC, comme vu précédemment dans le tableau I.1, peut monter jusqu'à 100°C , qui plus est, du fait que le milieu est humide, ainsi qu'oxydant au niveau de la cathode et réducteur au niveau de l'anode.

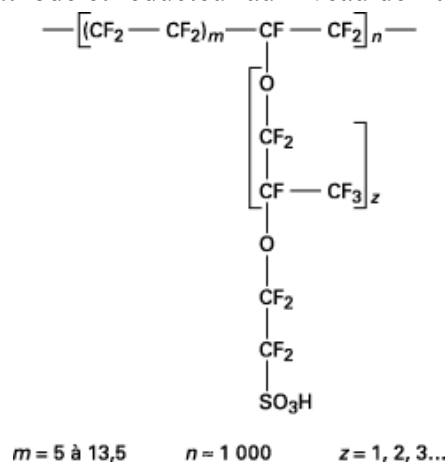


Figure I.3 : Formule chimique du Nafion®.

-Couches catalytiques

L'oxydation de l'hydrogène et la réduction de l'oxygène, sont des réactions complexes et donc assez lentes. Elles sont donc catalysées, généralement par des métaux nobles, pour atteindre des vitesses de réaction (et donc des courants) raisonnables. Afin d'accélérer les vitesses des réactions anodique et cathodique, des couches catalytiques sont placées de chaque côté de la membrane en Nafion®. Ces couches sont généralement composées de nanoparticules de platine déposées sur des particules tel que le noir de carbone ; ces dernières sont mélangées avec un ionomère conducteur protonique, typiquement un polymère de type Nafion®,¹⁰ afin d'obtenir une électrode composite. Les nanoparticules de platine, d'environ 3

à 4 nm de diamètre, permettent de catalyser les réactions. Les noirs de carbone utilisés sont composés de nodules de carbone de quelques dizaines de nanomètres de diamètre liés entre eux par des liaisons covalentes fortes, et formant ainsi des agrégats. Ils permettent de conférer à la couche catalytique une porosité suffisante pour garantir l'accès des gaz au platine ainsi que l'évacuation de l'eau produite. Ils rendent également la couche catalytique suffisamment conductrice électriquement parlant, ce qui permet aux électrons, nécessaires aux réactions électrochimiques, de circuler dans la couche. L'ionomère conducteur protonique, généralement composé de filaments de Nafion®, permet quant à lui d'acheminer les protons vers les sites catalytiques à travers la couche catalytique.

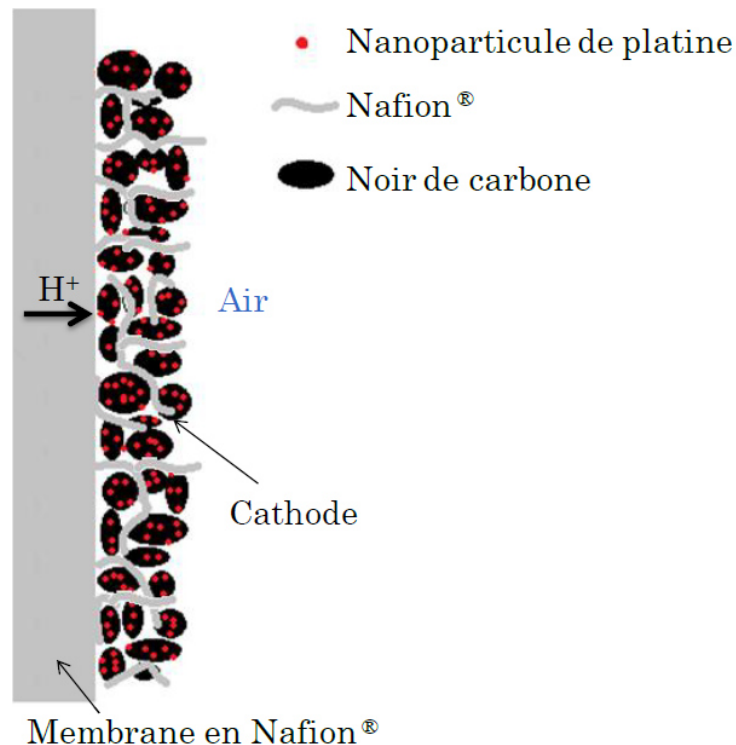


Figure I.4 : Schéma d'une couche catalytique de PEMFC.

-Couches de diffusion de gaz

Les couches de diffusion de gaz (« Gas Diffusion Layer », ou GDL), accolées à chacune des couches catalytiques, permettent le transport des réactifs provenant des plaques bipolaires jusqu'aux couches catalytiques. Elles doivent également présenter une résistance électrique de contact faible avec la plaque bipolaire et les couches catalytiques. La résistivité électrique de la couche elle-même doit également être faible. Ces couches de diffusion jouent également un rôle très important dans la conservation de l'humidité dans le coeur de pile et l'évacuation de l'eau produite en surplus. En effet, d'une part, le Nafion® nécessite un niveau d'humidité élevé pour conserver une bonne conductivité ionique. D'autre part, l'excès d'eau liquide limite l'accès des réactifs aux sites actifs : dans certains cas, le courant décroît fortement suite à une mauvaise évacuation de l'eau produite (noyage de la pile).

Les GDL sont généralement des matériaux poreux d'environ 100 à 300 μm d'épaisseur,¹⁰ préparés à base de carbone sous forme de feutres ou de fibres, tissées ou non. Une couche de carbone microporeuse est souvent ajoutée à la face en contact avec la couche catalytique afin d'améliorer la gestion de l'eau dans cette dernière. Les GDL et les couches microporeuses sont souvent imprégnées de PTFE afin d'augmenter leur hydrophobicité et ainsi permettre une meilleure évacuation de l'eau produite.



Figure I.5 : Exemple d'une couche de diffusion pour PEMFC.

-Plaques bipolaires

Les plaques bipolaires sont des éléments présentant des canaux ouverts sur chaque face. Ces canaux permettent d'alimenter chaque cœur de pile en gaz (hydrogène et air). La mise en série alternée des plaques bipolaires et des cœurs de piles s'appelle un stack. Cet agencement permet d'augmenter la tension du dispositif proportionnellement au nombre d'éléments. Sans passage de courant, la tension de chaque cellule est d'environ 1 V et est comprise entre 0,5 et 0,8 V lors du fonctionnement. La mise en série de plusieurs dizaines, voire centaines d'éléments permet d'obtenir des tensions de quelques dizaines à quelques centaines de Volts. La plaque bipolaire doit être conductrice électrique pour permettre le passage du courant entre chaque cœur de pile. Ces plaques possèdent généralement un système de canaux internes permettant le refroidissement du stack par un liquide de refroidissement lors de son fonctionnement.

Historiquement, ces plaques bipolaires étaient fabriquées en graphite usiné, car ce matériau présente une excellente résistance à la corrosion, ainsi que des conductivités thermique et électrique élevées. Cependant, sa mise en forme en plaque nécessite un usinage excessivement coûteux, qui requiert par ailleurs des plaques relativement épaisses (plusieurs millimètre) ; ceci pose des problèmes de compacité et de poids, spécialement dans le cas des applications automobiles. Les plaques actuellement utilisées ou en développement sont généralement en métal (acier inoxydable revêtu ou titane, essentiellement) ou en matériaux composites à base de polymère et de carbone par exemple.¹¹

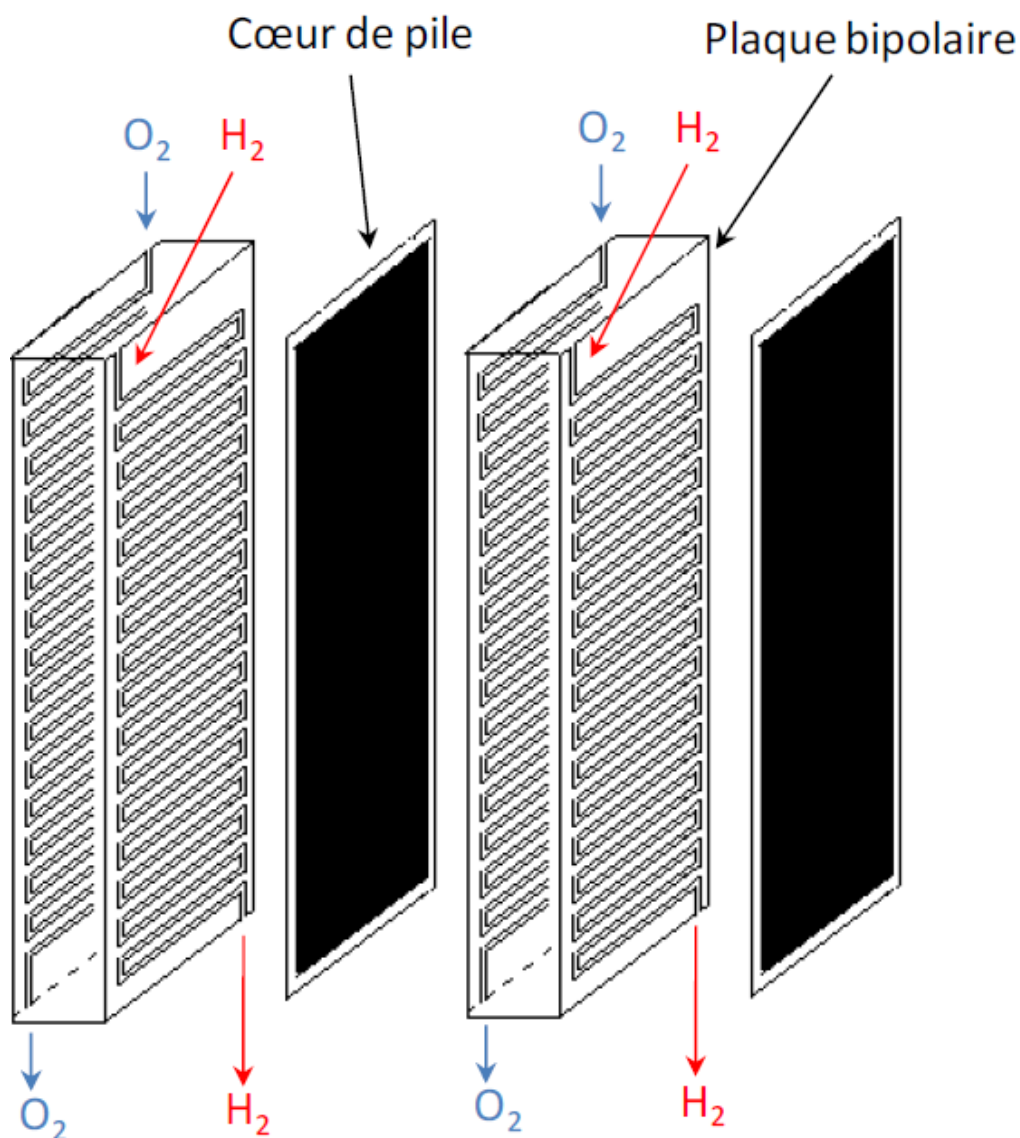


Figure I.6 : Schéma d'un stack de PEMFC, composé d'une succession de cœurs de piles et de plaques bipolaires en série.

I.7. LE COÛT D'UNE PEMFC EN DÉTAILLE

L'industrie des PEMFC est en constante progression depuis de nombreuses années.⁴ Le secteur automobile commercialise des véhicules à hydrogène en série depuis 2010 au Japon et aux États-Unis, avec la Honda Clarity. En 2015, la Toyota Mirai est le premier véhicule à hydrogène commercialisé dans un nombre élevé de pays. Les coûts de productions sont cependant encore très élevés en comparaison avec les moteurs thermiques (environ 80 k€ pour une Toyota Mirai, dont 35 k€ pour la seule pile à combustible). Ce coût élevé provient en grande partie des faibles volumes de production. Cependant, des améliorations technologiques sont également nécessaires pour atteindre des prix similaires à ceux des moteurs thermiques.

Le département de l'énergie des Etats-Unis (Department Of Energy - DOE) fixe régulièrement des cibles en termes de performances et de coût pour les différents éléments d'un stack correspondant à une application pour un véhicule (80 kW). Ces estimations de coûts sont effectuées sur des projections de vente de 500 000 unités par an, ce qui représente de très grandes extrapolations par rapport aux volumes actuels. En effet, la Toyota Mirai s'est par exemple vendue à environ 2300 exemplaires en 2019 et le Nexso de Hyundai à environ 4500 exemplaires sur la même période. Cependant, ces extrapolations permettent de définir des estimations de coût pour une production de masse.

En 2015, l'estimation du coût d'une application d'environ 80 kW était estimée à 16 €/kW pour le cœur de pile, et à 24 €/kW pour le stack complet. Le cœur de pile correspond à 66 % du prix du stack, d'après ces estimations. Ces dernières ont été réalisées en considérant qu'une quantité de platine de 0,16 g_{Pt}/kW était nécessaire. Le prix du platine est très élevé et peut varier fortement au cours du temps. En effet, le cours du platine est à environ 35 €/g en mars 2022, mais il a atteint 55 €/g en 2011. Dans ces conditions, le coût du platine correspond à environ 26,8 % du coût du stack pour un cours à 25,9 €/g et à 37 % pour un cours à 54,9 €/g.

Par ailleurs, une production de masse de véhicules à piles à combustible, en l'état actuel de la technologie, pourrait résulter en une pression extrêmement importante sur le cours du platine. En effet, la production annuelle mondiale de platine est d'environ 180 T/an. En considérant, comme hypothèse, une quantité de platine de 0,16 g_{Pt}/kW et une puissance moyenne de stack de 80 kW, la totalité de la production annuelle de platine permettrait la production d'environ 14 millions de véhicules par an, c'est-à-dire à seulement 16 % de la production mondiale de véhicules. Une production de véhicules à hydrogène de quelques millions d'unités semble difficilement envisageable dans ces conditions. Une diminution drastique de la quantité de platine sur les électrodes est donc nécessaire au développement à très grande échelle de cette technologie.

I.8. DIMINUTION DES QUANTITÉS DE PLATINE

Cette problématique des PEMFC est fortement étudiée selon plusieurs axes de recherche, et ce depuis de nombreuses années.

La première méthode a consisté à utiliser des nanoparticules de platine afin d'augmenter la surface réactive tout en diminuant la masse de métal précieux utilisé. La taille optimum de ces nanoparticules est d'environ 3-4 nm car l'activité moyenne des atomes de platine à la surface des nanoparticules diminue fortement lorsque la taille décroît en dessous de cette valeur.¹²

L'introduction de Nafion® directement dans les couches catalytiques a également permis d'augmenter sensiblement l'activité des couches catalytiques de par l'augmentation du taux d'utilisation du platine.¹³ En effet, pour qu'il soit actif, le platine doit être en contact proche avec le milieu conducteur de protons.

Certaines études portent également sur la fabrication de couches à très faiblement chargement en platine, mais les performances et la durabilité obtenues sont généralement plus faibles. En effet, une diminution de l'ordre de 20% du courant produit n'est, par exemple, pas acceptable pour une application réelle même si elle entraîne une diminution de la quantité de platine utilisée d'un facteur 5. Cette diminution de la quantité de platine utilisée induit à son tour une augmentation de la taille du stack de 20 % et également du coût de tous les autres composants. La diminution de la quantité de platine dans les électrodes doit donc se faire en conservant les performances presque constantes, voire même en les augmentant.

Parallèlement, de nombreuses recherches ont porté sur la synthèse de catalyseurs sans métaux nobles.¹⁴⁻¹⁶ Cependant, leur activité ou durabilité ne leur permettent pas pour l'instant de rivaliser avec les catalyseurs de type platine sur carbone. Alternativement à leur suppression complète, les métaux nobles peuvent être utilisés sous forme d'alliages, ce qui permet une diminution significative de la quantité nécessaire. Ainsi, des avancées importantes ont eu lieu ces 20 dernières années dans le domaine des composés bimétalliques Pt_xNi_y ou Pt_xCo_y , sous forme de nanoparticules toujours supportés sur carbone. Ces matériaux permettent d'atteindre des performances plus élevées que les nanoparticules de platine pur, mais des dégradations de performances plus rapides sont souvent observées.^{13,17} Certains de ces composés bimétalliques sont cependant employés dans applications réelles.

I.9. CONCLUSION

Ce premier chapitre introductif était consacré à la présentation des aspects théoriques et technologiques des piles à combustible. De cette façon, nous avons pu évoquer la pile à combustible dans l'histoire ainsi que ces différents types. Suite à quoi, nous avons abordé entre autres les piles à combustible à membrane échangeuse de proton dite PEMFC (de l'anglais « Proton Exchange Membrane Fuel Cell ») qui est le sujet de notre travail. Cette section du papier, nous a sur tout permis de présenter les motivations justifiant ce travail de thèse, soit, l'impacte du catalyseur en platine sur le coût global des PEMFC. Il a notamment été discuté de l'intérêt de la technologie PEMFC, et ce en présentant de manière non exhaustive l'état de l'art et les tendances actuelles dans le domaine.

Dans ce qui suit, il sera question de faire un petit rappel de quelques termes et phénomènes physique dans le second chapitre. Pour le suivant, il sera dédié à la thermodynamique, pour pouvoir présenter notre étude préliminaire sur la ségrégation superficielle du métal de platine dans des métaux de transition, cette étude nous permettra à la suite de faire le choix des potentiels candidats à l'étude des catalyseurs substituant au platine pur. Quand au chapitre final, il traitera, justement, la question des catalyseurs substituant ; notamment, ce qui se passe dans la partie anode des PEMFC ainsi que de leur affaiblissement à l'empoisonnement au monoxyde de carbone, et ce par le biais de la théorie de la fonctionnelle de la densité dite DFT (de l'anglais « Density Functional Theory »).

Référence

- [1] Nehrenheim, E. (2017). Introduction to renewable energy.
- [2] Harjanne, A., & Korhonen, J. M. (2019). Abandoning the concept of renewable energy. *Energy policy*, 127, 330-340.
- [3] Olabi, A. G. (2017). Renewable energy and energy storage systems. *Energy*, 136, 1-6.
- [4] Moreno, N. G., Molina, M. C., Gervasio, D., & Robles, J. F. P. (2015). Approaches to polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs) and their cost. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 52, 897-906.
- [5] Wang, Y., Chen, K. S., Mishler, J., Cho, S. C., & Adroher, X. C. (2011). A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research. *Applied energy*, 88(4), 981-1007.
- [6] Uyar, T. S., & Beşikci, D. (2017). Integration of hydrogen energy systems into renewable energy systems for better design of 100% renewable energy communities. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(4), 2453-2456.
- [7] Edwards, P. P., Kuznetsov, V. L., David, W. I., & Brandon, N. P. (2008). Hydrogen and fuel cells: towards a sustainable energy future. *Energy policy*, 36(12), 4356-4362.
- [8] Passot, S. (2012). *Etude expérimentale et par modélisation de l'impact d'impuretés de l'hydrogène sur le fonctionnement des piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC)* (Doctoral dissertation, Université de Grenoble).
- [9] Smitha, B., Sridhar, S., & Khan, A. A. (2005). Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications—a review. *Journal of membrane science*, 259(1-2), 10-26.
- [10] Litster, S., & McLean, G. (2004). PEM fuel cell electrodes. *Journal of power sources*, 130(1-2), 61-76.
- [11] Taherian, R. (2014). RETRACTED: A review of composite and metallic bipolar plates in proton exchange membrane fuel cell: Materials, fabrication, and material selection.
- [12] Kinoshita, K. (1990). Particle size effects for oxygen reduction on highly dispersed platinum in acid electrolytes. *Journal of the Electrochemical Society*, 137(3), 845.
- [13] Chatenet, M., Job, N., & Maillard, F. (2013). Basics of PEMFC including the use of carbon-supported nanoparticles. 9780444538741.
- [14] Brouzgou, A., Song, S. Q., & Tsiakaras, P. (2012). Low and non-platinum electrocatalysts for PEMFCs: Current status, challenges and prospects. *Applied Catalysis B: Environmental*, 127, 371-388.

- [15] Gasteiger, H. A. (2005). Kocha Sh. S., Sompalli B., Wagner FT. *Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs*, 9-35.
- [16] Ma, Z. F., Xie, X. Y., Ma, X. X., Zhang, D. Y., Ren, Q., Heß-Mohr, N., & Schmidt, V. M. (2006). Electrochemical characteristics and performance of CoTMPP/BP oxygen reduction electrocatalysts for PEM fuel cell. *Electrochemistry communications*, 8(3), 389-394.
- [17] Li, W., Lin, R., & Yang, Y. (2019). One simple method to mitigate the structure degradation of alloy catalyst layer in PEMFC. *Electrochimica Acta*, 323, 134823.
- Introduction

CHAPITRE II

La catalyse : une affaire de surface

II.1. LES SURFACES

La surface en science des matériaux, est la région s'étendant sur une épaisseur allant des premiers nanomètres à parfois, quelques centaines de micromètres, où s'effectue la transition entre le volume intérieur et le milieu ambiant.

Tout système régi par les lois de la thermodynamique cherche à augmenter sa stabilité en diminuant son énergie libre. La surface est donc réactive et cherche à abaisser son énergie avec la modification de la composition chimique superficielle comme la ségrégation d'impuretés et l'interaction avec son environnement physico-chimique comme l'oxydation et la décarburation, l'adsorption de molécules...etc., et avec la modification de son aire, de ses contraintes mécaniques, de sa microstructure (relaxation, reconstruction, adsorption, ségrégation).

Du point de vue chimique et cristallographique la surface d'un solide est constituée par la dernière couche d'atomes c'est-à-dire par des atomes qui sont dans un état de liaison différent des atomes du volume, l'existence des liaisons atomiques non compensées du côté extérieur au solide confère aux surfaces leur réactivité chimique. Dans le milieu ambiant, cette réactivité a pour effet de provoquer la contamination des surfaces par des mécanismes physiques (adsorption) ou chimiques (réaction) qui tendent à stabiliser la surface et la transforment, et pour la même raison, les forces interatomiques, n'étant plus équilibrées pour les atomes de surface, la distance entre les deux dernières couches d'atomes est différente de la distance moyenne entre plans atomiques dans le volume.¹

II.2. LES PHÉNOMÈNES DE SURFACES

a. Adsorption

Le terme d'adsorption a été proposé par Kayser au début du 20ème siècle pour désigner une absorption qui ne se fait qu'en surface du solide, sans pénétration. L'adsorption est un phénomène physique de fixation de molécules sur la surface d'un solide. Ce phénomène est utilisé pour "récupérer" des molécules indésirables de fluide (liquides ou gazeuses) dispersées dans un solvant ou dans un mélange de gaz. La fixation provient de l'établissement, entre le solide et les molécules, de liaisons de Van Der Waals (liaisons de type électrostatique de faible intensité, avec des énergies d'interaction entre 5 et 40 kJ/mol). On parle aussi d'adsorption physique, pour la différencier de l'adsorption chimique qui met en jeu des forces de plus grande intensité (du type liaison covalente), et qui modifie la structure moléculaire du soluté (contrairement à l'adsorption physique).²

- L'adsorption physique se fait par des forces d'interactions physiques. Elle se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible.

- L'adsorption chimique, il y a réaction chimique entre l'adsorbant et l'adsorbat. L'énergie mise en jeu est alors une énergie de liaison et le processus est alors beaucoup moins réversible, voire irréversible, dont les énergies d'interactions sont de l'ordre de centaines de kJ/mol.

b. Relaxation

L'arrangement géométrique des atomes à la surface d'un solide cristallin est, en général, différent de ce qu'il est en volume. Cela peut être expliqué, qualitativement, par la nécessité de minimiser l'excès d'énergie superficielle produit par la coupure de liaisons, lors de la création de la surface. Ce réarrangement peut être peu important et se manifeste par un léger déplacement des atomes perpendiculairement à la surface. Cette relaxation de surface est soit positive (augmentation de la distance), soit négative (diminution de la distance), selon le matériau et le type de face du cristal. Ainsi, dans le cas des métaux, les faces les plus rugueuses (cfc (110), cc (100) et cc (111)) présentent des relaxations négatives de l'ordre de -3 à -15% : de -9 à -15% pour Al (110), de -6 à -10% pour Ag (110), de -5 à -11% pour W(100).³

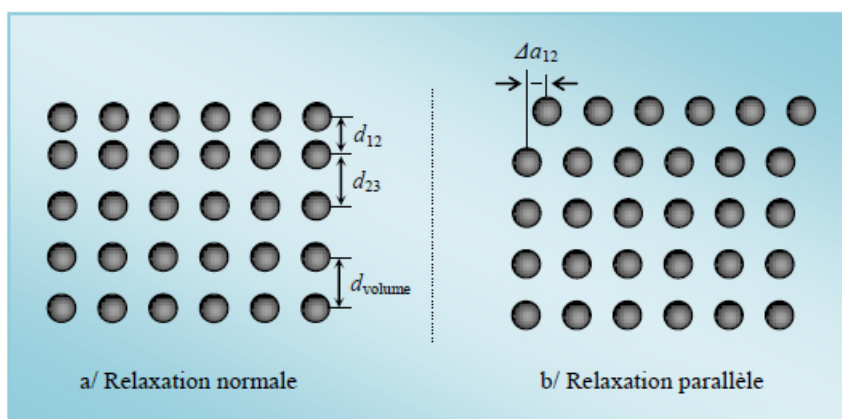


Figure II.1 : Illustration schématique de la relaxation : en (a) normale et en (b) parallèle dans la couche atomique extérieure d'un cristal.

c. Reconstruction (restructuration)

On rencontre aussi de nombreux cas où le réarrangement est très important. Il produit non seulement un déplacement des atomes perpendiculairement à la surface, mais aussi dans la direction parallèle à celle-ci : on dit alors que la surface est reconstruite. Cette reconstruction produit une structure totalement différente de celle d'un plan du volume. Un exemple typique est celui de la structure 7×7 de la face (111) du silicium, matériau de base de l'industrie de la microélectronique.³

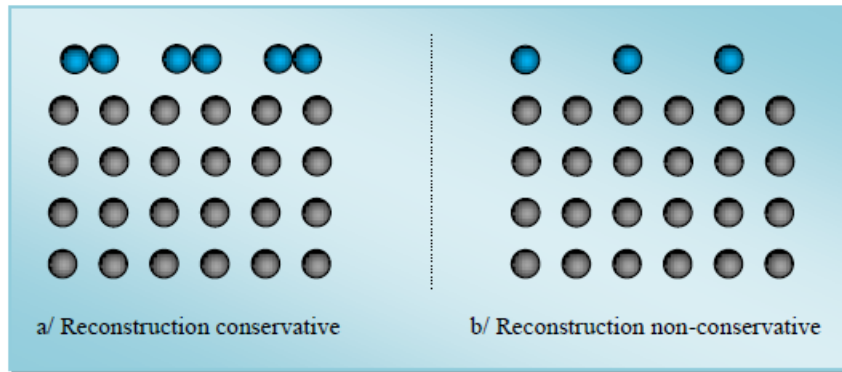


Figure II.2 : Illustration schématique des types de reconstruction possible : en (a) la reconstruction conservative ; le cas où la densité du nombre d'atome en surface est conservé en (b) la reconstruction non conservative ; cas où la densité du nombre d'atome en surface n'est pas conservé.

d. Ségrégation

La ségrégation désigne de manière générale des écarts locaux à la concentration nominale d'un soluté dans un solvant. On appelle ségrégation inter faciale le regroupement d'atomes de solutés sur les interfaces d'un matériau : surfaces, joints de grains, joints interphases...

La ségrégation dont il est question ici peut aussi concerner d'autres défauts étendus des matériaux cristallins, en particulier les dislocations.⁴

Considérons le cas simple d'un système binaire (un solvant et un soluté) constitué d'un cristal limite par une interface. La ségrégation du soluté dans l'interface se produira si elle s'accompagne d'une diminution de l'enthalpie libre du système. Par système, on entend ici l'ensemble constitué par le volume d'une part et l'interface d'autre part. Cependant, l'enthalpie libre du volume ne varie pas au cours du processus de ségrégation, car sa composition reste constante. En d'autres termes, c'est l'enthalpie libre de la seule interface, qu'on appelle souvent, mais de façon abusive : « énergie d'interface » qui détermine la force motrice de ségrégation. Il convient de bien distinguer le phénomène que l'on s'attache à décrire ici, la ségrégation, d'un autre phénomène très courant en métallurgie, la précipitation. Les deux principales différences sont les suivantes :

- La ségrégation interrassiale ne conduit pas à la formation d'une phase secondaire. Elle désigne simplement un changement de composition de l'interface, alors que la précipitation est la formation locale d'un composé bien défini.
- Elle peut se produire même si la concentration de soluté en volume est inférieure à la limite de solubilité. Alors, que la précipitation n'aura lieu que si la fraction molaire n'atteigne la stœchiométrie du précipité.

Dans les métaux usuels (fer, cuivre, nickel...) et leur alliage (aciers, laitons, superalliages...), on peut observer la ségrégation superficielle ou inter granulaire de certaines espèces même lorsqu'elles ne sont présentes qu'à l'état de traces. C'est par exemple le cas du soufre et du phosphore dans les aciers ou dans les alliages du nickel.

Dans le système Ni-S en particulier, on peut observer des facteurs d'enrichissement en soufre entre le joint de grain et le volume de l'ordre de 10^5 à 10^6 . En d'autres termes, il est possible de saturer le joint de grains en soufre pour des concentrations volumiques de moins de 1 ppm.⁴

II.3. LES SOLUTIONS SOLIDES

Les solutions solides sont des mélanges chimiquement homogènes à l'état solide, constitués d'un solvant solutés et d'un ou plusieurs solutés. En métallurgie, les solutions solides sont, résultant de l'addition d'un ou de plusieurs éléments étrangers (éléments d'alliage) dans un métal pur.

Dans certains cas, les métaux en présence sont miscibles en toute proportion. C'est le cas par exemple de l'or (Au) et de l'argent (Ag) qui forment une solution solide continue. La plupart du temps, il existe une concentration limite (limite de solubilité) en atomes de soluté au-delà de laquelle la structure cristalline est modifiée. Dans l'intervalle de concentration borné par cette concentration limite, la solution solide est dite primaire ou terminale.). Au-delà de cette concentration, les deux constituants peuvent former une solution solide ayant une structure cristalline différente de celle du métal de base : il s'agit d'une solution solide intermédiaire.

On observe également des solutions dont l'existence n'est possible que dans un domaine de concentration limité : on dit alors que les constituants forment un composé défini.²

Les atomes étrangers peuvent entrer en solution avec le métal de base :

- Soit en se substituant à ses atomes, on parle alors de solution solide de substitution,
- Soit en se plaçant aux interstices de son réseau, on parle alors de solution solide d'insertion.

En chimie, les règles de Hume-Rothery, du nom de William Hume-Rothery qui les a énoncées la première fois, donnent les conditions de base pour obtenir un alliage homogène avec solubilité totale à l'état solide (c'est-à-dire une solution solide). Il y a deux ensembles de règles, l'une pour les solutions solides de substitution et l'autre pour les solutions solides interstitielles.⁵

a. Les solutions solides de substitution

La plupart des solutions solides sont des solutions solides de substitution : les atomes étrangers occupent une fraction des sites réticulaires à la place des atomes de base. La structure cristalline est en général inchangée mais le paramètre de maille varie linéairement

avec la concentration en atomes étrangers. Les atomes de base et de l'élément d'alliage peuvent être répartis complètement au hasard sur les divers sites du réseau et la solution est dite désordonnée, c'est le cas quand les deux éléments constitutants sont parfaitement équivalents (même structure cristalline et dimensions atomiques voisines). Dans d'autres cas, il y a une tendance plus ou moins marquée à l'acquisition d'un ordre (solution ordonnée) ou à un rassemblement d'atomes du même type comme cela est indiqué sur ci-dessous.⁵ Les règles de Hume-Rothery pour les solutions solides de substitution sont :

- Les éléments constituant l'alliage doivent avoir la même structure cristallographique (par exemple, élément cubique à faces centrées avec un autre élément cubique à faces centrées).
- Les atomes doivent avoir une taille voisine : leurs rayons ne doivent pas différer de plus de 15 %. Dans le cas contraire, la solubilité sera très limitée.
- La valence des deux éléments doit être identique (exemple : bismuth et antimoine).
- Le soluté et le solvant doivent posséder une électronégativité similaire. Si la différence est trop élevée, les métaux vont tendre à former un intermétallique plutôt qu'une solution solide.



Figure II.3 : Type de solutions solides de substitution

b. Les Solutions Solides d'Insertion (ou Interstitielles)

Lorsque le rayon atomique de l'élément B est suffisamment faible, cet élément peut occuper les sites interstitiels de la structure A. Seuls les atomes de faible diamètre pourront conduire à des solutions solides de ce type, par exemple C, N, O, H, B.⁵ Les règles de Hume-Rothery pour les solutions solides interstitielles sont :

- Les atomes du soluté doivent être plus petits que les pores de la structure cristalline du solvant.
- Le soluté et le solvant doivent posséder une électronégativité similaire.

Deux types de sites interstitiels sont possibles, et ce pour chacune des structures, à savoir cubique à faces centrées ainsi que la structure cubique centré :

- Les sites octaédriques pour la structure Cubique à Faces Centrées (CFC)

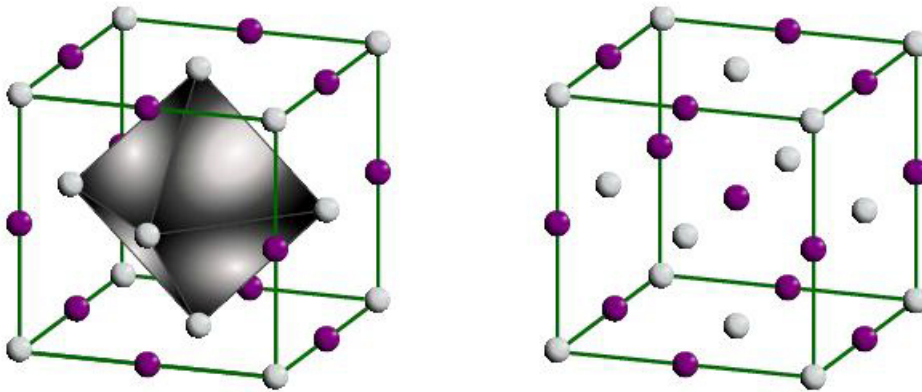


Figure II.4: Site interstitiel octaédrique (CFC).

- Les sites tétraédriques pour la structure Cubique à Faces Centrées (CFC)

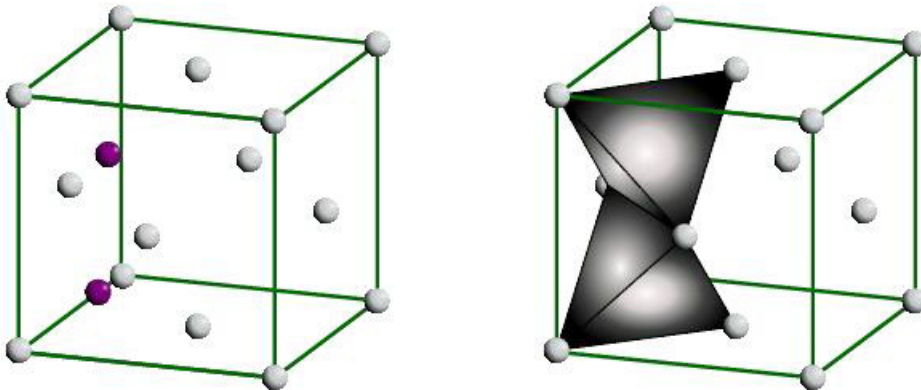


Figure II.5: Site interstitiel tétraédrique (CFC).

- Les sites octaédriques pour la structure Cubique Centrée (CC)

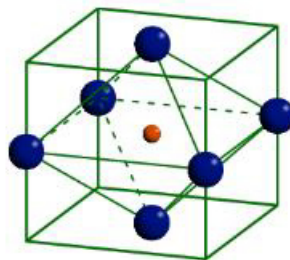


Figure II.6 : Site interstitiel octaédrique (CC).

- Les sites tétraédriques pour la structure Cubique Centrée (CC)

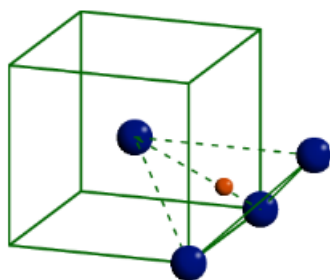


Figure II.7: Site interstitiel tétraédrique (CC).

II.4. LA CATALYSE

Les réactions catalytiques jouent un rôle important dans notre vie. Elles interviennent dans les Réactions biologiques (respiration, transport et assimilation des aliments, photosynthèse des plantes), comme elles jouent un rôle important dans beaucoup de processus industriels majeurs, notamment dans la fabrication des produits chimiques usuels (engrais, colles, plastiques, peintures).⁶

Les réactions catalytiques sont surtout présentes dans le raffinage du pétrole brut à des fins d'obtention de produits utilisables (carburants, produits spéciaux comme la cires ou la paraffines). L'industrie automobile et d'autres types d'industrie produisant des composés nocifs ne sont pas exemptés de l'utilisation des réactions catalytiques car ces usines sont tenues, par la force des lois d'antipollution, à éliminer ou à transformer de ces matières nocives en produits inoffensifs.

La réaction catalytique est une réaction chimique qui fait intervenir des réactifs et un catalyseur.

Le catalyseur est une substance qui permet l'accélération ou la réorientation de la cinétique de réaction chimique sans paraître participer à cette réaction, et dans certains cas à la sélectivité pour diriger la réaction dans un sens privilégié (réaction concurrente, production d'un produit plutôt qu'un autre). Le catalyseur est utilisé en quantité beaucoup plus faible que les produits réactifs. Il n'apparaît pas en général dans le bilan de réaction, donc pas dans son équation globale. Cependant les molécules du catalyseur participent à la réaction dans une étape, ce qui explique leur influence sur la vitesse de réaction, et ensuite elles sont régénérées dans une étape subséquente. Le catalyseur reste parfois intimement mélangé au produit final.

Le phénomène de catalyse est une interaction entre les réactifs et la surface du catalyseur. La première couche de la surface y joue le rôle le plus dominant par rapport aux autres couches de la zone surfacique du catalyseur. Cette surface accessible aux réactifs s'exprime en m^2/g , et est dite surface spécifique. Il est donc impératif d'augmenter la surface spécifique pour que le rendement de la catalyse soit élevé. La forme géométrique du catalyseur y joue un rôle important. Ainsi, le rendement catalytique ne dépend pas que de la concentration du catalyseur a proprement dit mais aussi de sa surface spécifique.⁶

On distingue trois types de la catalyse :

- La catalyse homogène, si le catalyseur et les réactifs ne forment qu'une seule phase (souvent liquide).
- La catalyse hétérogène, si le catalyseur et les réactifs forment plusieurs phases (généralement un catalyseur solide pour des réactifs en phase gazeuse ou liquide).
- La catalyse enzymatique, si le catalyseur est une enzyme, c'est-à-dire une protéine ; de nombreux caractères de la catalyse enzymatique (influence de la concentration du catalyseur, types de succession d'étapes, etc.) sont les mêmes que ceux de la catalyse homogène.

II.5. LE PLATINE

a. Découverte et dénomination

Ce métal, appartenant au groupe des platinoïdes ou métaux du groupe du platine dits MGP (ou PGM en anglais pour Platinum group metals), était utilisé en Amérique précolombienne, ainsi que probablement par la plupart des cultures néolithiques et chalcolithique majeures de l'Eurasie. Toutefois la première référence européenne apparut en 1557 dans les écrits de l'humaniste Jules César Scaliger (1484-1558) qui le décrit comme un métal mystérieux venant de mines d'Indes Occidentales situées entre Darién (Panama) et Mexico. Les Conquistadors hispaniques nomment d'emblée le métal « platina » (petit argent) quand ils le découvrent sous forme native en Colombie actuelle. Les Indiens et les colons à l'esprit pratique (il s'agit d'un métal inaltérable, relativement malléable et très ductile) s'en servaient pour de multiples usages, ustensiles divers, balles, pierres à fusils, en théorie illégaux et interdits sous peine de mort.

Le curieux métal platine ne fut vraiment étudié pour lui-même que par le militaire et astronome Antonio de Ulloa (1716-1795), qui avec Jorge Juan y Santacilia (1713-1773), avait été chargé par le roi Philippe V d'Espagne de rejoindre la mission scientifique française au Pérou (1735–1745). Parmi d'autres objets selon lui inédits, Ulloa observa le platina del pinto, un métal inexploitable trouvé avec l'or de Nouvelle-Grenade (Colombie).

Des corsaires britanniques interceptent le navire d'Ulloa sur le chemin du retour. Quoiqu'il fût bien traité en Angleterre et admis plus tard comme membre de la Royal Society, le savant étranger captif n'a pas le droit de publier avant 1748. Avant que cela ne puisse arriver, Charles Wood soupçonne indépendamment l'élément en 1741, avant que le médecin et chimiste William Brownrigg, avec l'aide de Ulloa, le décrive en minéralogie en 1748. Mais il fallait disposer de l'usage d'un chalumeau performant, mis au point plus tard par les chimistes et minéralogistes suédois à la fin du xviii^e siècle, pour initier les rudiments de la chimie du platine, comme sa mise en forme en joaillerie. Il faut donc se résigner à admettre, sans oublier l'héritage savant, que le chimiste anglais Wollaston démontre en 1803 que le corps simple

métallique est bien issu d'un élément particulier, nommé platinum en latin ou en anglais savant, soit platine en français, das Platin en allemand, platino en italien ou en espagnol.

Le symbole alchimique du platine a été créé tardivement après par "fusion" ou accollement des symboles, respectivement lunaire et solaire, de l'argent et de l'or. Ce métal de transition fait partie du sous-groupe ou triade du nickel, avec le nickel et le palladium, et dans un sens plus large du sous-groupe des éléments du groupe 10. Ce métalloïde lourd avec l'osmium et l'iridium figure parmi les éléments de la période 6. Mais le nickel se distingue des deux platinoïdes Pd et Pt: il possède des formes ioniques simples et se révèle globalement plus réactif.⁷

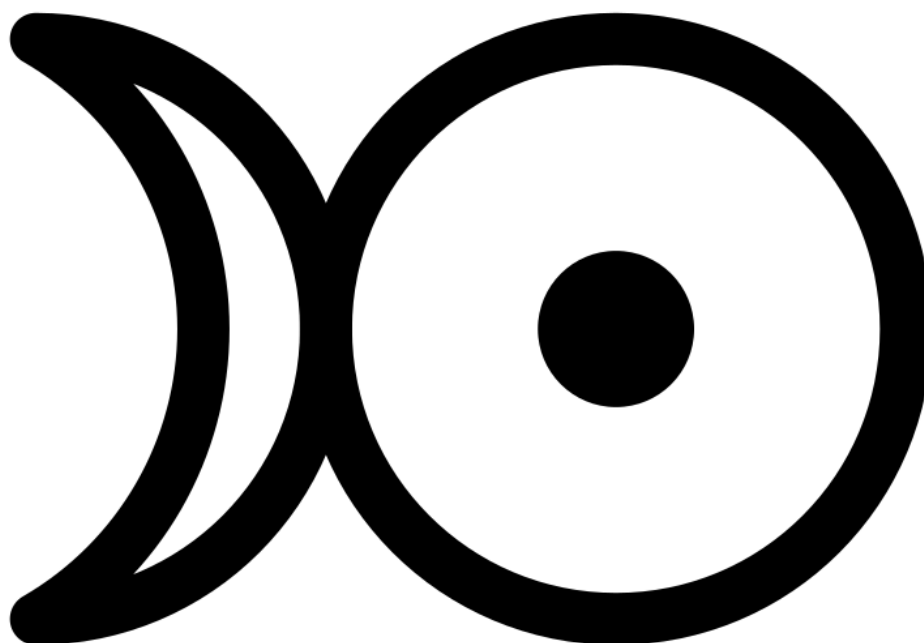


Figure II.8 : Symbole alchimique du platine.

b. Propriétés physiques, chimiques et cristallographiques

Le platine est un métal de transition de couleur blanche à gris-blanche, à reflet métallique, brillante (figure II.9). Ce platinoïde lourd est dense de densité avoisinant 21,4 assez mou et malléable, très ductile (il peut être filé en fil très fin), rare et précieux et très résistant à la corrosion.

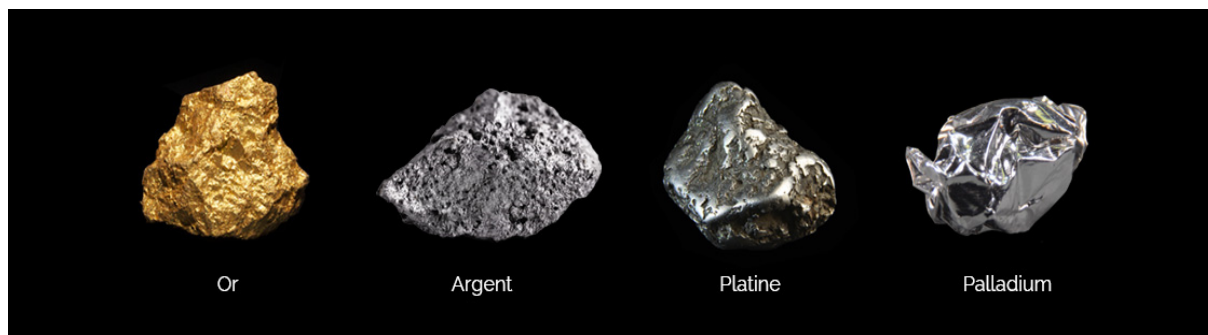


Figure II.9 : Illustration comparative de quelque métaux de transition dont le Platine.

Il s'agit d'un métal noble, d'un métal précieux non magnétique (pur), bon conducteur thermique et électrique. Son coefficient de dilatation thermique est proche de celui du verre. Sa résistance à l'abrasion et au ternissement font qu'il est apprécié en bijouterie. Son point de fusion est élevé de l'ordre de $1\,770\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pour l'artisan joaillier, le platine est un métal dense qui se soude à de très hautes températures aux alentours ou au-delà de $2\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$, mais ne s'oxyde quasiment pas et reste très blanc. La plage de travail est grande car son point d'ébullition dépasse $3\,800\text{ }^{\circ}\text{C}$.⁸

Le platine natif ne s'altère pas à l'air et reste très stable sur un plan chimique. Il est possible de le chauffer au chalumeau sans ternissement de sa surface, même dans une zone en fusion partielle. Il s'agit d'un métal réfractaire. « Le platine roche », c'est-à-dire qu'il cloque, mousse ou forme des cloques en se solidifiant. En réalité, sa résistance à l'oxydation est relative, l'oxyde de platine PtO se forme à haute température et haute pression. Néanmoins ce corps simple est globalement plus réactif que l'osmium ou l'iridium métallique.

Le platine est inattaquable par les bases fortes et acides forts, à l'exception notable de l'eau régale.⁹ Citons ses propriétés physico-chimiques remarquables, en termes d'adsorption et de catalyse. Un fil fin de platine peut initier et favoriser la décomposition de la vapeur de méthanol en gaz dihydrogène et en méthanal CHO . Il s'agit d'un des premiers métaux précieux utilisé en catalyse dans la synthèse de l'acide sulfurique. Il est parfois présent dans les pots d'échappement à l'état finement divisé, sous l'aspect d'une matière dénommée mousse de platine.

Notons que les diverses éponges ou mousses de platine étaient fabriquées à l'origine par divers procédés thermiques, au contraire du noir de platine obtenu par réduction de corps organo-platiniques en solution aqueuse et précipitation chimique en fines particules. À température ambiante, une éponge ou mousse de Pt peut adsorber, c'est-à-dire fixer sur sa grande surface spécifique, cent fois son poids de gaz dihydrogène, et parfois jusqu'à vingt fois son poids de gaz dioxygène.

De plus la mousse de platine chauffée libère ses gaz, sans les dénaturer. Ce métal d'adsorption est connu depuis les travaux pionniers de Sir Humphrey Davy en 1817, cette reconnaissance ayant ouvert le champ de la catalyse en chimie.¹⁰

c. Propriétés catalytiques

Le platine sous toutes les formes, catalyse un grand nombre de réactions. On l'utilise pratiquement à l'état de noir, de mousse, de colloïde, d'alliage avec le fer, l'aluminium ...

Les applications les plus fréquemment sont la synthèse de l'eau, de l'anhydride sulfurique, l'oxydation du gaz ammoniac, l'hydrogénation des aldéhydes, des cétones, des liaisons éthyléniques et acétyléniques. C'est un catalyseur d'hydrogénation plus doux que le nickel, aussi permet-il de faire des réactions sélectives.

Les théoriciens essaient de trouver une interprétation des réactions par adsorption, par surface de contact formation d'hydrure d'oxydes, de composés définis, de composés d'insertion, aucune théorie unique n'a prévalu jusqu'ici.

On prend aussi comme un catalyseur le platine d'Adams qui est un mélange de platine et d'oxydes. Les deux expériences de catalyse les plus spectaculaires ont lieu avec une spirale de platine légèrement chauffée, introduite dans un mélange de vapeurs d'alcool et d'oxygène (ou d'air) ce qui provoque la formation d'acétaldéhyde. L'incandescence de la spirale persiste tant qu'on renouvelle le mélange. C'est l'expérience de la lampe sans flamme de Davy.¹¹

Le platine interagit avec de nombreuses molécules, ce qui en fait un catalyseur très recherché. À température ambiante, il résiste cependant à de nombreuses attaques chimiques : il ne s'oxyde pas à l'air libre, et n'est corrodé que par les cyanures, les halogènes, le soufre et les métaux alcalins caustiques. Sauf à l'état de micro- ou nanoparticules, il est insoluble dans l'acide chlorhydrique HCl et dans l'acide nitrique HNO₃, mais il se dissout dans l'eau régale (mélange de ces deux acides). Le platine ne s'oxyde ni à l'air ambiant ni en présence d'oxygène O₂ pur, mais, en faisant réagir de l'acide chloroplastique H₂PtCl₆·6H₂O avec divers sels azotés, on obtient un nitrate de platine qui, une fois réduit, donne un oxyde hydraté de platine qui pourra être encore réduit en dioxyde de platine PtO₂, un oxyde lamellaire stable semblable au rutile TiO₂ d'un point de vue cristallographique, qui a également un pouvoir catalytique (catalyseur d'Adams), et qui peut être réduit en platine colloïdal par l'hydrogène H₂ afin d'obtenir par exemple un catalyseur beaucoup plus puissant appelé noir de platine, très réactif de par sa surface particulière. On peut obtenir aussi, par un procédé en partie semblable, une éponge de platine, un autre type de catalyseur en platine pur, qui offre de même une large surface, comparable au noir de platine.

Les caractéristiques catalytiques du platine, comme celles des six autres métaux du groupe du platine, sont exceptionnelles. Ainsi, un mélange d'hydrogène H₂ et d'oxygène O₂ explose en présence de platine : le platine catalyse la réaction, qui est exothermique, l'élévation de température consécutive provoque alors un emballement de la réaction, d'où l'explosion. Sous certaines formes, le platine est un puissant toxique (il détruit l'ADN en empêchant la double hélice de se dérouler), ce pourquoi il est utilisé pour traiter certains cancers (chimiothérapie) en bloquant le processus de division rapide normal de certaines cellules (dont celles qui font pousser les cheveux, d'où une chute des cheveux lors de certaines chimiothérapies).¹²

II.6 SECTEURS D'UTILISATION DU PLATINE

Dans le monde, la catalyse automobile est, de très loin, le principal secteur d'utilisation des platinoïdes dans l'ensemble. Ainsi, elle comptait, en 2020, pour 56 % des emplois du platine, du palladium et du rhodium réunis. L'Europe avec 28,9 de tonne de platine consommées en catalyse automobile en 2020 représente 40,6 % de la consommation de ce secteur. La Chine avec, en 2020, 29,4 de tonne de platine consommées en bijouterie, représente 55,4 % de la consommation de ce secteur.

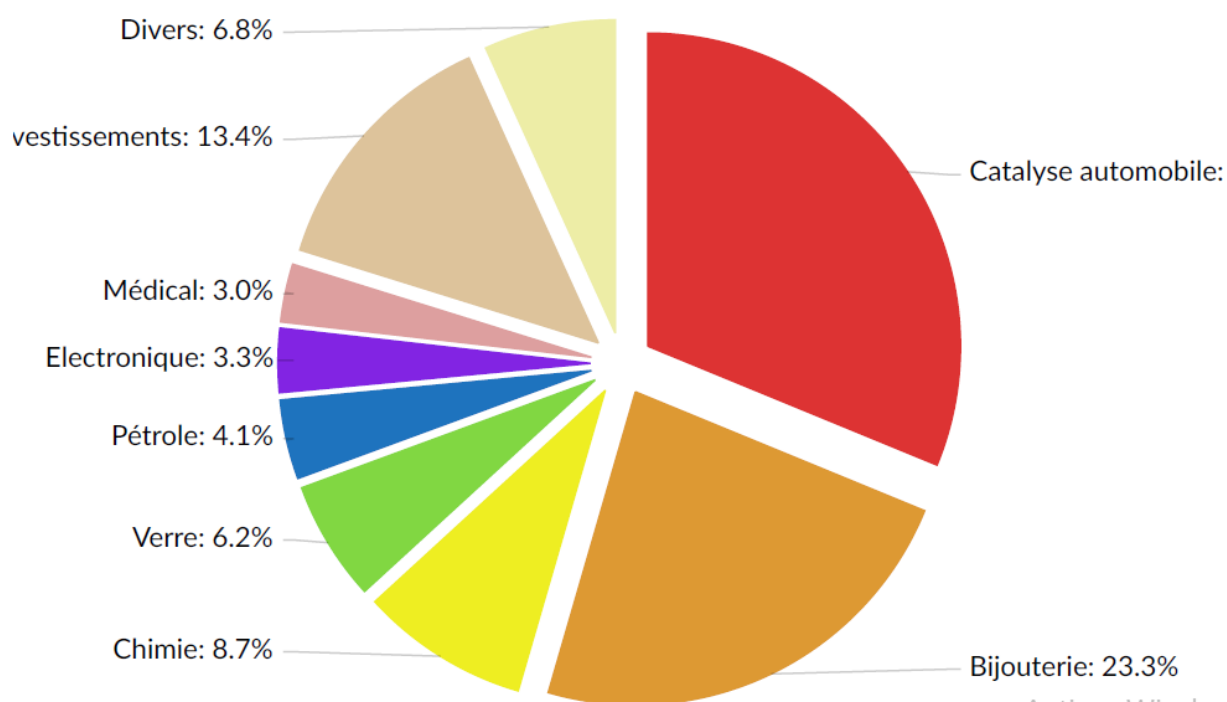


Figure II.10 : Graphique en secteurs résumant l'utilisation mondiale en 2020 du Platine dans les différents secteurs Source.¹³

Catalyse automobile	31,2 %	Pétrole	4,1%
Bijouterie	23,3 %	Électronique	3,3 %
Chimie	8,7 %	Médical	3,0 %
Verre	6,2 %	Investissements	13,9 %

Tableau II.1 : Récapitulatif de l'usage du Platine par domaine dans le globe en 2022 en pourcentage.¹³

Domaines d'applications du Platine :

- Il est utilisé en catalyse chimique principalement pour fabriquer des silicones mais aussi pour la synthèse du paraxylène destiné à produire de l'acide téréphtalique puis du polyéthylène téréphtalate (PET). Il est également employé dans les toiles permettant de catalyser l'oxydation de l'ammoniac en oxyde d'azote lui même transformé en acide nitrique. En général, le catalyseur est peu consommé lors de son utilisation et au bout d'un certain temps est facilement recyclable, sauf dans le cas de la fabrication des silicones où il est employé dans leur vulcanisation à froid sous forme, en général, d'acide chloroplatinique, H_2PtCl_4 , une partie du catalyseur se trouve incorporé dans le produit final. Par exemple, les silicones des implants mammaires renferment de 6 à 8 μg de Pt/g de silicone, soit plus que la teneur des minerais sud-africains.
- Dans l'industrie verrière, le platine, allié à 5 à 20 % de rhodium, est employé dans la confection de filières pour la production de fibre de verre, d'un diamètre compris entre 5 et 13 μm et pour la fabrication d'écrans à cristaux liquide (LCD).
- En électronique, le platine est utilisé à 95 % dans la fabrication de disques durs, sous forme d'alliages cobalt-chrome-platine, dans des couches minces magnétiques d'environ 20 nm.
- Dans les pots catalytiques 3 voies, le platine ou le palladium permettent la conversion du CO et des hydrocarbures imbrûlés en CO_2 et en eau alors que le rhodium permet la conversion des oxydes d'azote en diazote et eau lorsque le rapport air/carburant est de 14,7. La teneur en platinoïdes est de 2 à 3 g par véhicule. Pour les véhicules diesel, c'est avant tout le platine qui est utilisé, avec une teneur en platinoïdes de 7 à 8 g par véhicule. Ainsi, et même si pour ceux fonctionnant à l'essence, c'est principalement le palladium, associé au rhodium qui est utilisé, le platine peut toujours être utilisé, le cas échéant il est aussi associé au rhodium.
- Le platine a de nombreuses autres applications, du fait de sa résistance à la corrosion, en particulier à haute température. Il est employé comme creuset pour diverses fusions, dans des thermocouples (platine/platine-rhodié), comme électrodes, en particulier dans les pacemakers, comme revêtement, sous forme d'alliage avec l'aluminium, de pales de turbines de réacteurs...
- En fin, et s'est ce qui suscite notre intérêt dans cette thèse, il permet de catalyser la réaction du dihydrogène avec le dioxygène, avec formation d'eau, à la base du fonctionnement des piles à combustible.

RÉFÉRENCE

- [1] Mechti, Z. (2012). La ségrégation superficielle dans des alliages de métaux CFC.
- [2] Considine, D. M., & Considine, G. D. (2013). Van Nostrand's scientific encyclopedia. Springer Science & Business Media.
- [3] Rabah, C. (2012). Modélisation théorique de la dynamique vibrationnelle des couches ultra minces des surfaces alliages métalliques ordonnées avec applications aux systèmes de surfaces Pd/Gu et Pd-Au (Doctoral dissertation, Université Mouloud Mammeri).
- [4] Frédéric Christien. Ségrégation inter faciale dans les métaux. Matériaux. Université de Nantes, 2013.
- [5] H. K. D. H. Bhadeshia, « Solid Solutions: The Hume-Rothery Rules » [archive], Department of Materials Science and Metallurgy, Université de Cambridge, 2005
- [6] Join, B. (2007). Formation stéréocontrôlée de liaisons carbone-phosphore par hydrophosphination: application à la synthèse de nouveaux ligands optiquement purs pour la catalyse (Doctoral dissertation, Caen).
- [7] Sortais-Soulard, C. (2004). Équilibres oxydo-réducteurs dans les dichalcogénures de platine et de palladium. Influence de la pression sur la redistribution du nuage électronique (Doctoral dissertation, Université de Nantes).
- [8] Ward, R. (1960). Nouveau Traité de Chimie Minérale. Journal of the American Chemical Society, 82(17), 4756-4756.
- [9] Jedináková-Křížová, V. (1994). Substoichiometric determination of micro-amounts of silver in platinum. Journal of radioanalytical and nuclear chemistry, 183(1), 93-98.
- [10] Sortais-Soulard, C. (2004). Équilibres oxydo-réducteurs dans les dichalcogénures de platine et de palladium. Influence de la pression sur la redistribution du nuage électronique (Doctoral dissertation, Université de Nantes).
- [11] Batis, H. (2013). Le développement des idées sur la combustion catalytique sans flamme au XIX^e siècle. l'actualité chimique, (375-376).
- [12] Zhang, S., Li, L., & Kumar, A. (2008). Materials characterization techniques. CRC press.
- [13] PGM market report, Johnson Matthey, mai 2021.

CHAPITRE III

*Calcul préliminaire des potentielle catalyseur par le
biais de la thermodynamique*

I.1 Introduction

Dans les systèmes solides, la ségrégation est la forme la plus répandue de l'enrichissement des interfaces et par conséquent il est primordial de mettre en exergue l'importance de ce phénomène et d'essayer de le quantifier d'une manière correcte et exacte.

L'interface choisie dans notre cas est la surface libre, c'est-à-dire le contact entre la surface d'un matériau et une phase non condensée (vapeur, gaz, vide).

Dans ce chapitre nous allons essayer de comprendre quelles sont les énergies qui sont à la base de la ségrégation de surface. La quantification de ces forces nous permet de faire un bon choix sur le solvant M, où M est un métal, tel que la surface de la solution solide M(Pt) soit entièrement couverte de Pt. On parle alors d'une surface riche en Pt. Ceci constitue l'objectif de notre travail.

Pour cela, nous adoptons une approche thermodynamique basée sur l'approche de Gibbs¹⁻⁷.

I.2 Modèles statistiques des solutions solides

Une compréhension peu approfondie de la mécanique statistique suffit à décrire et à prédire beaucoup de propriétés thermodynamiques des solutions et cela par l'intermédiaire du développement de modèles simples.

Les modèles les plus utilisés sont :

- ✓ Le modèle de la solution idéal.
- ✓ Le modèle de la solution régulière.

La description thermodynamique de ces modèles se base essentiellement sur la notion de grandeurs thermodynamiques de mélange⁸. Les fonctions d'état pour un système binaire (A, B) sont de la forme :

$$\Delta Y_m^M = Y_{ap.m} - Y_{av.m} = x_A \Delta Y_A + x_B \Delta Y_B \quad (\text{III.1})$$

où : ΔY_m^M est la grandeur thermodynamique de mélange

$Y_{ap.m}$ est la grandeur après mélange

$Y_{av.m}$ est la grandeur avant mélange

Ainsi, l'enthalpie libre de mélange est définie comme :

$$\Delta G_m^M = G_{apm} - G_{avm} = x_A \Delta G_A + x_B \Delta G_B \quad (\text{III.2})$$

Avant le mélange, l'énergie de Gibbs du système est :

$$G_{avm} = x_A \mu_{0A} + x_B \mu_{0B} \quad (\text{III.3})$$

où μ_{0A} et μ_{0B} sont les potentiels chimiques des éléments purs A et B respectivement.

après le mélange, l'énergie de Gibbs du système est :

$$G_{apm} = x_A \mu_A + x_B \mu_B \quad (\text{III.4})$$

où μ_{0A} et μ_{0B} sont respectivement les potentiels chimiques des éléments A et B dans le mélange.

Ces derniers s'expriment par :

$$\mu_A = \mu_{0A} + RT \ln a_A \quad (\text{III.5})$$

$$\mu_B = \mu_{0B} + RT \ln a_B \quad (\text{III.6})$$

où a_A et a_B sont les activités des composants A et b dans le mélange.

De ce fait, l'équation (III.2) devient :

$$\Delta G_m^M = \Delta H_m^M - T \Delta S_m^M = RT (x_A \ln a_A + x_B \ln a_B) \quad (\text{III.7})$$

La connaissance des activités thermodynamique est une tâche ardue. Par conséquent, on fait appel à des approximations, en l'occurrence les modèles de la solution idéal et de la solution régulière.

I.2.1 Le modèle de la solution idéale

L'hypothèse principale pour ce type de solution est qu'il n'y a pas un changement d'énergie associé au réarrangement des deux constituants A et B. Pour chacun d'eux, l'activité sera égale à la fraction molaire, soit :

$$a_i = x_i \quad (\text{III.8})$$

$$\Delta H_m^{id} = 0 \quad (\text{III.9})$$

$$\Delta S_m^{id} = -R (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (\text{III.10})$$

I.2.2 Le modèle de la solution régulière

Le modèle de la solution régulière est le plus utilisé du fait qu'il fournit une bonne description qualitative pour beaucoup de phénomènes (ségrégation, chimie des surfaces, chimie des solutions...) et permet aussi de prédire et d'estimer les propriétés des solutions.

L'enthalpie libre de mélange est :

$$\Delta G_m^M = \Delta G_m^M)_{\text{idéal}} + \Delta G_m^E \quad (\text{III.11})$$

Où $\Delta G_m^M)_{\text{idéal}}$ est l'enthalpie libre du mélange selon le modèle de la solution idéale, et ΔG_m^E est l'excès du modèle de la solution régulière par rapport au modèle de la solution idéale.

Pour ce type de solution, nous avons :

$$\Delta H_m^E \neq 0 \quad (\text{III.12})$$

$$\Delta S_m^E = 0 \quad (\text{III.13})$$

Pour l'approximation d'ordre zéro (ou solution strictement régulière), l'énergie libre d'excès :

$$\Delta G_m^E = \Delta H_m^E = \Omega x_1 x_2 \quad (\text{III.14})$$

où Ω est le paramètre de l'approximation d'ordre zéro de la solution régulière et qui est une constante positive ou négative indépendante de la température et la composition. Ce paramètre compare l'énergie de la liaison U_{AB} entre atomes dissemblables A(B) avec les énergies des liaisons U_{AA} et U_{BB} entre atomes semblables A(A) et B(B), soit ⁷⁻⁹ :

$$\omega_{AB} = U_{AB} - \frac{U_{AA} + U_{BB}}{2} \quad (\text{III.15})$$

et
$$\Omega = Z N_{\text{Avo}} \omega_{AB} \quad (\text{III.16})$$

où Z est le nombre de coordianance, et N_{Avo} est le nombre d'Avogadro.

- Si $\Omega > 0$, la solution est dite exothermique et il y'aura une formation d'une phase possédant une tendance vers l'ordre.
- Si $\Omega < 0$, la solution est dite endothermique et une région d'immiscibilité apparaît, produisant ainsi une séparation de phases dans le volume ⁹⁻¹².

L'activité thermodynamique dans cas n'est plus égale à la fraction molaire. Elle est aussi en fonction de Ω . L'activité thermodynamique a_i pour un composant i s'écrit :

$$a_i = f_i x_i$$

où γ_i est le coefficient d'activité thermodynamique qui s'exprime par ⁹⁻¹²:

$$f_i = \exp \left[\frac{\Omega(1 - x_i)^2}{RT} \right]$$

I.3 Approche thermodynamique de la ségrégation de surface

Les premières approches thermodynamiques de la ségrégation ont été faites pour la ségrégation aux joints de grains. Une première approche thermodynamique pour l'étude de la ségrégation d'équilibre dans les joints de grains fut proposée par Maxwell-Boltzmann ¹¹.

Dans une solution binaire diluée A(B), où A est le soluté et pour deux sites différents 1 (grain) et 2 (joint de grains), les concentrations de A dans ces deux sites **C1(A)** et **C2(A)** sont liées par la relation de :

$$\frac{C_1(A)}{C_2(A)} = \exp \left[\frac{-\Delta G}{RT} \right] \quad (\text{III.17})$$

Où ΔG_{12} représente la différence dans les enthalpies libres des deux sites 1 et 2.

Pour les systèmes non dilués, différentes théories ont été développées pour traiter du phénomène de ségrégation aux joints de grains.

Maclean proposa un modèle statistique en se référant au modèle d'adsorption de Langmuir. Ainsi, il considère une ségrégation monocouche au joint de grain. Il montra que l'équilibre thermodynamique du système est réalisé à une concentration aux joints de grains de l'élément ségréguant vérifiant l'équation suivante, dite de Langmuir – Maclean ¹² :

$$\frac{x_b}{x_b^0 - x_b} = \frac{x_c}{1 - x_c^0} \exp \left[\frac{-\Delta G}{RT} \right] \quad (\text{III.18})$$

où x_b est la fraction molaire au joint de grains, et x_b^0 est la fraction molaire de saturation au joint de grains. Cette limite est conditionnée par la limite de solubilité dans le volume x_c^0 . La grandeur x_c est la fraction molaire du volume et ΔG est l'enthalpie libre de ségrégation au joint de grains.

Maclean attribue la ségrégation aux joints de grains aussi à l'effet de l'énergie élastique. Les déformations dans le réseau du aux différentes tailles des atomes des composants contribuent en effet à la ségrégation aux joints de grains. L'énergie de ségrégation ΔG est égale dans ce cas à l'énergie de relaxation exprimée par Wynblatt et Ku par la relation¹³:

$$\Delta G = E_{elas} = E_d = 24 \pi N K G r_0 r_1 \quad (\text{III.19})$$

où N est le nombre d'Avogadro, K est le module de compressibilité du volume du soluté (bulk modulus), G est le module de cisaillement du solvant (shear modulus), r_0 et r_1 sont respectivement les rayons atomiques du solvant et du soluté.

Hondros et Seah¹⁴ traitèrent la ségrégation dans les joints de grains à partir de concepts théoriques de l'adsorption multicouches, connus sous le nom de la théorie de BET, contrairement à l'approche de Maclean, où la ségrégation intergranulaire est traitée selon le concept d'adsorption monocouche. Hondros et Seah établirent une expression de la concentration de l'élément de ségrégation aux joints de grains sous la forme :

$$\frac{x_b}{x_b^0 - x_b} = \frac{x_c}{1 - x_c^0} \exp \left[\frac{-\Delta G'}{RT} \right] \quad (\text{III.20})$$

Où x_c^0 est la solubilité à l'état solide,

$$\text{et avec : } \Delta G' = \Delta G_{sol} - \Delta G_{gb} \quad (\text{III.21})$$

ΔG_{gb} est l'enthalpie libre pour un joint de grains,

ΔG_{sol} est l'enthalpie libre pour la solution,

$\Delta G'$ est l'enthalpie libre de ségrégation à un joint de grains.

I.3.1 Modèle de Miedema

Miedema¹⁵ proposa un modèle théorique rassemblant trois forces motrice de la ségrégation de surface : l'effet de surface, l'effet de miscibilité et l'effet de déformation du réseau. En se basant sur le modèle de la solution régulière, il établit l'expression suivante pour le calcul de la concentration de surface pour une solution solide binaire A-B:

$$\frac{C_1^A}{C_b^A} = \exp \left[F \Delta H_{sol}^A - \frac{g(\gamma_A^{s,o} - \gamma_B^{s,o}) V_A^{2/3}}{3 RT} + 0.42 K V_m \frac{\delta^2}{RT} \right] \quad (\text{III.22})$$

où C_1^A et C_b^A sont les concentrations de A dans la première monocouche et dans le volume respectivement, F est le facteur de relaxation égal à 0.71, g est une constante égale à $4,0e^8$, $\gamma_i^{s,o}$ est la tension de surface de $i=A, B$ pur à l'état solide, K est le module de compressibilité

du soluté, V_m est le volume molaire moyen et $\delta = \frac{V_A^{1/3} - V_B^{1/3}}{V_m^{2/3}} \quad (\text{III.23})$

En comparaison avec les résultats expérimentaux sur 22 systèmes métalliques (tableau III.1), sur le fait que la ségrégation aura lieu ou non, les calculs théoriques de Miedema sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux excepté pour le système Ni-Pt, où il suppose que la valeur du terme de l'énergie de déformation est surestimée.

Miedema conclue que l'énergie de surface pour ces systèmes est généralement le facteur prédominant pour la ségrégation de surface¹⁶.

A (B: solvant)	I Chaleur de solution	II tension de surface	III Effet de taille	$\ln\left(\frac{C_I^A}{C_b^A}\right)$	Expérience
Ag (Au)	-0,5	+2.1	0.0	+1.6	Oui
Ag (Au)	-0,6	-2.1	0.0	-2.7	Non
Au (Cu)	-0,8	+2.2	+1.0	+2.4	Oui
Cu(Au)	-0,6	-1.8	+1.0	-1.4	Non
Ag(Cu)	+0,1	+4.3	+0.8	+5.2	Oui
Ag(Pd)	-0.7	+6.3	+0.2	+5.8	Oui
Au(Pt)	+0.5	+7.5	+0.2	+8.2	Oui
Au(Pd)	0.0	+4.1	+0.2	+4.3	Oui
Cu(Ni)	+0.7	+3.6	0.0	+4.3	Oui
Ni(Cu)	+0.7	-3.4	0.0	-2.7	Non
Cr(Fe)	-0.2	+1.0	0.0	+0.8	Oui
Zr(Fe)	-3.4	+5.8	+3.2	+5.6	Oui
Cu(Fe)	+1.6	+4.3	0.0	+5.9	Oui
Ni(Fe)	-0.2	+0.6	0.0	+0.4	Oui
Mn(Fe)	0.0	+5.5	0.0	+5.5	Oui
Cr(Pt)	-2.4	+0.9	+0.8	-0.7	Non
Fe(Pt)	-1.3	-0.1	+0.8	-0.6	Non
Cu(Pt)	-0.7	+4.1	+0.7	+4.1	Oui
Ni(Pt)	-0.5	+0.4	+1.2	+1.1	Non
Ag(Rh)	-1.1	+11.2	+0.4	+12.7	Oui
Pt(Os)	-0.1	+6.8	+0.1	+6.8	Oui
Au(Ni)	+1.0	+6.8	+1.7	+9.5	Oui

Tableau III.1. Comparaison entre les différentes énergies dans la ségrégation¹⁶.

Selon le tableau ci-dessus on voit que la force de taille (énergie de déformation) est toujours positive ou bien nulle par contre les deux autres énergies des fois sont positives et des fois sont négatives. Donc le résultat de la sommation de ces énergies détermine s'il y a une ségrégation ou non.

Dans le tableau précédent un seul cas du système Ni(Pt) ou le Pt ne ségrège pas malgré la somme des énergies est positive, on peut le considérer comme un cas exceptionnel.

En conclusion, on ne peut dire qu'il est difficile de prédire la ségrégation de surface d'un élément en se basant seulement sur une des trois énergies de ségrégation. Toutefois, pour les métaux de transitions la contribution de l'énergie de surface à la ségrégation semble dominante.

I.4 Modèle de Boutassouna (modèle utilisée)

Dans ce travail le modèle utilisé est le modèle de Boutassouna¹⁷⁻²⁰, il est basé sur l'approche de Gibbs. Le modèle en question ne stipule guère que la surface est constituée d'une seule monocouche. Il introduit tout simplement une nouvelle notion de surface de séparation dans la zone de la couche surfacique, surface sur laquelle est réparti l'excès de la grandeur physique ou physico-chimique considérée. Si la concentration molaire de l'un des composants des phases en contact est la grandeur physique à considérer, sa valeur d'excès à cette surface plane dépendra essentiellement du choix de la position de la surface de séparation.

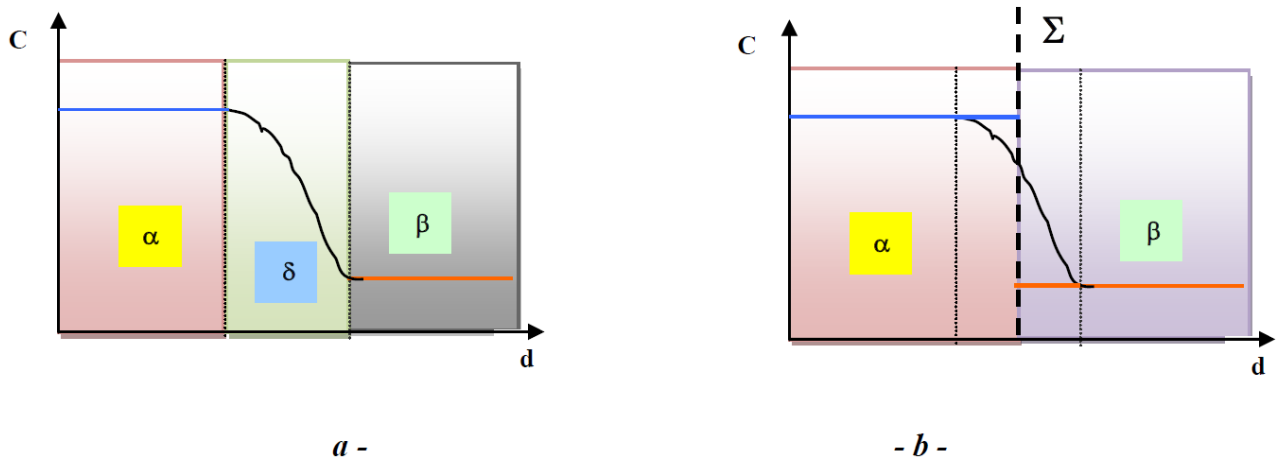


Fig.III. 1. Schéma illustrant l'interface dans l'approche :

(a) modèle de multicouches ; (b) modèle de Gibbs. La grandeur C est la concentration molaire ; X est l'épaisseur.

Le modèle de Boutassouna donne des résultats très satisfaisants. Le choix de cette approche est dicté à la fois par sa simplicité et par son efficacité à l'instar du modèle en couche qui se base essentiellement sur des calculs statistiques pouvant être des fois compliquées.

Soit une solution solide α binaire (i, j), homogène et isotrope. Les potentiels chimiques des composants dans le volume (phase α) et à la surface (phase δ) sont respectivement :

$$\mu_i^{(\alpha)} = \mu_{0i}^{(\alpha)} + RT \ln a_i^{(\alpha)} \quad (\text{III.24})$$

$$\mu_i^{(\delta)} = \mu_{0i}^{(\delta)} + RT \ln a_i^{(\delta)} - \sigma \omega_{0i} \quad (\text{III.25})$$

où σ_i est la tension de surface du composant et ω_{0i} est l'aire molaire

Les activités thermodynamiques sont exprimées par :

$$a_i^{(v)} = f_i^{(v)} x_i^{(v)} \quad (\text{III.26})$$

Où les coefficients d'activités thermodynamiques sont :

- Pour une solution idéale : $f_i^{(v)} = 1$
- Pour une solution régulière : $f_i^{(v)} = \exp$

où δ est la surface; μ est Le potentiel chimique; $v = \alpha, \delta$ (phase, surface).

A l'équilibre thermodynamique, nous avons :

$$T^{(\alpha)} = T^{(\delta)} = T$$

$$P^{(\alpha)} = P^{(\delta)} = P$$

$$\mu_i^{(\alpha)} = \mu_i^{(\delta)}$$

$$\mu_j^{(\alpha)} = \mu_j^{(\delta)}$$

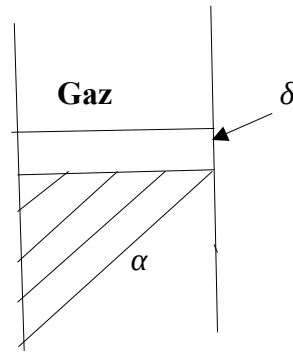


Fig.III.2. Le contact entre la phase α et l'extérieure (gaz)

L'équilibre thermodynamique quand à lui s'exprime par l'équilibre chimique, c'est-à-dire l'égalité des potentiels chimiques, soit l'égalité des équations (III.24) et (III.25) :

$$\mu_{0i}^{(\alpha)} + RT \ln a_i^{(\alpha)} = \mu_{0i}^{(\delta)} + RT \ln a_i^{(\delta)} - \sigma \omega_{0i} \quad (\text{III.27})$$

ou encore : $\mu_{0i}^{(\alpha)} - \mu_{0i}^{(\delta)} = RT \ln a_i^{(\delta)} - RT \ln a_i^{(\alpha)} - \sigma \omega_{0i} \quad (\text{III.28})$

Le potentiel chimique de surface pour le système monocomposant en i (élément pur) est :

$$\mu_{0i}^{(\delta)} = \mu_{0i}^{(\alpha)} + \sigma_{0i} \omega_{0i} \quad (\text{III.29})$$

où σ_{0i} est la tension de surface pour l'élément pur à son état solide.

En remplaçant l'équation (III.29) dans (III.28), on obtient :

$$- \sigma_{0i} \omega_{0i} = RT \ln \frac{a_i^{(\delta)}}{a_i^{(\alpha)}} - \sigma \omega_{0i} \quad (\text{III.30})$$

soit : $RT \ln \frac{a_i^{(\delta)}}{a_i^{(\alpha)}} = \sigma \omega_{0i} - \sigma_{0i} \omega_{0i}$ (III.31)

et : $RT \ln \frac{a_j^{(\delta)}}{a_j^{(\alpha)}} = \sigma \omega_{0j} - \sigma_{0j} \omega_{0j}$ (III.32)

En multipliant (III.32) de part et d'autre part $\gamma = \frac{\omega_{0i}}{\omega_{0j}}$, on obtient :

$$RT \ln \left(\frac{a_j^{(\delta)}}{a_j^{(\alpha)}} \right)^\gamma = \sigma \omega_{0i} - \sigma_{0j} \omega_{0i} \quad \text{(III.33)}$$

Par la soustraction (III.31) et (III.33), on obtient :

$$RT \ln \frac{a_i^{(\delta)}}{a_i^{(\alpha)}} - RT \ln \left(\frac{a_j^{(\delta)}}{a_j^{(\alpha)}} \right)^\gamma = \quad \text{(III.34)}$$

qui peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\frac{a_i^{(\delta)}}{(a_j^{(\delta)})^\gamma} = K \frac{a_i^{(\alpha)}}{(a_j^{(\alpha)})^\gamma} \quad \text{(III.35)}$$

où :

$$K = \exp$$

(II.36)

En considérant l'énergie de déformation, on obtient :

$$\frac{a_i^{(\delta)}}{(a_j^{(\delta)})^\gamma} = K^\square \frac{a_i^{(\alpha)}}{(a_j^{(\alpha)})^\gamma} \quad \text{(III.37)}$$

avec l'expression de $K^\square$:

$$K^\square = \exp$$

(II.38)

On a les expressions des activités thermodynamiques :

$$a_i^{(\alpha)} = f_i^{(\alpha)} x_i^{(\alpha)} ; \quad f_i^{(\alpha)} = \exp \left[\frac{\Omega^{(\alpha)} (1 - x_i^{(\alpha)})^2}{RT} \right] \quad \text{(II.39)}$$

$$a_i^{(\delta)} = f_i^{(\delta)} x_i^{(\delta)} ; \quad f_i^{(\delta)} = \exp \left[\frac{\Omega^{(\delta)} (1 - x_i^{(\delta)})^2}{RT} \right] \quad (\text{II.40})$$

$$\frac{a_i^{(\delta)}}{(a_j^{(\delta)})^\gamma} = K^\square \frac{a_i^{(\alpha)}}{(a_j^{(\alpha)})^\gamma} \quad (\text{III.41})$$

Par le remplacement des équations d'activité thermodynamique dans l'équation (III.38) on obtient :

$$\frac{f_i^{(\delta)} x_i^{(\delta)}}{(f_j^{(\delta)} x_j^{(\delta)})^\gamma} = K^\square \frac{f_i^{(\alpha)} x_i^{(\alpha)}}{(f_j^{(\alpha)} x_j^{(\alpha)})^\gamma} \quad (\text{III.42})$$

Sachant que $x_i^{(\alpha)} + x_j^{(\alpha)} = 1$ et $x_i^{(\delta)} + x_j^{(\delta)} = 1$, l'équation (III.42) devient :

Qui s'écrit sous la forme suivante :

$$\frac{x_i^{(\delta)}}{(1 - x_i^{(\delta)})^\gamma} = K^\square \frac{x_i^{(\alpha)}}{(1 - x_i^{(\alpha)})^\gamma} \frac{f_i^{(\alpha)}}{f_i^{(\delta)}} \left(\frac{f_j^{(\delta)}}{f_j^{(\alpha)}} \right)^\gamma$$

(II.43)

$$\frac{x_i^{(\delta)}}{(1 - x_i^{(\delta)})^\gamma} = K \frac{x_i^{(\alpha)}}{(1 - x_i^{(\alpha)})^\gamma} \quad (\text{III.44})$$

tel que :

$$K = K^\square \frac{f_i^{(\alpha)}}{f_i^{(\delta)}} \left(\frac{f_j^{(\delta)}}{f_j^{(\alpha)}} \right)^\gamma \quad (\text{III.45})$$

L'équation (III.44) est celle qu'on utilisera dans les calculs.

I.5 Les énergies gouvernant de la ségrégation

I.5.1 L'énergie de surface

En coupant les liaisons entre plans atomiques d'un corps solide, on crée une surface libre. Un certain réarrangement des atomes apparaît que ce soit sur la monocouche extérieure libre ou sur les monocouches atomiques sous-jacents jusqu'à une certaine épaisseur ou ces changements ne sont plus notés, autrement dit, on atteint le volume de la phase. En comparant les bilans énergétiques entre volume et surface, ce réarrangement se traduit en termes

d'énergie par un travail mécanique supplémentaire qui, par unité d'aire, est appelé « énergie de surface ».

Dans un alliage, chaque composant contribue à sa manière au travail mécanique nécessaire pour la création d'une surface libre du corps solide. A cet effet, l'énergie libre de surface de chaque composant contribuera donc dans le réarrangement des atomes des différentes espèces à la surface de l'alliage et par conséquent à la ségrégation de surface.

I.5.2 L'énergie de miscibilité (mélange)

L'enthalpie d'interaction entre solvant-soluté est différente à celle du solvant-solvant et celle du soluté-soluté. De ce fait, une forme d'ordre local va s'instaurer pour minimiser l'énergie libre du système lors du mélange. Pour évaluer l'énergie de ségrégation, il est donc nécessaire de prendre en compte l'effet de l'enthalpie de mélange. Souvent, l'effet de mélange est traité selon l'approximation de la solution régulière.

I.5.3 L'énergie de déformation

Lors de la formation d'un alliage entre deux éléments ayant des atomes de différentes tailles, des contraintes élastiques se produisent dans la matrice. Une énergie est alors nécessaire pour changer la taille du site dans le réseau du soluté et ce pour mieux s'adapter au site d'un atome du volume du solvant. Il a été alors proposé que l'énergie élastique dépensée pour placer un atome du soluté dans le réseau du solvant soit totalement récupérée, si l'atome du soluté se déplace à la surface.

Si les atomes des composants ont des dimensions proches, l'effet de l'énergie de déformation sur la ségrégation de surface sera négligeable devant les deux autres effets suscités. En effet, le tableau III.1 traitant des métaux dont les dimensions atomiques sont similaires, montre un effet faible de la relaxation.

I.6 Choix des matériaux

Pour obtenir la ségrégation du platine à la surface d'un alliage métallique binaire M(Pt), où M est un métal jouant le rôle du solvant, il faut que la tension de surface des matériaux choisis soit supérieure à celle du platine ($\sigma_{Pt}^l = 1,8 J/m^2$). Autrement dit, le platine doit être un élément tensio-actif. Pour cela, on a choisi les métaux de transitions suivant: le tungstène ($\sigma_W^l = 2,5 J/m^2$), le molybdène ($\sigma_{Mo}^l = 2,25 J/m^2$), et le niobium ($\sigma_{Nb}^l = 1,9 J/m^2$), afin que seule l'énergie de tension de surface soit la dominante. Les données utilisées sont les tensions de surfaces de ces éléments à l'état liquide.

Souvent à la température de fusion du métal, la tension de surface solide est de l'ordre de 1,1 à 1,2 fois la tension liquide. Ainsi, un jugement sur les valeurs des tensions de surface à l'état liquide peut nous orienter sur le choix du métal solvant²¹⁻²³.

I.7 Calcul des propriétés des éléments purs W, Nb et Mo

Dans ce travail nous avons besoin de savoir quelques propriétés des éléments purs utilisés dans leur état solide.

- La tension de surface du métal solide est liée à sa tension de surface à l'état liquide par la relation suivante :

$$\sigma^s = \frac{\Delta H^\square}{\Delta H^{eva}} \frac{V_m^l}{V_m^s} \sigma^l \quad (\text{III.39})$$

où :

$\Delta H^\square$: L'enthalpie de sublimation

V_m^l : Volume molaire à l'état liquide

ΔH^{eva} : L'enthalpie d'évaporation

V_m^s : Volume molaire à l'état solide

σ^s : Tension de surface à l'état solide

σ^l : Tension de surface à l'état liquide

Le volume molaire liquide du métal est calculé à partir de la densité du métal à son état liquide ($V_m^l = \rho^l M$, où M est la masse molaire). Le tableau III.2 résume ces données.

Matériau	Densité liquid (kg/m ³)	Masse molaire (kg/mole)
Pt	18745	0,19508
W	17700	0,18384
Mo	9330	0,09596
Nb	7830	0,09291

Tableau III.2. Densités des métaux liquides et masses molaires.

Le tableau III.3 suivant résume les tensions de surfaces données et calculées :

Les matériaux	$\Delta H^\square$ (kJ/mol)	ΔH^{eva} (kJ/mol)	V_m^s (cm ³ /mole)	σ^l (J/m ²)	σ^s (J/m ²)
W	834300	799100	9,47	2,50	2,86
Mo	621700	594100	9,38	2,25	2,58
Nb	723800	696600	10,83	1,90	2,16
Pt	530200	510500	9,09	1,80	2,14

Tableau III.3. Les tensions de surfaces à l'état solide et liquide

- L'expression de l'aire molaire est :

$$\omega = f N_{av}^{1/3} \quad (\text{III.40})$$

où :

ω : L'aire molaire à l'interface

f : Coefficient dépendant de la compacité de l'interface du système

N_{av} : nombre d'Avogadro

$V^{(s)}$: Volume molaire à l'état solide

Pour un système²⁴ compact (cfc, hexagonal) $f=1,09$ et pour un système non compact $f=1,12$.

- Les modules d'élasticité des métaux purs, en l'occurrence le module de compressibilité et le module de cisaillement sont importants pour le calcul de l'énergie élastique de déformation (équation III.19).

Le tableau suivant résume les paramètres physiques entrant dans la formulation de l'énergie de déformation :

Matériau	Module de cisaillement du solvant (GPa)	Rayon atomique (Å)
Pt	-	1,39
W	161	1,41
Mo	20	1,4
Nb	38	1,47

Tableau III.4. Les paramètres physiques nécessaires pour le calcul de l'énergie de déformation

Pour le soluté Pt, le module de compressibilité est égal à 278,3GPa.

I.8 Calcul de l'énergie de miscibilité de surface

L'expression de la miscibilité dans la surface [19]:

$$\Omega^{(s)} = \frac{Z_{\parallel} + Z_{\perp}}{Z_{\parallel} + 2Z_{\perp}} \Omega \quad (\text{III.41})$$

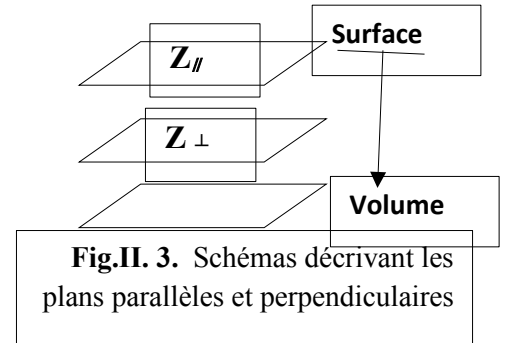
où :

$\Omega^{(s)}$: l'énergie de miscibilité dans la surface (mélange)

$Z_{\parallel}$: nombre d'atomes proches voisins dans le même plan

$Z_{\perp}$: nombre d'atomes proches voisins dans le plan voisin

Ω : l'énergie de miscibilité dans le volume (mélange)



Le tableau suivant résume les paramètres physiques entrant dans la formulation de l'énergie de miscibilité.

Plan	Système	Structure cristalline	$Z_{\perp}$	$Z_{\parallel}$	Ω en volume donnée (kcal/mol)	$\Omega^{(s)}$ (kcal /mol)
100	W(Pt)	CC	4	4	-13,934	-9,289
100	Mo(Pt)	CC	4	4	-25,154	-16,770
100	Nb(Pt)	CC	4	4	-162,975	-108,650

Tableau III.5. Comparaison entre les énergies de miscibilité des matériaux selon leurs structures.

Le plan (100) est le plus dense pour la structure cubique centrée, ce qui, à notre avis, favorise une meilleure catalyse si l'on juge par le ratio nombre d'atomes de Pt par unité de surface. Pour cette raison, notre choix s'est porté sur le plan (100).

I.9 Résultats et discussions

Le choix de la concentration (fraction molaire) du platine dans le volume est dicté par le diagramme de phase, car on ne peut pas dépasser la limite de solubilité de la solution solide primaire considérée.

I.9.1 Etude du système Mo-Pt

Le diagramme de phases de Mo-Pt (figure III.4) montre l'existence d'une solution solide primaire, notée β , riche en Mo. Cette solution admet une limite de solubilité à haute température inférieure à 5%. Nous ne disposons pas des valeurs de cette limite pour des températures basses de l'ordre de l'ambiante. A cet effet, nous avons pris comme valeur de fraction molaire de Pt égale à 0,1%.

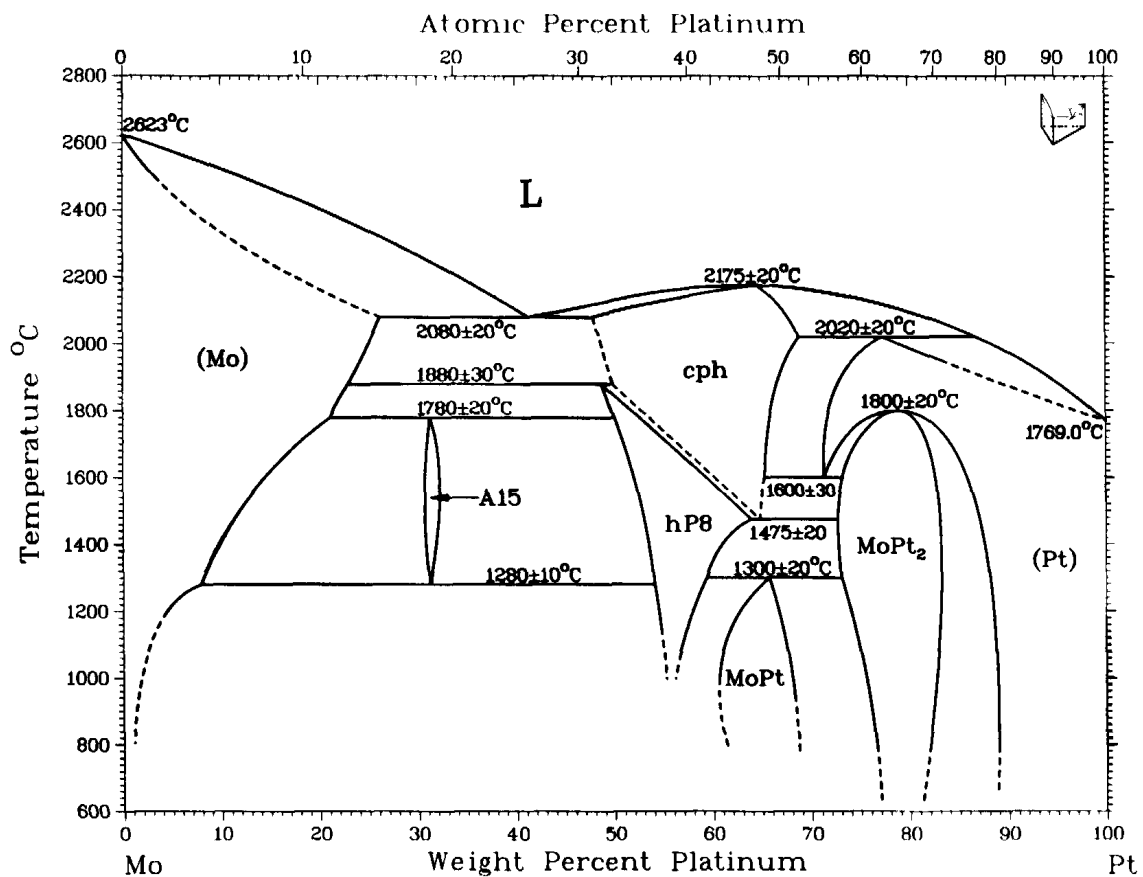


Fig.III.4. Diagramme de phase Mo-Pt

Sur tout le diagramme de phases, en lignes fines ce sont les diagrammes calculés et les lignes épaisses les diagrammes établis expérimentalement. Le calcul des fractions molaires de Mo et Pt à la surface de la solution solide Mo-1%Pt selon l'approche thermodynamique de Boutassouna est présenté dans la figure III.5.

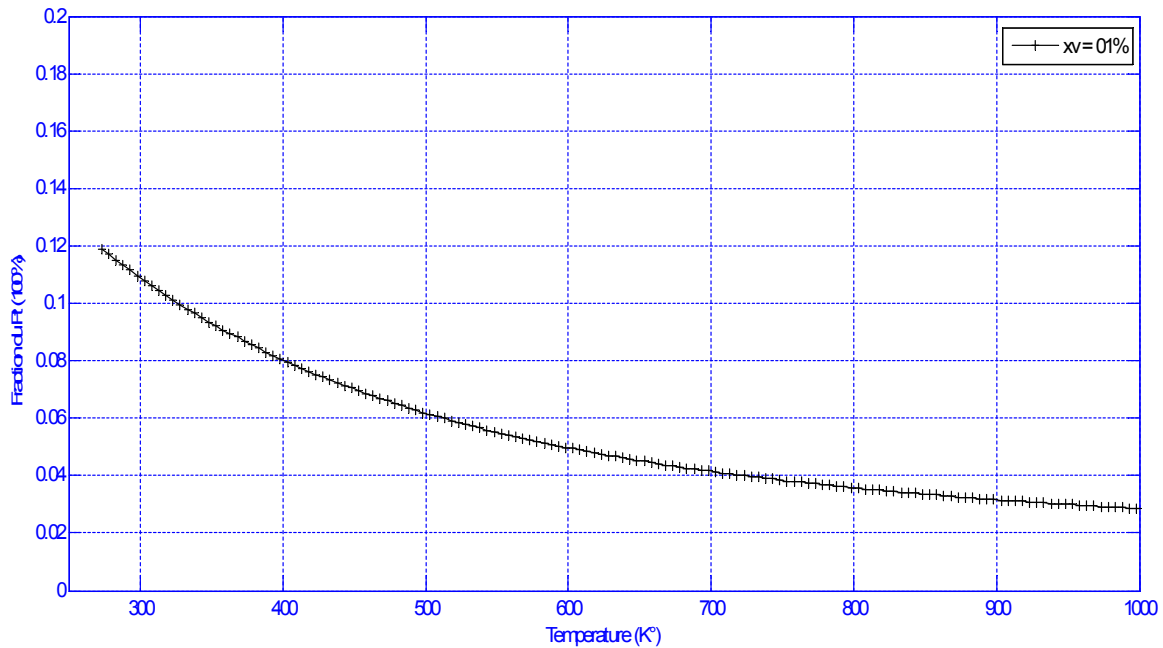


Fig.III.5. Variation de la fraction molaire de surface de Pt en fonction de la température pour l'alliage Mo(Pt). La ligne épaisse représente la fraction molaire de Pt en volume.

D'après la courbe obtenue, on remarque que l'enrichissement de surface en Pt est faible (maximum 12% à la température ambiante). De plus, chaque fois que la température augmente, la fraction molaire de surface en Pt diminue. En analysant les trois effets de ségrégations dans ce système, on remarque que l'effet de l'énergie de mélange $E_m = -4,7621$ kcal/mol ne favorise pas la ségrégation de Pt à la surface du système étudié. Toutefois, cet effet est contré par l'effet de l'énergie de surface $E_s = 7,2596$ kcal/mol qui plus dominant et qui est en faveur de cette ségrégation.

La déformation du réseau $E_d = 0,0156$ kcal/mol ne contribue que faiblement dans le phénomène de ségrégation de surface du fait que les rayons atomiques de Mo et Pt sont proches (voir le tableau III.4).

Enfin et d'après les résultats obtenus, le système Mo(Pt) constitue un candidat potentiel pour le phénomène de catalyse.

I.9.2 Etude du système W-Pt

Pour le système W-Pt, le diagramme de phase présente une large solution primaire riche en tungstène (figure III.6). La limite de solubilité atteint 20% de Pt à 500°K. La fraction molaire du platine en volume est choisie égale à 10%. Un autre choix de 1% est fait, pour permettre la comparaison entre les différents systèmes étudiés.

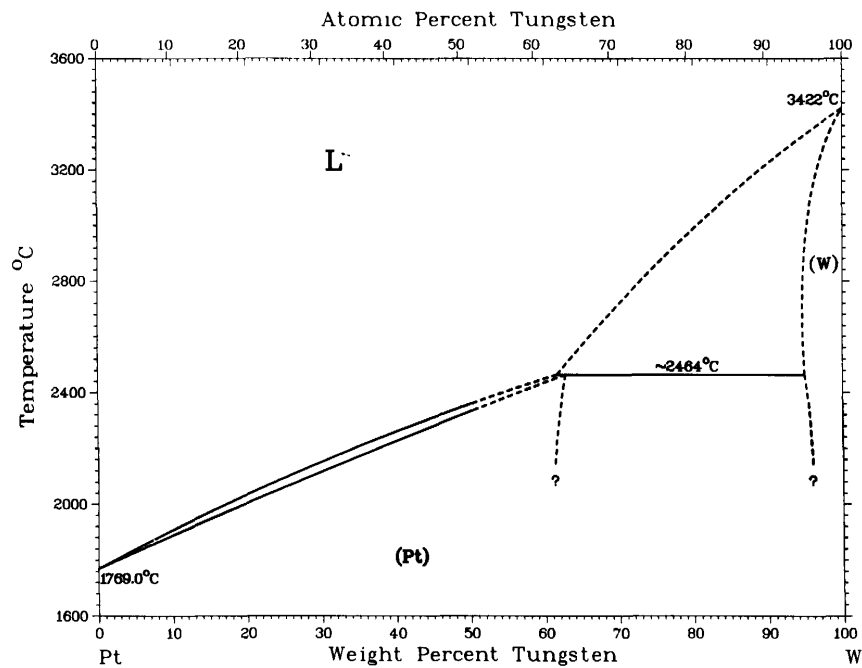


Fig.III.6. Diagramme de phase W (Pt)

Les résultats des calculs de la fraction molaire de surface du Pt en fonction de la variation de la température sont montrés dans la figure III.7.

D'après la figure III.7, la ségrégation de surface de Pt est beaucoup plus prononcée dans la solution solide W-10% Pt que dans W-1%Pt. A température ambiante, le platine se trouve à une concentration de surface égale à 90%, donc un enrichissement quasi total de la surface du W en Pt.

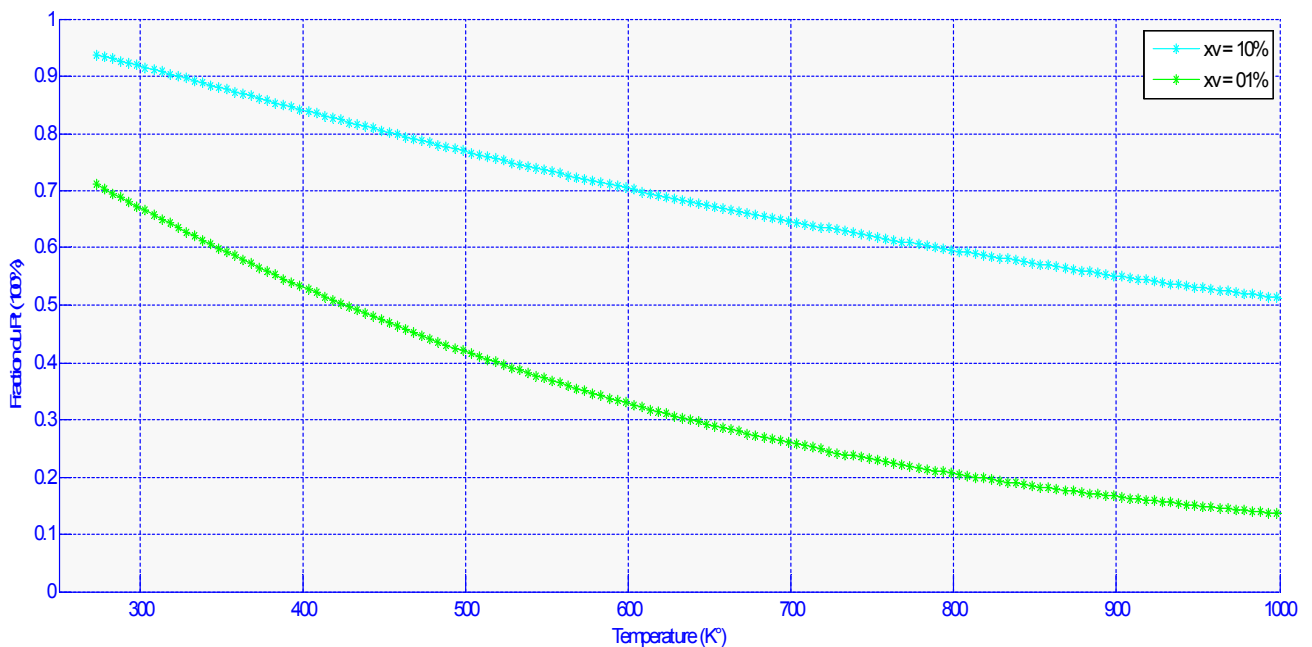


Fig.III.7. Variation de la fraction molaire de surface du Pt en fonction de la température pour l'alliage W (Pt)

Les effets de l'énergie de surface $E_s=11,8817$ kcal/mol et de la déformation du réseau $E_d=0,2896$ kcal/mol sont positives, favorisant la ségrégation de Pt à la surface de la solution solide W(Pt). En revanche, l'effet de l'énergie de mélange $E_m=-6,8817$ kcal/mol tends à retenir le Pt en volume. La résultante de ces effets, dont l'énergie est de $E_{totale}=5,2894$ kcal/mol, est en faveur d'une forte ségrégation de surface de Pt dans W(Pt) contrairement à sa valeur de $E_{totale}=2,5131$ kcal/mol dans Mo(Pt).

I.9.3 Etude du système Nb-Pt

On remarque que, selon le diagramme de phase pour le système (Nb-Pt) (figure III.8), la limite de solubilité du niobium est très étroite. La valeur de la fraction molaire du platine choisie ne doit pas dépasser donc 1%.

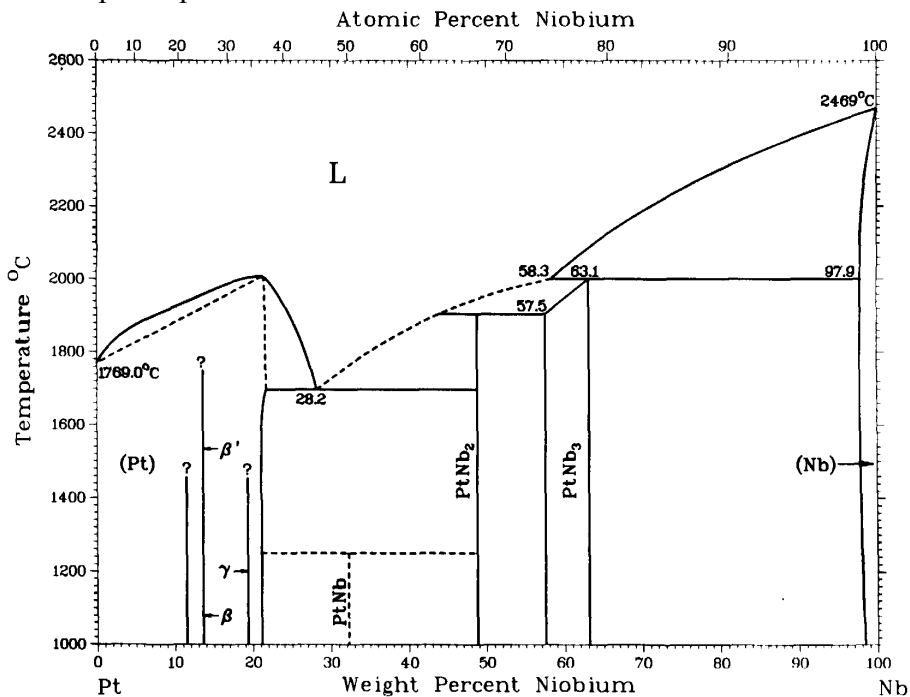


Fig.III.8. Diagramme de phase Nb(Pt)

Les résultats des calculs des fractions molaires de Pt à la surface de Nb (1%Pt) sont présentés dans la figure III.9.

Contrairement à ce que l'on attendait, en jugeons par les valeurs des tensions de surfaces de Nb et Pt, la ségrégation de Pt à la surface de Nb(Pt) n'a pas eu lieu (chapitre III.6). En effet, les effets des énergies de surface $E_s=0,3712$ cal/mol et de l'énergie de déformation $E_d=1,8005$ cal/mol s'avèrent négligeables devant l'effet de l'énergie de miscibilité $E_m=-20,9519$ cal/mol. Cette dernière a une valeur négative relativement élevée, ce qui montre qu'il y a une tendance de liaison chimique entre Pt et Nb. Ainsi, les atomes Nb retiennent fortement les atomes de Pt à se déplacer vers la surface. L'augmentation de la température a un effet de relâchement des liaisons fortes entre Nb et Pt, donnant ainsi une certaine liberté aux atomes de Pt de se placer à la surface. La figure III.9 montre l'augmentation de la fraction molaire de surface de Pt lorsque la température croît.

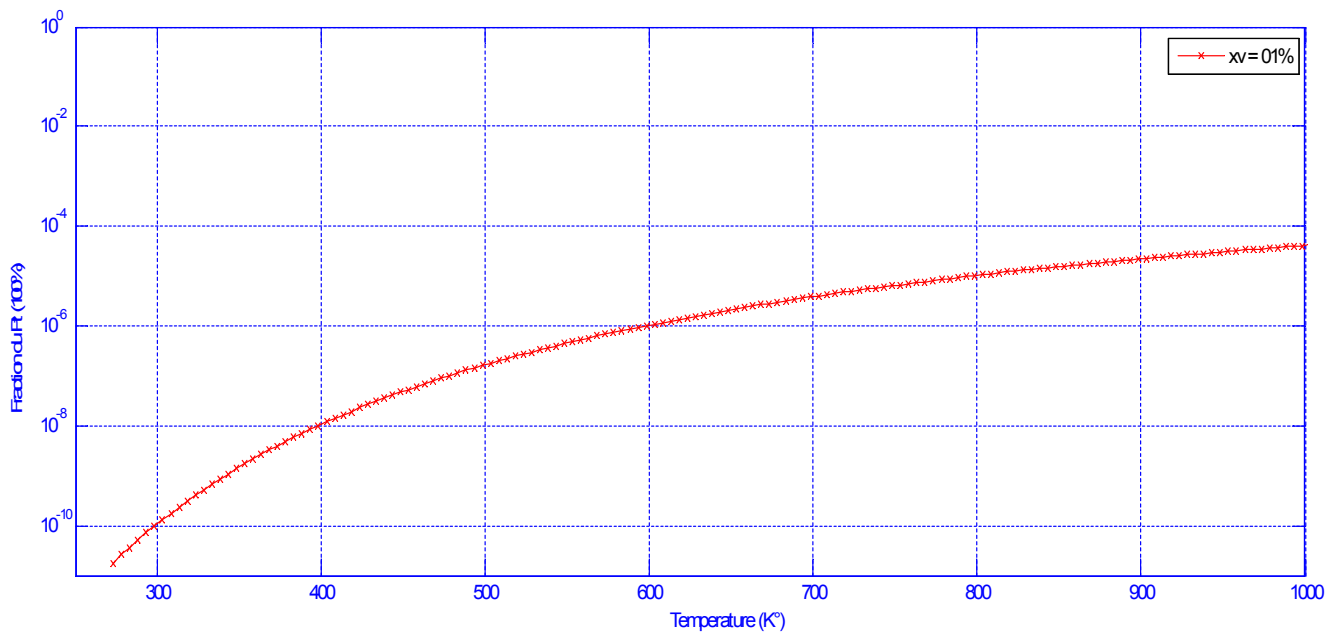


Fig.III.9. Variation de la fraction du Pt au niveau de la surface en fonction de la température pour l'alliage Nb (Pt). La ligne épaisse est la fraction molaire de Pt en volume.

Par ailleurs, les atomes de Nb qui ne sont pas proches des atomes de Pt ont plus de liberté de se placer à la surface. On assiste alors à une ségrégation de surface de Nb. Cette ségrégation diminue lorsque la température augmente du fait de l'augmentation de la fraction molaire de surface de Pt (figure III.10).

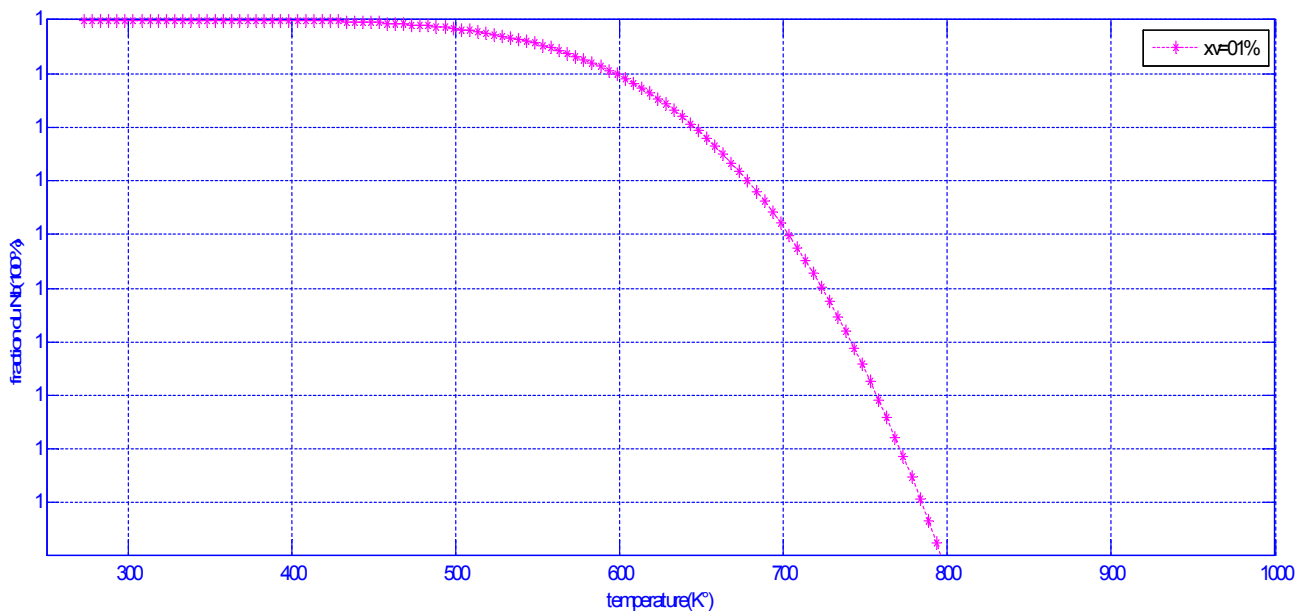


Fig.III.10. Variation de la fraction molaire de surface de Nb en fonction de la température pour l'alliage Nb (Pt)

I.10 Comparaison des résultats

Afin de juger de l'opportunité de choisir un alliage prometteur pour la catalyse, la comparaison de la ségrégation de Pt dans les trois solutions solides choisie s'impose.

Les courbes des variations des fractions molaires de surface de Pt dans les trois solutions solides Mo(1%Pt), W(1%Pt), Nb(1%Pt) en fonction de la variation de la température entre 250°K-1000°K sont présentés dans la figure III.11.

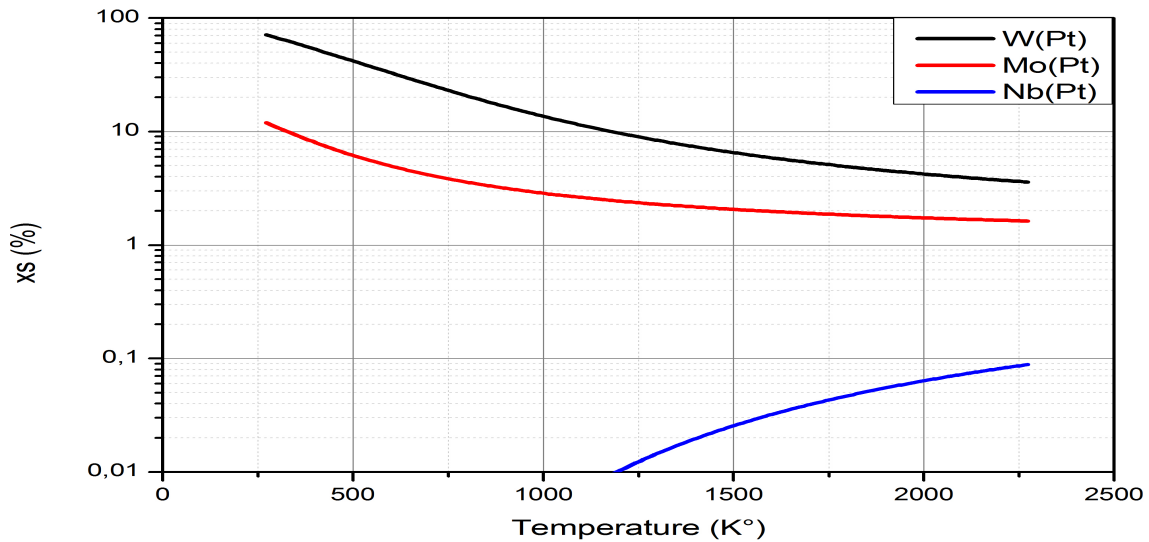


Fig.III.11. Variation de la fraction molaire de surface de Pt en fonction de la température pour les différentes solutions solides Mo (Pt), W(Pt) et Nb(Pt).

Pour les réactions catalytiques, le platine est utilisé à température ambiante, voire à 100°C au plus. Dans cette gamme de température (300°K – 373°K), la solution solide W(0,1%Pt) présente une surface où le platine est à 70% de la fraction molaire totale de surface, contre 10% dans Mo(0,1%Pt) et 0% pour Nb(0,1%Pt). Ces différentes fractions molaires de surface de Pt sont dues à la différence de la concurrence entre différentes énergies motrices de ségrégation, à savoir l'énergie de surface, l'énergie de déformation et l'énergie de miscibilité. Le tableau III.6 résume les valeurs de ces énergies pour les trois différentes solutions solides choisies, ainsi que la résultante de ces énergies qui indique l'ampleur de la ségrégation attendue. Si l'énergie résultante est positive, alors il y a ségrégation de surface de Pt si non, le Pt ne ségrège pas.

Système	E_s	E_m	E_d	E_{totale}
W(Pt)	11,8817	-6,8817	0,2896	+5,2894
Nb(Pt)	0,3712	-20,9519	1,8005	-18,7802
Mo(Pt)	7,2596	-4,7621	0,0156	+2,5131

Tableau III.6. Comparaison entre les valeurs des motrices de la ségrégation de surface.

Conclusion

A l'issue de ce travail, notre objectif initial de montrer que l'on peut élaborer un matériau catalytique par une quantité infime du catalyseur noble : le platine Pt, et ce grâce au phénomène de la ségrégation de surface de Pt à la surface dans une solution solide binaire (solvant /soluté).

Nous avons montré que le critère du choix sur la base de la tension de surface où le platine est choisi comme élément tension actif, n'était pas suffisant. Parmi les trois systèmes choisies Mo(Pt), W(Pt), Nb(Pt), ce dernier ne vérifie pas ce critère.

En effet, pour le système Nb(Pt), la surface de cette solution solide est totalement recouverte de Niobium à température ambiante, malgré le fait que le platine soit le plus tensio-actif.

Dans le système Nb(Pt), l'énergie de miscibilité est la force de ségrégation dominante.

Le Mo(Pt) présente une ségrégation de surface de Pt assez modérée qui diminue à fur et à mesure que la température augmente.

Le système W(Pt) présente une ségrégation de surface plus importante que le système Mo(Pt).

Une concentration assez élevée de Pt dans la limite de solubilité de W(Pt), conduit à une ségrégation de surface quasi-totale de Pt.

Finalement et en comparant les trois systèmes étudiés Mo(Pt), W(Pt), Nb(Pt), on peut dire que le tungstène, et le molybdène a moindre mesure, sont les meilleurs candidats, par rapport au niobium, à pouvoir donner avec le platine des matériaux catalytiques potentiels et qu'on devras départager. Et a ce propos, nous allons, dans la suite de cette thèse, tenter d'aller plus en profondeur, et ce en étudiant leur aptitude catalytique pour les réactions d'oxydation d'hydrogène par étude DFT.

Programme de calcul sous environnement Matlab

Tableau résumant les valeurs des grandeurs physiques des matériaux nécessaires pour les calculs.

Matériau	Densité liquide (Kg/m ⁻³)	Masse molaire (kg/mol)	Enthalpie de fusion (J/mol)	Enthalpie de vaporization (J/mol)	Tension de surface liquide (J/m ²)	Volume molaire solide (m ³ /mol)	Shear modulus (Pa)	Rayon atomique (m)	Omega Volume A(Pt) (J/mol)
Pt	18745	0.195084	19700	510500	1.8	9.09e-6	-	1.39e-10	-
W	17700	0.18384	35200	799100	2.5	9.47e-6	1.61e11	1.41e-10	-13933,6 70378
Mo	9330	0.09596	27600	594100	2.25	9.38e-6	2e10	1.4e-10	-25154,2 94361
Nb	7830	0.09291	27200	696600	1.9	1.083e-5	3.8e10	1.47e-10	-162975, 376546

Les instructions utilisées dans la programmation « Matlab »

% Système A(B): A(solvant) = Mo, W, Nb; B(soluté) = Pt

% Remarque : Le facteur f dans l'équation de l'aire molaire est déterminé selon le type de structure, f = 1.09 pour les structures compactes et 1.12 pour les structures non compactes

- clear
- clc
- xv = input('Entrez la valeur de la fraction en volume du Pt --> '); % xv : Fraction en volumique du Pt;

% Propriétés du Pt:

- DensiteliqtidePt = ; %kg/m³
- MassemolairePT = ; %kg/mol
- EnthalpiedefusionPt = ; %j/mol
- EnthalpidevaporisationPt = ; %j/mol
- TensiondesurfaceliqtidePT = ; %j/m²
- VolumemolairesolidePt = ; %m³/mol
- BulkmodulusPt = ; %Pa
- RayonatomiquePt = ; %m

% Propriétés du A:

- Densiteliqtidedu A = ;
- Massemolairedu A = ;
- Enthalpiedefusiondu A = ;
- Enthalpidevaporisationdu A = ;
- Tensiondesurfaceliqtidedu A = ;
- Volumemolairesolidedu A = ;
- Shearmodulusdu A = ; %pa
- Rayonatomiquedu A = ;
- Omegavolume APt = ; %J/mol

NmbrAvogadro = 6.02214085774e23;

R = 8.3144621; %R : Constante des gaz parfaits

- VolumemolaireliqtidePt = MassemolairePT / DensiteliqtidePt;
- Volumemolaireliqtide A = Massemolairedu A / Densiteliqtidedu A;
- TensiondesurfacesolidePt = ((EnthalpiedefusionPt+EnthalpidevaporisationPt) * VolumemolaireliqtidePt * TensiondesurfaceliqtidePT) / (EnthalpidevaporisationPt * VolumemolairesolidePt);
- TensiondesurfacesolideA = ((EnthalpiedefusionduA+EnthalpidevaporisationduA) * Volumemolaireliqtide A * TensiondesurfaceliqtideduA) / (EnthalpidevaporisationduA * VolumemolairesolideduA);

- $AiremolairePt = 1.09 * (NbrAvogadro^{(1/3)}) * (VolumemolairesolidePt^{(2/3)});$
- $AiremolaireA = 1.12 * (NbrAvogadro^{(1/3)}) * (VolumemolairesolideduA^{(2/3)});$
- $Gamma = AiremolairePt / AiremolaireA;$
- $Omegasurface APt = (2/3) * Omegavolume APt;$
- $Es = (TensiondesurfacesolideA - TensiondesurfacesolidePt) * AiremolairePt;$
- $Ed = 24 * pi * NbrAvogadro * BulkmodulusPt * ShearmodulusduA * RayonatomiqueduA * RayonatomiquePt * ((RayonatomiquePt-RayonatomiqueduA)^2) / ((3 * BulkmodulusPt * RayonatomiquePt) + (4 * ShearmodulusduA * RayonatomiqueduA));$
- $E = Es + Ed;$
- $T=273.15:5:1273.15;$
- $S=zeros(1,length(T));$
- $syms xs; \% xs : Fraction superficielle du Pt;$
- $for i=1:length(T)$
- $Km = OmegavolumeAPt*((1-xv)^2) - OmegasurfaceAPt*((1-xs)^2) + Gamma*(OmegasurfaceMoPt*(xs^2) - OmegavolumeMoPt*(xv^2));$
- $k = exp((E+Km)/(R*T(i)));$
- $s = vpasolve((xs/((1-xs)^Gamma)) - (k*xv/((1-xv)^Gamma)));$
- $s = double(s);$
- $S(i) = s;$
- $if i == 5 \% La on va essayer de calculer la valeur de l'energie de miscibilite a la temperature ambiante c.a.d Em quand T(i) = 25°C$
- $Em = (OmegavolumeAPt*((1-xv)^2) - OmegasurfaceAPt*((1-s)^2) + Gamma*(OmegasurfaceAPt*(s^2) - OmegavolumeAPt*(xv^2))) / (R*T(i));$
- end
- end
- $Es = Es/(R*T(5)); \% Es : Energie de surface$
- $Ed = Ed/(R*T(5)); \% Ed : Energie de deformation$
- $E = Es + Ed + Em; \% Em : Energie de miscibilité$

$plot(T,S);$

$grid;$

$title('Variation de la fraction du PT au niveau de la surface en fonction de la temperature pour L'alliage A(Pt)');$
 $xlabel('Temperature (°K)');$ $ylabel('Fraction du Pt (100%)');$

RÉFÉRENCE

- [1] I. K. Lefkaier, Dissertation, Naltchik (Russian), 1993.
- [2] C. H. P. Lupis, « Chemical Thermodynamics of Solids » Els. Sci. Publ. Co. Inc. (1983) .
- [3] E.D. Hondros, M. P. Seah, S. Hofmann et P. Lejcek, Phys. Met., 4th ed., Elsevier Sci. BV. (1996).
- [4] M. Hamiche, Dissertatoin, (Naltchik - 1992).
- [5] A.A.Chebzoukhov, Phys. Chem. Mech. Surfaces 2 (1985) 256.
- [6] A. I. Russanov, Transformation de phases et phénomènes de surface. Ed. Chimie– Leningrad, (1967) 388.
- [7] P. Lejcek and S. Hofmann, Interface Science, 1 (1993) 161.
- [8] C. Gallis, B. Legrand, G.Treglia, Journal de Physique IV. 6 (1996) 155.
- [9] A. A. Chebzoukhov, I. K. Lefkaier, A. M. Karmokov, D. Boutassouna. About New Criteria of Component Activities et the Interface between Tow Condensed Phases. Surface Science 445 (2000) 65-70.
- [10] P. Lejcek, Grain Boundary Segregation, Springer Series in Materials Sc., (2010).
- [11] K. WK. Windows-Yule and D. Parker, KONA Powder and Particle Journal, 32 (2015) 163-175.
- [12] S. Mahalingam, P. E. J. Flewitt and J. F. Knott, Mater. Sci. Eng. A 564 (2013) 342.
- [13] P. Wynblatt, R. C. Ku, Surf. Sci., (1977) 65.
- [14] M. P. Seah and E. D. Hondros, Proc. Roy. Soc. A335 (1973) 191.
- [15] A. R. Miedema, et R. Boom, Z. Metllkde, 69 (1978) 183.
- [16] A. R. Miedema, Z. Metllkde, Bd. (1978) 69 H. Z.
- [17] Djamal BOUTASSOUNA, René LE GALL, Ibn Khaldoun LEFKAIER. “ Effect of Small Bulk Sulfur Content and Annealing Temperature on the Intergranular Fracturing Suscebtibility of Metallic Nickel», Surface Review and Letters, Vol. 23, (2016) 6.
- [18] D. BOUTASSOUNA, R. Le Gall, I.K. LEFKAIER,. An Attempt for the Estimation of the Sulfur Segregation Energy for the Grain Boundary Segregation in Nickel, , 22nd International Conference on Metallurgy and Materials, Brno, Czech Republic, May 2013.
- [19] D. BOUTASSOUNA, I.K. LEFKAIER, R. Le GALL, G. SAINDENAN. A "Thermodynamic Modelling for Interface Segregation in Binary Solid Solution". Algerian Journal of Advanced Materials, 3 (2006) 77.
- [20] D. BOUTASSOUNA, R. Le Gall, I.K. LEFKAIER,. AES analysis of Sulfur grain boundary equilibrium segregation in nickel with small bulk content in sulphur, 3rd International Conference on Recent Trends in Structural Materials, Czech Republic, Nov 2013.
- [21] C. H. P. Lupis, « Chemical Thermodynamics of Solids » Els. Sci. Publ. Co. Inc. (1983).
- [22] A. D. Pelton, «Phase Diagrams », Phy. Met., 4th ed., Elsevier Sci. BV. (1996).
- [23] T.B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramanian, L. Kacprzak, « Binary Alloy Phase Diagrams », 2nd ed. ASM. int'l. (1990).
- [24] S. N. Zadumkin, Theory of surface energy of pure metals. Ed. university of Nalchik, Russia (1969).
- [25] Lide, D. R. (Ed.). (2004). CRC handbook of chemistry and physics (Vol. 85). CRC press.

CHAPITRE IV

*Étude DFT de l'adsorption du H₂ et de
l'empoisonnement au CO pour les alliages de Platine*

1. INTRODUCTION

Dans ce troisième chapitre nous allons présenter les résultats de notre calcul ab initio. Ainsi, ce dernier sera scinder en trois parties ; la première sera consacrer à la théorie du calcul ab-initio et au programme nécessaire utilisé pour exécuter ce calcul. Dans la seconde partie, il sera question du calcul du «meilleur» potentiel candidat (combinaison métal de transition-Pt) pour obtenir un catalyseur attrayant en matière de performance mais aussi de coût, en substitution au Pt pure. Quand à la troisième et dernière partie, elle sera dédié à examiner le degré d'empoisonnement au monoxyde de carbone desdits bi-métaux.

2. POSTULA ET OUTIL DE CALCUL

L'utilisation des calculs ab-initio nécessite la proposition d'un modèle structural du matériau étudié. Lorsqu'il s'agit d'un matériau cristallin, le modèle coïncide avec la maille du matériau. Ce modèle forme la boîte de simulation du matériau dont la structure doit comporter la géométrie de la boîte de simulation, les positions et les espèces chimiques des atomes qui se trouvent à l'intérieur de cette boîte. Si un système physique n'a pas cette périodicité, des techniques appropriées sont utilisées pour tirer profit de cette spécifié.¹

Grâce aux moyens de calculs informatiques de plus en plus puissants disponibles de nos jours, les méthodes ab initio permettent de simuler les propriétés physiques et chimiques de systèmes de plus en plus complexes.

Lors de la mise en œuvre de ses simulations quantiques, le problème physique à résoudre est celui d'un système composé d'un grand nombre de noyaux atomiques, répartis dans une certaine géométrie, dans lequel baignent tous les électrons des atomes. En toute rigueur, la description d'un tel système exige la détermination de la fonction d'onde en résolvant l'équation de Schrödinger.

2.1 APPROCHE THÉORIQUE

2.1.1 ÉQUATION DE SCHRÖDINGER

La description quantique non-relativiste d'un système cristallin ou moléculaire est basée sur l'équation de Schrödinger. Une introduction à ce formalisme débute nécessairement par la

présentation de l'équation de Schrödinger exacte « équation à plusieurs corps » qui sera simplifiée ultérieurement par diverses approximations de manière à ce qu'elle puisse être résolue. En mécanique quantique, le traitement de ce problème à N corps consiste à la recherche des solutions de l'équation de Schrödinger établit en 1925.²

Cette équation dépend du temps, elle s'écrit comme suit :

$$\hat{H}_T \psi \left(\left\{ \vec{R}_I \right\}, \left\{ \vec{r}_i \right\} \right) = E \psi \left(\left\{ \vec{R}_I \right\}, \left\{ \vec{r}_i \right\} \right) \quad (\text{III-01})$$

dans laquelle :

H_T représente l'opérateur hamiltonien à plusieurs corps. La fonction d'onde ;

$\psi (\{R_I\}, \{r_i\}, t)$ est une fonction de toutes les coordonnées nucléaires et électroniques et du temps ;

$\{R_I\}$ et $\{r_i\}$ représentent les jeux de coordonnées nucléaires et électroniques, respectivement avec

$R_I = (X_I, Y_I, Z_I)$ et $r_i = (x_i, y_i, z_i)$.

Dans le cas des processus stationnaires, l'équation de Schrödinger est indépendante du temps et se simplifie selon :

$$\hat{H}_T \psi \left(\left\{ \vec{R}_I \right\}, \left\{ \vec{r}_i \right\} \right) = E \psi \left(\left\{ \vec{R}_I \right\}, \left\{ \vec{r}_i \right\} \right) \quad (\text{III-02})$$

où E représente l'énergie du système décrit par $(\{R_I\}, \{r_i\})$.

Dans cette équation, l'opérateur hamiltonien total H_T , associé à un système possédant plusieurs particules en interaction (M noyaux et N électrons), est la somme de l'opérateur énergie cinétique total T_T et de l'opérateur décrivant l'ensemble des interactions coulombiennes V_T :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_T + \hat{V}_T \quad (\text{III-03})$$

L'opérateur hamiltonien non-relativiste total (c'est-à-dire traitement non relativiste de l'énergie cinétique), peut s'exprimer plus précisément selon l'équation :

$$\widehat{H}_T = \widehat{T}_n + \widehat{T}_e + \widehat{V}_{n-e} + \widehat{V}_{n-n} + \widehat{V}_{e-e} \quad (\text{III-04})$$

Dans laquelle les termes T_n , T_e , V_{n-e} , V_{n-n} et V_{e-e} correspondent respectivement aux termes suivants, exprimés en unités S.I (Système International):

$$\widehat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_I^M \frac{\nabla_{\vec{R}_I}^2}{M_I} \quad : \text{Énergie cinétique des N noyaux de masse } M_I$$

$$\widehat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i^M \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} \quad : \text{Énergie cinétique des M électrons de masse } m_e$$

avec :

$$\nabla_{\vec{R}_I} = \left(\frac{\partial}{\partial X_I}, \frac{\partial}{\partial Y_I}, \frac{\partial}{\partial Z_I} \right) \quad : \text{est l'opérateur gradient de la position du noyau I, cette position étant } R_I = (X_I, Y_I, Z_I).$$

$$\nabla_{\vec{r}_i} = \left(\frac{\partial}{\partial x_i}, \frac{\partial}{\partial y_i}, \frac{\partial}{\partial z_i} \right) \quad : \text{est l'opérateur gradient de la position de l'électron i, cette position étant } r_i = (x_i, y_i, z_i).$$

$$\widehat{V}_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \quad : \text{Interaction coulombienne noyau-électron.}$$

$$\widehat{V}_{n-n} = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad : \text{Interaction coulombienne répulsive noyau- noyau.}$$

$$\widehat{V}_{e-e} = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad : \text{Interaction coulombienne répulsive électron- électron.}$$

Soit :

$$\hat{H}_T = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_I \frac{\nabla_{\vec{R}_I}^2}{M_I} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{III-05})$$

Pour un système possédant M noyaux et N électrons, le problème à traiter est un problème à (N+M) particules en interaction électromagnétique. Par exemple, un solide comporte environ 10^{25} électrons de valence qui sont mutuellement en interaction et en déplacement dans le champ électromagnétique de $\sim 10^{24}$ cœurs d'ions qui sont également en interaction mutuelle. La complexité de ce problème rend impossible toute résolution numérique de l'équation de Schrödinger.

Pour contourner ce problème, nous sommes contraints d'adopter un traitement approché basé sur certaines considérations physiques conduisant à des solutions qui représentent au mieux la réalité.

Dans ce qui suit, nous allons rappeler les principales approximations fondamentales sur lesquelles reposent la majorité des méthodes ab initio pour rendre solubles les problèmes dits à « N corps ».

2.1.2 APPROXIMATION FONDAMENTALE DE BORN-OPPENHEIMER

Comme la masse des électrons est très faible devant celle des noyaux ($m_e/m_p=1/1836$), l'équation de Schrödinger peut se simplifier en découplant le mouvement des électrons de celui des noyaux. Cette approximation, dite adiabatique ou de Born-Oppenheimer,³ tient compte du fait que le mouvement des noyaux est beaucoup plus lent que celui des électrons. De ce fait on étudie le mouvement des électrons dans le champ des noyaux supposés fixes.

De cette approche classique, développée en 1927 par Born et Oppenheimer, il résulte que

$$T_n = 0 \text{ et que } V_{n-n} = V_{\text{ext}} = C^{\text{ste}}$$

et le nouvel hamiltonien devient :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-n} = \hat{H}_{el} + \hat{V}_{n-n} \quad (\text{III-06})$$

ou H_{el} est l'hamiltonien électronique, il suffit alors de résoudre :

$$\hat{H}_{el} |\psi\rangle = E_{el} |\psi\rangle \quad (\text{III-07})$$

on obtient donc
$$\hat{H}_T |\psi\rangle = E_{el} |\psi\rangle + V_{n-n} |\psi\rangle = (E_{el} + V_{n-n}) |\psi\rangle \quad (\text{III-08})$$

L'énergie totale est obtenue en ajoutant à E_{el} le terme V_{n-n} de répulsion nucléaire.

L'approximation adiabatique est le premier pas vers la résolution de l'équation de Schrödinger mais la difficulté à décrire les électrons en interaction persiste. La théorie de la fonctionnelle de densité permet, elle, de réduire le problème initial à un ensemble d'équations à une seule particule plus pratique à résoudre. Avant de parler de cette théorie.

2.1.3 THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ (DFT)

Parmi les méthodes ab-initio la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT- Density Functionnal Theory) est une reformulation du problème quantique à N corps, en un problème portant uniquement sur la densité électronique. La DFT fournit une méthodologie de mécanique quantique alternative à la méthode Hartree-Fock. En effet, le grand avantage de cette théorie réside dans le fait qu'elle prend en considération la corrélation électronique directement au sein de son formalisme.

Dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), on ne cherche pas à résoudre l'équation (équation III-2) pour obtenir une fonction d'onde d'un système à N électrons, mais une équation avec un hamiltonien modèle dont la solution fournit les propriétés de l'état fondamental en terme de densité électronique de ce système. Le formalisme de la DFT fournit une simplification conceptuelle considérable de ce problème étant donné qu'elle réduit le nombre de degré de liberté de $3M$, où M représente le nombre d'électrons du système (ramené au nombre d'électrons contenus dans la maille pour un système cristallin), aux degrés de liberté d'une fonction scalaire dans l'espace à trois dimensions, c'est-à-dire 3.

Cette formulation de l'équation de Schrödinger basée sur la densité électronique, $\rho(r)$ est la conséquence de deux théorèmes de Hohenberg et Kohn présentés ci-après.

2.1.3.1 LES THÉORÈMES DE HOHENBERG ET KOHN

Théorème 1 : Le premier théorème de P. Hohenberg et W. Kohn⁴ énonce que l'énergie totale de l'état fondamental d'un système électronique en présence d'un potentiel externe $V(r)$ est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$.

Plus précisément, le potentiel extérieur $V(r)$ est, à une constante près, une fonctionnelle unique de $\rho(r)$; comme à son tour, $V(r)$ fixe l'opérateur H , l'état fondamental du système est entièrement équation déterminé par $\rho(r)$.

Il est attendu que $\rho(r)$ détermine N et $V(r)$, et par conséquent toutes les autres propriétés de l'état fondamental comme l'énergie cinétique $T[\rho(r)]$, l'énergie potentielle $V[\rho(r)]$ et l'énergie total $E[\rho(r)]$. On peut désormais écrire cette dernière comme :

$$E[\rho(\vec{r})] = E_{ne}[\rho(\vec{r})] + T_e[\rho(\vec{r})] + E_{ee}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) V_{ne}(\vec{r}) d\vec{r} + F_{HK}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{III-09})$$

$$\text{avec} \quad F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + E_{ee}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{III-10})$$

Si la fonctionnelle $F_{HK}[\rho(r)]$ était connue, nous pourrions résoudre l'équation de Schrödinger de façon exacte. Comme elle est une fonctionnelle universelle indépendante du système considéré, elle s'appliquerait aussi bien à l'atome d'hydrogène qu'à la molécule d'ADN (Acide DésoxyriboNucléique). Malheureusement, la formulation exacte de la fonctionnelle $T_e[\rho(r)]$ aussi bien que celle de $E_{ee}[\rho(r)]$ est inconnue. On peut toutefois extraire la partie classique $J[\rho(r)]$ de cette dernière :

$$E_{ee}[\rho(\vec{r})] = \iint_{i,j} \frac{\rho(\vec{r}_i) \rho(\vec{r}_j)}{r_{ij}} d\vec{r}_i d\vec{r}_j + E_{ncl}[\rho(\vec{r})] = J[\rho(\vec{r})] + E_{ncl}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{III-11})$$

$E_{ncl}[\rho(r)]$ contient la partie non classique de l'interaction électronique : la corrélation d'échange et de Coulomb, et la self interaction.

Théorème 2 : Le deuxième théorème stipule que $F_{HK}[\rho(r)]$, la fonctionnelle qui permet d'accéder à l'énergie de l'état fondamental, donne la plus basse énergie si et seulement si la

densité électronique entrée est la véritable densité électronique de l'état fondamental, ce qui revient au principe variationnel :

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}(\vec{r})] = T_e[\tilde{\rho}(\vec{r})] + E_{ne}[\tilde{\rho}(\vec{r})] + E_{ee}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{III-12})$$

En d'autres termes, pour une densité $\rho(r)$ qui satisfait les conditions $\rho(r) \geq 0$, $\int \rho(r) = N$ et à qui est associé un potentiel, l'énergie résultante est supérieure à la valeur de l'énergie de l'état fondamental. Ce deuxième théorème assure l'unicité d'une densité électronique pour n'importe quel système à l'état fondamental. Le traitement d'un système dans un état excité n'est pas garanti par cette technique.

2.1.3.2 LES EQUATIONS DE KOHN ET SHAM

D'après les théorèmes précédents, nous avons :

$$E_0 = \min_{\rho(\vec{r}) \rightarrow N} \left(F[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ne}(\vec{r}) d\vec{r} \right) \quad (\text{III-13})$$

avec
$$F[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{ncl}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{III-14})$$

cependant concernant l'équation III-14 de $F[\rho(r)]$, seul le terme $J[\rho(r)]$ est connu.

Peu de temps après la formulation des lois de la mécanique quantique, Thomas et Fermi avaient déjà essayé d'exprimer l'énergie totale en fonction de la densité ρ [42, 43]. Le point faible de cette démarche résidait cependant dans l'expression de l'énergie cinétique en l'absence d'orbitales, et ne lui permettait pas d'atteindre une précision satisfaisante. Après une quarantaine d'années d'efforts, c'est finalement l'approche de W. Kohn et L. J. Sham⁵ qui s'est imposée, car le seul terme qu'elle laisse indéterminé est le plus petit de l'énergie totale : le terme d'échange-corrélation. La base de cette approche est la suivante :

Ils procèdent par le calcul de l'énergie cinétique exacte d'un système de référence noninteragissant en se servant de la même densité électronique que le système interagissant réel :

$$T = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \Psi_i | \nabla^2 | \Psi_i \rangle \quad (\text{III-15})$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_i^N |\Psi_i(\vec{r}, s)|^2 = \rho(\vec{r}) \quad (\text{III-16})$$

où Ψ_i sont les fonctions d'onde du système non interagissant. Comme T_s n'est pas égale à l'énergie cinétique réelle du système, Kohn et Sham ont introduit la séparation suivante dans l'expression de $F[\rho(r)]$:

$$F[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{III-17})$$

Où E_{xc} appelée énergie d'échange-corrélation, est définie par :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = (T_e[\rho(\vec{r})] - T_s[\rho(\vec{r})]) + (E_{ee}[\rho(\vec{r})] - J[\rho(\vec{r})]) \quad (\text{III-18})$$

L'énergie d'échange-corrélation contient alors tout ce qui est n'est pas connu.

Pour déterminer les fonctions propres du système dans le référentiel non interagissant, c.a.d définir un potentiel V_s qui conduit à la même densité électronique que dans le système réel, on écrit l'énergie du système interagissant avec la séparation mentionnée ci-dessus :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + E_{ne}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{III-19})$$

soit :

$$\begin{aligned} E[\rho(\vec{r})] &= T_s[\rho(\vec{r})] + \frac{1}{2} \iint_{ij} \frac{\rho(\vec{r}_i) \rho(\vec{r}_j)}{r_{ij}} d\vec{r}_i d\vec{r}_j + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ne} \rho(\vec{r}) d\vec{r} \\ &= -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \Psi_i | \nabla^2 | \Psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \iint |\Psi_i(\vec{r}_i)|^2 \frac{1}{r_{ij}} |\Psi_j(\vec{r}_j)|^2 d\vec{r}_i d\vec{r}_j + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \\ &\quad - \sum_i^N \int \sum_a^M \frac{Z_a}{r_{i,a}} |\Psi_i(\vec{r}_i)|^2 d\vec{r}_i \end{aligned} \quad (\text{III-20})$$

En appliquant le principe variationnel pour trouver quel jeu de fonction $\{\Psi_i\}$ minimise cette expression de l'énergie avec la contrainte $\langle \Psi_i | \Psi_i \rangle = \delta_{ij}$ les équations résultantes sont appelées équations de Kohn et Sham :

$$\left(\frac{1}{2} \nabla^2 + \left[\int \frac{\rho(\vec{r}_j)}{r_{ij}} + V_{xc}(\vec{r}_i) - \sum_a^M \frac{Z_a}{r_{i,a}} \right] \right) \Psi_i = \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_s(\vec{r}_i) \right) \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i \quad (\text{III-21})$$

$$V_s(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_j)}{r_{ij}} + V_{xc}(\vec{r}_i) - \sum_a^M \frac{Z_a}{r_{i,a}} \quad (\text{III-22})$$

$$V_{xc}(\vec{r}_i) = \frac{\partial E_{xc}}{\partial \rho(\vec{r}_i)} \quad (\text{III-23})$$

Dans l'équation III-21, ε_i représente l'énergie associée à l'orbital Ψ_i .

La résolution de ces équations se fait de façon itérative : depuis une densité électronique de départ, on calcule $V_s(r)$ avec l'équation III-22 qui permet de résoudre l'équation différentielle III-21 pour Ψ_i . Finalement cette solution conduit à une nouvelle densité par l'équation III-16 qui nous permet de calculer un nouveau potentiel $V_s(r)$, etc. L'opération est ainsi répétée jusqu'à obtention de la convergence.

Lorsque le spin est pris en compte, l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$ devient, $E_{xc}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow]$ et pour chaque valeur de $\sigma \in \{\uparrow, \downarrow\}$ du spin, le potentiel correspondant s'écrit :

$$V_{xc}^\sigma = \frac{\partial E_{xc}}{\partial \rho_\sigma(r)} \quad (\text{III-24})$$

Les équations de Kohn-Sham sont résolues en respectant l'orthonormalisation des fonctions d'onde :

$$\int dr \Psi_i^*(r) \Psi_j(r) = \delta_{ij} \quad (\text{III-25})$$

Déterminer la fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$ de manière exacte est équivalent à trouver la solution exacte au problème à N corps. Cette tâche est impossible pour le moment et des

approximations s'imposent pour l'approcher. Différentes classes de fonctionnelles ont été proposées pour traiter cette partie des équations de Kohn-Sham.

2.1.3.3 LES APPROXIMATIONS DE LA FONCTIONNELLE D'ÉCHANGE-CORRÉLATION

a. L'Approximation de la Densité Locale (LDA)

Dans cette approximation, l'énergie d'échange-corrélation pour un électron en position r dans le système de densité locale $\rho(r)$ est considérée identique à l'énergie d'échange-corrélation pour les électrons d'un gaz homogène en interaction de même densité $\rho(r)$.

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{III-26})$$

où $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz homogène d'électrons de densité constante.

$$\varepsilon_{xc}[\rho] = \varepsilon_x[\rho] + \varepsilon_c[\rho] \quad (\text{III-27})$$

L'énergie d'échange est connue et dérive du modèle de Thomas Fermi. Son expression est donnée par la fonctionnelle de Thomas Fermi Dirac⁶ :

$$\varepsilon_x = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{1/3} \quad (\text{III-28})$$

L'énergie de corrélation, plus complexe, est évaluée de différentes façons par exemple à l'aide des calculs Monte-Carlo quantiques. De nombreuses formes sont proposées dans la littérature.⁷

Cette approximation n'est valable que dans le cas d'un gaz d'électrons faiblement inhomogène, c'est-à-dire, lorsque la densité d'électrons varie suffisamment, lentement par rapport à sa valeur dans le cas homogène. Il faut signaler qu'il existe une formulation semblable pour les corps magnétiques (polarisés), en prenant en compte la densité de spin

pour chaque direction de spin, on parle alors de l'approximation de la densité locale de spin (LSDA).

Dans le cadre de la LSDA, plusieurs paramétrisations de la fonctionnelle d'échange-corrélation existent dans la littérature, à titre indicatif, on peut citer Hedin et Lundqvist⁸ qui ont développé une expression paramétrisée pour les matériaux non magnétiques en se basant sur les calculs exactes de Monte Carlo quantique effectués par Ceperly, Chester et Kalos.⁹

Bien qu'elle soit très performante pour décrire des atomes où des molécules, le problème de l'approximation de la densité locale est qu'elle ne convient pas pour décrire des systèmes contenant de fortes délocalisations électroniques. C'est ainsi qu'elle surévalue les énergies de liaison^{10,11} et donne des gaps trop faibles pour les semi-conducteurs et les isolants. De plus certaines erreurs, du fait que les densités électroniques ne sont généralement pas localement uniformes, sont systématiques ; par exemple dans le cas des cristaux, la LDA a tendance à sous-estimer les longueurs de liaison et à conduire à des énergies de cohésion trop importantes. C'est pour cela qu'on lui préfère dans ces cas l'approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximation).

b. L'Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé permet en général d'améliorer les résultats de la LDA. Elle ne regarde pas uniquement la densité en un point r mais également ses variations locales en introduisant une énergie d'échange-corrélation par particule qui dépend du gradient et éventuellement des dérivées supérieures de $\rho(r)$.

$$E_{XC}^{GGA}[\rho, \nabla \rho] = \int \varepsilon_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{III-29})$$

avec

$$E_{XC}^{GGA}[\rho, \nabla \rho] = E_X^{GGA}[\rho, \nabla \rho] + E_C^{GGA}[\rho, \nabla \rho] \quad (\text{III-30})$$

Dans le cadre de la GGA, l'énergie d'échange peut être décrite de la façon suivante :

$$E_X^{GGA}[\rho, \nabla \rho] = E_X^{LDA} - \int F(x_\sigma) \rho^{4/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{III-31})$$

où x_σ représente, pour le spin σ , le gradient de densité réduit (sans dimension)

$$x_\sigma = \frac{|\nabla \rho(\vec{r})|}{\rho^{4/3}(\vec{r})} \quad (\text{III-32})$$

Diverses expressions de $F(x_\sigma)$ ont été proposées dans la littérature. A titre indicatif, on peut citer celles proposées par Perdew¹², Becke¹³, Perdew et Wang (PW86 et PW91)^{14,15}, et par Perdew, Burke et Ernzerhof, sous sa forme initiale¹⁶, ainsi que sous sa forme modifiée.^{17, 18}

2.1.4 THÉORÈME DE BLOCH

La description des réseaux cristallins est basée sur l'hypothèse que les atomes adoptent leurs positions d'équilibre et forment une structure qui se répète périodiquement dans les trois directions de l'espace et d'une façon infinie. En termes mathématiques, si l'on appelle $V(\mathbf{r})$ le potentiel externe agissant sur les électrons d'un tel système, cette définition d'un réseau cristallin impose :

$$V(\vec{R} + \vec{r}) = V(\vec{r}) \quad (\text{III-33})$$

où $\mathbf{R}$ est un vecteur de translation du réseau direct correspondant à une combinaison linéaire entière des trois vecteurs unitaires déterminant la périodicité du réseau dans les trois directions de l'espace : $\mathbf{R} = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3$

En conséquence, l'hamiltonien électronique total et toutes les quantités physiques décrivant le système périodique sont également caractérisés par l'invariance translationnelle du réseau dans la mesure où l'opérateur hamiltonien commute avec les opérateurs qui génèrent des translations à travers les points du réseau.

Cette propriété d'invariance par symétrie de translation a été décrite d'une façon rigoureuse dans le théorème de Bloch qui stipule que toute fonction d'onde monoélectronique d'un réseau cristallin $\phi_k^n(\mathbf{r})$ peut être exprimée comme le produit d'une onde plane $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ par une fonction $U_k^n(\mathbf{r})$ de même périodicité que le potentiel périodique

$$\phi_k^n(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} U_{\vec{k}}^n(\vec{r}) \quad (\text{III-34})$$

avec

$$U_{\vec{k}}^n(\vec{R} + \vec{r}) = U_{\vec{k}}^n(\vec{r}) \quad (\text{III-35})$$

où $\vec{k}$ représente un vecteur d'onde de la première zone de Brillouin du réseau réciproque du cristal et n correspond à l'indice de bande.

La base d'ondes planes est complète et orthonormale et de ce fait toute fonction continue normalisable peut être développée sur une base d'ondes planes. La fonction périodique $U_{\vec{k}}^n(\vec{r})$ peut par conséquent être décomposée sur une base discrète d'ondes planes dont les vecteurs d'onde appartiennent au réseau réciproque :

$$U_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = \Omega^{-1/2} \sum_{\vec{g}} C_{\vec{g}}^{n,\vec{k}} e^{i\vec{g} \cdot \vec{r}} \quad (\text{III-36})$$

où $\vec{g}$ et Ω représentent respectivement un vecteur du réseau réciproque et le volume de la cellule de simulation.

Le développement de $\phi_{\vec{k}}^n(\vec{r})$ dans la même base est ainsi :

$$\phi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = \Omega^{-1/2} \sum_{\vec{g}} C_{\vec{g}}^{n,\vec{k}} e^{i(\vec{k} + \vec{g}) \cdot \vec{r}} \quad (\text{III-37})$$

Le théorème de Bloch permet ainsi de transformer le problème consistant à résoudre un nombre infini d'équations monoélectroniques en celui de la résolution d'un nombre fini d'équations monoélectroniques pour un nombre infini de points $\vec{k}$ dans un volume fini (zone de Brillouin).

2.1.5 ÉNERGIE DE COUPURE

Les bases d'ondes planes, associées à des conditions aux limites périodiques, sont relativement bien adaptées à l'étude des solides dans la mesure où elles satisfont par construction le théorème de Bloch.

Comme indiqué dans l'équation III-37, la décomposition en ondes planes des fonctions d'ondes $\phi_{\vec{k}}^n(\vec{r})$ consiste à exprimer ces fonctions d'onde à l'aide de séries de Fourier :

En théorie, la base d'ondes planes employée devrait être infinie. Toutefois, en pratique la base utilisée est finie. Le nombre d'ondes planes, N_{pw} peut en principe être obtenu à partir du nombre de vecteurs k et g . En pratique, il est défini à partir d'une énergie de coupure (ou cut-off), E_{cut} qui représente un critère d'arrêt correspondant à une minimisation de l'erreur commise au niveau de l'énergie cinétique (les ondes planes étant des fonctions propres de l'opérateur énergie cinétique) :

$$\frac{\hbar}{2m_e} |\vec{k} + \vec{g}| < E_{cut} \quad (III-38)$$

ce qui impose l'expression suivante pour le nombre d'ondes planes :

$$N_{pw} = N_k \times \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{cut}^{3/2} \quad (III-39)$$

où N_k est le nombre de vecteurs k à l'aide desquels la zone de Brillouin est échantillonnée et Ω est le volume de la cellule de simulation. La base utilisée comportera ainsi d'autant plus d'ondes planes que l'énergie de coupure sera élevée. Le calcul sera alors d'autant plus précis mais le temps de calcul sera également d'autant plus important.

2.1.6 LA ZONE DE BRILLOUIN

Les équations de Kohn-Sham sont résolues pour un vecteur d'onde K de la zone de Brillouin. Pour le calcul des propriétés électroniques du système et de l'énergie totale, il est nécessaire d'intégrer ou bien de sommer sur toute la zone de Brillouin.

Diverses méthodes d'échantillonnage de la zone de Brillouin existent. Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode proposée par Monkhorst et Pack.¹⁹

Dans la pratique le choix de la finesse du maillage de la zone de Brillouin est fixé par l'étude de la variation des propriétés calculées en fonction de cette finesse. On augmente le nombre de points k jusqu'à ce que les valeurs recherchées convergent à une précision voulue (chapitre suivant). L'erreur induite par l'échantillonnage des points k ne provient pas d'une approximation d'ordre physique mais d'ordre numérique. En effet on peut toujours réduire cette erreur en augmentant la finesse de la grille de points k .

2.1.7 PSEUDOPOTENTIELS

Le problème de la résolution du système d'équations de Kohn-Sham, devient de plus en plus onéreux en terme de temps de calcul, au fur et à mesure que le système à traiter contient un grand nombre d'électrons.

On sait que seuls les électrons de valence participent à la formation des liaisons. Les électrons de cœur, dans les couches les plus proches du noyau, sont peu affectés par les potentiels créés par les noyaux environnants. C'est en utilisant cette observation que l'approximation des cœurs gelés a été proposée. Cette approximation consiste à regrouper les électrons de cœur avec leur noyau en un ion de cœur dont les états électroniques resteront inchangés, quel que soit l'environnement dans lequel l'atome sera placé. Ainsi l'énergie totale du système peut être calculée en résolvant les équations de Kohn-Sham pour les seuls électrons de valence. Cette approximation de cœur gelé est à la base des pseudopotentiels.

La méthode des pseudopotentiels est donc basée sur l'idée que les électrons de cœur ne participent pas aux réactions chimiques et que la plupart des propriétés physiques de la matière découlent exclusivement des propriétés des électrons de valence. En effet, cette approximation offre la possibilité de ne traiter que les électrons de valence, en remplaçant le potentiel attractif du noyau par un pseudopotentiel beaucoup plus lisse qui rend compte de la présence des électrons de cœur, mais nécessite une base plus restreinte.

La seule contrainte pour qu'un pseudopotentiel donné soit intéressant, est qu'il soit transférable, c.a.d qu'une fois créé dans une configuration donnée (atome isolé), il doit pouvoir reproduire les résultats tous-électrons pour d'autres environnements chimiques, comme le cas du solide ou des molécules. Le pseudopotentiel permet donc de réduire le nombre d'électrons à prendre en compte dans les calculs et, en conséquence, de réduire le nombre de fonctions d'ondes nécessaires.

De nombreux travaux ont contribué à l'élaboration de pseudopotentiels qui génèrent des fonctions d'onde de plus en plus proches de celles obtenues dans le cas où tous les électrons sont pris en compte (calcul tous-électron).

Trois grandes familles de pseudopotentiels ont ainsi été créées : les pseudopotentiels dits à conservation de norme, les pseudopotentiels de Vanderbilt appelés ultra-mous ou USPP

(Ultrasoft PseudoPotentials)²⁰ et les pseudopotentiels projetés PAW (Projector Augmented Waves) qui ne conservent pas la norme.²¹

2.1.8 ÉNERGIE D'ADSORPTION

L'énergie d'adsorption est calculée à partir de l'énergie du système, en utilisant l'équation ci-dessous :

$$E_{sys} = E_{catalyst-H_2} - E_{catalyst} - E_{H_2} \quad (III-40)$$

où,

$E_{catalyst-H_2}$ est l'énergie calculée de la molécule H₂ adsorbé sur le catalyseur,

$E_{catalyst}$ est l'énergie du catalyseur nu,

E_{H_2} est l'énergie de la molécule H₂ libre.

A propos de la valeur de E_{sys} , si elle est de signe négatif, cela signifie que le processus est exothermique et peut se produire spontanément et qu'il y a toujours une interaction d'attraction entre la molécule et le catalyseur. Dans le cas contraire, ce dernier est considéré comme étant endothermique.

2.1.9 DISPERSION D'UNE PHASE CATALYTIQUE

La dispersion, quand a elle, est égale a la proportion d'atomes d'un matériau exposée en surface par rapport au nombre d'atome total:

$$D = \frac{N_s}{N_T}, \quad (III-41)$$

où,

D est la dispersion,

N_s est le nombre d'atomes de surface,

N_T est le nombre total d'atomes du matériau.

La dispersion est un concept important en catalyse hétérogène, puisque seuls les atomes exposés à la surface peuvent jouer un rôle direct dans les réactions catalytiques. Il faut aussi garder à l'esprit que quand la taille d'une particule de phase active diminue, la dispersion augmente.

2.1.10 DENSITÉ ÉLECTRONIQUE

La densité électronique est la mesure de la probabilité de présence d'électron à un endroit précis sur une carte en plan. Cette "coupe" suffit à donner un aperçu significatif sur la disposition de la densité électronique dans l'espace.²²

2.1.11 CHARGE ATOMIQUE DE MULLIKEN

Les charges Mulliken résultent de l'analyse de population Mulliken et fournissent un moyen d'estimer les charges atomiques partielles à partir de calculs effectués par les méthodes de chimie computationnelle, en particulier celles basées sur la combinaison linéaire d'orbitales atomiques, méthode des orbitales moléculaires (LCAO), et sont couramment utilisées comme variables dans les procédures de régression linéaire (QSAR). Ainsi, plus un atome est en corrélation électronique avec d'autres, plus sa charge de Mulliken est conséquente en raison de l'attraction interatomique, et vice versa. Pour ce qui est du symbole de la charge, il détermine la direction du transfert électronique. Aussi, rappelant qu'une charge partielle est une charge électrique inférieure en valeur absolue à la charge élémentaire (c'est-à-dire inférieure à la charge de l'électron).²³

2.1.12 DENSITÉ D'ÉTAT ÉLECTRONIQUE

La densité d'état ou DOS de l'anglais « Density Of States » notée $D(E)$ ou $D(\omega)$, en physique des solides est une valeur qui décrit la proportion d'états électroniques susceptibles d'être occupés sur chaque niveau d'énergie par le système. Plus précisément, on définit la densité d'états par :

$$D(E) = \frac{N(E)dE}{V} \quad (\text{III-42})$$

où

$N(E)$: est le nombre d'états électroniques disponibles dont les énergies sont comprises entre E et $E+dE$,

V : est l'unité de volume du solide ou maille élémentaire du cristal étudié.

Généralement, pour qu'un catalyseur soit considéré comme étant potentiellement efficace, il est important d'avoir une d-bande qui s'étend à travers le niveau de Fermi sur la région positive des niveaux d'énergie ; de cette façon, son interaction avec les réactifs sera davantage probable, ce qui conduira à réduire son énergie d'activation.

A noter aussi que le centre de la d-bande, qui est l'énergie moyenne de la d-bande par rapport au niveau de Fermi, est un paramètre important selon modèle de Hammer et Nørskov.^{24,25} Ainsi, ce dernier indique que si le centre de la d-bande d'un métal de transition s'approche du niveau de Fermi, une adsorption plus forte est observée. En revanche, si il s'éloigne du niveau de Fermi, une adsorption plus faible est observée.

2.1.13 NIVEAU DE FERMİ

le niveau de Fermi est une caractéristique d'un système qui reflète la répartition des électrons dans ce dernier en fonction de la température. Concrètement la notion de niveau de Fermi est une propriété hypothétique et peut être considérée, en première approximation, comme une constante, qui serait alors équivalente au niveau en dessous duquel tous les états sont remplis par les électrons du système et au dessus duquel ils sont vides à la température de 0°K.²⁶ Par ailleurs, les électrons proches du niveau de Fermi sont les électrons les plus énergétiquement disponibles, et cela implique une proportionnalité entre la DOS au niveau de Fermi des métaux de transition et leurs conductivités électrique.

2.2 OUTIL DE CALCUL

2.2.1 BIOVIA MATERIALS STUDIO (BMS)

BMS est un environnement de modélisation et de simulation multi-échelle conçu pour permettre la prédiction et la compréhension des relations entre la structure atomique et moléculaire d'un matériau avec ses propriétés et son comportement. Ce progiciel développé et

distribué par BIOVIA (anciennement Accelrys) est largement utilisé dans le domaine de la science des matériaux.

2.2.3 DMol³

Dmol³ est un programme de modélisation qui utilise des fonctions numériques sur une grille centrée sur les atomes comme base atomique pour simuler des processus chimiques et prédire les propriétés des matériaux. Les fonctions de base atomiques sont obtenues à partir de la résolution des équations DFT pour les atomes individuels. les calculs sont effectués de manière à minimiser les effets de superposition des bases et permettent une meilleure description des polarisabilités moléculaires.

2.2.3 Adsorption Locator

Adsorption Locator est un module qui permet d'identifier le site d'adsorption le plus stable pour une surface de matériau en effectuant des recherches Monte Carlo de l'espace configurationnel du système substrat-adsorbat lorsque la température diminue lentement dans le processus de recuit simulé d'une dynamique moléculaire. Le fichier de sortie généré peut ensuite être utilisé comme point de départ pour des études DFT.

3. ÉTUDE DE L'APTITUDE CATALYTIQUE DES STRUCTURES

3.1 MÉTHODOLOGIE DE CALCUL

La théorie de la fonctionnelle de la densité est utilisée ici pour étudier la capacité d'un alliage de platine avec un métal de transition PtX {111} (X=Mo, W) à catalyser la réaction d'adsorption dissociative de la molécule du dihydrogène. Les calculs de la théorie fonctionnelle de la densité rapportés ici sont effectués à l'aide du module DMol³ intégré au logiciel BMS. Pour des résultats de calcul plus fiables des optimisations géométriques, les performances des termes d'échange et de corrélation ont été déterminés avec les méthodes fonctionnelles corrigées du gradient (GGA) de PW91¹⁵ paramétrées par Perdew et Wang en 1992 avec la méthode de corrections de dispersion OBS DFT-D pour traiter les interactions faibles (Van der Waals, vdW). Lors de l'optimisation de la géométrie, la tolérance de convergence a été fixée à 10⁻⁷ Ha pour l'énergie, 10⁻⁶ Ha/Å pour la

force et 10^{-3} Å pour le déplacement max. La tolérance SCF électronique a été fixée à 10^{-7} Ha. Le schéma d'échantillonnage à k-points de la grille de Monkhorst-Pack de $7 \times 7 \times 2$ a généré automatiquement 49 points irréductibles. Étant donné que les éléments du système sont des éléments lourds, les effets relativistes deviennent importants dans les électrons du noyau, par conséquent, l'option "Relative to all Electronics" était essentielle à employer pour la modélisation précise de l'adsorption en tant que méthode de traitement du noyau pour incorporer ces effets. La coupure orbitale globale de base a été choisie à 5 Å. Afin d'accélérer la convergence, un maculage thermique Methfessel – Paxton de 0,005 Ha a été appliqué à l'occupation orbitale.

La surface du Pt{111} pur a été élaboré à partir du clivage de la cellule élémentaire isométrique face centrée du Pt, avec une constante de longueur du réseau de 3,92 Å. Cette dernière est cohérente comparativement à la valeur expérimentale qui est de 3,913 Å, et qui représente une surestimation de 0,2 %.²⁷ La cellule de simulation du Pt{111} pur étudiée pour l'adsorption est basée sur une cellule unitaire de surface $p(2 \times 2)$.

En ce qui concerne le choix du plan, on a opté pour le {111} vu qu'il présente une bonne dispersion. Ainsi, si on prend un échantillon d'environ 9 Å d'épaisseur basé sur une $p(2 \times 2)$, comme c'est le cas dans notre étude, on obtient un taux de dispersion de 25 % pour le plan {111}. Ce qui est supérieur à celui des plans {110} et {100}, respectivement égal à 14% et 20%. De plus, le plan {111} a une densité électronique superficielle identique aux deux autres. C'est pourquoi, on pense qu'il est le candidat approprié à sélectionner.

La cellule contient 16 atomes métalliques et est composée de quatre couches atomiques, avec une épaisseur d'espace vide équivalente à près de huit couches, introduite pour créer le décalage et ainsi négliger les interactions entre le système et son image (effet miroir).

Le Pt{111} modifié diffère du Pt{111} pur par le remplacement des neuf atomes de Pt de la dernière sous-surface par des atomes de métal de transition. Dans ce travail, nous avons modifié les atomes de la troisième sous-surface du Pt{111} avec des éléments comme le Mo ou W, et avons désigné ces systèmes modifiés par PtMo{111} et PtW{111} respectivement. Dans chacun des calculs d'optimisation structurale, les atomes étaient positionner sans

restriction de déplacement, et de ce fait ils étaient libre de se mouvoir dans le système lors de l'optimisation.

La molécule du dihydrogène a été formée en utilisant la distance d'équilibre calculée de 0.755 Å. Ce qui est en bon accord avec la valeur expérimentale de 0.741 Å et donnant lieu à une surestimation de 1.89 %.²⁸ Dans chacun des cas, avec une couverture $\theta = 0.25$, la molécule a été placée sur un site d'adsorption différent : Top, Bridge, le fcc et hcp. Ces sites sont représentés sur la figure 1 et correspondent à l'hydrogène ayant une position de site ; Top (a), Bridge (b), fcc (c) et hcp (d) au-dessus des atomes métalliques de surface.

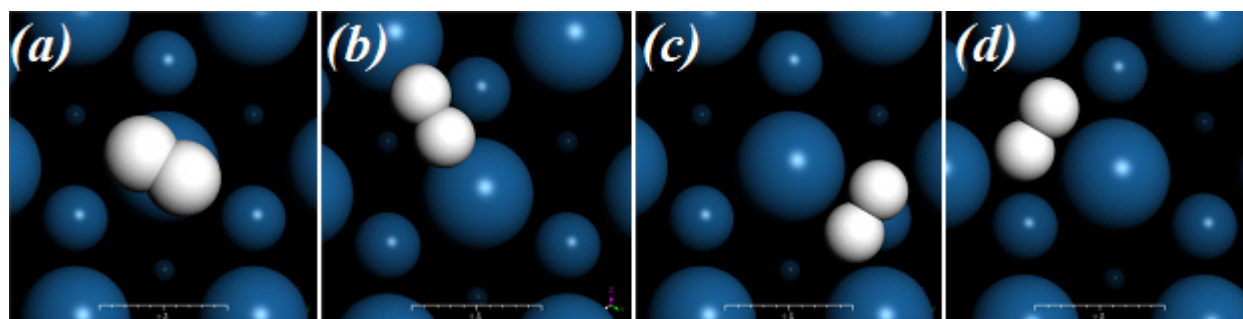


Figure IV.1 Illustration schématique des quatre sites d'adsorption étudiés vue de haut : (a) Top, (b) Bridge, (c) hcp et (d) fcc.

Bien évidemment, les couches de métal des niveaux sous-jacents sont assombries, pour pouvoir ainsi mettre en évidence les différents sites creux (fcc et hcp) du dihydrogène disposé sur la surface. Par ailleurs, plus on pénètre en volume et plus les atomes sont représentés avec des proportions de rayon atomique réduites, de sorte à être capable de distinguer les trois couches des niveaux inférieurs.

3.2. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Dans cette section, nous allons exposer et discuter les résultats de l'analyse de la densité électronique, de la densité d'état (DOS), de la population Mulliken, de l'énergie d'adsorption ainsi que la distance d'adsorption. Ces résultats sont nécessaires quant à la description de la cinétique de la réaction catalytique, c'est-à-dire s'il y a ou non une adsorption dissociative de la molécule de dihydrogène ? Et si oui, sur quel site préférentiel aurait-elle lieu ?

3.2.1. DISTANCE ET ÉNERGIE D'ADSORPTION

Tableau IV-1 Énergie et distance d'adsorption des quatre différents sites pour le système Pt{111}.

Site	Distance de séparation (Å)			Énergie d'adsorption (Kj/mol)
	H18-H17	H18-Surface*	H17-Surface*	
Top	1,975	1,594	1,061	-120,492
Bridge	0,752	3,194	3,193	-13,536
FCC	0,752	3,303	3,300	-13,424
HCP	0,752	3,305	3,306	-13,409

Tableau IV.2 Énergie et distance d'adsorption des quatre différents sites pour le système PtMo{111}.

Site	Distance de séparation (Å)			Énergie d'adsorption (Kj/mol)
	H18-H17	H18-Surface*	H17-Surface*	
Top	2,773	1,150	1,150	-150,808
Bridge	0,752	3,209	3,205	-30,820
FCC	0,752	3,323	3,329	-30,744
HCP	0,752	3,334	3,327	-30,720

Tableau IV.3 Énergie et distance d'adsorption des quatre différents sites pour le système PtW{111}.

Site	Distance de séparation (Å)			Énergie d'adsorption (Kj/mol)
	H18-H17	H18-Surface*	H17-Surface*	
Top	1,983	1,574	1,054	-169,294
Bridge	0,752	3,197	3,195	-49,357
FCC	0,752	3,303	3,302	-49,258
HCP	0,752	3,310	3,310	-49,228

*: La distance de liaison est définie comme la distance la plus proche entre la molécule et la surface. La coordonnée Z de la surface est définie comme la moyenne des coordonnées Z des atomes superficiels.

L'optimisation nous a permis d'obtenir des distances d'adsorption (de type dissociatif) perceptibles que pour le site Top qui est de l'ordre de 1 Å et ce dans les trois cas (Pt{111}, PtMo{111}, PtW{111}). pour ce qui est des sites Bridge, fcc et hcp, la distance d'adsorption est de l'ordre de 3 Å. Il en va de même pour la distance de dissociation de la molécule H₂, qui n'est importante que dans le cas du site Top, avec une valeur affichée de 1,975 Å pour Pt{111}, 2,773 Å pour PtMo{111} et 1,983 Å pour le PtW{111}. Ainsi, les distances de dissociation pour les trois autres sites (Bridge, fcc et hcp) et dans les trois cas (Pt{111}, PtMo{111} et PtW{111}) sont égales à environ 0,752 Å ce qui est relativement peu significatif.

Ce qu'il faut retenir du calcul de l'énergie d'adsorption, c'est que dans le cas du site Top il y a une chimisorption dissociative de -120,492 Kj/mol concernant Pt{111}, -150,808 Kj/mol pour PtMo{111} et - 169 294 Kj/mol pour PtW{111}. Par contre, pour les autres sites (Bridge, fcc et hcp) l'adsorption est de type physique (physisorption) avec une valeur d'énergie approximative de 13 Kj/mol pour le Pt{111}, 30 Kj/mol pour le PtMo{111} et 49 Kj/ mol pour PtW{111}.

En bref, et d'après les tableaux 1, 2 et 3, si l'on cherche à avoir des distances d'adsorption et de rupture de la molécule du dihydrogène importantes, il faut être au-delà de la limite physisorption-chimisorption (valeur absolue), c'est-à-dire supérieur à 80Kj / mol, et cela n'est possible que dans le cas du site Top. En outre, l'effet de déformation du a la contrainte de traction (tensile strain) est notoire dans le cas du site Top et juste dans ce cas. Ainsi, la dilatation de la couche superficielle (qui est en interaction directe avec l'adsorbat) par rapport à celle du dessous, est de 2,28 Å, 2,32 Å et 2,31 Å pour Pt, PtMo et PtW respectivement, ce qui fait augmenter l'intercalaire de 1,09 %, 2,53 % et 2,23 % respectivement. D'autre part, à noter que pour les autres sites, il n'y a strictement aucun effet de contrainte de traction ni d'ailleurs de contrainte de compression (compressive strain).

3.2.2. ANALYSE DE LA DENSITÉ ÉLECTRONIQUE ET DES CHARGES DE MULLIKEN

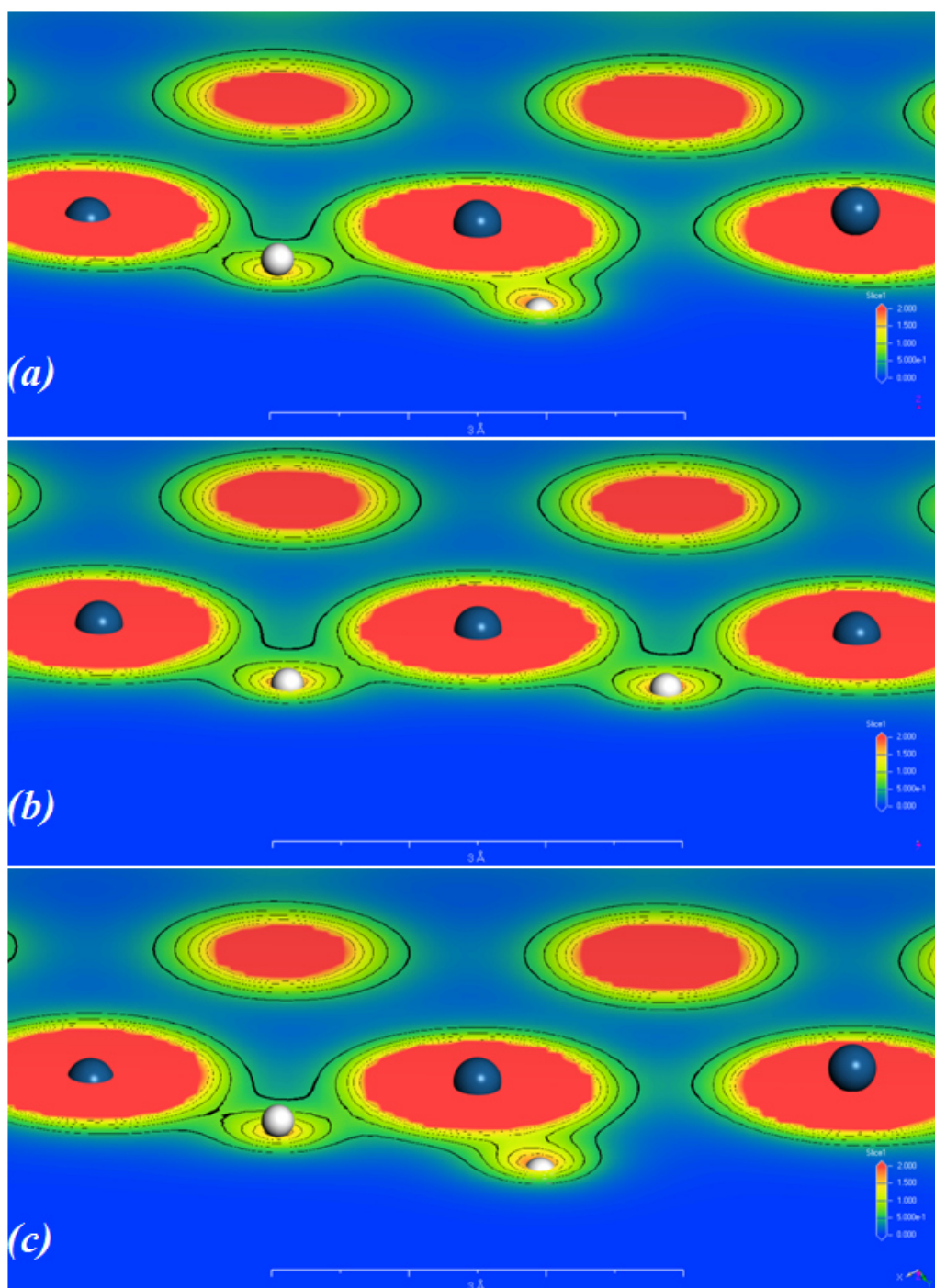


Figure IV.2 Analyse de la densité électronique du processus d'adsorption pour les systèmes Pt{111}(a), PtMo{111}(b) et PtW{111}(c). Le plan d'analyse de la densité électronique est confondues avec le plan de la surface.

Tableau IV.4 Charges atomiques de Mulliken des quatre différents sites pour le système Pt{111}.

Atome	Top (e)	Bridge (e)	fcc (e)	hcp (e)
Pt 01 (4th slab)	-0,027	-0,026	-0,026	-0,026
Pt 02 (3rd slab)	0,024	0,026	0,026	0,026
Pt 03 (2nd slab)	0,019	0,026	0,025	0,026
Pt 04 (superficial slab)	0,009	-0,03	-0,03	-0,03
Pt 05 (4th slab)	-0,027	-0,026	-0,026	-0,026
Pt 06 (3rd slab)	0,026	0,026	0,026	0,026
Pt 07 (2nd slab)	0,008	0,025	0,026	0,025
Pt 08 (superficial slab)	-0,118	-0,029	-0,027	-0,027
Pt 09 (4th slab)	-0,028	-0,026	-0,026	-0,026
Pt 10 (3rd slab)	0,026	0,026	0,026	0,026
Pt 11 (2nd slab)	0,01	0,026	0,026	0,026
Pt 12 (superficial slab)	-0,282	-0,027	-0,026	-0,026
Pt 13 (4th slab)	-0,028	-0,026	-0,026	-0,026
Pt 14 (3rd slab)	0,023	0,026	0,026	0,026
Pt 15 (2nd slab)	0,011	0,026	0,026	0,025
Pt 16 (superficial slab)	0,006	-0,027	-0,027	-0,027
H 17	0,192	0,006	0,004	0,004
H 18	0,154	0,006	0,004	0,004

Tableau IV.5 Charges atomiques de Mulliken des quatre différents sites pour le système PtMo{111}.

Atome	Top (e)	Bridge (e)	fcc (e)	hcp (e)
Mo 01 (4th slab)	0,4	0,399	0,399	0,399
Pt 02 (3rd slab)	-0,356	-0,355	-0,355	-0,356
Pt 03 (2nd slab)	-0,017	-0,013	-0,014	-0,013
Pt 04 (superficial slab)	0,013	-0,034	-0,035	-0,035
Mo 05 (4th slab)	0,401	0,399	0,399	0,399
Pt 06 (3rd slab)	-0,356	-0,355	-0,355	-0,355
Pt 07 (2nd slab)	-0,028	-0,014	-0,013	-0,014

Pt 08 (superficial slab)	-0,233	-0,034	-0,031	-0,031
Mo 09 (4th tile)	0,401	0,399	0,399	0,399
Pt 10 (3rd slab)	-0,356	-0,355	-0,356	-0,355
Pt 11 (2nd slab)	-0,028	-0,013	-0,013	-0,013
Pt 12 (superficial slab)	-0,233	-0,031	-0,03	-0,03
Mo 13 (4th slab)	0,4	0,399	0,399	0,399
Pt 14 (3rd slab)	-0,356	-0,355	-0,355	-0,355
Pt 15 (2nd slab)	-0,017	-0,014	-0,013	-0,014
Pt 16 (superficial slab)	0,014	-0,031	-0,031	-0,031
H 17	0,175	0,005	0,003	0,003
H 18	0,175	0,005	0,003	0,003

Tableau IV.6 Charges atomiques de Mulliken des quatre différents sites pour le système Pt{111}.

Atome	Top (e)	Bridge (e)	fcc (e)	hcp (e)
W 01 (4th slab)	0,111	0,111	0,112	0,112
Pt 02 (3rd slab)	-0,092	-0,092	-0,091	-0,092
Pt 03 (2nd slab)	-0,007	0,004	0,003	0,004
Pt 04 (superficial slab)	0,011	-0,028	-0,028	-0,029
W 05 (4th slab)	0,11	0,112	0,112	0,112
Pt 06 (3rd slab)	-0,088	-0,091	-0,092	-0,091
Pt 07 (2nd slab)	-0,017	0,003	0,004	0,003
Pt 08 (superficial slab)	-0,119	-0,028	-0,025	-0,025
W 09 (4th slab)	0,111	0,111	0,112	0,112
Pt 10 (3rd slab)	-0,087	-0,091	-0,092	-0,092
Pt 11 (2nd slab)	-0,01	0,003	0,004	0,004
Pt 12 (superficial slab)	-0,282	-0,025	-0,024	-0,024
W 13 (4th slab)	0,109	0,111	0,112	0,112
Pt 14 (3rd slab)	-0,093	-0,091	-0,091	-0,091
Pt 15 (2nd slab)	-0,014	0,003	0,004	0,003
Pt 16 (superficial slab)	0,009	-0,025	-0,025	-0,025

H 17	0,192	0,005	0,004	0,004
H 18	0,157	0,005	0,004	0,004

Dans le cas du site Top et contrairement aux trois autres sites, l'interaction hydrogène-hydrogène est de tendance répulsive importante, alors que l'interaction hydrogène-surface (Pt8 et Pt12) est de tendance attractive et ceci reste valable pour les trois systèmes (Pt, PtMo et PtW). Ainsi et comme on peut le voir sur la figure 2, il y a une formation d'orbitale entre les atomes d'hydrogène et la surface (Pt8 et Pt12) tandis que celle des atomes d'hydrogène présente au départ s'est estompé. Dans le cas du site Top, les valeurs significatives de la charge Mulliken ; positive pour l'hydrogène et négative pour Pt8 et Pt12, indiquent un transfert d'électrons de l'hydrogène vers les atomes de Pt, créant un déséquilibre de charge, et c'est ce déséquilibre qui explique la tendance d'interaction H-H (répulsion) et H -surface (attraction).

Toujours dans le cas du site Top, et particulièrement pour PtMo {111}, la valeur des charges de Mulliken pour les atomes d'hydrogène est similaire (0,175e), puisque les deux ont une distance d'adsorption comparable, avec une liaison superficielle de type bi-liaison pour chacun (Figure 2-b). Contrairement à Pt (111) et PtW (111), où l'un, a un atome avec une bi-liaison et l'autre une simple. Pour les sites Bridge, fcc et hcp le transfert de charge est très faible, ce qui était prévisible puisque l'adsorption est de type physique pour ces sites. De plus, notez que quel que soit le site, dans le cas du PtMo {111} et du PtW {111}, les atomes du 4ème et du 3ème slab ont une charge Mulliken importante, contrairement à ceux du 2ème, ce qui explique la différence ressentie lors du calcul l'énergie de l'adsorption. Cela soutient l'idée que même si les atomes en volume n'interagissent pas directement avec l'adsorbant, ils peuvent influencer le processus d'adsorption. Enfin, il a été constaté que l'inclusion de la polarisation de spin dans les calculs n'affectait pas la population Mulliken observée, puisque dans tous les cas, le spin calculé de la population Mulliken est nul pour chaque atome du système.^{29,30}

3.2.3. DENSITÉ D'ÉTAT (DOS)

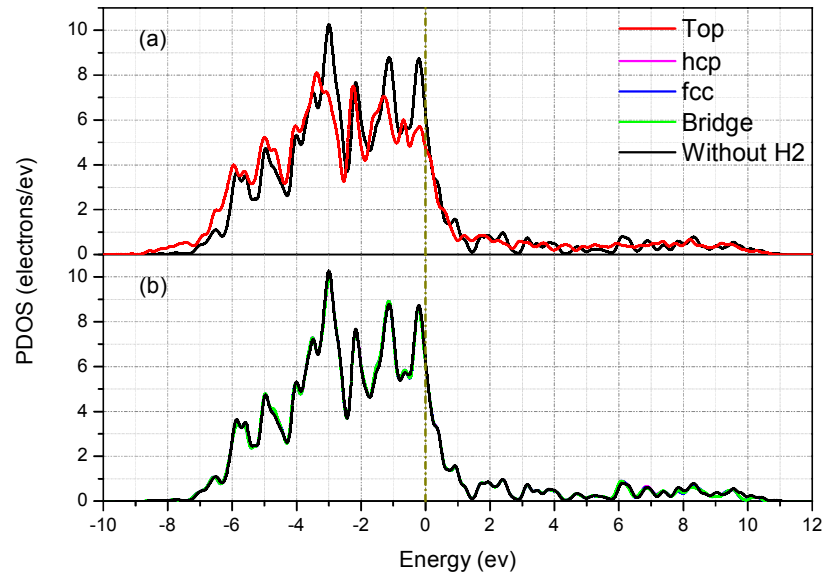


Figure IV.3 Comparaison d-PDOS des atomes de surface du système Pt{111} ; (a) pour le site Top, (b) pour les autres sites. Le zéro énergétique (traversé par une ligne verticale en pointillée) correspond au niveau de Fermi, le d-PDOS y est égal à 6,25 électrons/ev.

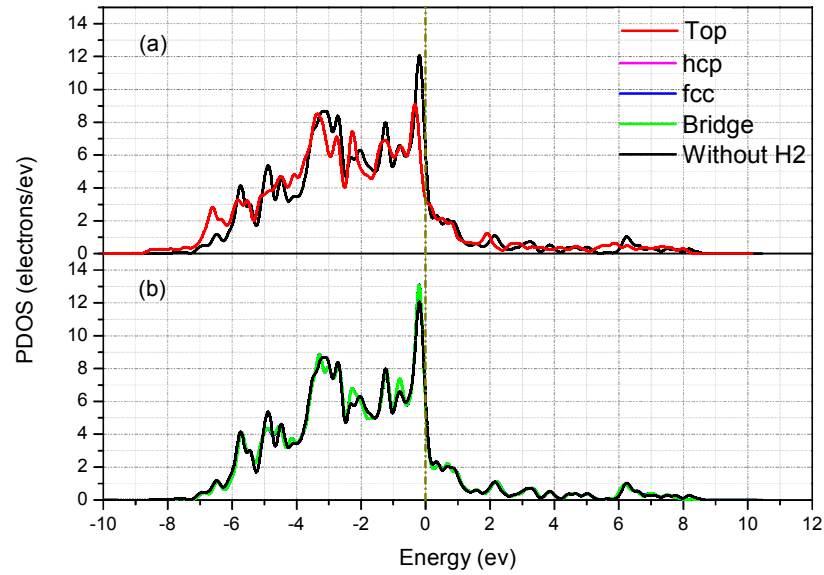


Figure IV.4 Comparaison d-PDOS des atomes de surface du système PtMo{111} ; (a) pour le site Top, (b) pour les autres sites. Le zéro énergétique (traversé par une ligne verticale en pointillée) correspond au niveau de Fermi, le d-PDOS y est égal à 6,15 électrons/ev.

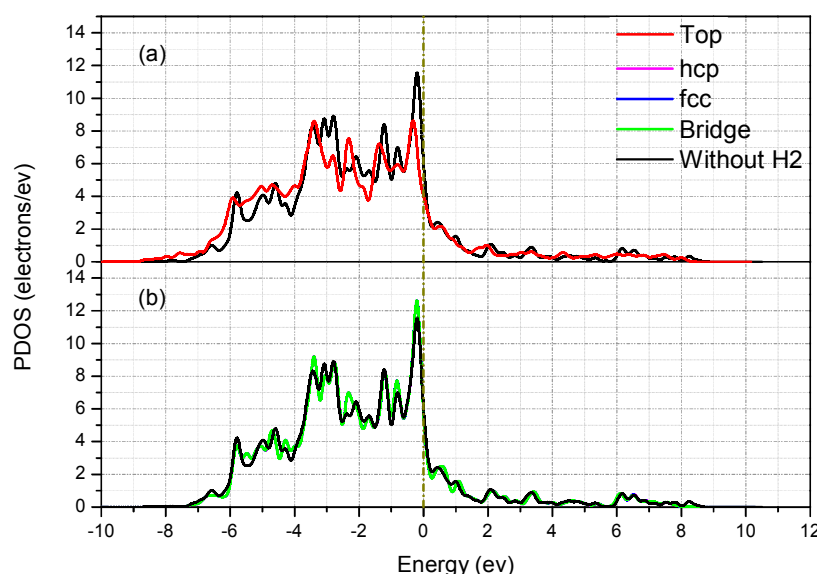


Figure IV.5 Comparaison d-PDOS des atomes de surface du système PtW {111} ; (a) pour le site Top, (b) pour les autres sites. Le zéro énergétique (traversé par une ligne verticale en pointillée) correspond au niveau de Fermi, le d-PDOS y est égal à 5,97 électrons/ev.

Le premier constat à émettre est que dans chacun des trois systèmes isolés, la d-band va au-delà du niveau de Fermi pour s'étendre jusqu'à la partie positive du niveau énergétique. En d'autres termes les structures d'alliage aspire à être de bon catalyseurs.

D'après les figures 3-b, 4-b et 5-b, il n'y a quasiment aucune différence entre les courbes de la DOS pour les trois sites (Bridge, fcc et hcp), et ce pour chacun des trois différents systèmes (Pt {111}, PtMo {111} et PtW {111}). De plus, l'aspect de cette dernière semble presque correspondre à celle du système isolé. Ainsi, la faible variation de la d-densité d'état est due au fait que l'adsorption est de type physique, par conséquent, c'est ce qui explique aussi le faible échange électronique du dihydrogène avec la surface.

En outre, concernant les figures 3-a, 4-a et 5-a, nous pouvons formuler l'observation suivante ; dans le cas de site Top (Pt {111}, PtMo {111} ou PtW {111}), la fluctuation de la distribution de la densité d'état est importante, la cause a une adsorption chimique.

Le centre de la d-bande calculé est de -2,7304 eV, -2,6523 eV et -2,6626 eV pour les systèmes Pt (111), PtMo (111) et PtW (111), respectivement.

la proximité du centre de la d-bande avec le niveau de Fermi observée dans le cas de PtMo (111) et PtW (111) n'est pas due à l'effet ligand. Cette conclusion est étayée par le résultat de l'analyse de population Mulliken, où l'on a constaté que le transfert de charge des atomes modifiés du support vers la surface du revêtement est observé aussi bien dans le cas du site Top que dans les autres sites où il y a pas d'adsorption dissociative.

Dans certains cas, il existe une forte corrélation entre le centre de la d-bande et la densité d'états au niveau de Fermi. Ainsi dans ces cas la, la densité d'états au niveau de Fermi diminue généralement avec la diminution de l'énergie du centre de la d-bande. Néanmoins, il est évident dans notre cas que cette causalité entre ces deux paramètres n'est pas avérée. ce qui n'est pas une fatalité en soi, car contrairement au centre de la d-bande, qui est fonction de tous les états de la d-bande, la densité d'états au niveau de Fermi peut dépendre du comportement d'un état localisé proche du niveau de Fermi. Cependant, les interactions de liaison entre la d-bande et un adsorbat dépendent de la nature de la d-bande dans son ensemble, et pas seulement du comportement d'un seul état. Par conséquent, il ne serait pas judicieux de généraliser et dire que la densité d'état au niveau de Fermi est un indicateur de la réactivité chimique.^{31,32}

4. ÉTUDE DE L'EMPOISONNEMENT AU CO DES STRUCTURES

Maintenant qu'on a abordé la question de l'utilisation comme catalyseur du platine en alliage avec des métaux de transition beaucoup moins noble, tels que le molybdène et le tungstène, il peut être intéressant de vérifier sa capacité à résister à l'empoisonnement au monoxyde de carbone, sachant qu'il est considéré comme l'un des principaux problèmes de l'autre type de la famille des PEMFC qui est la pile à combustible à méthanol direct (DMFC).

4.1 MÉTHODOLOGIE DE CALCUL

L'objectif derrière cette étude est d'arriver à analyser à travers la DFT le degré d'empoisonnement par le CO de chaque structure étudiée précédemment. Par ailleurs, sachant que la vapeur d'eau est souvent appliquée afin de réduire l'empoisonnement au CO par oxydation pour les DMFC, ce facteur sera pris en considération dans notre étude. Aussi, notre travail se résume à l'analyse de : l'énergie d'adsorption, la DOS ainsi que la densité électronique. Pour pouvoir calculer les paramètres cités ci-devant nous avons recouru à deux

des modules de BMS : Le premier, Adsorption Locator qui génère automatiquement des configurations adsorbées, qui serviront par la suite comme points de départ pour l'optimisation (le CO est positionné de manière à être au-dessus du site d'adsorption préférentiel, c'est-à-dire le site le plus favorable à l'empoisonnement).³³⁻³⁵ Et le second, DMol³ pour exécuter l'optimisation géométrique, puis lancer après l'analyse des paramètres. L'optimisation géométrique a été effectuée avec les valeurs des paramètres de calcul suivant : Functional: GGA – PBEsol ; DFT-D correction: TS ; Convergence tolerance energy: $10e^{-6}$ Ha ; Max. force: $1e^{-5}$ Ha/Å ; Max. displacement: $1e^{-3}$ Å ; Max. iterations: 500 ; Max. step size: $1e^{-1}$ Å ; SCF tolerance: $1e^{-6}$; K-points separation: $2.5e^{-2}$ 1/Å ; Core treatment: all electron relativistic.

pour tenir compte de la présence de vapeur d'eau en solvant, l'option COSMO a été activée avec une constante diélectrique égale à 78.54. Pour ce qui est des structures étudiées dans cette partie, elles sont identiques à celles étudiées précédemment, à un détail près, qui est le remplacement de la molécule de dihydrogène par une de monoxyde de carbone.

4.2 RÉSULTAT

	Eads en milieu sec (kJ/mol)	Eads en milieu humide (kJ/mol)
Pt	-283.87	-286.14
PtMo	-317.47	-304.56
PtW	-344.02	-348.65

Tableau IV.7 Résumé des énergies d'adsorption pour chaque cas en présence et en l'absence d'eau.

La première observation qui peut être émise à partir du tableau ci-dessus, est que dans tous les cas nous avons une chimisorption (< 80 kJ/mol) ce qui signifie que l'empoisonnement au CO est détecté. D'autre part, l'efficacité de l'eau à diminuer l'adsorption de CO n'est perçue que dans le cas de PtMo, bien qu'elle tende à augmenter dans le cas de Pt et PtW.

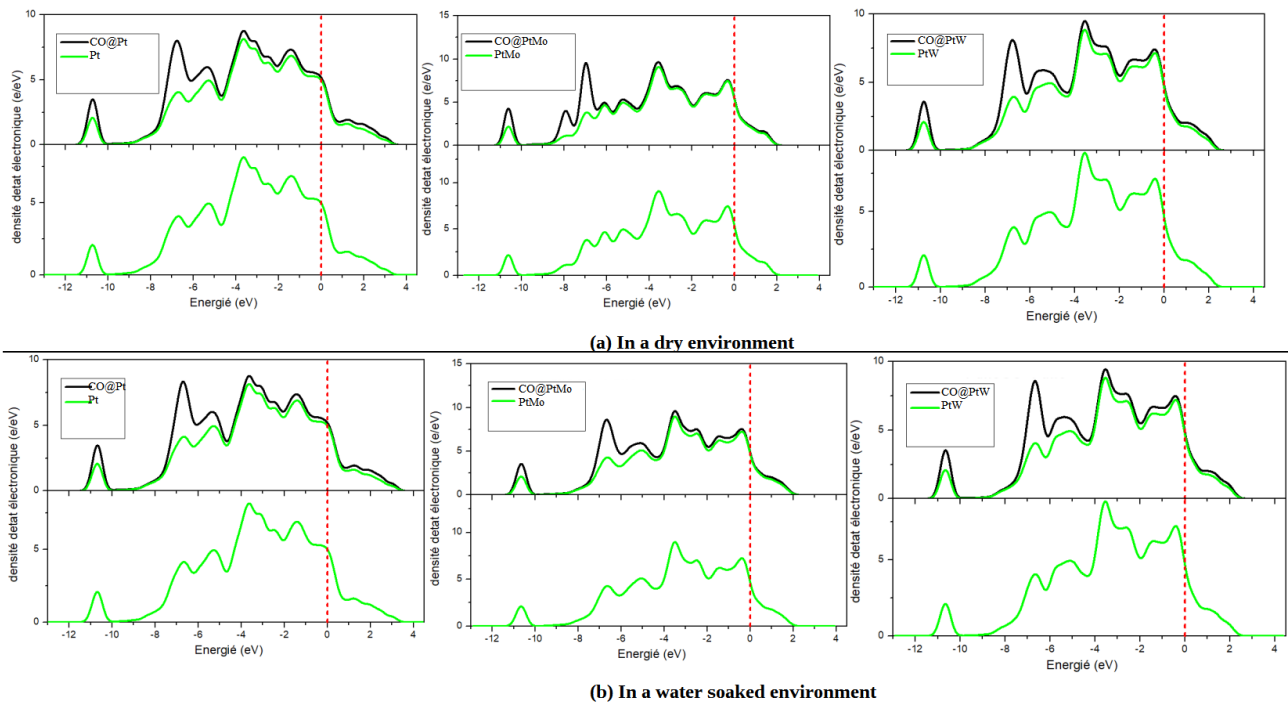


Figure IV.6 représentation du DOS pour chaque structure avec et sans présence de CO ; (a) : en milieu sec. (b) : en milieu imbibé d'eau.

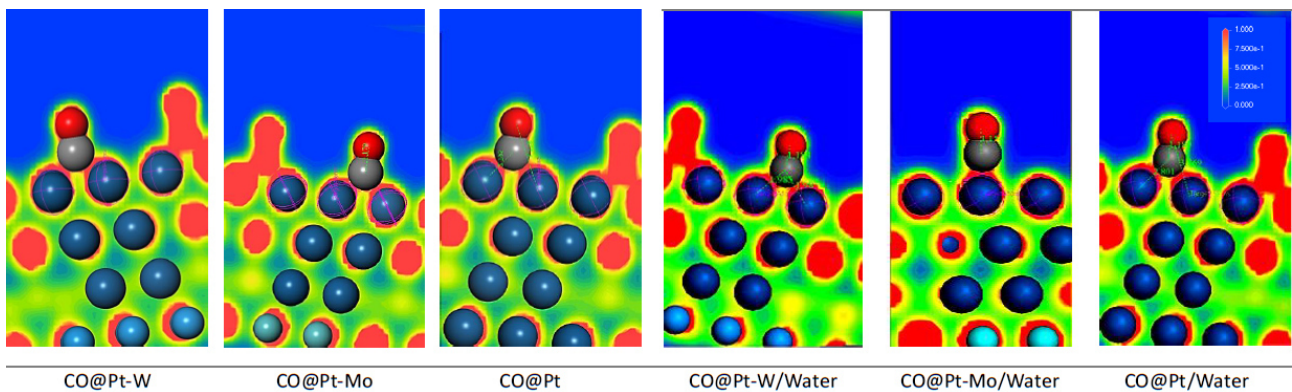


Figure IV.7 Densité d'état en 2D pour chaque système

Nous notons sur la Figure-01, qu'une distorsion s'est produite après adsorption dans les courbes DOS des systèmes étudiés, ce qui indique qu'il y a une interférence électronique et cela peut s'expliquer par la formation de liaisons covalentes, qui se produit dans l'adsorption chimique, ceci avis peut également être examiner dans la Figure-02 de la densité d'état. De plus, pour le système CO@PtMo, la perturbation du DOS est un peu plus prononcée [-8ev à -

6ev] en l'absence d'eau qu'en présence contrairement aux deux autres systèmes où c'est pareil. Tous ces résultats sont cohérents avec les résultats des énergies d'adsorption.

5. CONCLUSION

En utilisant le module DMol3 intégré au logiciel Biovia Materials Studio et basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, on a voulu en premier lieu, étudié la capacité des alliages $PtX\{111\}$ ($X=Mo, W$) à catalyser la réaction d'adsorption dissociative de la molécule de dihydrogène et cela dans quatre sites différents ; Top, Bridge, fcc creux et hcp creux, dans le but de réduire le coût des piles à combustible à membrane échangeuse de protons sans nuire à leur efficacité.

Il a été constaté que le site propice à la dissociation et en même temps à l'adsorption du dihydrogène est le site Top, qu'il s'agisse du platine pur ou d'alliage de platine. En outre, l'énergie d'adsorption la plus importante est attribuée à l'alliage de tungstène, suivi de l'alliage de molybdène puis du platine pur.

D'autre part, et toujours dans le cas du site Top, notre étude a révélé que même si l'alliage de molybdène a une valeur d'énergie d'adsorption légèrement inférieure à l'alliage du tungstène, il a néanmoins une meilleure distance de séparation de la molécule de dihydrogène et un centre de la d-bande plus proche du niveau de Fermi.

Par ailleurs, il est également évident qu'il existe une corrélation monotone entre la longueur de liaison de la couche superficielle et le centre de la d-bande, donc lorsque la couche intermédiaire est soumise à une expansion, le centre de la d-bande diminue. Cela suggère que l'effet de déformation est dominant dans la réaction d'oxydation de l'hydrogène. En outre, dans une structure de platine pur, l'ajout d'impureté à l'aide d'un métal de transition comme substrat (Mo ou W dans notre étude), a un impact intrinsèque sur la charge atomique de la structure, ce qui peut influencer indirectement la réaction de catalyse, ainsi que la conductivité électrique du matériau.

Dans un second temps, et toujours à l'aide du logiciel Biovia Material Studios, on a voulu vérifier le degré d'empoisonnement des alliages étudiés ci-devant, et ce afin de déterminer s'il serait judicieux de les utiliser dans les DMFC. Compte tenu des résultats obtenus, il en ressort que le catalyseur le moins affecté par le CO reste la structure de Pt pur. Toutefois, si on considère la réaction en présence d'eau, on observe une amélioration pour le système PtMo, en d'autre terme une diminution de l'énergie d'adsorption du CO.

RÉFÉRENCE

- [1] Catlow, C. R. A., Smit, B., & van Santen, R. A. (Eds.). (2004). *Computer modelling of microporous materials*. Elsevier.
- [2] Schrödinger, E. (1926). Quantisierung als eigenwertproblem. *Annalen der physik*, 385(13), 437-490.
- [3] Born, M., & Oppenheimer, J. R. (1927). translation by Binder, SM; On the Quantum Theory of Molecules. *Ann. Physik*.
- [4] Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B), B864.
- [5] Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A), A1133.
- [6] Dirac, P. A. (1930, July). Note on exchange phenomena in the Thomas atom. In *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society* (Vol. 26, No. 3, pp. 376-385). Cambridge University Press.
- [7] Christine, M. (2018). *Modélisation de nanoalliages à base de platine: Co-Pt, système emblématique de l'ordre, et Pt-Ag, système hybride entre ordre et démixtion* (Doctoral dissertation, Aix-Marseille).
- [8] Hedin, L., & Lundqvist, B. I. (1971). Explicit local exchange-correlation potentials. *Journal of Physics C: Solid state physics*, 4(14), 2064.
- [9] Ceperley, D. M., Chester, G. V., & Kalos, M. H. (1976). Exact calculations of the ground state of model neutron matter. *Physical Review D*, 13(12), 3208.
- [10] Adamo, C., Ernzerhof, M., & Scuseria, G. E. (2000). The meta-GGA functional: Thermochemistry with a kinetic energy density dependent exchange-correlation functional. *The Journal of Chemical Physics*, 112(6), 2643-2649.
- [11] Kurth, S., Perdew, J. P., & Blaha, P. (1999). Molecular and solid-state tests of density functional approximations: LSD, GGAs, and meta-GGAs. *International journal of quantum chemistry*, 75(4-5), 889-909.
- [12] Perdew, J. P. (1986). Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Physical Review B*, 33(12), 8822.
- [13] Becke, A. D. (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical review A*, 38(6), 3098.
- [14] Perdew, J. P., & Yue, W. (1986). Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Physical review B*, 33(12), 8800.
- [15] Perdew, J. P., & Wang, Y. (1992). Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical review B*, 45(23), 13244.
- [16] Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18), 3865.

- [17] Zhang, Y., & Yang, W. (1998). Comment on “Generalized gradient approximation made simple”. *Physical Review Letters*, 80(4), 890.
- [18] Kurth, S., & Perdew, J. P. (1999). Density-functional correction of random-phase-approximation correlation with results for jellium surface energies. *Physical Review B*, 59(16), 10461.
- [19] Monkhorst, H. J., & Pack, J. D. (1976). Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical review B*, 13(12), 5188.
- [20] Vanderbilt, D. (1990). Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical review B*, 41(11), 7892.
- [21] Kresse, G., & Hafner, J. J. P. R. B. (1993). Ab initio molecular dynamics for open-shell transition metals. *Physical Review B*, 48(17), 13115.
- [22] Book, G. (2014). Compendium of chemical terminology. *International Union of Pure and Applied Chemistry*, 528.
- [23] Mulliken, R. S. (1955). Electronic population analysis on LCAO–MO molecular wave functions. I. *The Journal of Chemical Physics*, 23(10), 1833-1840.
- [24] Hammer, B. J. K. N., & Nørskov, J. K. (1995). Electronic factors determining the reactivity of metal surfaces. *Surface science*, 343(3), 211-220.
- [25] Hammer, B. (2000). JK Nørskov in *Advances in catalysis*, Vol. 45.
- [26] Harrison, W. A. (2012). *Electronic structure and the properties of solids: the physics of the chemical bond*. Courier Corporation.
- [27] Haas, P., Tran, F., & Blaha, P. (2009). Calculation of the lattice constant of solids with semilocal functionals. *Physical Review B*, 79(8), 085104.
- [28] Sun, Q., Yang, T., Yang, L., Fan, K., Peng, S., Long, X., ... & Du, J. (2016). First-principles study on the adsorption and dissociation of H₂ molecules on Be (0 0 0 1) surfaces. *Computational Materials Science*, 117, 251-258.
- [29] Kitchin, J. R., Khan, N. A., Barteau, M. A., Chen, J. G., Yakshinskiy, B., & Madey, T. E. (2003). Elucidation of the active surface and origin of the weak metal–hydrogen bond on Ni/Pt (1 1 1) bimetallic surfaces: A surface science and density functional theory study. *Surface Science*, 544(2-3), 295-308.
- [30] Kitchin, J. R., Nørskov, J. K., Barteau, M. A., & Chen, J. G. (2005). Trends in the chemical properties of early transition metal carbide surfaces: A density functional study. *Catalysis Today*, 105(1), 66-73.

- [31] Santen, R. A. (1991). *Theoretical heterogeneous catalysis* (Vol. 5). World Scientific.
- [32] Nørskov, J. K., Bligaard, T., Logadottir, A., Bahn, S., Hansen, L. B., Bollinger, M., ... & Jacobsen, C. J. H. (2002). Universality in heterogeneous catalysis. *Journal of catalysis*, 209(2), 275-278.
- [33] Rath, S. S., Sinha, N., Sahoo, H., Das, B., & Mishra, B. K. (2014). Molecular modeling studies of oleate adsorption on iron oxides. *Applied surface science*, 295, 115-122.
- [34] Mon, M., Tiburcio, E., Ferrando-Soria, J., San Millán, R. G., Navarro, J. A., Armentano, D., & Pardo, E. (2018). A post-synthetic approach triggers selective and reversible sulphur dioxide adsorption on a metal–organic framework. *Chemical Communications*, 54(65), 9063-9066.
- [35] Giacobbe, C., Lavigna, E., Maspero, A., & Galli, S. (2017). Elucidating the CO₂ adsorption mechanisms in the triangular channels of the bis (pyrazolate) MOF Fe₂ (BPEB)₃ by in situ synchrotron X-ray diffraction and molecular dynamics simulations. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(32), 16964-16975.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Dans ce travail de thèse, nous avons essayé de chercher des candidats d'alliage de platine à base de métaux de transition peu onéreux, utilisés à des fins catalytiques pour des applications des systèmes de piles à combustible, et ce dans un but de diminution des coûts de ces derniers. Les piles à combustible visées dans notre étude sont celles à membrane échangeuse de proton dite PEMFC dans sa forme « la plus simple ». Sachant que, la catalyse intervient sur deux parties différentes du système à pile à combustible, à savoir côté anode et côté cathode, notre étude s'est focalisée uniquement sur le catalyseur anodique où se passe la réaction d'oxydation de l'hydrogène.

En somme cette étude nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

- La prédiction par la thermodynamique de la ségrégation de surface de surface du Pt dans un des deux alliages binaire Mo-Pt et W-Pt, où le Pt est le plus tension actif, montrent bien que la ségrégation de surface du Pt est meilleure dans le cas de la solution solide Mo(Pt) et quasi totale dans celle W(Pt).
- Contrairement aux deux alliages précédents, la ségrégation du Pt à la surface de la solution solide Nb(Pt) prédite par le critère de tension activité, n'a pas eu lieu, du fait que la tension de surface n'est pas dans ce cas la force gouvernante de ce phénomène.
- En terme d'énergie d'adsorption et de distance atomique, ce qu'il faut retenir, c'est que dans le cas du site Top on a affaire à de la chimisorption de l'ordre de plus de 100kJ/mol, tandis que pour le reste des autres sites on obtient de la physisorption de l'ordre de quelques dizaines de kJ/mol. Ces phénomènes se font ressentir lors de l'analyse des résultats de distance. De ce fait, contrairement aux autres, on a pu constater que pour le site Top, la molécule de l'hydrogène se dissocie, en passant de 0.7 Å initialement à des valeurs de 2.773 Å pour le cas du PtMo, 1,975 Å pour le Pt et

1.983 Å pour celui du PtW, et que par la même occasion, cette dernière se rapproche, en se plaçant à quelque 1 Å, de distance de la surface catalytique.

- Concernant l'analyse des charges atomiques de Mulliken, la DOS et la densité d'état, ils viennent appuyer l'objet du paragraphe précédant. Ainsi, les charges atomiques de Mulliken varient de 0,15 à 0,2 pour les atomes d'hydrogène dans le cas du Top, et quasi nul pour les autres sites. En outre, on peut observer sur la coupe en 2D de la densité d'état un échange électronique pour le cas du site Top, et pas les autres, également pour la DOS, la perturbation des courbes n'est distinguée que lors des sites Top.
- Les calculs ab-initio de l'adsorption de l'hydrogène sur la surface du catalyseur Mo(Pt) et W(Pt) montrent que parmi les quatre sites Top, Bridge, fcc et hcp, le site préférentiel de l'adsorption dissociative du dihydrogène est le site Top.
- S'agissant du substituant au platine pur comme catalyseur anodique, on pourrait être tenté de dire que c'est le PtW est le bon catalyseur si l'on considère l'étude par la thermodynamique de la ségrégation de surface, sauf qu'en matière de catalyse, la DFT prévoit une activité catalytique du PtMo sensiblement meilleure que PtW, et par voie de conséquence, l'hypothèse à émettre est que ce dernier se présente comme étant un candidat meilleur.
- Même si aucune des structures n'est épargnée par l'empoisonnement au monoxyde de carbone, le cas du PtMo est très intéressant, en effet, ce dernier présente une susceptibilité moindre, notamment si l'on change de milieu ; avec une valeur d'adsorption qui diminue de -317.47 kJ/mol pour le milieu sec à -304.56 kJ/mol pour le milieu humide.

Enfin et en guise de perspective future, nous envisageons de développer les points suivants :

- Afin de mieux cerner le phénomène de catalyse, on espère mener des analyse computationnel davantage approfondie, en particulier, le calcul de l'état de transition de la réaction, pour qu'on puisse ensuite déterminer les paramétrés de l'équation d'Arrhenius pour le calcul de la vitesse de réaction.
- Explorer d'autre système, entre autre les structure dite nanométriques au lieu des monocouche, à savoir les nanoparticules et les nanotubes.
- Une autre perspective, et qui n'est pas des moindres, c'est l'expérimental. En effet, sachant que l'on dispose à l'université de Laghouat d'un broyeur planétaire, ainsi que de techniques de chimie (procédés sol-gel, réaction solide, réaction hydrothermale), à l'instar de l'étude théorique, nous prévoyons de faire des études expérimentales sur la catalyse par le Pt en nanopoudres.

ملخص

نقدم في هذه الأطروحة دراستنا حول إمكانات سبائك البلاتين ذات المعادن الانتقالية ($X = Mo, W, Nb$) $PtX \{1\ 1\ 1\}$ لتحفيز تفاعل الامتزاز الانفصامي لجزيء ثنائي الهيدروجين (HOR) ومقاومتها للتسمم بأول أكسيد الكربون، باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية (DFT). في البداية، وبالنظر إلى أن الحفز هو ظاهرة سطحية بشكل أساسي، أردنا محاولة العثور على سبائك مخصصة لفصل البلاتين على السطح. وبالتالي، سمح لنا هذا بتحديد اثنين آخرين من بين المرشحين الثلاثة، وهما PtW و PtMo. في الخطوة الثانية، قادنا هذا العمل إلى إجراء تحليل حسابي لكثافة الإلكترون، وكثافة الحالة (DOS)، وتعداد Mulliken، و طاقة الامتزاز بالإضافة إلى مسافة الامتصاص من خلال برنامج 3Dmol. كان هدفنا هو وصف حركية تفاعلات التحفيز ومعرفة ما إذا كان هناك تفكك لجزيء ثنائي الهيدروجين. حدد أيضًا موضع موقع الامتزاز على السطح. أنسب موقع لامتصاص الهيدروجين الانفصالي هو الموقع الأعلى. تحقق سبيكة البلاتين مسافة امتصاص وتفكك كبيرة من سطح Pt النقي. علاوة على ذلك، تُعزى أعلى طاقة امتصاص إلى سبيكة التنجستن، تليها سبيكة الموليبدنوم، وأخيرًا البلاتين النقي. أخيرًا، فإن الفرضية هي أن أفضل تكوين لتعزيز تفكك ثنائي الهيدروجين هو الموقع العلوي في حالة سبيكة الموليبدنوم. **كلمات مفتاحية:** خلية وقود؛ عامل حفاز؛ PtX؛ الديناميكا الحرارية. الفصل DFT. DMol3.

RÉSUMÉ

Nous présentons dans cette thèse notre étude sur le potentiel, pour les alliages de platine avec des métaux de transition $PtX \{1\ 1\ 1\}$ ($X = Mo, W, Nb$), à catalyser la réaction d'adsorption dissociative de la molécule de dihydrogène (HOR) et leurs résistance à l'empoisonnement au CO, et ce par le biais de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). Dans un premier temps, et vu que la catalyse est principalement phénomène de surface, nous avons voulu tenter de trouver les alliages adhoc pour la ségrégation du platine en surface. Ainsi, ceci nous a permis de dégager, au sein des trois candidats considérés, deux d'autre eux à savoir le PtW et le PtMo. Dans un second temps, ce travail nous a amené effectuer une analyse computationnelle de la densité électronique, la densité d'état (DOS), la population Mulliken, l'énergie d'adsorption ainsi que la distance d'adsorption par l'intermédiaire du programme 3Dmol. Notre objectif était de décrire la cinétique des réactions de catalyse et de voir s'il y a dissociation de la molécule de dihydrogène. Déterminez également la position du site d'adsorption sur la surface. Le site le plus approprié pour la l'adsorption dissociative du dihydrogène est le site Top. L'alliage de platine atteint une distance d'adsorption et de dissociation significative par rapport à la surface du Pt pure. De plus, l'énergie d'adsorption la plus importante est attribuée à l'alliage de tungstène, suivi de l'alliage de molybdène, puis enfin, du platine pur. Enfin, L'hypothèse a émettre est que la meilleure configuration a favoriser la dissociation du dihydrogène est le site Top dans le cas de l'alliage de molybdène.

Mots clés : Pile à combustible ; Catalyseur ; PtX ; Thermodynamique ; Ségrégation ; DFT ; DMol3.

ABSTRACT

We reported the density functional theory investigations of the potentiality of platinum alloys with a transition metal $PtX \{1\ 1\ 1\}$ ($X = Mo, W, Nb$) to catalyze the dissociative adsorption reaction of the dihydrogen molecule. We have analyzed the electron density, the density of state (DOS), the Mulliken population, the adsorption energy as well as the adsorption distance. Our aim was to describe the kinetic of the catalysis reactions and see if there is dissociation of the dihydrogen molecule. Also determine the adsorption site position on the upper surface. The most suitable site for dissociation and adsorption of the dihydrogen is the top site. The platinum alloy achieves a significant adsorption and dissociation distance compared to the pure surface. In addition, the most important adsorption energy is attributed to the tungsten alloy, followed by molybdenum alloy and then pure platinum. The initial emitted hypothesis is that the best configuration that favors the dissociation of dihydrogen is the top site in the case of the molybdenum alloy.

Keywords: Fuel cell ; Catalyst ; PtX ; Thermodynamics ; Segregation ; DFT ; DMol3.