

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DES FRERES MENTOURI CONSTANTINE 1
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre.....
Série.....

THESE

Présentée pour obtenir le diplôme de doctorat en Physique
Spécialité : **Énergies renouvelables**

THEME

**Synthèse, élaboration et caractérisation des
nanocomposants à base de graphite pour le stockage
solide d'hydrogène**

Par

Salim BOUCHEAR

Soutenu le : .../.../2021

Devant le jury :

Président	S. HAMAMDA	Prof. Univ. des Frères Mentouri Constantine 1
Rapporteur	N. BELLEL	Prof. Univ. des Frères Mentouri Constantine 1
Examineurs	T. BOUFENDI	Prof. Univ. des Frères Mentouri Constantine 1
	M. ZAABAT	Prof. Univ. Larbi Ben M'hidi Oum El-Bouaghi

Dédicace

Je dédie ce travail à :

La mémoire de mes parents qui sont décédés avant que je ne puisse obtenir mon doctorat, et qui ont été toujours avec moi tout au long de mes études.

À mes frères et sœurs, qui m'ont beaucoup encouragé et aidé à devenir ce que je suis aujourd'hui.

À mes professeurs, qui m'ont aidé à améliorer mes connaissances scientifiques et professionnelles.

À toutes les personnes qui m'ont poussé à réaliser mon travail.

Remerciement

Les travaux de recherche de cette thèse ont été réalisés au sein du laboratoire de physique énergétique et à l'unité de recherche des sciences des matériaux et applications de l'université des Frères Mentouri Constantine 1.

J'aimerais tout d'abord adresser mes sincères remerciements à mon directeur de thèse Monsieur BELLEL Nadir, Professeur au Département de Physique de la Faculté des Sciences Exactes de l'Université des Frères Mentouri Constantine 1, qui m'a encadré et m'a proposé ce sujet de recherche, je saisis cette occasion pour lui exprimer ma haute estime et gratitude pour sa disponibilité, ses efforts, sa patience, ses conseils et ses compétences scientifiques. Il a toujours été présent à mes côtés tout au long de mon travail. Merci infiniment.

Je tiens également à remercier Madame CHETIBI Loubna, Maître de Conférence A à l'Ecole Nationale Polyethnique de Constantine, de m'avoir accompagné lors de la préparation de mes échantillons, ses conseils étaient très bénéfiques et ses orientations m'ont permis de mieux cadrer mes réflexions scientifiques.

J'adresse mes plus sincères remerciements aux membres de jury, Professeur Smail HAMAMDA, Professeur Toufik BOUFENDI et Professeur Mourad ZAABAT d'avoir accepté de lire et d'évaluer mon travail.

J'aimerais aussi remercier Monsieur ZINE Abderraouf et Madame AZIZI Assia pour leurs aides de travaux de caractérisation.

Je tiens à remercier tous les membres du mon laboratoire et aussi les membres de l'unité de recherche des sciences des matériaux et applications, qui m'ont soutenu tout au long de ce travail par leurs conseils, leur amitié et leur bonne humeur.

Enfin je souhaite remercier particulièrement ma famille, mes frères et sœurs, qui m'ont toujours soutenu et sans qui je ne serais pas là aujourd'hui.

Table des matières

Table des matières

Introduction générale	01
------------------------------------	----

Chapitre I : La nanotechnologie et les énergies renouvelables

I-1- Introduction	03
I-2- La nanotechnologie	03
I-3- Les domaines d'application de la nanotechnologie.....	05
I-4- Les énergies renouvelables.....	07
I-4-1- L'énergie hydraulique	07
I-4-2- L'énergie marémotrice	08
I-4-3- L'énergie solaire.....	09
I-4-4- L'énergie éolienne.....	10
I-4-5- L'énergie géothermie	14
I-4-6- L'énergie de la biomasse.....	15
I-5- L'importance des énergies renouvelables	16
I-6- Conclusion.....	17

Chapitre II : Les nanomatériaux et le stockage d'hydrogène

II-1- Introduction.....	18
II-2- Les nanomatériaux	18
II-3- Les procédés de fabrication des nanocomposants.....	19
II-4- Les différentes techniques d'élaboration des matériaux	20
II-4-1- Les techniques physiques.....	20
II-4-1- A) Evaporation thermique	20

II-4-1- B) Epitaxie par jets moléculaires	22
II-4-1- C) Pulvérisation cathodique	23
II-4-2- Les techniques chimiques	24
II-4-2- A) Dépôts chimiques en phase vapeur (CVD)	24
II-4-2- B) La technique sol-gel	25
II-4-2- C) La technique de Spray pyrolyse	26
II-4-3- Les techniques mécaniques	27
II-4-3- A) Le Broyage à haute énergie (La mécanosynthèse).....	27
II-5- Les applications des nanomatériaux	28
II-6- Les structures de carbone.....	29
II-6-1- Le Graphène.....	29
II-6-2- Fullerène	31
II-6-3- Les nanotubes de carbone	31
II-7- Une étude comparative des nanocarbones	32
II-8- Introduction sur l'hydrogène.....	33
II-9- Les différentes techniques de production d'hydrogène	35
II-9-1- Le vaporeformage	35
II-9-2- L'électrolyse d'eau.....	36
II-9-3- La biomasse	36
II-10- Les différents modes de stockage d'hydrogène	37
II-10-1- Stockage d'hydrogène à l'état gazeux	37
II-10-2- Stockage d'hydrogène à l'état liquide.....	38
II-10-3- Stockage d'hydrogène à l'état solide	38
Les Matériaux à haute surface spécifique	40
Les hydrures chimiques	43
Les hydrures métalliques	43
II-11- Conclusion	44

Chapitre III : La technique d'élaboration et les différentes techniques de caractérisation

III-1- Introduction	45
III-2- L'électrochimie.....	45
III-3- Les différentes techniques de caractérisation des matériaux	46
III-3-1- La microscopie électronique à balayage (MEB)	46
III-3-2- La spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS).....	48
III-3-3- La spectroscopie Raman.....	49
III-3-4- La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	51
III-3-5- La spectroscopie XPS (X-ray photoelectron spectroscopy)	53

Chapitre IV : Les résultats et leurs discussions

IV-1- Introduction	56
IV-2- Tests et résultats préliminaires	56
IV-2- 1- La solution chimique (l'eau ultra pure).....	56
IV-2- 2- La solution chimique (méthanol)	61
IV-3- Tests et résultats finaux	64
IV-3- 1- Méthode de préparation.....	64
IV-3- 2- Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	65
IV-3- 3- Analyse par le RAMAN	68
IV-3- 4- Analyse par la spectroscopie de FTIR.....	71
IV-3- 5- Analyse par la spectroscopie photoélectronique par rayons X (XPS).....	73
IV-4- L'effet de dopage de nanoparticules de carbone par le magnésium.....	81
IV-4-1- Résultats de la première expérience	82
IV-4-2- Résultats de la deuxième expérience.....	84
IV-4-3- Caractérisation par le MEB	84

IV-4-4- Caractérisation par le Raman	86
IV-4-5- Caractérisation par l'EDS.....	87
IV-5- Conclusion.....	88
Conclusion générale	89
Références bibliographiques	91

Liste des figures

Liste des figures

Figure	Intitulé	Page
Figure 1	Image illustre les particules à l'échelle nanométrique	04
Figure 2	Centrale hydroélectrique	08
Figure 3	L'énergie marémotrice	08
Figure 4	Les panneaux solaires photovoltaïques	09
Figure 5	Des panneaux solaires photothermiques	10
Figure 6	Une série des éoliennes dans la mer	11
Figure 7	Eolienne en amont et en aval	12
Figure 8	Les composants d'un générateur	13
Figure 9	Eolienne Savonius et Darrieus	14
Figure 10	Forage de l'énergie géothermie	15
Figure 11	La biomasse	15
Figure 12	Evaporation thermique par effet joule	20
Figure 13	Evaporation thermique par un arc électrique	21
Figure 14	Schéma de principe de l'ablation laser	22
Figure 15	Schéma de principe d'épitaxie	23
Figure 16	Schéma de principe de la pulvérisation cathodique diode	24
Figure 17	Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique (CVD)	25
Figure 18	La technique de sol-gel	26
Figure 19	Schéma de la technique de spray pyrolyse et son équipement	27
Figure 20	Broyage à haute énergie, (a) : Fracture, (b) : Soudage, (c) : La poudre agglomérée	28
Figure 21	Molécules contenant du carbone (graphite, buckminsterfullerène (C ₆₀) et nanotube de carbone) dérivées du graphène	30
Figure 22	Représentation d'un fullerène	31
Figure 23	Particules sous forme des points sphériques de nanocarbone (CQDs)	33
Figure 24	Réservoir d'hydrogène comprimé	37
Figure 25	Schéma de structure d'un réservoir d'hydrogène liquide	38
Figure 26	Modélisation de la physisorption : (1) molécules libres, (2) molécules adsorbées en surface et dans les pores	39

Figure	Intitulé	Page
Figure 27	Modélisation de la chimisorption : (1) molécules d'hydrogène, (2) atomes d'hydrogène liés aux atomes du métal, (3) atomes du métal	39
Figure 28	Visualisation par MEB de la microstructure poreuse des charbons actifs	40
Figure 29	Nanotube de carbone monocouche SWCNT	41
Figure 30	Nanotubes de carbone multicouches MWCNT	42
Figure 31	Réseaux métallo-organiques MOF-5, MOF-6 et MIL-101	42
Figure 32	Réaction de l'hydrogène avec le métal : formation de l'hydrure métallique	44
Figure 33	La technique d'électrochimie utilisée dans la préparation	46
Figure 34	Schéma descriptif d'un MEB	47
Figure 35	La microscopie électronique à balayage (MEB)	48
Figure 36	La Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie avec le MEB	49
Figure 37	La spectroscopie du Raman	50
Figure 38	Diffusion Raman et Rayleigh à une fréquence d'excitation de ν_0 et une fréquence de vibration de la molécule de ν_{vib}	51
Figure 39	Interaction photon-matière dans le cas de l'Infrarouge	52
Figure 40	La spectroscopie Infrarouge de FTIR	53
Figure 41	Schéma de principe de la photoémission pour la spectroscopie XPS	54
Figure 42	Images du MEB de nanomatériaux préparés dans la solution de l'eau ultra pure	60
Figure 43	Images du MEB de nanomatériaux préparés dans la solution de méthanol	63
Figure 44	Séchage de la solution sur un substrat par une plaque chauffante	65
Figure 45	Images du MEB pour les trois conditions (a), (b) et (c)	68
Figure 46	Les spectres obtenus par RAMAN de nanocarbones pour les différentes conditions	71
Figure 47	Courbes obtenues par la spectroscopie de FTIR de trois échantillons (a), (b) et (c)	73

Figure	Intitulé	Page
Figure 48	Les courbes C1s obtenues par la spectroscopie XPS	81
Figure 49	Images de MEB de trois échantillons (a), (b) et (c)	84
Figure 50	Image du MEB pour l'échantillon de 70 V, 60°C et 48 heures de temps de préparation	85
Figure 51	Analyse par Raman du Mg-C	86
Figure 52	Analyse par l'EDS du mélange Mg-C avec la condition de 60 °C et 70 V	88

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau	Intitulé	Page
Tableau 1	Les propriétés physico-chimiques de l'hydrogène	35
Tableau 2	Les différentes conditions de préparations de nanocarbones	64
Tableau 3	Les intensités calculées du rapport entre les bandes D et G à partir des spectres RAMAN de trois échantillons (a), (b) et (c)	69

Liste des abréviations et notations

Liste des abréviations et notations

nm : Nanomètre

ADN : Acide désoxyribo nucléique

°C : Degré celsius

KW : Kilowatt

Km : Kilomètre

h : Heure

m : Mètre

s : Seconde

PLD : Ablation laser (Pulsed laser deposition)

MBE : Molecular beam epitaxy

cm : Centimètre

µm : Micromètre

CVD : Dépôt chimique en phase vapeur (chemical vapor deposition)

HTCVD : High temperature chemical vapor deposition

LTCVD : Low temperature chemical vapor deposition

PECVD : Plasma enhanced chemical vapor deposition

MOCVD : Metal organic chemical vapor deposition

sol-gel : Solution-gélification

2D : Bidimensionnel

sp : Orbitales hybrides

SWNT : Nanotube monocouche (Single wall nanotube)

MWNT : Nanotube multicouches (Multi wall nanotube)

CQDs : Carbon quantum dots

g : Gramme

L : Litre

atm : Atmosphère

PCI : Pouvoir calorifique inférieur

KJ : Kilojoule

Kg : Kilogramme

Nm : Normo-mètre

PCS : Pouvoir calorifique supérieur

Cp : Chaleur spécifique

Cv : Chaleur spécifique

μ J : Micro-joule

TNT : Trinitrotoluène

T : Température

P : Pression

MPa : Méga-pascal

MOF: Metal organic frameworks

MIL : Material institute Lavoisier

ZMOF : Zeolitic metal organic frameworks

IR-MOF: Iso-reticular metal-organic frameworks

PCP : Porous coordination polymers

V : Volts

MEB : Microscopie électronique à balayage

SEM : Scanning electron microscopy

eV : Electronvolt

EDS : Spectroscopie à dispersion d'énergie (Energy dispersive spectroscopy)

ν_0 : Fréquence d'excitation moléculaire

ν_{vib} : Fréquence de vibration moléculaire

FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

IR : Infrarouge

mm : Millimètre

XPS : Spectroscopie photoélectronique par rayons X (X-ray photoelectron spectroscopy)

Å : Angstrom

ml : Millilitre

K : Kelvin

C : Carbone

Mg : Magnésium

ddp : Différence de potentiel électrique

Na : Sodium

Al : Aluminium

Si : Silicium

Cl : Chlore

K : Potassium

Ca : Calcium

Fe : Fer

H₂ : Dihydrogène

Introduction générale

Introduction générale

Le monde actuel connaît, de plus en plus, une demande énergétique très importante, et ce à cause du développement industriel, de l'expansion de l'économie mondiale et de la croissance démographique. Pour ces raisons, la production énergétique liée aux combustibles fossiles est préoccupante, elle s'approche à l'épuisement tel que le pétrole, le charbon et le gaz naturel. La crainte d'une crise énergétique a poussé les spécialistes énergéticiens et les chercheurs de la communauté scientifique à développer de nouvelles technologies d'énergies renouvelables, ainsi que des stratégies de gestion de l'énergie pour résoudre ce problème.

Les énergies renouvelables comme l'énergie solaire, éolienne, hydraulique, géothermie et la biomasse représentent des alternatives intéressantes pour couvrir l'épuisement des réserves fossiles. En effet, le stockage d'énergie est indispensable pour gérer les réseaux d'électricité et réalise une bonne fourniture d'énergie exigée.

De nos jours, l'hydrogène se place comme l'un des meilleurs concurrents durables du fait qu'il a le potentiel de surmonter l'épuisement des énergies fossiles. Cet élément prend une grande surface dans le système énergétique universel qui donne de la disponibilité car il est une source abondante dans la nature. Il est un carburant léger, il ne provoque pas les émissions de CO₂ qui créent et augmentent l'effet de serre dans l'atmosphère à cause d'absence de l'élément du carbone dans ce gaz et pour cela il devient un facteur énergétique propre et il est trois fois plus efficace que le pétrole. Dans ce cadre, il est noté que le stockage d'hydrogène est une préoccupation major, ce qui nécessite l'innovation et le développement de nouveaux matériaux pour stocker les molécules d'hydrogène et poursuivre ainsi les recherches pour les rendre fonctionnels et rentables aussi que possible.

L'objectif principal de notre travail de recherche est l'élaboration et la caractérisation des nanocomposants à base de graphite pour le stockage solide d'hydrogène. Dans ce contexte, notre travail expérimental est réparti sur deux volets :

- Le premier, consiste à présenter la synthèse et l'élaboration des nanoparticules du carbone par la technique d'électrochimie, cette partie du travail étant la plus importante, la plus difficile et aussi la partie qui a consommé un temps considérable pour la réaliser.

Introduction générale

- Le second volet s'oriente vers un autre élément. Les nanomatériaux obtenus ont été ensuite caractérisés par différentes techniques expérimentales telles que : la Microscopie Electronique à Balayage (MEB), le RAMAN, le FTIR, XPS et EDS.

En plus d'une introduction où on justifie le choix du thème étudié et on donne une idée sur la présentation de la thèse. Une conclusion générale où on résume le travail réalisé sera présentée. Elle mettra l'accent sur les résultats obtenus et les perspectives de recherche envisagées. La thèse comprend quatre chapitres :

- Le premier chapitre décrit un rappel bibliographique sur la nanotechnologie et les énergies renouvelables.
- Le second chapitre traite les nanomatériaux et le stockage d'hydrogène.
- Le troisième chapitre est consacré à la technique d'élaboration et les différentes techniques de caractérisations utilisées à savoir : le MEB, le RAMAN, le FTIR, XPS et EDS.
- Le quatrième chapitre présente les résultats obtenus ainsi que leurs discussions et interprétations.

Chapitre I

La nanotechnologie et les énergies renouvelables

I-1- Introduction

De nos jours, les énergies renouvelables jouent le grand rôle de la fourniture de l'énergie nécessaire à la consommation mondiale. Pour cela, il est indispensable de faire des améliorations dans ce secteur pour la modification et la rationalisation de l'ensemble du système de production et de distribution de puissance. La nanotechnologie sera la clé du développement de divers secteurs d'énergies renouvelables par des différentes applications telles que : la construction des panneaux solaires nanotechnologiques, la fabrication des nanofibres de carbone pour renforcer les pales des éoliennes. Nous pouvons ajouter aussi, le stockage de l'énergie comme le stockage de l'hydrogène dans les nanomatériaux. Cette relation entre la nanotechnologie et les énergies renouvelables a encouragé les experts à développer les deux domaines énergétique et technologique pour avoir des grandes applications à l'avenir.

I-2- La nanotechnologie

À l'échelle mondiale, la nanotechnologie attire de plus en plus l'intérêt des scientifiques et constitue un des fondements de la nouvelle révolution industrielle et économique. Le développement multidisciplinaire des sciences amène les chercheurs à un point de rencontre ; où les nouvelles technologies sont au stade de la manipulation de la matière dans ses plus petits éléments constitutifs grâce aux nouveaux d'outils d'élaboration, caractérisation et d'analyse.

Dans les domaines nanotechnologiques, faire plus petit, c'est travailler avec les atomes et les particules de la matière, donc les manipuler. Depuis très longtemps, les spécialistes physiciens, les chimistes, les ingénieurs et les biologistes utilisent les propriétés atomiques qui ouvrent la voie à des travaux fondamentaux et appliqués lesquels pourraient entrer bien dans les secteurs d'activités technologiques [1].

Donc, on considère que la nanotechnologie fait l'ensemble des études et des travaux scientifiques pour les recherches physiques, chimiques, optiques, biologiques et de l'ingénierie à l'échelle nanométrique (nm). Cela signifie un milliardième de mètre ou un millionième de millimètre au niveau de l'atome et des molécules (Figure 1). C'est

I- La nanotechnologie et les énergies renouvelables

environ 30 000 fois plus fin que l'épaisseur d'un cheveu et 100 fois plus petites que la molécule d'ADN [2]. Elle représente un grand défi scientifique indispensable à relever pour développer des applications technologiques nombreuses et considérables d'une façon contrôlable.

Les nanotechnologies consistent à produire des objets très fins parce qu'elles possèdent des propriétés physiques et chimiques complètement différentes de celles qu'elles auraient à l'échelle normale. Elles sont tellement petites qu'elles créent des surfaces de contact plus grandes par rapport à leur volume. Alors les nanotechnologies étudient les principes fondamentaux des molécules et des structures (nanostructures) dont la taille est comprise entre 1 et 100 nm. De plus, ses propriétés physiques et chimiques sont dépendantes entre elles, et sont également en fonction de la manière dont on synthétise et fabrique les systèmes étudiés [1, 3].

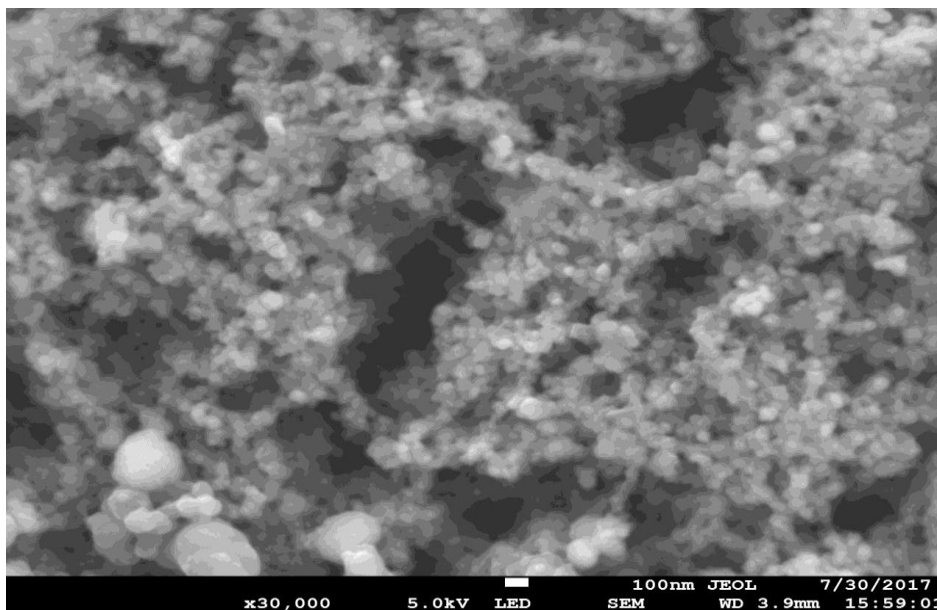


Figure 1 : Image illustre les particules à l'échelle nanométrique [4].

Aujourd'hui, les travaux de recherches portant sur la technologie sont en plein épanouissement. Les points les plus abordés sont les applications des nanotechnologies dans les domaines de l'énergie, l'industrie, la sécurité, la communication, la médecine et la santé.

La nanotechnologie est à la fois un ensemble d'outils, d'instruments et de techniques qui permettent aux nanosciences de progresser en offrant les moyens d'étudier, de mesurer et de fabriquer les objets nanométriques [2]. En conséquence, elles nous poussent à mieux connaître le monde des nanocomposants autour du développement scientifique moderne.

I-3- Les domaines d'application de la nanotechnologie

Les domaines d'application de la nanotechnologie sont très vastes, et les effets de taille à l'échelle nanométrique sont déjà utilisés depuis longtemps. On présente quelques domaines d'application tels que :

I-3-1- L'électronique, l'industrie et la communication :

La nanoélectronique a comme but de fabriquer des circuits intégrés, des transistors, des semi-conducteurs qui contiennent des puces électroniques, dont la fabrication de ces composants se mesure à l'échelle atomique, l'électronique faisant ainsi partie intégrante des nanotechnologies. Dans les circuits intégrés comme ceux constituant les microprocesseurs, les fabrications sont assemblées plusieurs centaines de millions de transistors de taille inférieure à 100 nanomètres. Actuellement, les plus petits composants en fabrication industrielle atteignent une taille à l'échelle du nanomètre entre 32-65 nm [2]. Cette miniaturisation peut accroître les fonctionnalités associées au composant telles que la puissance et le volume de stockage des mémoires, tout en diminuant sa taille et sa consommation électrique. Cette nanotechnologie permet d'étudier la possibilité d'utilisation des molécules comme les nanocomposants de base pour l'électronique. Le passage de courant, que matérialisent les chiffres zéro et un (0 et 1), serait remplacé par l'utilisation d'une molécule particulière nanométrique qui pourrait être associée à des combinaisons plus complexes que cette logique binaire dans les systèmes informatiques et aussi électroniques. La fabrication des transistors par ces nanomolécules peut prendre la forme de nanofils, nanotubes de carbone et de l'ADN dont les propriétés de conduction pourraient permettre aux électrons de circuler sans échauffement et sans résistance [2].

I-3-2- La santé, la pharmacie et la biotechnologie :

Le nouveau développement et le grand accroissement de la nanotechnologie sont à l'origine de plusieurs évolutions importantes dans le domaine de la santé et le développement de biopuces. Ces éléments sont utilisés dans les laboratoires d'analyses des puces et des biocapteurs. Les plus performants de ces dispositifs peuvent caractériser l'équivalent de quatre génomes humains à partir d'une seule goutte de salive ou du sang. Cette nanotechnologie est applicable aux médicaments. Elle permet d'encapsuler une molécule biologiquement active dans un vecteur nanométrique adapté. L'objectif est de fixer spécialement au niveau ou à l'intérieur des cellules que l'on veut traiter en évitant la toxicité à l'égard de certains organes vitaux ou la destruction par les cellules du foie. Elle permet aussi de faire des dispositifs biomédicaux aux organes défaillants [2].

I-3-3- La cosmétologie :

Pour les produits cosmétiques, il existe deux types de nanomatériaux comme les nano-émulsions et les nano-pigments. Ils sont incorporés en raison de l'efficacité de leurs principes actifs principalement pour les crèmes solaires et les soins dermatologiques ou capillaires. Sa petite taille cumule plusieurs avantages tels que la transparence, la pénétrabilité et la protection par effet réfléchissant avec une bonne tolérance cutanée. Les constituants de nanoparticules de dioxyde de titane sont insolubles, inertes et non toxiques.

L'application de molécules de la nanotechnologie est utilisée pour les incorporer aux d'autres différents produits comme : les tenues de protection spécifique, les salles de travail isolées et les équipements d'une ventilation adéquate [2].

I-3-4- L'agroalimentaire :

Dans le domaine de la recherche agroalimentaire, la nanotechnologie s'intéresse à la création des aliments intelligents. Ces aliments agissent interactivement en fonction du goût ou des besoins nutritifs du consommateur. Ces fonctions sont assurées par le changement de la couleur, l'apport nutritif complémentaire, où l'application des

nanoparticules au sein des emballages alimentaires, ayant l'intérêt d'augmenter le temps et les heures de la conservation des produits. Cette conservation est garantie par le développement de nanodispositifs de surveillance des aliments de leur lieu de production à travers toute la chaîne de transformation [2].

I-4- Les énergies renouvelables

Aujourd'hui, les énergies renouvelables se révèlent comme des ressources d'énergies alternatives pour la production d'électricité vitale et la chaleur selon les besoins. Ces énergies se renouvellent naturellement après avoir été consommées et sont obtenues par les gisements naturels inexploités et inépuisables comme ; l'énergie solaire, éolienne, l'hydraulique et la chaleur de la terre [5]. À l'heure actuelle, elles présentent les meilleurs choix à la crise actuelle de l'énergie, néanmoins, les énergies renouvelables couvrent les problèmes environnementaux causés par les émissions de gaz à effet de serre qui menace la planète entière grâce à l'utilisation des ressources traditionnelles de combustibles fossiles telles que le pétrole, gaz charbon et l'uranium.

I-4-1- L'énergie hydraulique

L'énergie hydraulique est également une source renouvelable qui résulte du cycle d'eau et utilisée par des moulins à eau et des centres hydrauliques placés le long des rivières et des barrages d'eau. Plusieurs technologies permettent d'exploiter l'énergie produite par la chute et le mouvement de l'eau. La force de l'eau tourne une turbine qui entraîne un générateur électrique dans des centrales hydroélectriques, (Figure 2). La puissance électrique dépend de la vitesse de l'eau et de son débit. L'électricité produite pourra être utilisée soit directement ou stockée dans des batteries, ou soit par l'injection dans le réseau de la distribution. En 2011, L'énergie hydraulique a fourni environ 2,3 % de l'énergie primaire produite dans le monde entier et elle a représenté presque 16 % de la production mondiale d'électricité [6, 7].

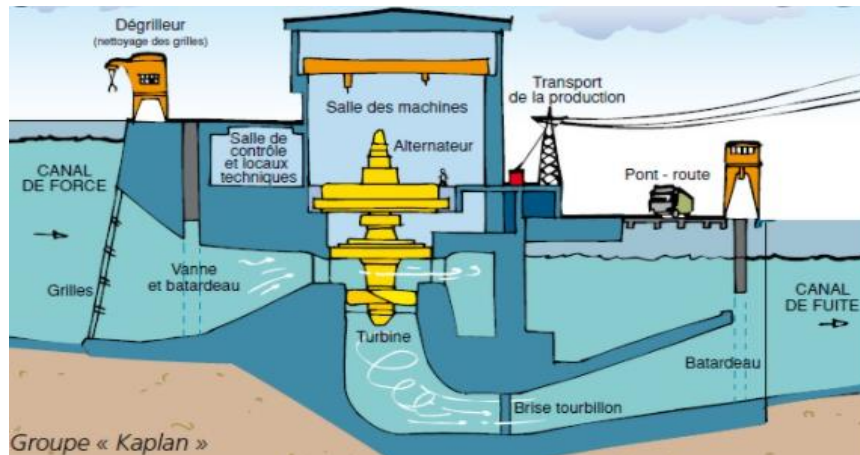


Figure 2 : Centrale hydroélectrique [8].

I-4-2- L'énergie marémotrice

C'est l'une des énergies renouvelables qui est très peu exploitable jusqu'à nos jours. Ce fait est dû au fait que toutes les technologies sont envisagées pour les autres énergies comme le solaire. Cette énergie est produite par les vagues et les marées, ainsi que l'énergie thermique de l'océan chauffé par les rayons du soleil. Les océans et les mers, qui couvrent environ 70 % de la surface du globe, pourraient devenir la source d'énergie renouvelable du futur, même si, pour l'instant, leur exploitation pour produire de l'électricité n'est ni applicable, ni rentable.



Figure 3 : L'énergie marémotrice [9].

I-4-3- L'énergie solaire

L'énergie solaire est l'une des énergies les plus durables et renouvelables. Elle permet de produire de l'électricité à partir des panneaux photovoltaïques [10] ou de la chaleur par des centrales solaires thermiques [11], grâce aux rayonnements lumineux du soleil captés par des panneaux solaires. Ces panneaux permettent de récupérer l'énergie, en utilisant des cellules solaires à base de silicium ou à base d'un autre matériau ayant des propriétés de conversion la lumière en électricité. L'énergie produite est stockée dans des batteries pour les installations autonomes et par l'injection dans des réseaux de l'électricité. On peut distinguer deux types d'énergie solaire :

L'énergie solaire photovoltaïque

L'énergie solaire photovoltaïque résulte de la transformation directe des photons de la lumière en électricité sous forme des électrons par des cellules photovoltaïques (Figure 4). Les cellules sont regroupées sur des panneaux solaires photovoltaïques et l'ensemble de ces panneaux forment des systèmes et des installations solaires. Le principe de fonctionnement de ces panneaux est basé sur le matériau semi-conducteur du silicium qui est assemblé en des couches l'une dopée négativement (N) et l'autre dopée positivement (P) et sous l'influence de photons de la lumière, les électrons de la couche N vont se déplacer vers la zone P. Ce mouvement des électrons crée une différence de potentiel pour induire un courant électrique [12].



Figure 4 : Les panneaux solaires photovoltaïques [13].

L'énergie solaire photothermique

Cette énergie est produite par la transformation du rayonnement solaire en énergie thermique par l'utilisation des panneaux photothermiques (Figure 5). En général, ces panneaux concentrent les rayons solaires en un seul endroit pour avoir une chaleur emmagasinée et de réchauffer un réseau de tuyaux où circule un fluide caloporteur (huile ou d'eau). Les rayons solaires sont absorbés par une surface de captage pour avoir de hautes températures variant entre 400°C et 1000°C [7]. Il existe plusieurs systèmes thermiques pour produire de l'énergie thermique tels que : les centrales solaires thermodynamiques, chauffe-eau solaire, sécheurs et les cuisinières.



Figure 5 : Des panneaux solaires photothermiques [14].

I-4-4- L'énergie éolienne

Depuis longtemps, la force du vent est connue comme une source d'énergie et elle est utilisée depuis des milliers d'années au travers des moulins à vent, la navigation maritime et de faire pomper d'eau. L'énergie éolienne produit l'électricité par des éoliennes et des aérogénérateurs présentés dans la figure 6, lesquels sont des dispositifs de conversion de l'énergie cinétique du vent en énergie électrique par un générateur entraîné par une hélice [15]. Ce générateur fabrique un courant continu ou alternatif stocké dans des batteries. Pour cela, cette énergie rentre dans les différentes formes d'énergies renouvelables, elle est propre, durable et peut pallier les problèmes environnementaux. Les éoliennes sont installées sur la terre, en mer, dans les océans et dans les endroits où le vent atteint une vitesse très élevée et

constante. Cette énergie a une puissance dépendante de la vitesse du vent, elle est estimée à 750 KW avec un vent de 54 Km/h.



Figure 6: Une série des éoliennes dans la mer [16].

Les différents types d'éolienne

Il existe deux grands types d'éoliennes définies selon leurs axes, qu'ils soient verticaux ou horizontaux :

1- Les éoliennes à axe horizontal : Elles sont appelées des éoliennes à axe horizontal parce que l'axe de rotation du rotor est horizontal. Cela signifie qu'elles sont placées parallèlement à la direction du vent. Elles sont des machines avec un rendement supérieur à celui de toutes les autres. Ces machines contiennent principalement des hélices à deux ou trois pâles, ou des hélices multiples pour faire le pompage de l'eau. Selon le nombre de pâles, on peut citer deux catégories :

1-1- Les éoliennes à rotation lente : Depuis longtemps, ces éoliennes sont utilisées généralement au pompage de l'eau.

1-2- Les aérogénérateurs : Ces machines sont des éoliennes avec une rotation rapide, généralement bi- ou tripales. À ce moment, elles présentent la catégorie des éoliennes en vogue et elles sont essentiellement affectées à la production d'électricité. Ces aérogénérateurs sont des machines à axe horizontal parallèle à la direction du vent. Il faut encore différencier l'aérogénérateur dont l'hélice est en amont de machine par rapport au vent connue par le nom

« Hélice au vent » et celle dont l'hélice est en aval de la machine par rapport au vent « Hélice sous le vent ».

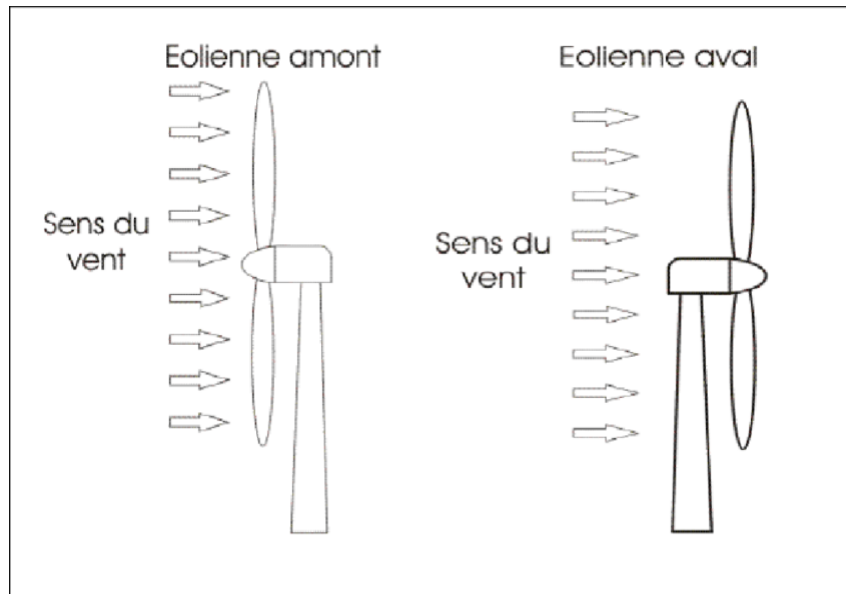


Figure 7 : Eolienne en amont et en aval [17].

Les éléments constitutifs d'un aérogénérateur :

- 1- **Les pales** : Se composent de fibres de verre avec des freins aérodynamiques.
- 2- **Le moyeu** : Du rotor en fonte.
- 3- **La structure de la turbine** : En acier soudé galvanisé à chaud.
- 4- **Les paliers** : Du rotor à double rangée de billes.
- 5- **L'arbre lent** : Du rotor en acier haute résistance.
- 6- **Le multiplicateur** : Avec une vitesse à 3 étages (1 train épicycloïdal et 2 trains parallèles).
- 7- **Le frein à disque** : Sur l'arbre rapide.
- 8- **L'accouplement** : Avec une génératrice de type flexible.
- 9- **La génératrice** : Avec une puissance de 200 à 800 kW.
- 10- **Le radiateur de refroidissement** : Est intégré au système multiplicateur-génératrice.
- 11- **Le système de mesure du vent** : Transmet les signaux au système de contrôle de la turbine.
- 12- **Le système de contrôle** : Surveille et pilote la turbine.
- 13- **Le système hydraulique** : Est utilisé pour les freins d'extrémité de pale et de système d'orientation.

14- L'entraînement d'orientation : La tourelle à deux trains d'engrenages planétaires entraînés par des moteurs alimentés à fréquence variable.

15- Les paliers du système d'orientation : Sont équipés par un frein à disque.

16- Le capot de la nacelle : A une structure en acier recouverte de composite fibre de verre.

17- La tour : Composé d'un acier tubulaire (plusieurs hauteurs possibles).

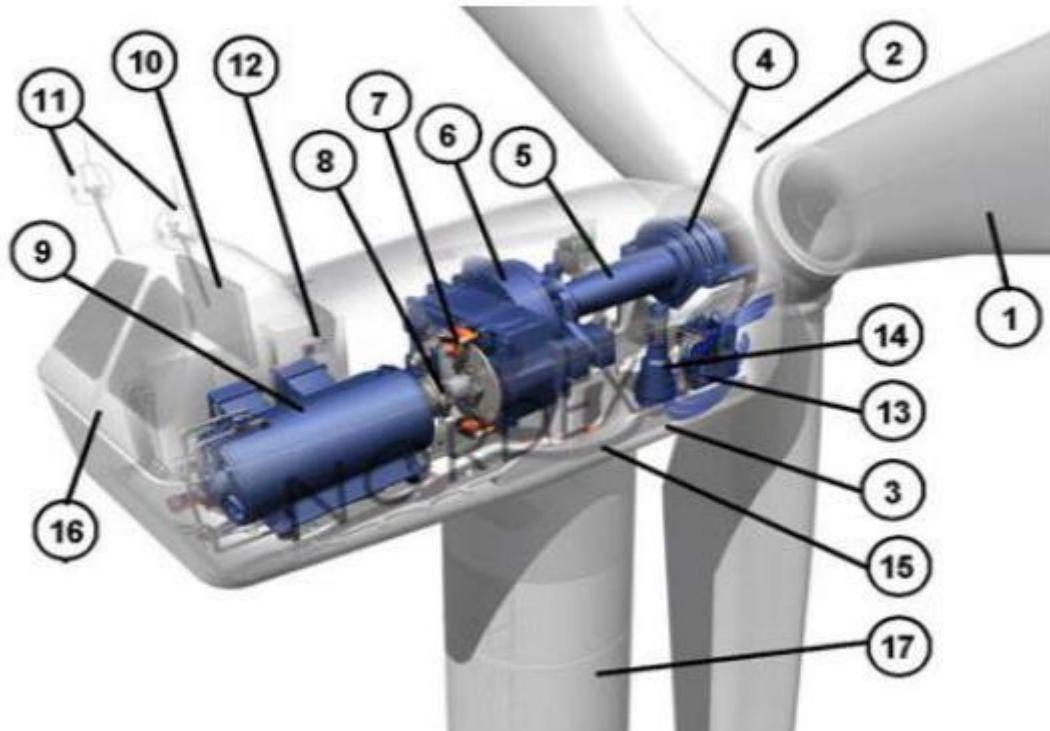


Figure 8: Les composants d'un aérogénérateur [18].

2- Les éoliennes à axe vertical : Ces types d'éoliennes ont des capteurs avec un axe de rotation perpendiculaire par rapport à la direction du vent pour produire de l'électricité. Elles ont des organes de commande et des générateurs au niveau du sol. Ces éoliennes contiennent deux types :

2-1- L'éolienne Savonius : Ce type est composé essentiellement de deux demi-cylindres dont les axes sont décalés l'un par rapport à l'autre. Comme les machines à aubes, elle utilise principalement la traînée pour faire la tourner. Cette machine savonius est simple à fabriquer, elle peut démarrer par des vitesses de vent à l'ordre de 2 m/s.

2-2- L'éolienne Darrieus : Ce dispositif est un rotor dont la forme la plus courante rappelle vaguement un fouet à battre les œufs. Cette éolienne est adaptée à la production d'électricité. Elle ne peut pas démarrer seule. Ce type de machine, qui peut donner des puissances les plus fortes, n'a pas connu malheureusement, le développement technologique qu'il méritait à cause de la fragilité du mécanisme encore mal maîtrisée.



Figure 9: Eolienne Savonius et Darrieus [19, 20].

I-4-5- L'énergie géothermie

L'énergie géothermique est l'une des énergies qui consiste à capter la chaleur emmagasinée dans la croûte terrestre sous forme thermique. Elle provient de la désintégration des éléments radioactifs naturellement présents dans les roches du sous-sol à certaines profondeurs et sous forme de la vapeur d'eaux chaudes. Elle peut se libérer sur la surface par des volcans ou des geysers. Pour cette raison, elle n'est utilisable que dans des zones particulières où elle s'est accumulée. Cette énergie sert à la production de l'électricité et de la chaleur [11]. Grâce au forage, on peut extraire la géothermie dans des réservoirs souterrains très profondément ou dans des réservoirs plus proches de la surface (Figure 10).

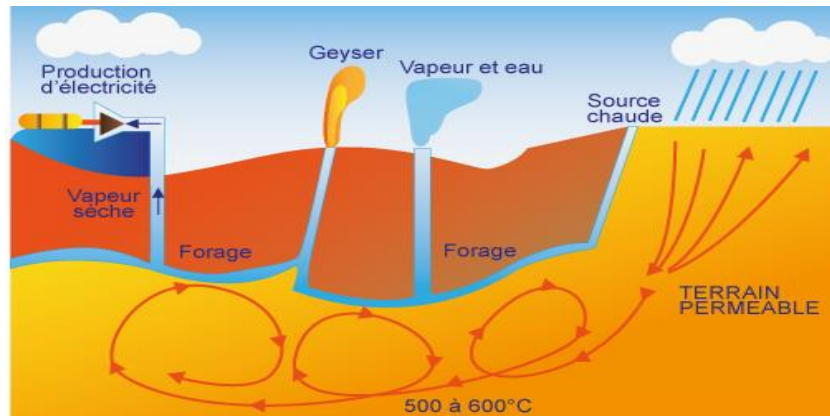


Figure 10 : Forage de l'énergie géothermie [21].

I-4-6- L'énergie de la biomasse

L'énergie de la biomasse est l'ensemble des matériaux organiques d'origine biologique lesquels sont de nature végétale ou animale et d'autres secteurs de la matière telles que : le bois, les déchets et les ordures alimentaires, les résidus agricoles et forestiers et les matières organiques proviennent des déchets municipaux et industriels (Figure 11). La biomasse permet de produire l'électricité par la chaleur dégagée par la combustion de ces matières, du biogaz issu de la fermentation de ces matières et aussi par les biocarburants.



Figure 11 : La biomasse [22].

I-5- L'importance des énergies renouvelables

Les énergies renouvelables sont une source d'énergie inépuisable et durable qui possèdent de nombreux avantages. Elles sont plus propres que les énergies fossiles non renouvelables qui s'épuiseront tôt ou plus tard. Ces nouvelles énergies sont actuellement exploitées dans plusieurs régions dans le monde. Elles sont écologiques, gratuites et disponibles autour de toute la planète. On peut mieux distinguer les avantages comme celles-ci :

- **La réduction de l'émission de gaz à effet de serre :** Qui provoque le réchauffement climatique par la génération de grandes quantités de dioxyde de carbone (CO₂) d'origine de la combustion d'énergies fossiles. Cet effet de serre qui provient de l'homme est principalement causé par l'augmentation de la consommation et l'exploitation de combustibles des éléments du carbone et de charbon. Cette activité doit être réduite [23, 24]. Pour cela, les énergies renouvelables sont notamment un vecteur privilégié de la lutte contre le réchauffement de la terre, et elles jouent le rôle d'un facteur de résilience puisque ces types d'énergies permettent de la production dicarbonée.
- **La protection de la nature, de l'environnement et de la santé:** L'épuisement des énergies conventionnelles comme le pétrole, le charbon et les énergies nucléaires est un problème non résolu dans la pensée économique [25], où ces ressources, disponibles seulement pour une durée limitée. Les énergies renouvelables respectent la nature et ne provoquent pas le changement climatique et la pollution liées de l'extraction de sources d'énergies fossiles. Il n'y a pas de déchets radioactifs ou d'autres dangers inhérents à la production d'énergie nucléaire. Aussi, elles améliorent la santé publique par le biais de la réduction de la pollution de l'air et elles éliminent les déchets par les recyclages.
- **La gratuité des énergies renouvelables :** Elles sont issues de notre monde, donc elles sont gratuites, mais avant de les utiliser, il faut toutefois prévoir quelques frais pour l'installation du système permettant de les exploiter.

- **Des énergies inépuisables et durables :** le soleil, l'eau, la géothermie et la biomasse existent en quantité infinie dans la nature. Cela signifie qu'une fois le système d'exploitation mis en place, va être utilisable sur plusieurs années.

I-6- Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons mis l'accent sur les deux grands domaines de la nanotechnologie et les énergies renouvelables. Ces deux domaines sont les sujets les plus importants de la science moderne. La nanotechnologie qui nous amène à la construction des objets nanométriques, elle vise le développement de l'énergie surtout les énergies renouvelables par le biais de stockage de puissance à l'échelle nanométrique. La nanotechnologie donne des solutions importantes pour les nouvelles énergies par différentes applications soient dans les énergies solaires, éoliennes et pour le stockage de l'hydrogène. Dans notre recherche, nous nous intéressons à la relation entre les nanotechnologies des matériaux et l'hydrogène qui représente le vecteur énergétique.

Chapitre II

Les nanomatériaux et le stockage d'hydrogène

II-1- Introduction

Depuis plusieurs décennies, le stockage d'énergie a pris plus d'importance dans le domaine énergétique. Dans ce cas, les recherches ont été orientées vers les petites molécules à l'échelle nanométriques connues par les nanomatériaux. Le stockage d'hydrogène dans des meilleures conditions quelles que soient la température, la pression et le volume dans des matériaux nanométriques entre dans le but de bien emmagasiner les molécules de gaz et d'avoir un grand volume de stockage. Pour bien atteindre l'objectif, il faut bien étudier les différents types de ces nanomatériaux.

II-2- Les nanomatériaux

Les nanomatériaux sont des matériaux naturels formés accidentellement ou ils sont manufacturés. Ils contiennent des particules libres sous forme d'agglomérat ou sous forme d'agrégat qui présentent une ou plusieurs structures internes et externes à l'échelle nanométrique entre 1 nm et 100 nm [26].

II-2-1- Les grandes familles de nanomatériaux

Suivant les études concernant le domaine des nanomatériaux, on peut indiquer deux grandes familles lesquelles :

II-2-1-A) Les nano-objets : Ils sont des matériaux qui ont des dimensions externes comprennent entre l'échelle de 1 nm à 100 nm et on distingue trois catégories :

- Les nanoparticules, qui désignent des nano-objets dont les trois dimensions externes se situent à l'échelle nanométrique : nanoparticules de latex, d'oxyde de zinc, d'alumine, de fer, de carbonate et de calcium [26].

- Les nanofibres, nanotubes, nanofilaments ou nanobâtonnets, qui se rapportent à des nano-objets dont deux dimensions externes sont à l'échelle nanométrique et la troisième dimension significativement supérieure comme les nanotubes de carbones, nanofibres de polyester et les nanotubes de bores. Ces termes présentent des nano-objets longilignes de section comprise entre 1 et quelques dizaines de nanomètres et de longueur varie entre 500 nm et 10000 nm [26].

II- Les nanomatériaux et le stockage d'hydrogène

- Les nanofeuilles, nanoplats ou nanoplaquettes, définissent des nano-objets dont une dimension externe se situe à l'échelle nanométrique et les deux autres dimensions sont significativement supérieures comme: nanofeuilles d'argile, nanoplaquettes de sélénure de cadmium [26].

II-2-1-B) Les matériaux nanostructurés : Sont des matériaux qui possèdent une structure interne ou de surface à l'échelle nanométrique, il est possible de les classer comme celle-ci :

- Les agrégats et les agglomérats de nano-objets : les nano-objets peuvent être se présenter soit sous forme individuelle. C'est-à-dire, sous forme de particules primaires, soit sous forme d'agrégats ou d'agglomérats dont la taille est approximativement supérieure à 100 nm [26].
- Les nanocomposites : ils sont composés pour tout ou partie de nano-objets qui leur confèrent des propriétés améliorées ou spécifiques de la dimension nanométrique [26].
- Les matériaux nanoporeux : ils possèdent des pores de taille nanométrique comme les aérogels de silice qui présentent excellentes propriétés d'isolation thermique [26].

II-3- Les procédés de fabrication des nanocomposants

Pour fabriquer les nanocomposants à l'échelle nanométrique, il faut les élaborer par deux voies possibles : une voie ascendante « bottom-up » qui consiste à assembler la matière sous forme nanoparticules, atome par atome et bloc par bloc pour construire des molécules avec des structures et des tailles bien précisées, que l'on puisse intégrer ensuite dans des objets et des systèmes plus grands. Une voie descendante « top-down » où on prend un matériau de grand format, on le réduit par découpage jusqu'à d'avoir des dimensions très petites avec forme nanométrique.

II-4- Les différentes techniques d'élaboration des matériaux

Dans le domaine des nanomatériaux, plusieurs méthodes ont été utilisées pour synthétiser et caractériser les nanocomposés et classées par trois catégories connues : physiques et mécaniques lesquelles sont utilisées par l'industrie, et chimiques qui sont utilisés dans les laboratoires de recherche.

II-4-1- Les techniques physiques

II-4-1- A) Evaporation thermique

A-1) Evaporation thermique par effet de Joule

Cette technique d'évaporation thermique est très simple. Elle consiste à chauffer un matériau qui se vaporise et qu'il va ensuite se déposer sur des substrats. La condensation de la vapeur du matériau donne des nanopoudres formées de particules nanométriques dispersées comme présenté dans la figure 12. Le type de chauffage dépend de la tension de vapeur du matériau, qui signifie de sa capacité à s'évaporer et en fonction de la force de sa liaison chimique, ainsi que sa vitesse de dépôt dépend de la pression de vapeur du matériau laquelle est entre 10^{-3} à 10^{-5} mbar [27]. La charge du matériau à déposer est placée dans un creuset en tungstène dans une chambre sous-vide de l'ordre 10^{-6} à 10^{-7} Torr [28]. La température d'évaporation de ce matériau est inférieure à la température de fusion du creuset en tungstène.

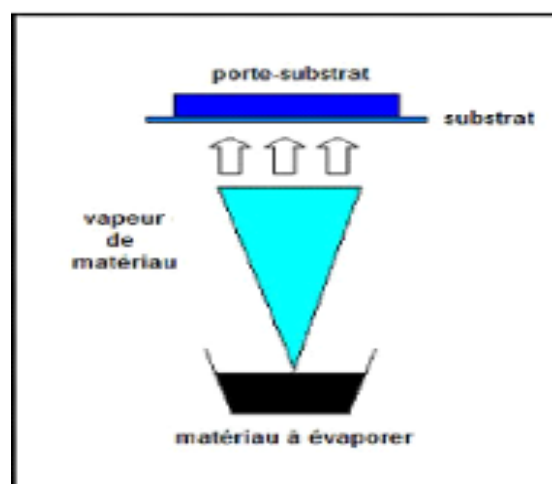


Figure 12 : Evaporation thermique par effet joule [29].

A-2) Evaporation thermique par un arc électrique

Dans ce procédé, l'évaporation d'un matériau solide d'une grande quantité se fait sous forme d'une plaque montée en cathode et avec un fil monté en anode qui touche brièvement la plaque. Ces derniers vont déclencher l'arc électrique dont son courant est très fort et sa tension est faible. La racine de l'arc électrique se déplace à la surface de la plaque et en compte tenu de la forte densité énergétique, l'évaporation ponctuelle du matériau se réalise en créant un plasma à haute énergie, très concentré sous forme d'une vapeur que traverse les substrats. Ainsi que le vide et le gaz réactif provoquent aussi la diffusion de la vapeur [30] (Figure 13).

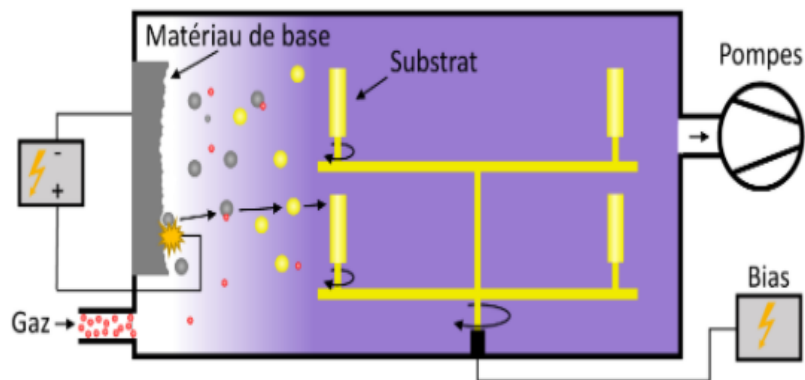


Figure 13 : Evaporation thermique par un arc électrique [31].

A-3) Evaporation par un faisceau laser (Ablation laser PLD)

Cette technique est basée sur l'utilisation de laser (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) pour réaliser de dépôt de films minces (Figure 14), le principe de l'ablation laser (PLD : Pulsed Laser Deposition) est de bombarder le matériau par un laser pulsé et d'irradier toute la surface du matériau pour en extraire des atomes qui seront évaporés et qui se condensent sur le substrat. La longueur d'onde du laser dépend du matériau déposé. Cette technique donne de bons résultats pour les dépôts des supraconducteurs, les mélanges des matériaux composés et les alliages ferroélectriques. Cette ablation laser a plusieurs avantages, tels que : la simplicité du transfert stœchiométrique des éléments métalliques de la cible vers le substrat et aussi dans le cas de matériaux complexes comme les oxydes, de donner aussi une stœchiométrie des couches déposées celle des matériaux massifs [32], de réaliser des

II- Les nanomatériaux et le stockage d'hydrogène

structures multicouches de matériaux différents en utilisant un carrousel et d'avoir utilisé des pressions d'oxygène élevées et de créer des films cristallins de haute qualité avec une vitesse de croissance élevée avec une basse température [33].

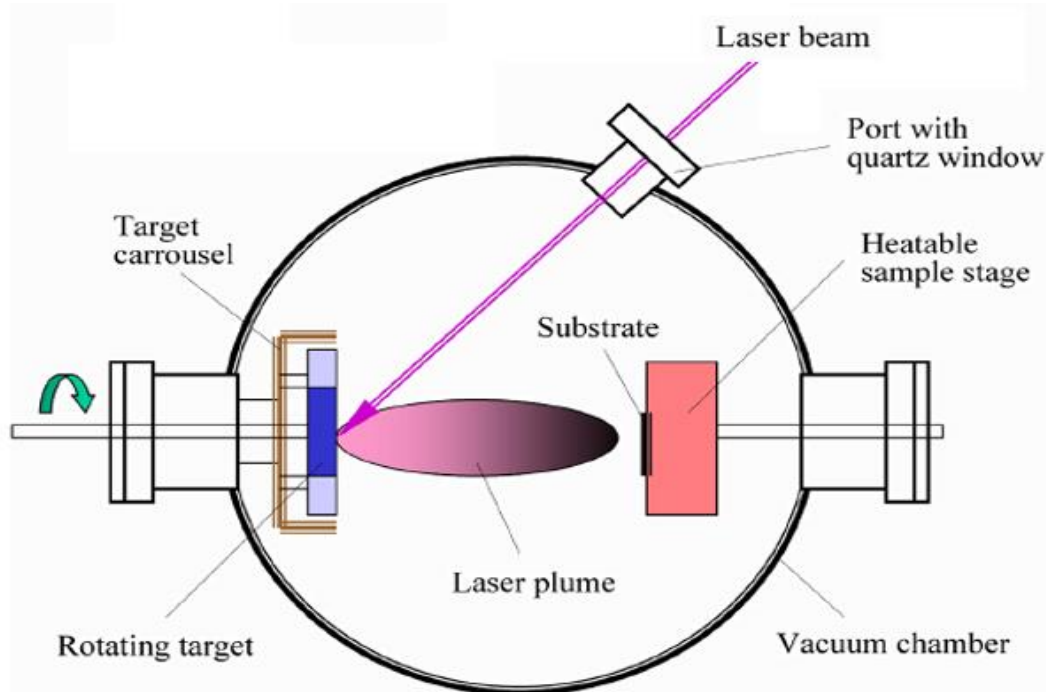


Figure 14 : Schéma de principe de l'ablation laser [34].

II-4-1- B) Epitaxie par jets moléculaires

Cette technique illustrée dans la figure 15, consiste à envoyer un ou plusieurs jets moléculaires vers un substrat dans un vide très poussé afin d'éviter tout choc ou contamination sur le parcours et de réaliser une croissance épitaxiale (en langue anglaise nommée : MBE : Molecular Beam Epitaxy). Cette méthode de dépôt est adaptée particulièrement à la préparation des matériaux en couches minces avec une grande pureté et aussi pour faire croître des échantillons nanostructurés de plusieurs cm^2 avec une vitesse d'environ une monocouche atomique par seconde. Le flux atomique ou moléculaire est très faible et il est correspondant à une vitesse de dépôt de $0.1 \mu\text{m/h}$ à $10 \mu\text{m/h}$ émis par une cellule de Knudsen [35].

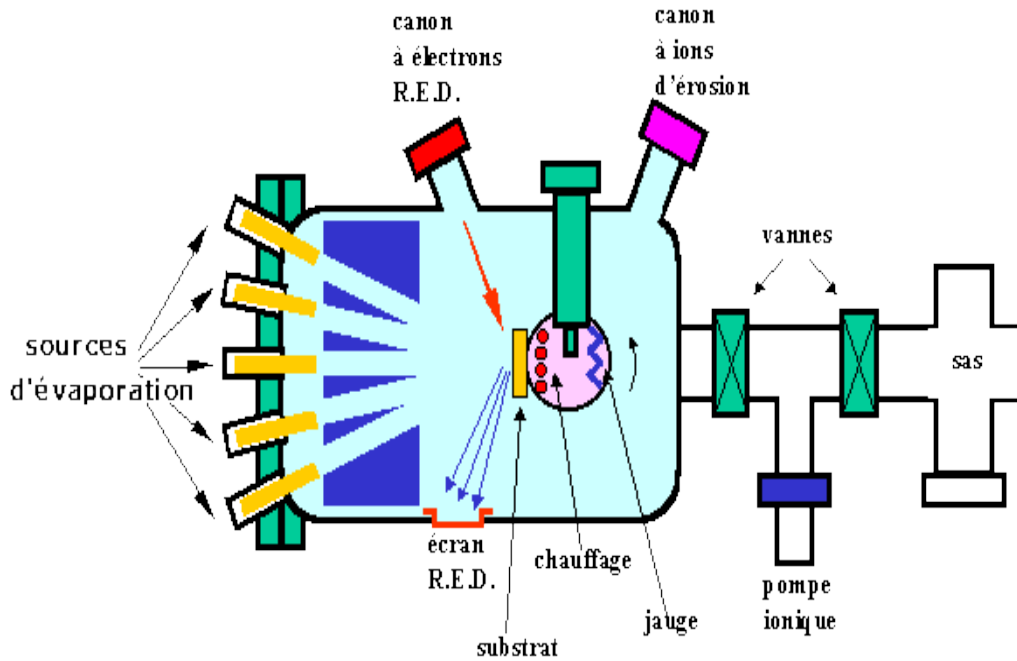


Figure 15 : Schéma de principe d'épitaxie [36].

II-4-1- C) Pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique a été mise en expérience par William Robert Grove en 1852 [37]. Le mécanisme physique de cette technique de dépôt est de bombarder par une voie ionique (collisions) les atomes de la cible (cathode) par gaz qui est en général de l'argon, et ensuite ces atomes seront pulvérisés et déposés sur le substrat (anode).

Cette méthode permet de faire le dépôt de tous les types de matériaux sans chauffer le matériau à déposer comme : les matériaux composés ou simples, les conducteurs, les réfractaires ou diélectriques sur tous types de substrats qui acceptent une mise sous-vide et un léger échauffement entre 60-70°C (Figure 16), le processus de la pulvérisation se déroule dans une enceinte à vide où l'on place la cible cathode et le substrat anode [38] et avec une pression de 10^{-3} à 10^{-1} torr [39]. Et par l'application d'une tension électrique qui varie entre 50-100 volts sur la cible qui ionise le gaz. L'ensemble de ces deux électrodes représente une diode.

II- Les nanomatériaux et le stockage d'hydrogène

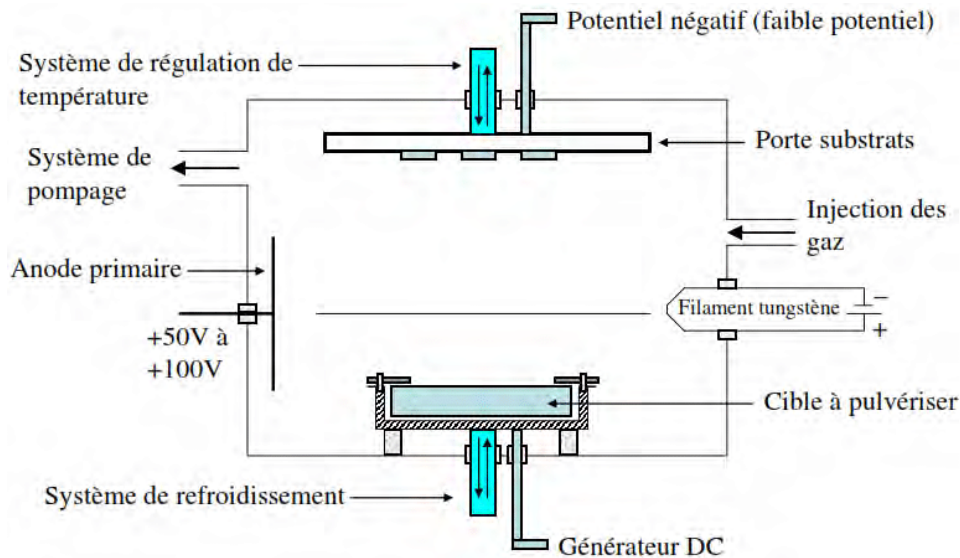


Figure 16 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique diode [40].

II-4-2- Les techniques chimiques

II-4-2- A) Dépôts chimiques en phase vapeur (CVD)

La réaction en phase vapeur CVD (Chemical Vapor Deposition) est une méthode dans laquelle les constituants d'une phase vapeur contenant deux précurseurs réactifs gazeux réagissent par des réactions chimiques dans une enceinte pour former un film solide déposé sur un substrat chauffé par une température très élevée de l'ordre de 800 - 1000°C (Figure 17). Cette réaction chimique est simple à utiliser mais le contrôle de la composition et de la granulométrie est difficile. La réaction des précurseurs peut être activée par le chauffage à côté des substrats pour former le matériau solide.

Il existe plusieurs paramètres à contrôler lors la réaction de dépôts CVD tels que : la nature du substrat et sa température, la composition chimique des produits de départ, les flux de gaz, la pression et la géométrie de la chambre de réaction.

Cette technique a beaucoup d'avantages comme la fabrication de différents matériaux en couches minces et sur différents substrats [41]. De pouvoir contrôler la composition durant le dépôt, la possibilité de cristallisation des films sans avoir recours à un recuit et de réaliser des compositions uniformes avec des excellentes adhérences.

Différents types de la réaction en phase vapeur CVD sont connus et ça dépend de la température du substrat chauffé et d'autres critères :

II- Les nanomatériaux et le stockage d'hydrogène

- Très haute température (High Temperature Chemical Vapor Deposition : HTCVD).
- Basse température comme la température ambiante (Low Temperature Chemical Vapor Deposition : LTCVD).
- Par l'utilisation d'un plasma (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition : PECVD).
- Par l'utilisation de précurseurs organométalliques (MOCVD).

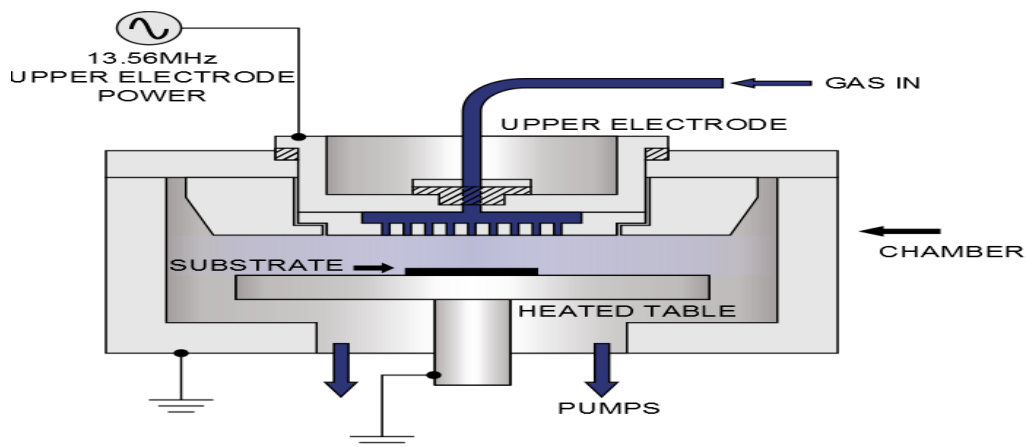


Figure 17 : Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique (CVD) [42].

II-4-2- B) La technique sol-gel

La synthèse par la voie sol-gel est une technique assez récente (sol-gel : correspond à l'abréviation de solution gélification). Elle a le principe de faire une solution de départ à base de précurseurs en phase liquide qui se transforme en un solide par l'ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante [43]. Le procédé sol-gel est particulièrement bien adapté à l'élaboration d'une grande diversité des matériaux avec une grande pureté et homogénéité par diverses formes : les matériaux massifs, les aérogels, les poudres, les composites, les fibres, les membranes et les couches minces avec des performances optiques élevées [44-46]. Lorsque le substrat est recouvert par une solution, l'évaporation du solvant provoque le rapprochement des espèces chimiques qui ensuite peuvent réagir entre elles pour former des couches et des films. L'étape de séchage qui suit le traitement thermique permet d'éliminer les composés organiques pour former des matériaux oxydes inorganiques. Cette méthode présente plusieurs avantages parmi les : la grande homogénéité et pureté des solutions

II- Les nanomatériaux et le stockage d'hydrogène

liées aux différents constituants mélangés à l'échelle moléculaire en solution. Le faible coût énergétique puisque les gels secs peuvent être vitrifiés par une basse température, la fabrication de dépôts multicomposants en une seule opération.

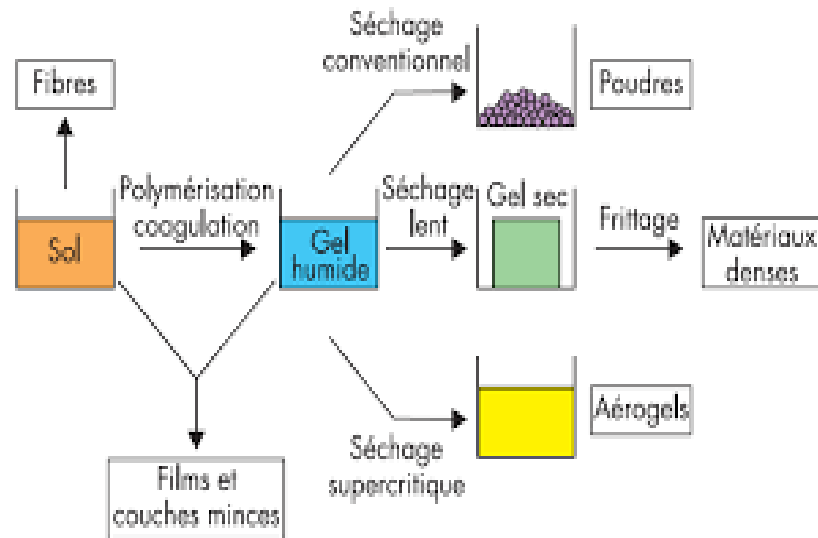


Figure 18 : La technique de sol-gel [45].

II-4-2- C) La technique de Spray pyrolyse

Cette méthode de dépôt se base sur la vaporisation d'une solution de différents composés réactifs et puis la projetée par un atomiseur sur un substrat chauffé (Figure 19). La réaction chimique entre les composés de précurseurs est activée par la température du substrat [47]. La préparation de ces dépôts peut être réalisée dans l'air, dans une enceinte ou dans une chambre de réaction sous-vide de 50 Torr [48, 49]. La technique de spray pyrolyse base sur le transfert de la masse et de la chaleur. Donc l'élaboration par cette méthode se fait par la formation des gouttelettes à la sortie du bec et la décomposition de la solution sur la surface du substrat chauffé par la réaction de pyrolyse.

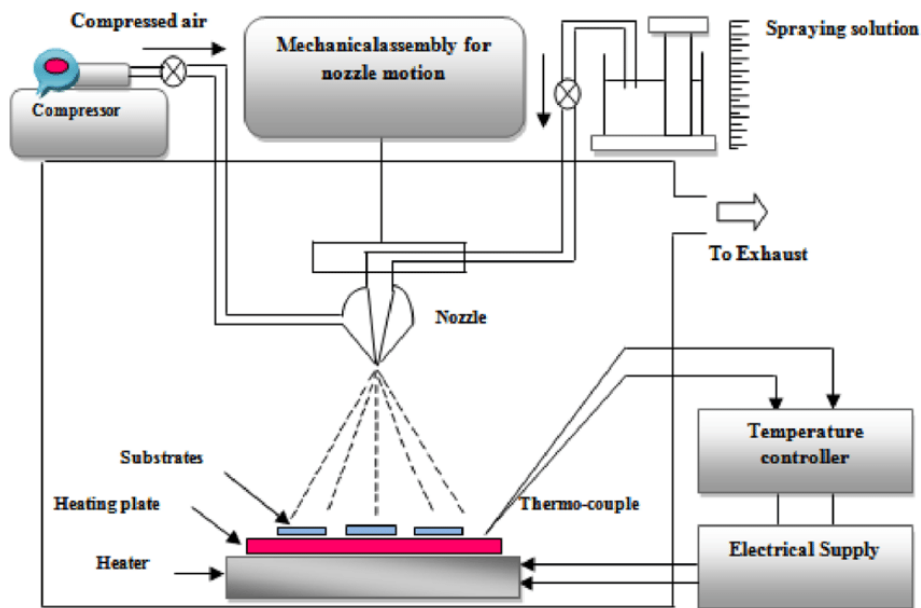


Figure 19 : Schéma de la technique de spray pyrolyse et son équipement [50].

II-4-3- Les techniques mécaniques

II-4-3- A) Le Broyage à haute énergie (La mécanosynthèse)

Le broyage à haute énergie ou la mécanosynthèse (Figure 20) représente une méthode mécanique pour fabriquer des poudres avec des grains nanométriques métastables à partir d'un mélange de poudres élémentaires. Ce procédé a des réactions chimiques entre les nanopoudres cobroyées et l'atmosphère de broyage. Il sert à obtenir des transformations chimiques et structurales [51], au moment du broyage et à chaque collision. Les particules de poudres sont prises au piège et ils sont écrasés entre les billes et la paroi des jarres, après ça, les nanoparticules de la poudre sont consécutivement aplaties, soudées, fracturées et ressoudées sous l'effet de la pression, avec un durcissement et une élévation de la température. Ainsi, il produit une déformation élastique. L'état d'équilibre est fait par l'équilibre entre le taux de la rupture et le taux de collage (soudage).

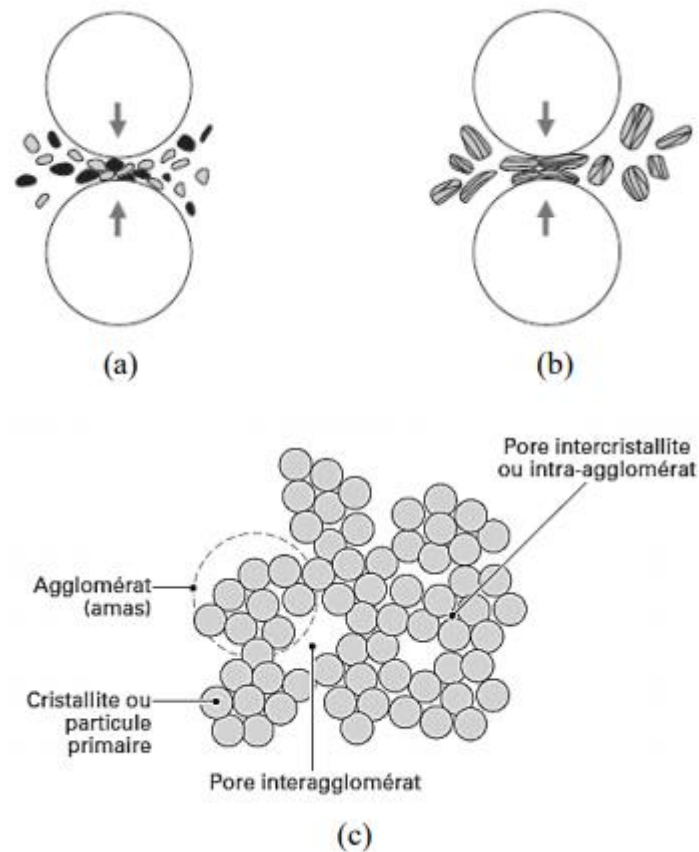


Figure 20 : Broyage à haute énergie, (a) : Fracture, (b) : Soudage, (c) : La poudre agglomérée [52].

II-5- Les applications des nanomatériaux

Les nanomatériaux servent à faire plusieurs utilisations de multiples perspectives et permettent d'avoir des innovations intrinsèques dans de nombreux secteurs d'activité tels que :

II-5-1- Automobile, aéronautique : Les matériaux renforcés et plus légers, les peintures extérieures avec effet de couleur, antirayures, anticorrosion, capteurs optimisant les performances des moteurs, détecteurs de glace sur les ailes d'avion, additifs pour diesel permettent une meilleure combustion, pneumatiques plus durables et recyclables [26].

II-5-2- Electronique et communications : Les mémoires à haute densité, les processeurs miniaturisés, les cellules solaires et technologies sans fil [26].

II- Les nanomatériaux et le stockage d'hydrogène

II-5-3- Agroalimentaire : Les emballages actifs, les additifs, les antiagglomérants et les émulsifiants [26].

II-5-4- Chimie et matériaux : Les poudres céramiques, les inhibiteurs de corrosion, les catalyseurs multifonctionnels et ultrarésistants [26].

II-5-5- Pharmacie et santé : Les médicaments, les surfaces adhésives médicales anti-allergènes, les vaccins oraux et l'imagerie médicale [26].

II-5-6- Energie : Le stockage de l'hydrogène, les cellules photovoltaïques, les nouvelles batteries et les matériaux isolants plus efficaces [26].

II-6- Les structures de carbone

Le carbone est considéré principalement l'élément constitutif de la vie atomique, car la plupart des particules qui se trouvent dans la terre ont au moins un atome central dans leur composition. À l'époque, les scientifiques estimaient qu'il n'y avait que trois allotropies de carbone à savoir : le diamant, le graphite et le carbone amorphe. Mais en 1985, les chercheurs ont réussi à découvrir une nanoparticule comprend 60 atomes de carbone nommée le Fullerène (C₆₀ Buckball). Environ 1991, ils ont aussi fabriqué un nouveau type de matériau nanocarbone à partir de la dérivée du fullerène qui s'appelle les nanotubes de carbone [53]. Et pour cela, dans cette partie, on va définir les éléments dérivés de carbone tels que : le graphène, le fullerène et les nanotubes de carbone.

II-6-1- Le Graphène

Le carbone présente une caractéristique unique consistant à fabriquer une membrane bidimensionnelle (2D) chimiquement stable, appelée graphène. Chaque atome de carbone dans le graphène est lié de manière covalente à trois autres atomes de carbone par hybridation sp². Le graphène est le matériau le plus mince et au même temps le matériau le plus résistant. Il peut supporter des densités de courant supérieures de six ordres de grandeur à celles du cuivre. Il possède une résistance extrêmement élevée, une conductivité thermique et une rigidité très élevées. Il existe de nombreux défis et opportunités pour la recherche sur le graphène, car le graphène n'est pas un matériau standard à l'état solide [53].

II- Les nanomatériaux et le stockage d'hydrogène

Il convient de noter que les électrons dans le graphène ne se comportent pas de la même manière que dans les métaux et les semi-conducteurs ordinaires en raison de la relation inhabituelle énergie-impulsion. Les formes bien connues de molécules carbonées dérivées du graphène sont le graphite, le fullerène et le nanotube de carbone, comme illustrées sur la figure 21 [53].

Le graphite est constitué de couches superposées de feuillets de graphène séparées de 0,3 nm et stabilisées par de faibles forces de Van Der Waals. Le Buckminsterfullerène (C_{60}) est formé de graphène en boule en incluant des pentagones et des hexagones dans le réseau réciproque. Les nanotubes de carbone peuvent être vus comme des cylindres enroulés de graphène. Par conséquent, le graphène peut être appelé la mère de toutes ces trois structures de carbone sp^2 [53].

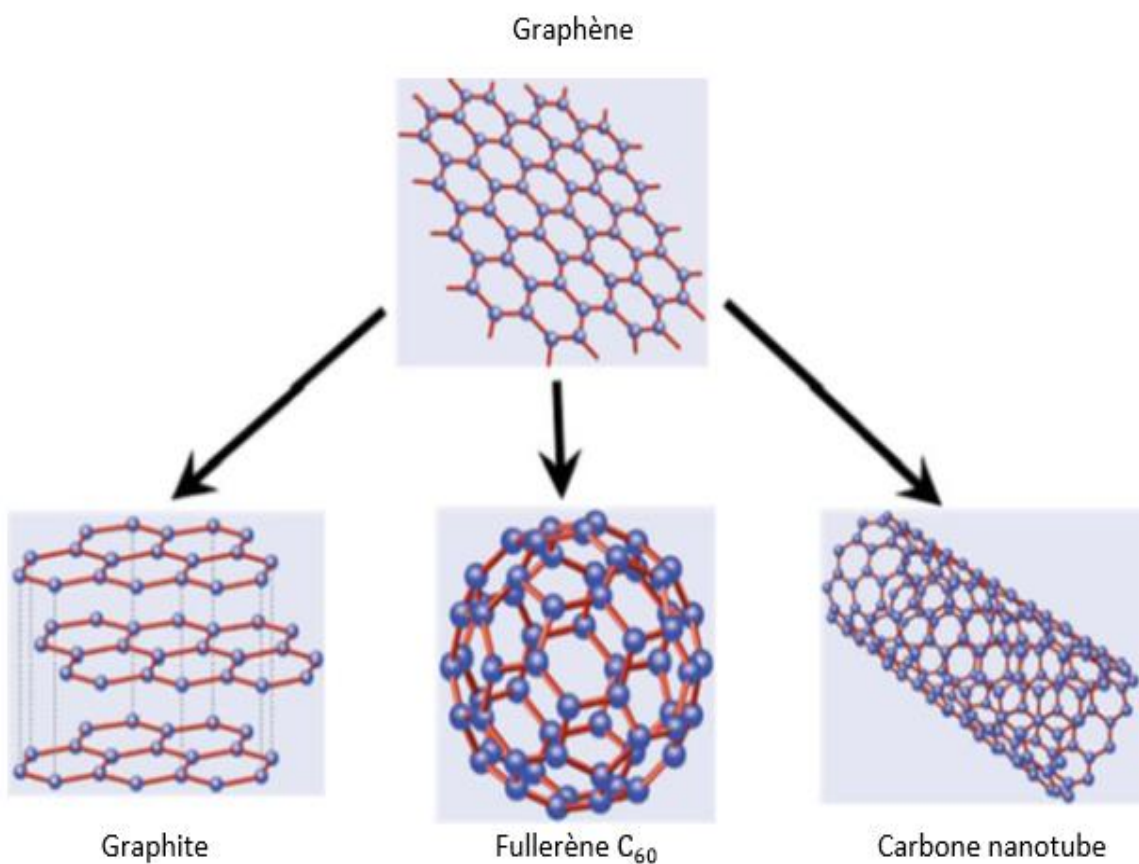


Figure 21 : Molécules contenant du carbone (graphite, buckminsterfullerène (C_{60}) et nanotube de carbone) dérivées du graphène [53].

II-6-2- Fullerène

Les fullerènes ont été découverts en 1985, dont le premier fullerène qui fut découvert est le C_{60} . Ce dernier se compose de 12 pentagones et 20 hexagones. Chaque sommet correspondant à un atome de carbone et chaque côté à une liaison covalente. Ils ont une forme de ballon de football et pour cette raison qu'ils s'appellent «buckminsterfullerène» (Figure 22) [54]. Le fullerène est une molécule composée de carbone qui peut prendre une forme géométrique comme la sphère, l'ellipsoïde, le tube ou un anneau. Les fullerènes sont similaires au graphite, composés de feuilles d'anneaux hexagonaux et parfois pentagonaux liés entre eux, c'est qui empêchent la feuille d'être plate [54].

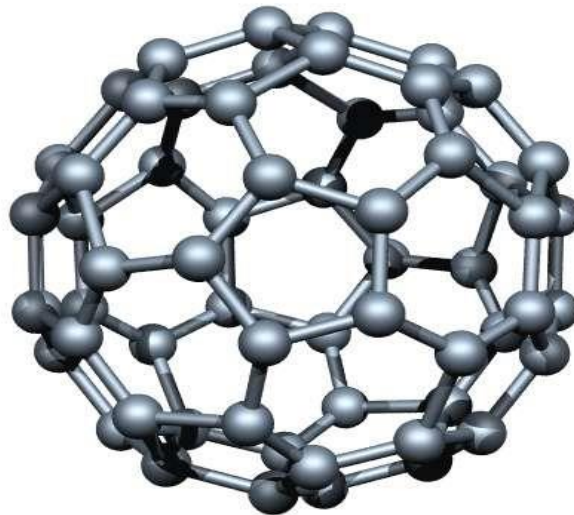


Figure 22 : Représentation d'un fullerène [55].

II-6-3- Les nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone ont une forme allotropique du carbone appartenant à la famille des fullerènes, ils sont composés d'un ou plusieurs feuilles d'atomes de carbone enroulées sur eux-mêmes formant un tube. Le tube peut être fermé ou non à ses extrémités par une demi-sphère [56].

La conductivité électrique, la conductivité thermique et la résistance mécanique des nanotubes de carbone sont remarquablement élevées dans leur sens longitudinal. Ils font

II- Les nanomatériaux et le stockage d'hydrogène

partie des produits issus des nanotechnologies actuellement utilisés et commercialisés dans différents domaines [56]. On distingue deux types de nanotubes de carbone tels que :

- **Les nanotubes de carbones monofeuilles (single-walled nanotubes SWNT)**

La structure d'un nanotube de carbone monofeuille peut être représentée par une feuille de graphène enroulée sur elle-même et fermée ou non à ses deux extrémités par une demi-sphère. La façon dont la feuille de graphène est repliée sur elle-même définit un paramètre, appelé chiralité, qui fixe la structure du nanotube. La chiralité permet de caractériser les différents types de nanotubes existants [56].

- **Les nanotubes de carbones multifeuilles (multi-walled nanotubes MWNT)**

Les nanotubes multifeuilles sont constitués par des feuilles de graphène enroulées les uns autour des autres. Ils sont légers et ils ont une excellente rigidité. Ils sont plus résistants que les nanotubes monofeuilles [56].

II-7- Une étude comparative des nanocarbones

Au sein de notre laboratoire, on a préparé des échantillons sous forme des molécules nanocarboniques avec une structure points sphériques (CQDs : Carbon Quantum Dots) par l'utilisation de la technique d'électrochimie (electrochemical process) qui est une méthode simple et n'est pas coûteuse. Ces nanoparticules carboniques ont des différents diamètres entre 10 nm et plus de 100 nm formant des agrégats, des agglomérations et des surfaces pour faire le stockage d'hydrogène comme montré dans la figure 23. En 2015, Hou et al [57] ont préparé des CQDs à émission bleue d'une taille moyenne de particules de 2,4 nm par la voie d'électrochimie du citrate de sodium et de l'urée dans l'eau désionisée.

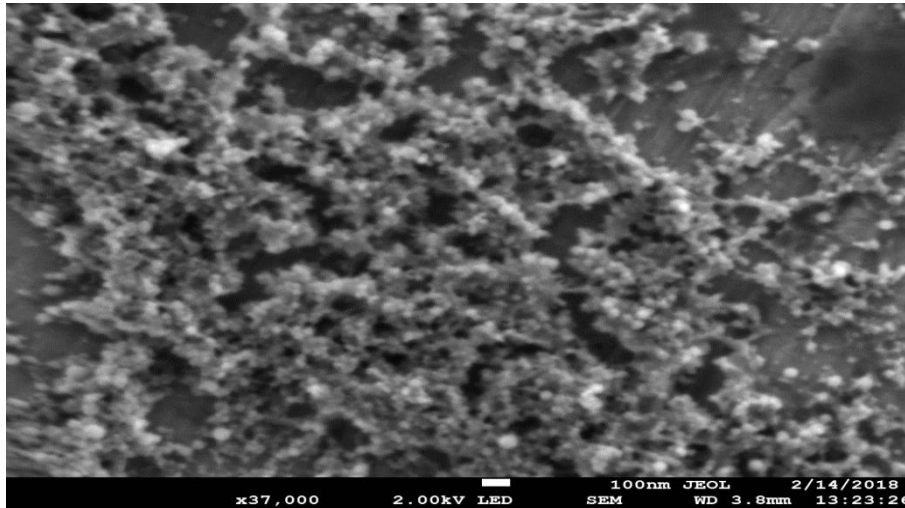


Figure 23 : Particules sous forme des points sphériques de nanocarbone (CQDs) [4].

D'autres techniques ont été utilisées par des spécialistes de nanomatériaux pour faire la synthèse et la préparation des nanocarbone. Xu et al [57] ont préparé des CQDs en 2004 en utilisant la méthode de la décharge d'arc (arc discharge), les CQDs possèdent une grande distribution granulométrique compte tenu des différentes tailles de particules de carbone qui se forment pendant le processus de décharge.

La technique de l'ablation au laser a été utilisée par Li et al [57] pour synthétiser les CQDs via l'irradiation au laser d'un précurseur de carbone avec une distribution de taille étroite, une bonne solubilité dans l'eau et des caractéristiques de fluorescence. Par contre, son fonctionnement compliqué et son coût élevé limitent son application.

Dans ce chapitre on a réalisé une connaissance générale sur le domaine des nanomatériaux ainsi que les études des structures carboniques et par la suite on examinera le domaine d'hydrogène et les différents moyens de stockage.

II-8- Introduction sur l'hydrogène

L'hydrogène en état gazeux représente un vecteur de la transition énergétique qui se trouve dans l'atmosphère et qui vient du soleil et d'autres étoiles de la planète par les spectres solaires, il peut se transformer en électricité, en chaleur et en gaz naturel. Il est un gaz léger avec une densité extrêmement faible mais il est très inflammable et explosif. L'hydrogène est l'élément le plus abondant dans la nature, sa température de fusion est de $-259,14^{\circ}\text{C}$ et celle d'ébullition de $-252,87^{\circ}\text{C}$ sous l'atmosphère, ainsi pour sa masse volumique laquelle est de

II- Les nanomatériaux et le stockage d'hydrogène

0,08988 g/L à 15°C et 1 atm [58]. L'hydrogène a une température d'auto-inflammation d'une valeur approximative à 585°C, à la pression atmosphérique et à la température ambiante : la vitesse de combustion dans l'air est entre 2.65-3.25 m/s [59]. Donc l'hydrogène sera une bonne alternative pour remplacer les sources énergétiques actuelles épuisables.

Ce tableau donne quelques propriétés physico-chimiques de l'hydrogène :

Propriété	Valeur numérique
PCI (pouvoir calorifique inférieur)	10 800 KJ/Nm ³ 119 930 KJ/Kg (gaz naturel 50020KJ/Kg) 3.00 KWh/Nm ³ 33.33 KWh/Kg
PCS (pouvoir calorifique supérieur : inclut l'énergie de la vapeur d'eau)	12 770 KJ/Nm ³ 141 860 KJ/Kg 3.55 KWh/Nm ³ 39.41 KWh/Kg
Densité gazeuse à 20,3 K	1.34 Kg/m ³
Densité gazeuse à 273 K	0.08988 Kg/Nm ³ (gaz naturel 0.6512 Kg/Nm ³)
Densité liquide à 20,3 K	70.79 Kg/m ³
Chaleur spécifique (Cp)	14 266 J/Kg.K (293 K)
Chaleur spécifique (Cv)	10 300 J/Kg.K
Conductivité thermique du gaz	0.1897 W/ (m.K)
Chaleur d'évaporation	445.4 KJ/Kg
Energie théorique de liquéfaction	14 112 J/g 3.92 KWh/ Kg
Electronégativité (Pauling)	2.1
Masse atomique	1.0079
Constante du gaz	4 124.5 J/Kg.K

II- Les nanomatériaux et le stockage d'hydrogène

Température de solidification	14.01 K
Température critique	33.30 K
Température de flamme dans l'air à 300 K	23 18 K (gaz naturel 2 148 K)
Limite d'inflammabilité dans l'air (vol %)	4-75 (gaz naturel 5.3-15)
Limite de détonation dans l'air (vol %)	13-65 (gaz naturel 6.3-13.5)
Energie minimale d'inflammation (μJ)	20 (gaz naturel 290)
Energie explosive théorique (Kg de TNT /m³ de gaz)	2.02 (gaz naturel 7.03)
Surpression de détonation (mélange stœchiométrique)	14.7 bars (gaz naturel 16.8 bars)
Coefficient de diffusion dans l'air	0.61 cm ² /s (gaz naturel 0.16)
Vitesse de flamme dans l'air	260 cm/s (7 fois le gaz naturel)
Vitesse de détonation dans l'air	2.0 Km/s (gaz naturel 1.8 Km/s)
Mélange stœchiométrique dans l'air (vol)	29.53 % (gaz naturel 9.48 %)

Tableau 1 : Les propriétés physico-chimiques de l'hydrogène [60].

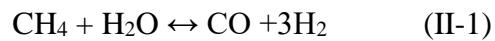
L'hydrogène présente sur la terre une quantité insuffisante pour être utilisé comme une source d'énergie, sa production augmente fortement pour satisfaire la demande industrielle et économique croissante. Donc, il faut le produire à partir d'autres sources énergétiques conventionnelles pour l'utiliser comme un vecteur d'énergie durable. À l'heure actuelle, environ de 96 % de ce gaz a été produit à partir d'hydrocarbures [61]. Pour cela, on va bien étudier les différentes techniques de production d'hydrogène les plus connus.

II-9- Les différentes techniques de production d'hydrogène

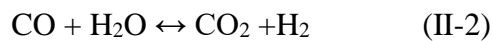
II-9-1- Le vaporeformage

II- Les nanomatériaux et le stockage d'hydrogène

Couramment, environ 95% de l'hydrogène est produit à partir de combustibles fossiles par la méthode la plus utilisée du reformage à la vapeur et qui consiste à faire réagir le méthane avec la vapeur d'eau sur un catalyseur à base de Nickel et qui s'effectue typiquement vers 900 °C et à pression modérée entre 20 à 30 bars. La réaction endothermique de vaporeformage est la suivante :



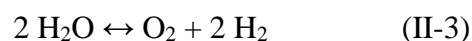
Le monoxyde de carbone (CO) produit est ensuite transformé (à $T = 800 - 900$ °C et $P = 3,3$ MPa) par conversion en CO_2 avec une production complémentaire de H_2 [62].



Le procédé de vaporeformage se sépare en deux méthodes : la première est la réaction du méthane (CH_4) avec l'eau (H_2O) et qui produit du (CO) et du dihydrogène, le second est la réaction de Water Gas Shift entre l'eau (H_2O) et le (CO) qui produit du (CO_2) et le dihydrogène [63].

II-9-2- L'électrolyse d'eau

Ce procédé consiste sur le fait que l'énergie électrique permet de dissocier la molécule d'eau en hydrogène et oxygène comme montre la réaction (II-3). C'est la méthode la plus consommatrice d'énergie, ou par une autre méthode comme la photolyse d'eau qui utilise l'effet de la lumière pour dissocier la molécule de H_2O .



II-9-3- La biomasse

Dans le domaine de l'énergie et à partir de la biomasse, la production d'hydrogène est basée sur la gazéification thermique de la biomasse. Cette dernière regroupe l'ensemble des matières organiques qui peuvent devenir des sources d'énergie et qui se renouvellent sur la surface des terres telles que les produits et les pertes agricoles, le bois et les déchets urbains qui se décomposent généralement en hydrogène et monoxyde de carbone. Ce procédé est très attrayant car la quantité de CO_2 dégagée au cours de la conversion de la biomasse en hydrogène est presque la même que celle provenant de la photosynthèse [62].

II-10- Les différents modes de stockage d'hydrogène

Une fois on fait la production de l'hydrogène, les molécules de ce gaz doivent d'être stockées pour pouvoir ensuite être utilisées. Le stockage de l'hydrogène reste une problématique indispensable à résoudre pour l'utiliser en tant qu'un vecteur d'énergie. Il doit permettre un haut degré de sécurité et au même temps il faut être facile à l'utilisation en grande quantité. À l'heure actuelle, trois méthodes sont principalement utilisées pour emmagasiner l'hydrogène telles que : l'état gazeux, liquide et solide. Ces trois modes de stockage différencient par leurs densités gravimétriques, volumiques, leurs coûts et leurs moyens de sécurité.

II-10-1- Stockage d'hydrogène à l'état gazeux

Le stockage d'hydrogène à l'état gazeux est la méthode la plus commune. Il est stocké dans des réservoirs capables de résister la grande pression de l'hydrogène (Figure 24). Actuellement ces réservoirs sont développés pour stocker le gaz sous deux formes : la première est à basse et moyenne pression de 200 bars, la seconde est à très haute pression de 700 bars avec un poids de 110 Kg qui permettent à présenter une densité volumétrique de 30 kg de H₂ par un m³ de réservoir [64]. L'objectif de stocker l'hydrogène sous pression demeure dans le fait que l'on aura une grande maîtrise de la technologie avec un remplissage très rapide. Malgré que cette méthode est la plus connue et la plus utilisée mais elle a des inconvénients à savoir : la demande d'une grande consommation d'énergie liée à la compression, la faible densité volumique et le problème de la sécurité provoqué par le risque d'explosion de l'hydrogène.



Figure 24: Réservoir d'hydrogène comprimé [65].

II- Les nanomatériaux et le stockage d'hydrogène

II-10-2- Stockage d'hydrogène à l'état liquide

La méthode de stockage liquide de l'hydrogène dans des réservoirs cryogéniques performants (Figure 25) présente une solution très importante et qu'exige une grande énergie de refroidissement de ce gaz jusqu'à une très faible température de liquéfaction de -253°C (20 K). Cette technologie est maîtrisée notamment pour des applications spatiales ou de stockage stationnaire comme les stations de service. Le volume de stockage est faible et nécessite une grande dépense d'énergie pour faire la liquéfaction ainsi que la température présente un problème majeur dans cette technologie. L'hydrogène stocké dans des réservoirs avec deux parois séparées par des vides et des espaces d'isolations pour éviter les pertes thermiques par convection et pour bien limiter les échanges de chaleur. Ce mode de stockage a une capacité volumique deux à trois fois supérieure à celle de stockage gazeux.

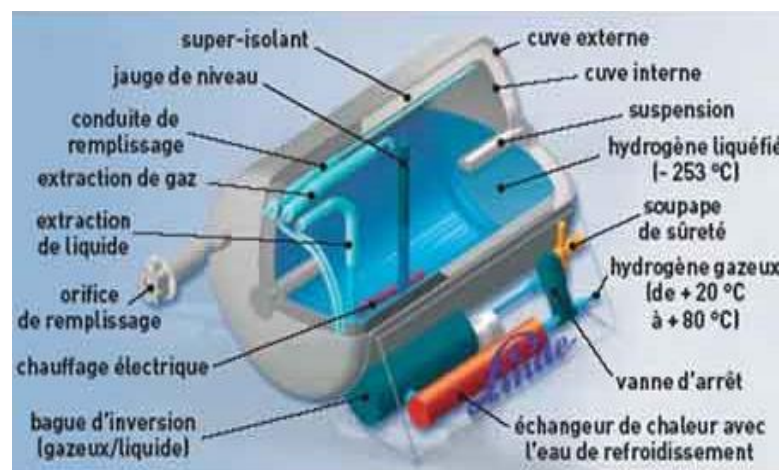


Figure 25: Schéma de structure d'un réservoir d'hydrogène liquide [66].

II-10-3- Stockage d'hydrogène à l'état solide

Le stockage de gaz sous forme solide semble être la voie la plus prometteuse pour les nouvelles techniques de stockage de l'énergie au sein des matériaux. La conservation réversible de l'hydrogène gazeux dans un solide peut être obtenue par deux processus très utilisables, via une faible liaison chimique de la physisorption où l'adsorption et l'augmentation de la densité de gaz de l'hydrogène. Cette physisorption se fait juste à la surface du solide sans la dissociation de la molécule de gaz à l'intérieur du matériau par l'effet de forces intermoléculaires nommé les forces Van der Waals, cette adsorption augmente avec la pression de molécules de l'hydrogène et la baisse de température utilisée (Figure 26).

II- Les nanomatériaux et le stockage d'hydrogène

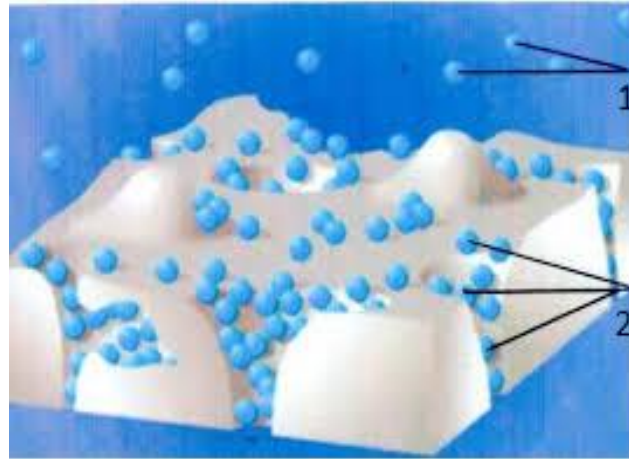


Figure 26 : Modélisation de la physisorption : (1) molécules libres, (2) molécules adsorbées en surface et dans les pores [68].

La deuxième méthode est faite par une combinaison moléculaire avec une forte liaison chimique et avec une insertion d'atomes d'hydrogène au sein de réseau du matériau. C'est la chimisorption (Figure 27) [67,68].

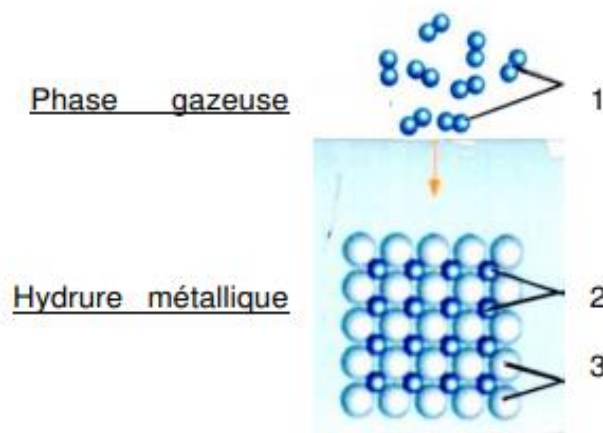


Figure 27 : Modélisation de la chimisorption : (1) molécules d'hydrogène, (2) atomes d'hydrogène liés aux atomes du métal, (3) atomes du métal [68].

Cette technique de stockage a des capacités volumiques très importantes parce qu'elles sont supérieures à celles du stockage gazeux et liquide.

Les Matériaux à haute surface spécifique

Les matériaux nanoporeux et microporeux peuvent être utilisés comme moyen pour le stockage de l'hydrogène, à cause des grandes surfaces spécifiques qu'ils génèrent. Il est possible de prévoir théoriquement que la surface spécifique est typiquement supérieure à 4000 m²/g et elle est nécessaire pour obtenir une capacité massique environ de 6%. Le gaz y est physisorbé sur des substrats poreux ou laminaires par des faibles liaisons chimiques du type Van der Waals. Strobel et al [70] ont montré que la quantité d'hydrogène stocké est directement proportionnelle à cette surface spécifique, ces matériaux sont caractérisés par leur basse température et la faible densité qui abaisse la capacité volumique de stockage [69]. De plus, il faut augmenter la pression d'hydrogène pour améliorer la capacité massique de stockage. Parmi les matériaux poreux, on distingue :

- **Les charbons actifs**

Ces charbons actifs étudiés par Strobel et al [70], ont des petites cristallites de graphite. Ils sont préparés par des précurseurs de carbone qui subissent des traitements thermiques afin d'augmenter le volume de leurs pores. Ils sont caractérisés par une grande diversité de la taille des pores (Figure 28). Ce fait offre à l'hydrogène la possibilité de s'adsorber en surface sous des fortes pressions de l'hydrogène de 30 à 50 bars. Cette augmentation de pression a un but, lequel est d'avoir de bonnes propriétés de sorption. Ces pores qui ont une large distribution en diamètre font de ces matériaux des bons éléments pour le stockage des molécules simples ou complexes.

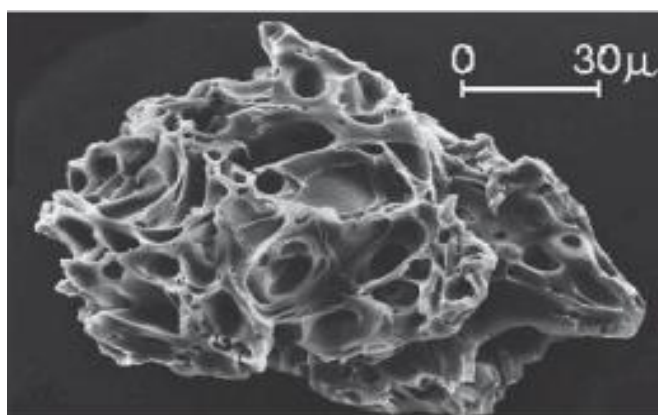


Figure 28 : Visualisation par MEB de la microstructure poreuse des charbons actifs [70].

- **Les nanotubes de carbone**

Les chercheurs A.C. Dillon et al. [71] ont suggéré un nouveau modèle d'interactions du carbone avec les molécules de l'hydrogène par chimisorption ou physisorption dans des nanotubes de carbone de structures graphitiques tubulaires. Ils ont deux formes soit des nanotubes de carbone monocouche (Single Walled Carbon Nanotube) ou des nanotubes de carbone multicouches (Multi Walled Carbon Nanotube). Les nanotubes à paroi simple (SWNT) (Figure 29) sont formés à partir d'une feuille de graphène roulée en un cylindre avec un diamètre de quelques nanomètres et une longueur de tube allant jusqu'à plusieurs micromètres.

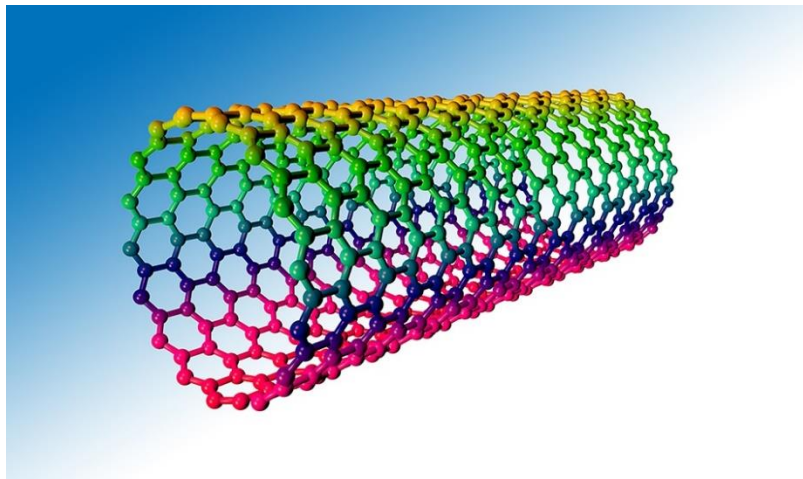


Figure 29 : Nanotube de carbone monocouche SWCNT [72].

Un nanotube à multiparois (MWNT) (Figure 30) est l'enroulement de plusieurs feuilles de graphène sur elles-mêmes, elles sont imbriquées l'un dans l'autre dont le nombre peut aller de deux à cinquante avec des diamètres nanométriques [73]. L'hydrogène se diffuse à l'intérieur et à l'extérieur de ces nanotubes et ainsi il se place entre ces tubes. Les nanotubes de carbone à mono-paroi stockent l'hydrogène avec une capacité massique comprise entre 0.4 et 0.9 % [74-76], et pour les nanotubes de carbone à multiparois, l'hydrogène peut être stocké entre 1.3 et 1.8% massique [75,77].

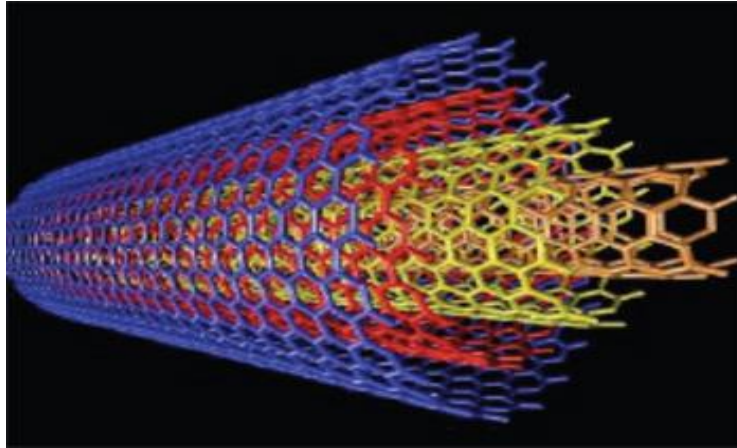


Figure 30 : Nanotubes de carbone multicouches MWCNT [78].

• Les structures organométalliques

En 1999, l'équipe du professeur Yaghi a élaboré et synthétisé pour la première fois les édifices métallo-organiques telles que : les MOFs (Metal-Organic Frameworks) et les MILs (Materials Institute Lavoisier) qui sont spécifiés par leurs grandes surfaces spécifiques [79, 80], d'autres matériaux comprennent les ZMOFs (Zeolitic MOFs), les IR-MOFs (Iso-Reticular MOFs) et les PCPs (Porous Coordination Polymers) sont caractérisés par leurs structures très flexibles, la faible densité et la robustesse. Les capacités de stockage l'hydrogène obtenues varient de 4 à 8 wt% pour une température de $-195,8^{\circ}\text{C}$. Mais à la température ambiante et la capacité massique de stockage de ces types de matériaux reste faible et ne dépasse pas 1% [81]. Parmi les composés étudiés pour le stockage de l'hydrogène, on présente les MOF-5, MOF-6 et MIL-101 illustrés dans la figure 31.

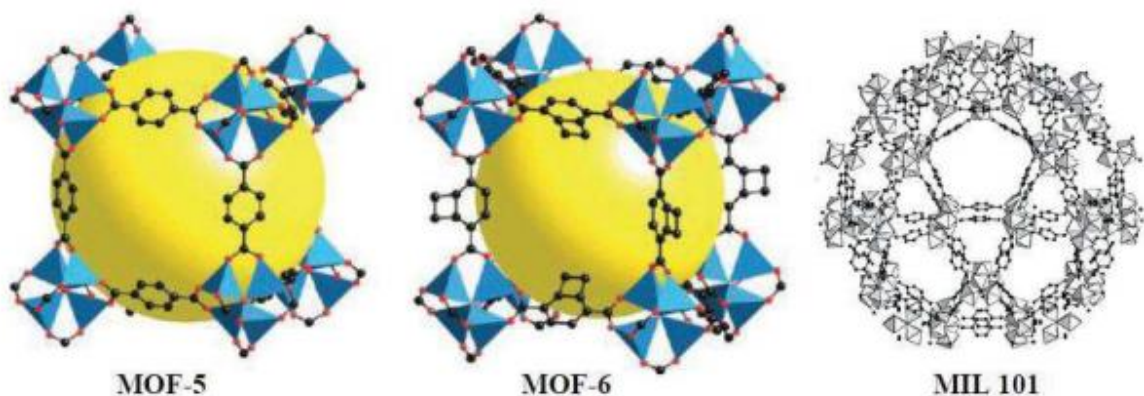


Figure 31 : Réseaux métallo-organiques MOF-5, MOF-6 et MIL-101 [82].

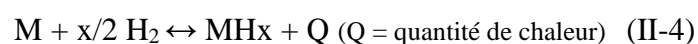
II- Les nanomatériaux et le stockage d'hydrogène

Les hydrures chimiques

Le stockage solide de l'hydrogène peut se faire dans des hydrures complexes appelés les hydrures chimiques. Le gaz se décompose thermiquement sous l'influence de la température et se reforme sous la pression au sein de ces matériaux. Pour cela, les hydrures chimiques seront des meilleurs candidats pour emmagasiner d'hydrogène avec une capacité massique élevée de l'ordre de 10% [83, 84]. L'hydrogène et ces hydrures forment des liaisons chimiques avec éléments légers qui sont particulièrement intéressants : l'hydrogène et l'aluminium pour avoir les alanates ($[AlH_4]^-$), l'azote pour former les amidures ($[NH_2]^-$) et le bore pour créer les borohydrures ($[BH_4]^-$) [84].

Les hydrures métalliques

Le stockage solide de l'hydrogène dans les hydrures se forme par la réaction solide-gaz (Voir l'équation II-4). Il a l'objectif d'obtenir une forte densité gravimétrique ainsi que volumétrique. Avec ces types des métaux, l'hydrogène peut former des hydrures métalliques par trois liaisons chimiques différentes selon la nature de la liaison métal-hydrogène : ioniques, covalentes et métalliques, ou l'hydrogène occupe des sites interstitiels ou substitutionnels. Le stockage dans les hydrures présente un moyen de stockage réversible et plus efficace par rapport aux autres méthodes de stockage.



Les molécules d'hydrogène sont stockées par une dissociation initiale sur la surface du matériau et puis par la diffusion des atomes d'hydrogène dans le métal (Figure 32). Cette combinaison est exothermique. La liaison chimique entre le métal et l'hydrogène dépend de la force de la liaison, la taille des atomes métalliques et le nombre de molécules d'hydrogène mis en jeu de la réaction.

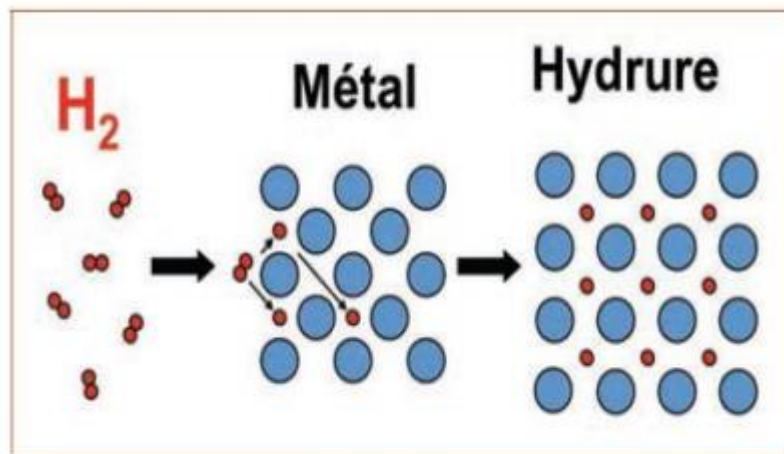


Figure 32 : Réaction de l'hydrogène avec le métal : formation de l'hydrure métallique [85].

II-11- Conclusion

Dans cette partie, nous avons montré que les différents types des nanomatériaux pourront être fonctionnelles pour stocker l'énergie ; et aussi leurs méthodes d'élaboration. Nous avons étudié minutieusement l'hydrogène et la démarche à suivre pour son stockage. Le présent chapitre nous a permis de voir la relation entre l'hydrogène et les nanomatériaux qui seront des sujets complémentaires pour le domaine des énergies renouvelables. Dans le prochain chapitre, nous allons exposer la méthode utilisée pour préparer les échantillons et étudier les différents moyens de caractérisation des nanomatériaux réalisés dans notre laboratoire.

Chapitre III

La technique d'élaboration et les différentes techniques de
caractérisation

III- La technique d'élaboration et les différentes techniques de caractérisation

III-1- Introduction

Ce chapitre sera consacré à la technique expérimentale d'élaboration de nos échantillons par la méthode d'électrochimie ainsi que les techniques expérimentales de caractérisation des matériaux mises en œuvre au cours de cette dissertation doctorale. Pour cela, les équipements disponibles au sein du Laboratoire de Physique Énergétique et de l'Unité de Recherche des Sciences des Matériaux et Applications ont été utilisés et ils seront bien détaillés dans ce manuscrit. Nous débutons cette partie par la présentation de la technique de préparation utilisée dans nos travaux de recherche.

III-2- L'électrochimie

Dans notre travail, nous avons utilisé la technique d'électrochimie car elle est simple et économique pour procéder des gammes de synthèse importantes (Figure 33). Elle permet d'utiliser des différents modèles de substrats par tailles et formes. Cette voie électrochimique présente un potentiel de recherche considérable qui s'intéresse aux relations entre la chimie et l'électricité.

Pour synthétiser nos nanocarbones, nous avons utilisé cette méthode par l'émergence de deux électrodes de graphite. Ces derniers représentent une meilleure source du carbone dans un bain aqueux contient du produit chimique de l'éthanol. En fixant le temps de préparation de nanocarbones à 42 heures et en jouant sur la différence de tension électrique utilisée entre 50 et 70 V ainsi que la température fixée entre 30 °C et 60 °C, des réactions électrochimiques ont eu lieu à l'interface entre les deux systèmes conducteurs. La première est électronique représentée par les deux électrodes de graphite et la seconde est le système ionique représenté par : la solution aqueuse de l'éthanol, qui crée un champ électrique orienté dans lequel les ions se mettent en mouvement.

Le transfert de masse et de charge, par la voie électrochimique, se compose de plusieurs électrons et accompagne de modifications des états d'oxydation et de réduction des nanomatériaux. Cette formation nous a donné des nanoparticules de carbones avec une structure des points sphériques nanocarboniques (CQDs : Carbon Quantum Dots).

III- La technique d'élaboration et les différentes techniques de caractérisation

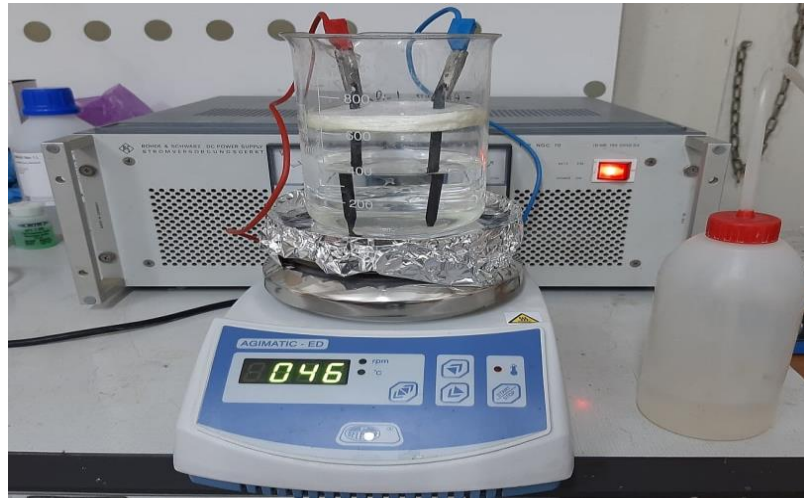


Figure 33 : La technique d'électrochimie utilisée dans la préparation [4].

Dans cette étude, nous avons présenté la technique d'élaboration d'électrochimie. Une technique utilisée pour avoir nos échantillons nanocarboniques qui permettent d'expliquer le choix de cette technique économique et simple par rapport aux autres méthodes de synthèse et de préparation des nanomatériaux utilisées au niveau de la recherche scientifique et qui sont déjà présentés dans le deuxième chapitre. Dans la poursuite de ce chapitre, et après avoir élaboré les nanomatériaux par l'électrochimie, nous allons donc présenter leurs caractérisations en utilisant les différentes techniques d'investigation.

III-3- Les différentes techniques de caractérisation des matériaux

III-3-1- La microscopie électronique à balayage (MEB)

III-3-1- A) Principe

La Microscopie Electronique à Balayage MEB présentée dans la figure 34 (en anglais: Scanning Electron Microscopy : SEM) est la technique la plus utilisée dans le domaine des matériaux, les nanomatériaux et les couches minces. C'est une technique

III- La technique d'élaboration et les différentes techniques de caractérisation

qui permet de réaliser des observations morphologiques de la topographie des surfaces. Elle donne des informations sur la structure et la texture des échantillons et de distinguer les détails de la taille et la forme des grains élémentaires à l'ordre du centième du nanomètre avec leurs agglomérations et leurs distributions dans la surface.

Cette technique est basée sur l'interaction et l'irradiation d'un faisceau incident très fin contient d'électrons primaires monocinétiques de quelques keV (5 à 20 keV) qui provient d'un canon sui-irradie le matériau à analyser, et qui balaye, par suite, la surface d'échantillon pour détecter des électrons secondaires émergents de la surface. Ce faisceau incident est focalisé sur l'échantillon à l'aide de lentilles électromagnétiques et des bobines défectrices. Les électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau (1 μm) et créent des interactions électrons-matière dans un volume appelé poire d'interaction. Ces interactions inélastiques sont détectées par un capteur qui contrôle la brillance d'un oscilloscope cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau d'électrons.

Les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant et par plusieurs électrons distingués comme les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés et les photons 'X'.

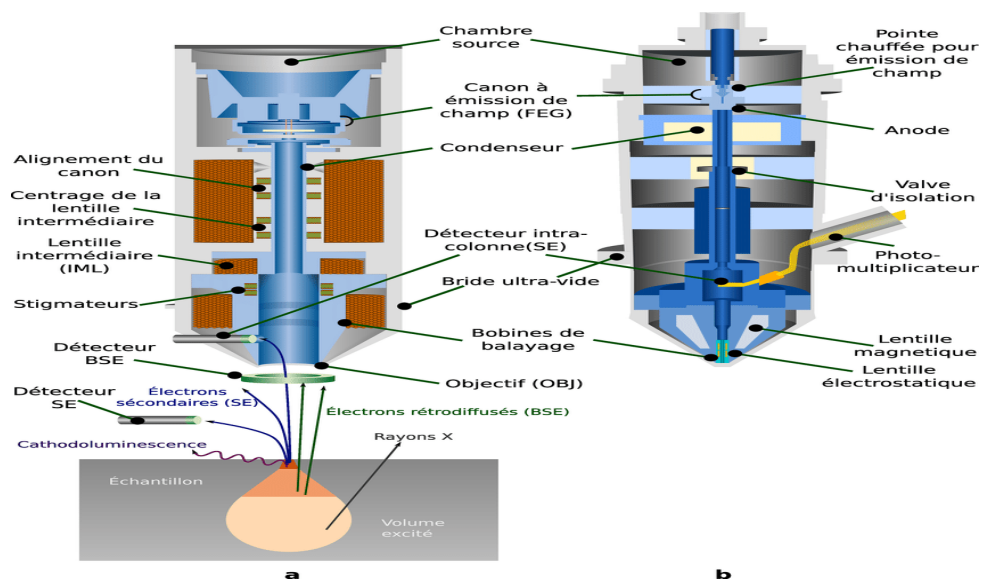


Figure 34: Schéma descriptif d'un MEB [86].

III- La technique d'élaboration et les différentes techniques de caractérisation

III-3-1- B) Appareillage

La figure 35 présente l'appareil utilisé de la microscopie électronique à balayage du type **JSM 7100 F**, les observations ont porté sur la surface des substrats en Aluminium.



Figure 35 : La microscopie électronique à balayage (MEB) [4].

III-3-2- La spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS)

Cette technique est combinée avec le dispositif d'analyse de la microscopie électronique à balayage (MEB), en composant un seul dispositif couplé comme représenté sur la figure 36. Donc cette analyse par la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie EDS (en anglais appelée : energy-dispersive X-ray spectroscopy) donne des renseignements chimiques et qualitatifs du matériau élaboré par le rayonnement des photons X émit lors de l'interaction des électrons avec l'échantillon. L'analyse par le détecteur EDS permet de faire une identification des éléments chimiques présents dans le matériau synthétisé par la mesure des rayons X. Le tout se fait avec une pénétration de quelques micromètres variant selon l'énergie du faisceau d'électrons incidents et selon le type du matériau étudié. Nous pouvons s'effectuer une analyse élémentaire en un point précis sur un volume de $1 \mu\text{m}^3$ et constituer un profil de concentration sur une distance donnée ou de réaliser une cartographie élémentaire d'une

III- La technique d'élaboration et les différentes techniques de caractérisation

surface. Des logiciels sont installés dans le dispositif pour traiter le spectre obtenu et de déterminer les proportions massiques et atomiques des éléments élaborés.

Les mesures par EDS restent moins précises que celles effectuées sur une microsonde de Castaing électronique [87].



Figure 36 : La Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie avec le MEB [4].

III-3-3- La spectroscopie Raman

III-3-3- A) Principe

La spectroscopie Raman est une méthode d'observation et de la caractérisation de la composition moléculaire et de la structure du matériau étudié [88], elle a été découverte en 1928 par le professeur de physique Sir C.V. Raman [89].

La diffusion de la lumière sous forme des fréquences du photon incident avec un échange d'énergie entre le rayon lumineux et le matériau synthétisé présente un décalage en fréquence dit l'effet de Raman. Donc, elle donne des informations sur le

III- La technique d'élaboration et les différentes techniques de caractérisation

milieu étudié (Voir la Figure 37 qui illustre le dispositif du Raman utilisé dans notre laboratoire).



Figure 37 : La spectroscopie du Raman [4].

Cette technique consiste à envoyer une lumière monochromatique et des vibrations sur l'échantillon élaboré et d'analyser la lumière diffusée. Les informations obtenues par la mesure et l'analyse de ce décalage permettent de remonter à certaines propriétés du matériau [88]. Si la diffusion de la lumière se fait sur le matériau sans modification de son état énergétique, le photon est diffusé élastiquement, c'est-à-dire que la molécule du matériau revient dans son état initial. Dans d'autres cas, le photon est diffusé inélastiquement. Les modifications des spectres du Raman au cours d'une transition de phase induites par la température et par la pression sont interprétables par des changements dans l'agencement des atomes (des changements de coordinence) et de mouvements des atomes (des mécanismes de changement de phase).

La diffusion Raman-Stokes est connue par le passage de la molécule dans un niveau d'énergie supérieur où le photon diffus possède une énergie inférieure au photon incident comme montré dans la figure 38 ci-dessous. Mais dans l'autre cas, la molécule passe dans un état d'énergie inférieur où le photon diffus possède une énergie supérieure

III- La technique d'élaboration et les différentes techniques de caractérisation

au photon incident, donc cette diffusion est connue par la diffusion du Raman Anti-Stokes. La diffusion Rayleigh présente la diffusion du rayonnement au même niveau d'énergie, donc la même fréquence que le photon incident [90].

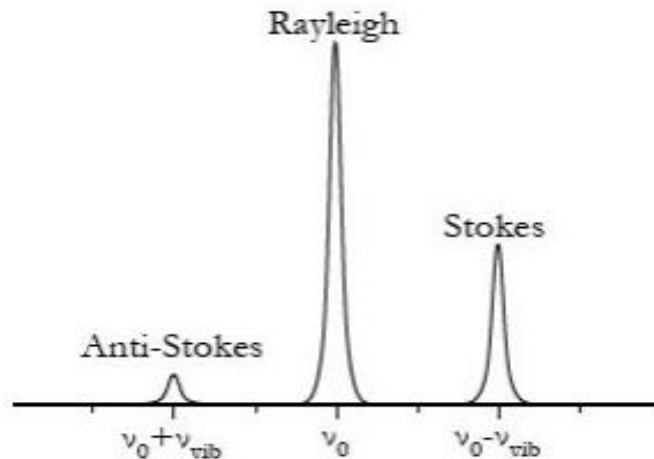


Figure 38 : Diffusion Raman et Rayleigh à une fréquence d'excitation de ν_0 et une fréquence de vibration de la molécule de ν_{vib} [90].

III-3-3- B) Appareillage

Les spectres du Raman présentés dans cette étude ont été réalisés par un micro spectromètre nommé **Horiba**.

III-3-4- La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

III-3-4- A) Principe

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR : Fourier Transformed Infrared spectroscopy) est une technique d'absorption du rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet de mesurer la quantité du rayonnement absorbé par le matériau en fonction de la longueur d'onde. Ainsi, elle est fonctionnelle pour avoir des informations sur la nature des liaisons chimiques et elle peut être employée pour l'identification de composés.

III- La technique d'élaboration et les différentes techniques de caractérisation

Cette méthode base sur l'analyse des modes de vibration des molécules qui détectent les liaisons chimiques présentes dans le matériau.

Lorsque la longueur d'onde laquelle représente l'énergie apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et elle enregistre une diminution de l'intensité réfléchiée ou transmise [91].

Le rayonnement Infrarouge se trouve dans une gamme entre $400-4000 \text{ cm}^{-1}$. Ce qui correspond à la même gamme de fréquence que les vibrations des molécules. Ainsi, l'effet de résonance est défini par l'absorption IR à lieu lorsque l'énergie du photon incident correspond à la différence d'énergie entre les deux états de la molécule : l'état vibrationnel et l'état virtuel représentés dans la figure 39.

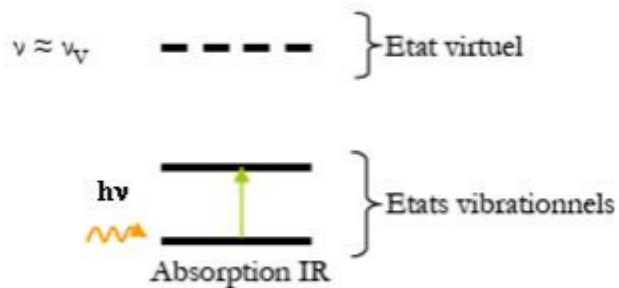


Figure 39 : Interaction photon-matière dans le cas de l'Infrarouge [90].

L'énergie du rayonnement IR diminuée après l'interaction en conduisant d'une apparition d'une bande d'absorption à cette fréquence. Cette bande d'absorption dépend de la géométrie de la molécule et de sa symétrie. En fait, la position de cette bande dépend aussi de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse.

III-3-4- B) Appareillage

L'appareil utilisé est du type **Bruker Alpha** pour les matériaux d'épaisseur inférieure à 1 mm comme il est présenté dans la figure suivante :

III- La technique d'élaboration et les différentes techniques de caractérisation



Figure 40 : La spectroscopie Infrarouge de FTIR [4].

III-3-5- La spectroscopie XPS (X-ray photoelectron spectroscopy)

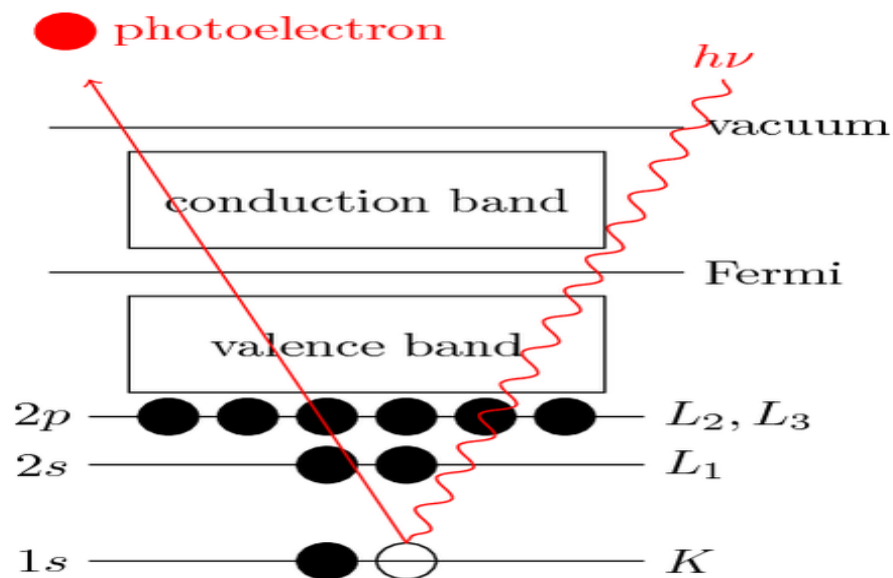
III-3-5- A) Principe

La spectroscopie XPS (en anglais : X-Ray photoelectron spectroscopy) est une technique de la spectrométrie photoélectronique qui analyse la matière élémentaire, elle fournit des informations sur la nature de la composition chimique et atomique quantitative des éléments étudiés par l'implication de la mesure des spectres de photoélectrons induits par des photons de rayon X. Elle permet de caractériser et d'analyser la surface du matériau élaboré à une profondeur d'environ 50-100Å [92].

Le phénomène de photoémission (Figure 41) base sur l'irradiation des rayons X monochromatiques qui provoquent l'ionisation des atomes du matériau par l'éjection d'un électron de cœur d'énergie cinétique E_c où l'atome va se désexciter par l'éjection d'un électron d'un niveau lié. Ce processus est connu par le phénomène de l'émission Auger. La gamme d'énergie des rayons X est entre 0 à 1 000 eV. Les bandes visibles

III- La technique d'élaboration et les différentes techniques de caractérisation

sont dépendantes de l'énergie incidente $h\nu$, mais les bandes visibles en spectroscopie Auger sont indépendantes du rayon incident.



La figure 41 : Schéma de principe de la photoémission pour la spectroscopie XPS [93].

L'énergie cinétique de l'électron de cœur présente donc des pics et elle est déterminée par la relation d'Einstein suivante :

$$h\nu = E_{\text{liaison}} + E_{\text{cinétique}} + \Phi$$

Où :

h : La constante de Planck.

ν : La fréquence du rayon incident.

Φ : La fonction de l'appareillage.

III-3-5- B) Appareillage

Les analyses XPS des nanomatériaux carboniques ont été faites par un spectromètre du type **Kratos Axis Ultra DLD**. Le spectromètre est équipé d'un monochromateur de

III- La technique d'élaboration et les différentes techniques de caractérisation

source de rayons X Al K_{α} ($h\nu = 1486,6$ eV). Il fonctionne par une puissance de 150 W. Il contient aussi un détecteur sous-vide $1,0 \times 10^{-9}$ Torr et une plaque à canaux multiples.

Dans ce chapitre, nous avons défini notre technique électrochimique que nous avons utilisé pour élaborer nos échantillons nanocarboniques. Aussi, nous avons présenté les techniques de caractérisation de nos échantillons préparés au niveau de l'unité de recherche des sciences des matériaux et applications.

Dans le prochain chapitre, nous allons présenter nos résultats expérimentaux. Ces données seront interprétées et suivies d'une discussion.

Chapitre IV

Les résultats et leurs discussions

IV-1- Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter et analyser les données expérimentales des échantillons nanométriques préparés au sein du laboratoire de Physique Énergétique et de l'Unité de Recherche des Sciences des Matériaux et Applications de l'Université des Frères Mentouri Constantine 1. Trois échantillons de nanocarbones sont élaborés par la technique d'électrochimie avec différentes conditions d'élaboration. Nous avons pris le soin de bien changer les conditions de travail à savoir : les températures, les tensions appliquées, le temps de préparation et les milieux chimiques pour obtenir des différents matériaux nanocarboniques et par la suite avoir la possibilité de les comparer. Cette comparaison est dans le but d'obtenir le meilleur échantillon qui sera fonctionnel pour l'étude du stockage d'hydrogène.

IV-2- Tests et résultats préliminaires

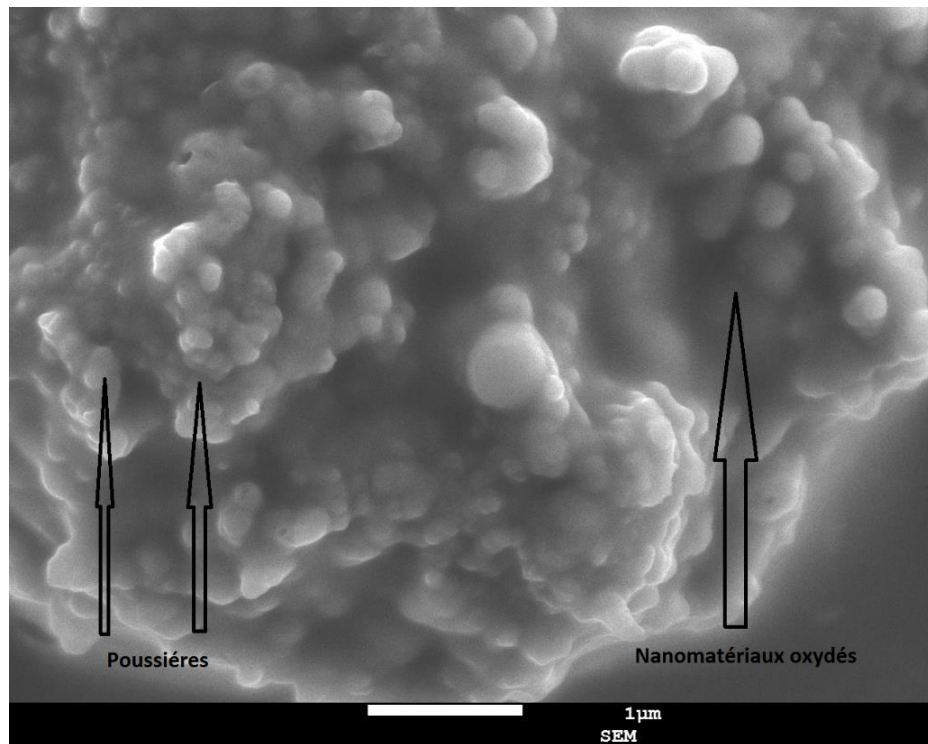
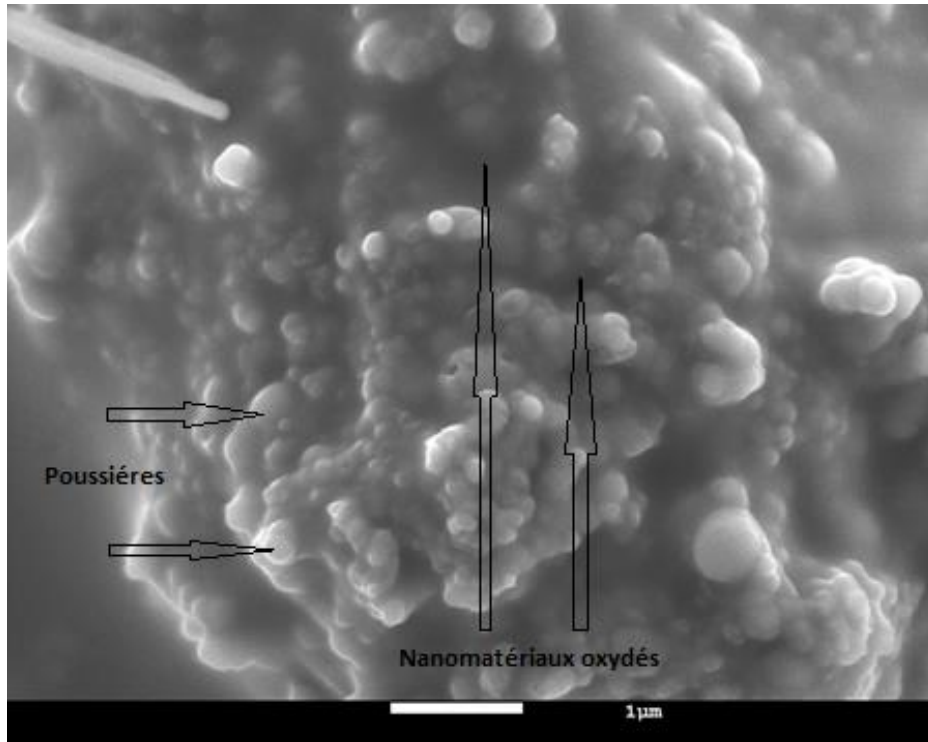
L'électrochimie, c'est la technique que nous avons utilisée pour préparer nos échantillons. Dans cette première phase, nous avons réalisé des tests préliminaires qui nous ont permis d'optimiser les conditions de travail expérimental, malgré que les résultats obtenus n'étaient pas satisfaisants. Les différents tests et résultats obtenus, durant cette première étape, sont présentés dans ce qui suit :

IV-2- 1- La solution chimique (l'eau ultra pure)

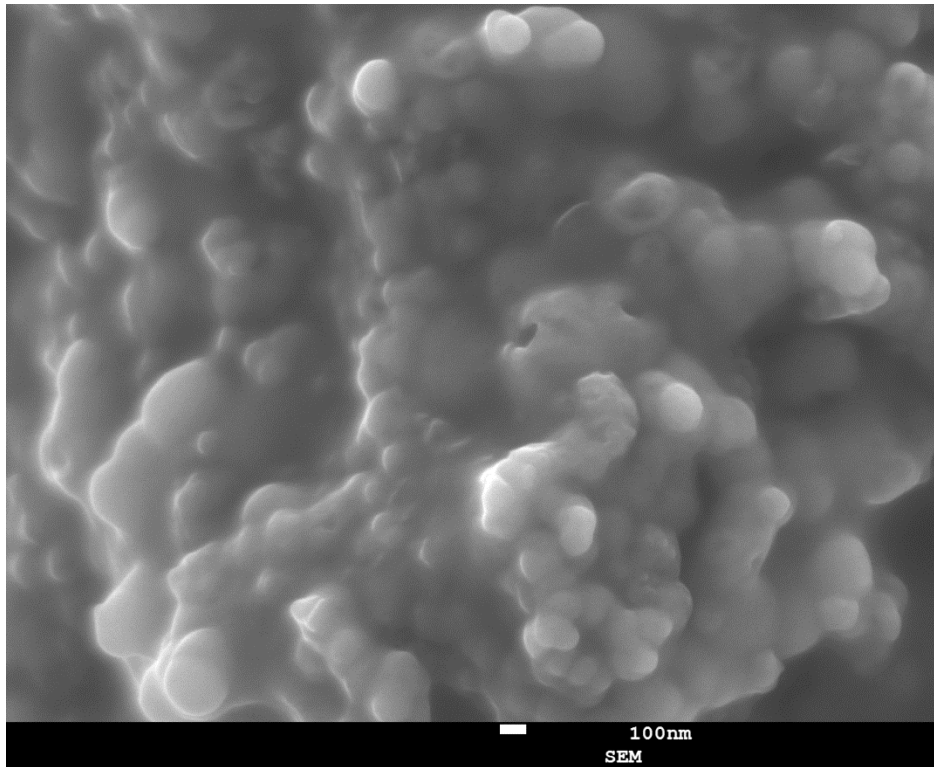
On a appliqué une tension électrique de 50 V avec une température de 40°C et un temps de préparation fixé à 24 heures, les résultats obtenus par la microscopie électronique à balayage sont présentés dans la figure 42. Selon les micrographies obtenues, on constate qu'on n'a pas pu obtenir des nanocarbones propres, car ils sont oxydés et entourés par des poussières.

IV- Les résultats et leurs discussions

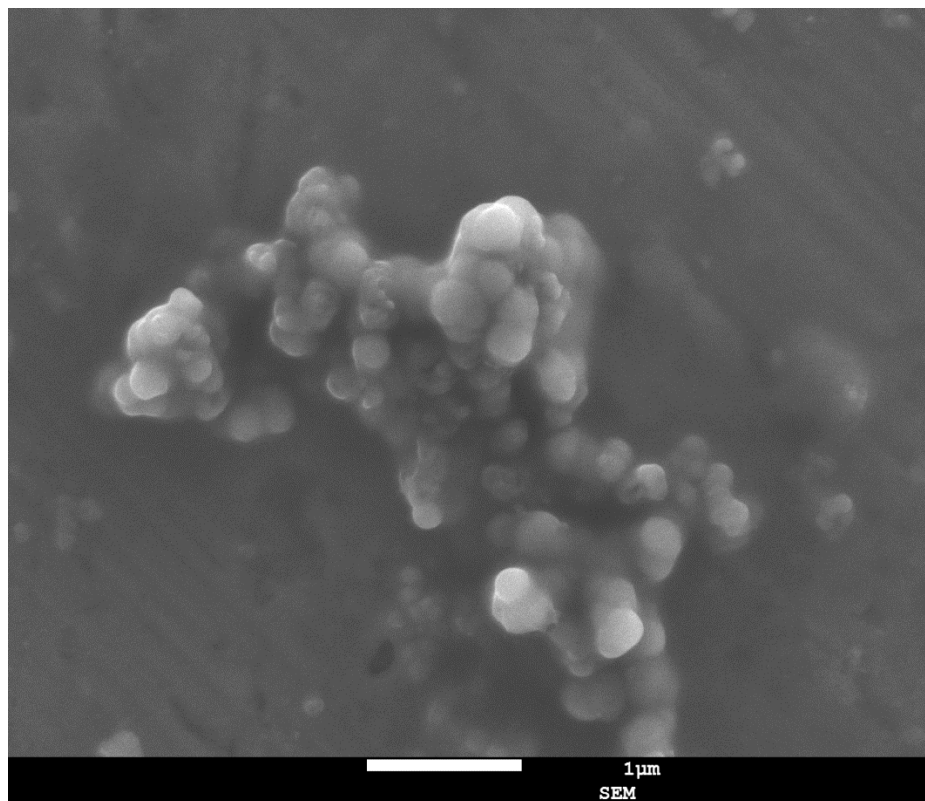
1^{ère} Page :



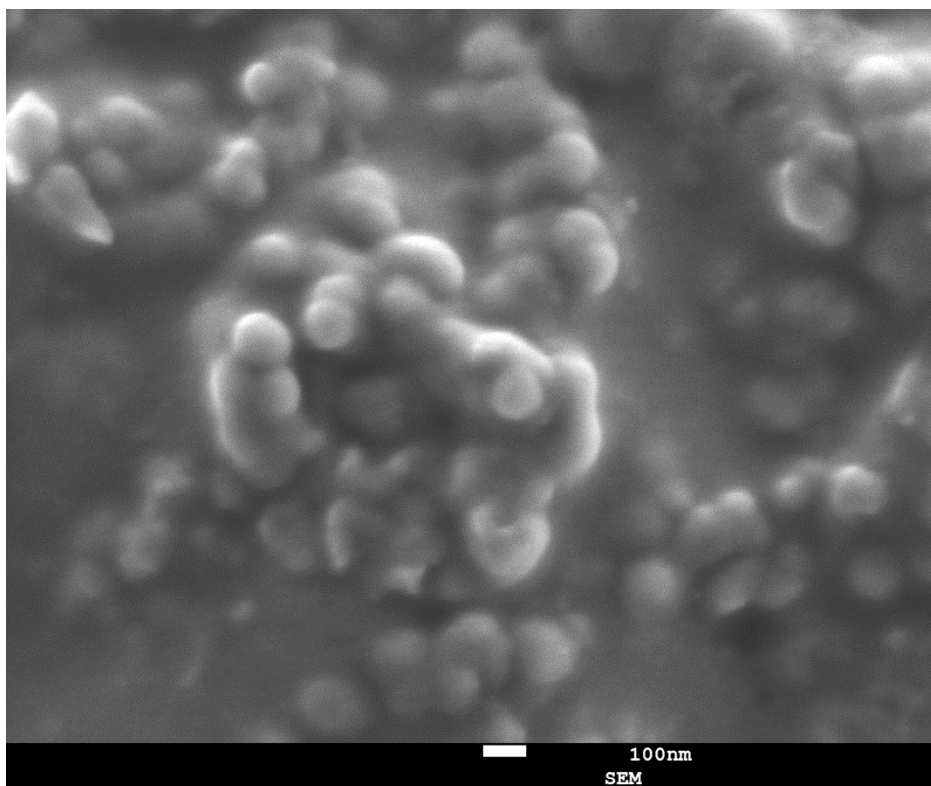
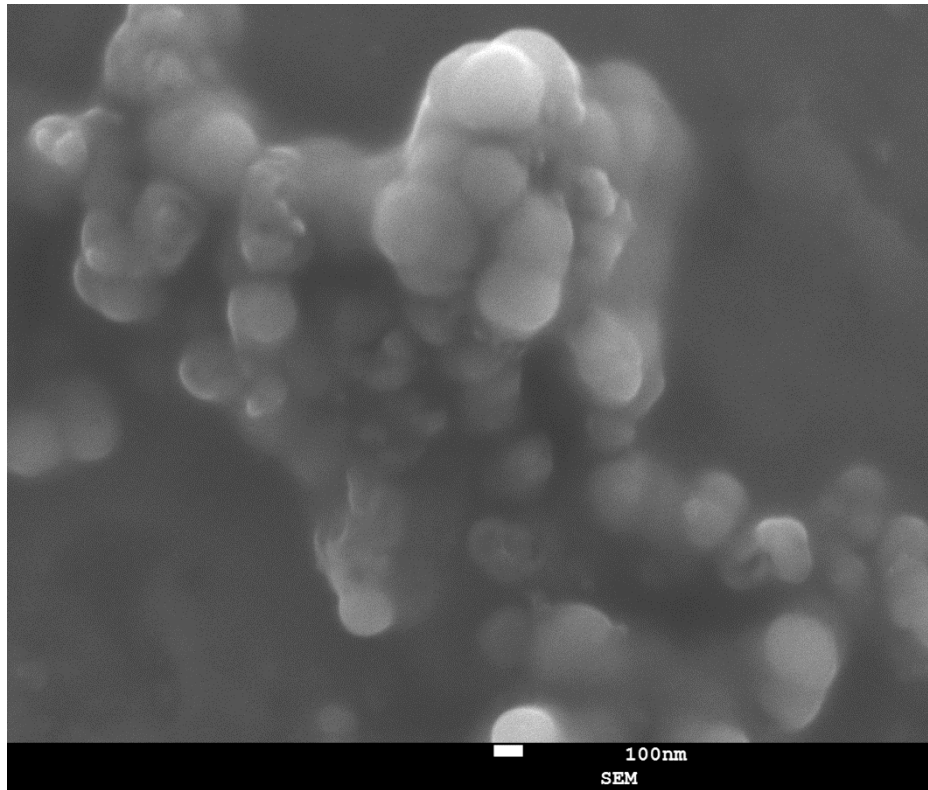
IV- Les résultats et leurs discussions



2^{ème} Page :



IV- Les résultats et leurs discussions



IV- Les résultats et leurs discussions

3^{ème} Plage :

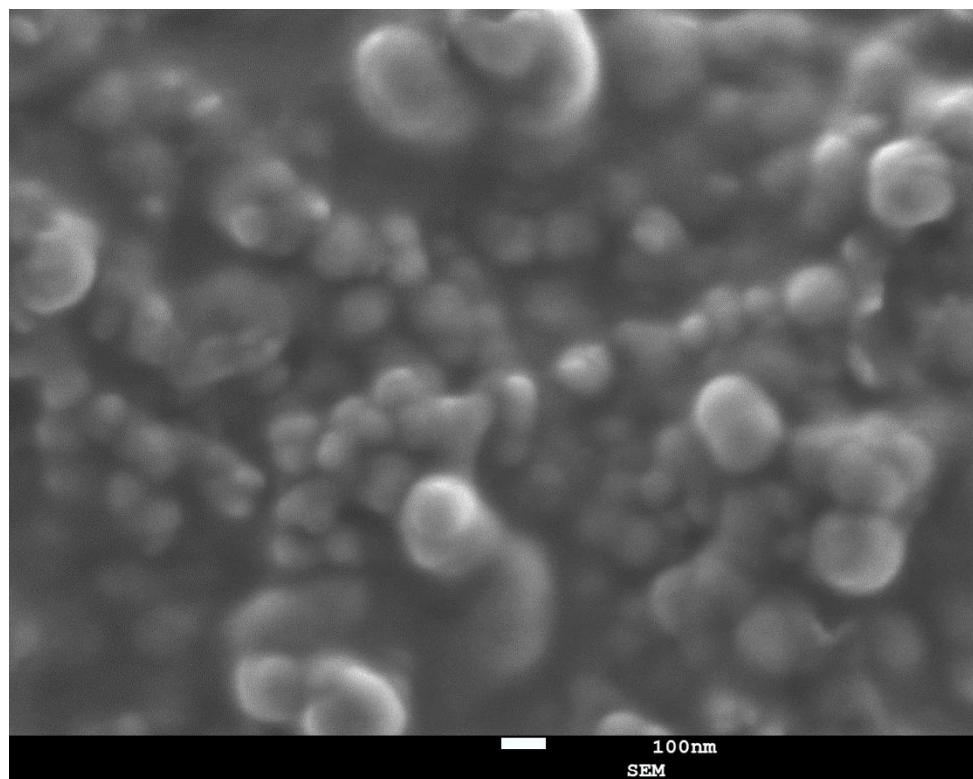
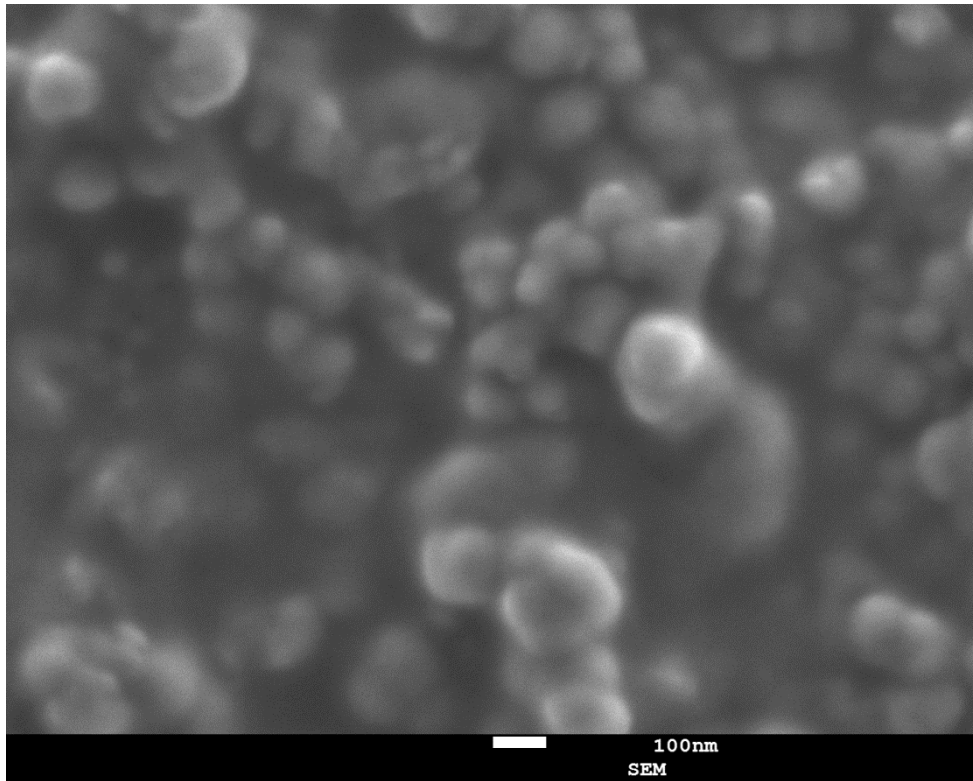


Figure 42 : Images du MEB de nanomatériaux préparés dans la solution de l'eau ultra pure.

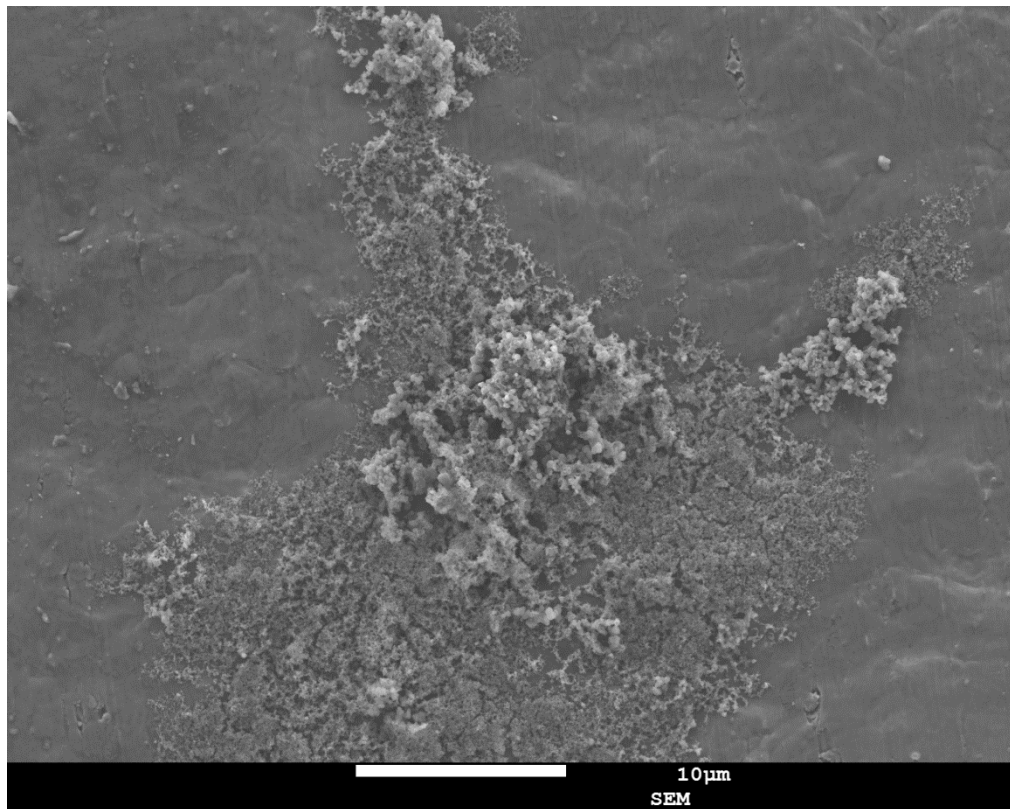
IV- Les résultats et leurs discussions

On a refait plusieurs expériences mais malheureusement, nous avons obtenu les mêmes états d'échantillons, ce qui nous a poussé à réfléchir de remplacer la solution chimique de l'eau ultra pure par une autre solution, et les solutions qui contiennent de carbone étaient les mieux placés pour répondre à nos attentes.

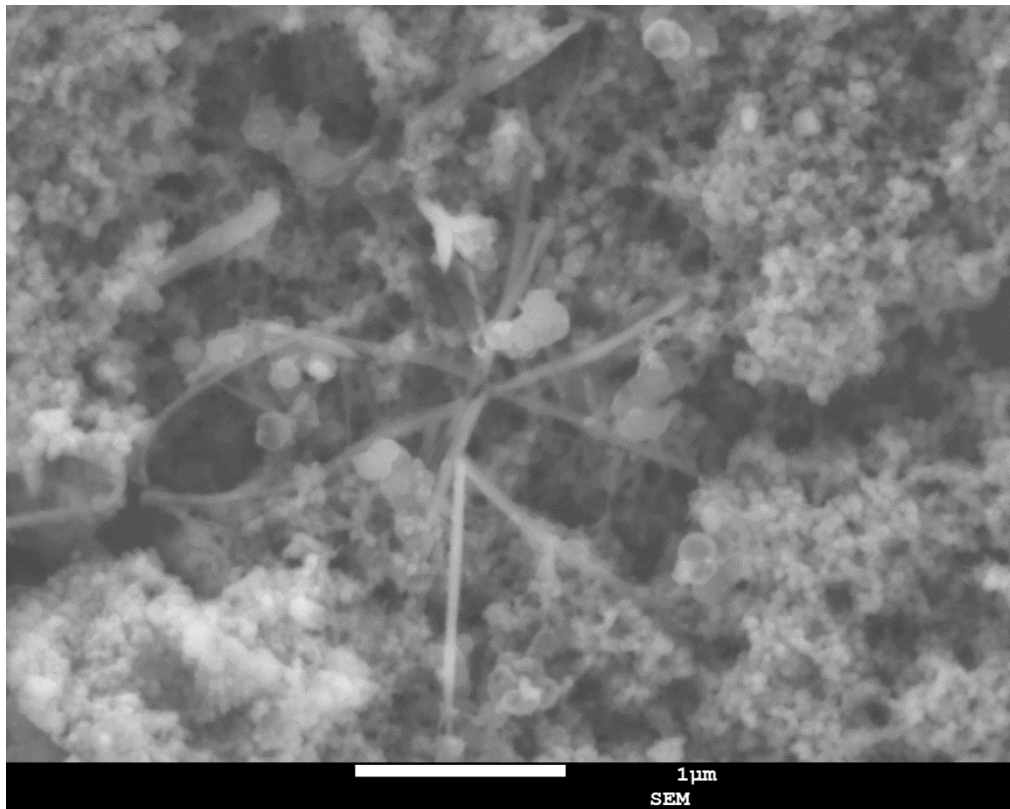
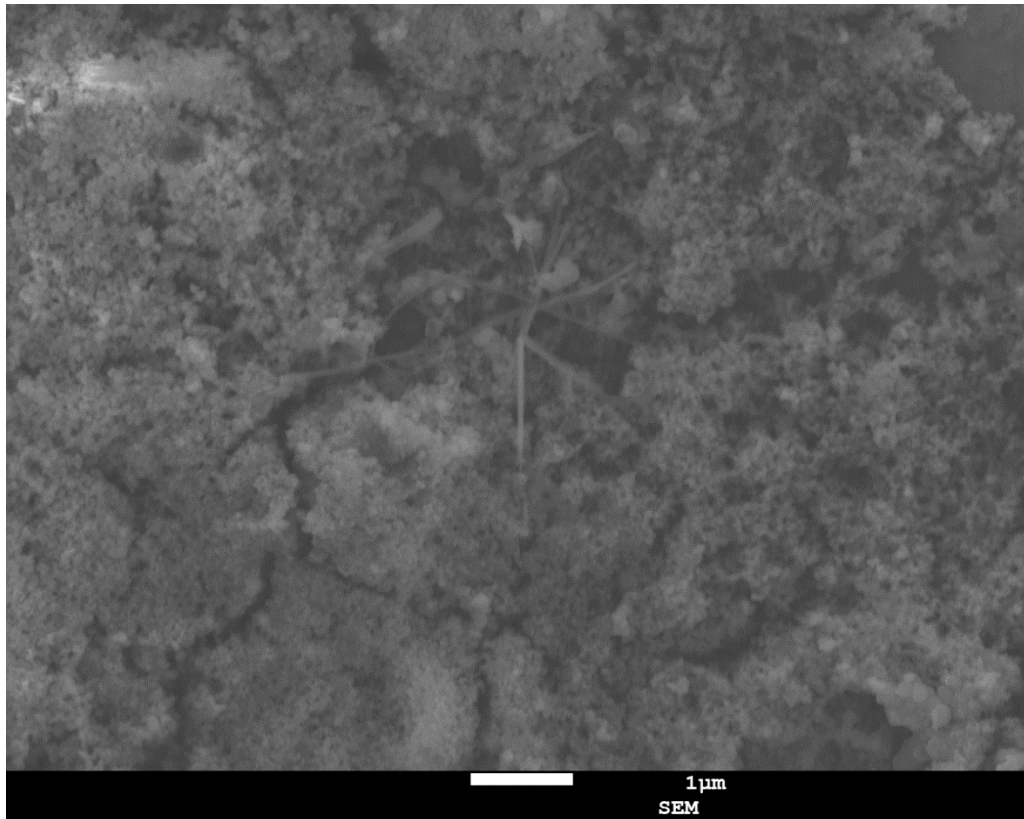
IV-2- 2- La solution chimique (méthanol)

Nous avons remplacé l'eau ultra pure par la solution chimique de méthanol (CH_3OH) et pour un volume de 400 ml, et nous avons utilisé des conditions différentes par le changement de la durée d'élaboration qui était 48 heures, la tension appliquée était fixée à 70 V et la température choisie était 50 °C. Les résultats obtenus sont montrés dans les micrographies de la figure 43 suivante :

1^{ère} Plage :



IV- Les résultats et leurs discussions



IV- Les résultats et leurs discussions

2^{ème} Plage :

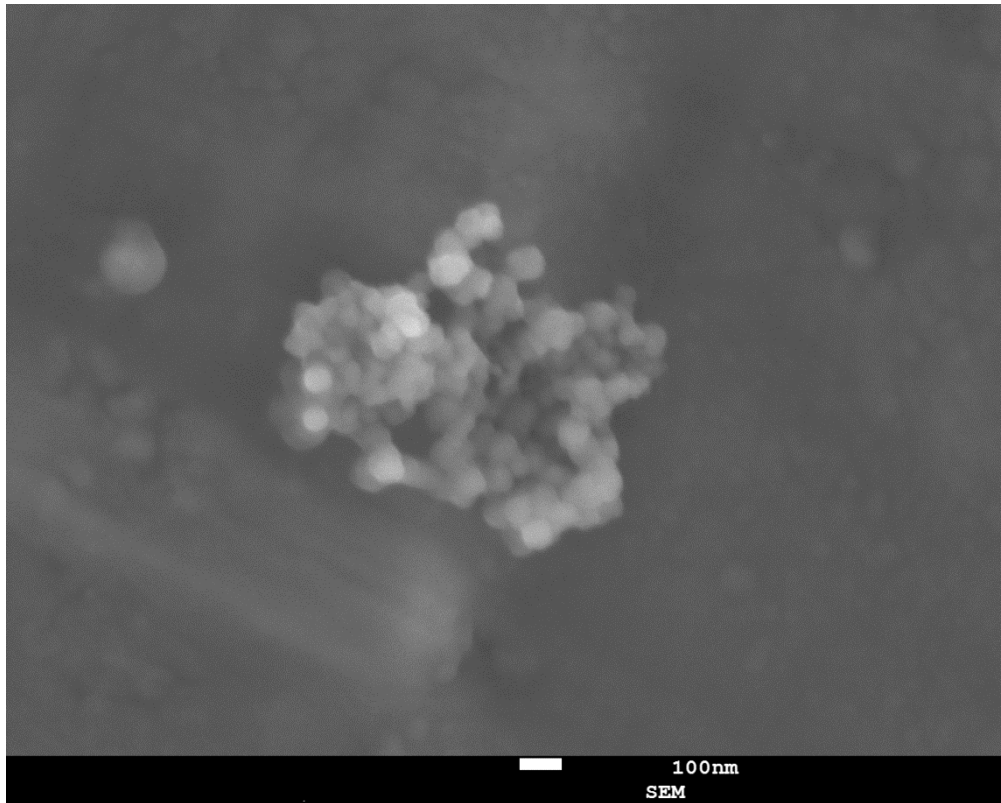


Figure 43 : Images du MEB de nanomatériaux préparés dans la solution de méthanol.

Malgré plusieurs essais, les micrographies obtenues montrent la présence toujours d'une quantité importante des particules de poussière qui cachent souvent les nanoparticules oxydées.

Ces résultats obtenus à partir de la solution de méthanol sont similaires avec ceux de la solution précédente (eau ultra pure), cela signifie que notre piste est plus au moins correcte et notre approche (démarche) nécessite encore plus de travail expérimental en jouant sur les différents paramètres de préparation de nos échantillons. Dans ce cadre, nous avons pensé de changer la solution chimique de méthanol par celle de l'éthanol. Ce changement nous a donné cette fois-ci des résultats très importants comme on va les montrer en détail dans le paragraphe suivant.

IV-3- Tests et résultats finaux

IV-3- 1- Méthode de préparation

La technique d'électrochimie est toujours utilisée dans notre travail de recherche. En effet, nous avons introduit une tension électrique variée entre 50 et 70 V, avec une température qui se changeait entre 30 et 60 °C. Ainsi, nous avons fixé la durée de préparation pour 42 heures. Cette tension générée par un générateur électrique qui attache les deux électrodes de graphite (le graphite est utilisé comme une source de carbone). Les deux graphites ont été émergés dans une solution chimique de 400 ml de l'éthanol pure (C₂H₅OH) sur un agitateur magnétique chauffant. Trois échantillons ont été élaborés, ils sont montrés dans le tableau suivant :

Echantillon	Tension appliquée	Température
a	70 V	60 °C
b	70 V	30 °C
c	50 V	30 °C

Tableau 2 : Les différentes conditions de préparations de nanocarbones.

Après l'obtention des nanoparticules de carbone dans la solution d'éthanol, nous les avons séchés sur une plaque chauffante couverte par une feuille d'aluminium conductrice de la chaleur. Ces nanocarbones ont été sous forme des couches minces, comme ils sont montrés dans la figure suivante :



Figure 44 : Séchage de la solution sur un substrat par une plaque chauffante [4].

Après avoir eu les couches de nanocarbone, nous les avons caractérisés par le MEB, le RAMAN, le FTIR et le XPS pour savoir la nature de leurs compositions et leurs structures.

IV-3- 2- Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les images du MEB, montrées dans la figure 45, illustrent la distribution et la morphologie de nanoparticules de carbone aléatoires avec différents diamètres sous forme de nanoparticules sphériques. Ces nanoparticules de carbone sont interconnectées et agglomérées avec des pores de tailles irrégulières formant une surface rugueuse et large. Les nanoparticules de carbone dispersées et leurs vides de telles structures de haute microporosité présentent des sites de stockage des molécules d'hydrogène. De plus, la distance entre les nanoparticules peut être utilisée comme un site externe pour faire l'adsorption.

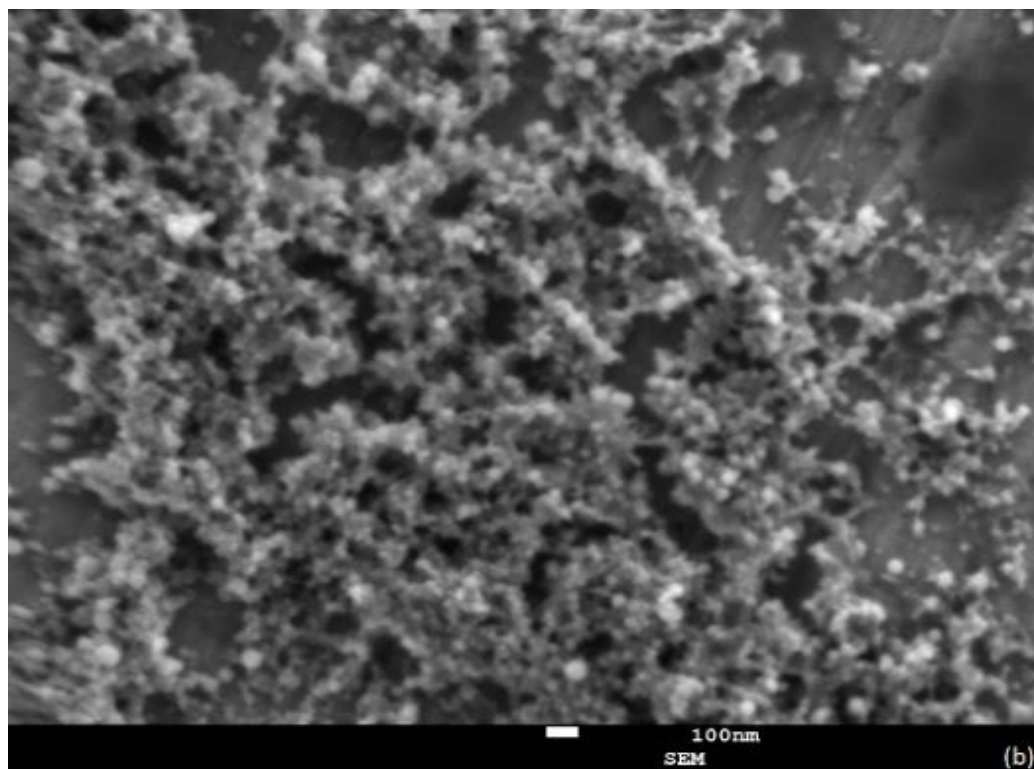
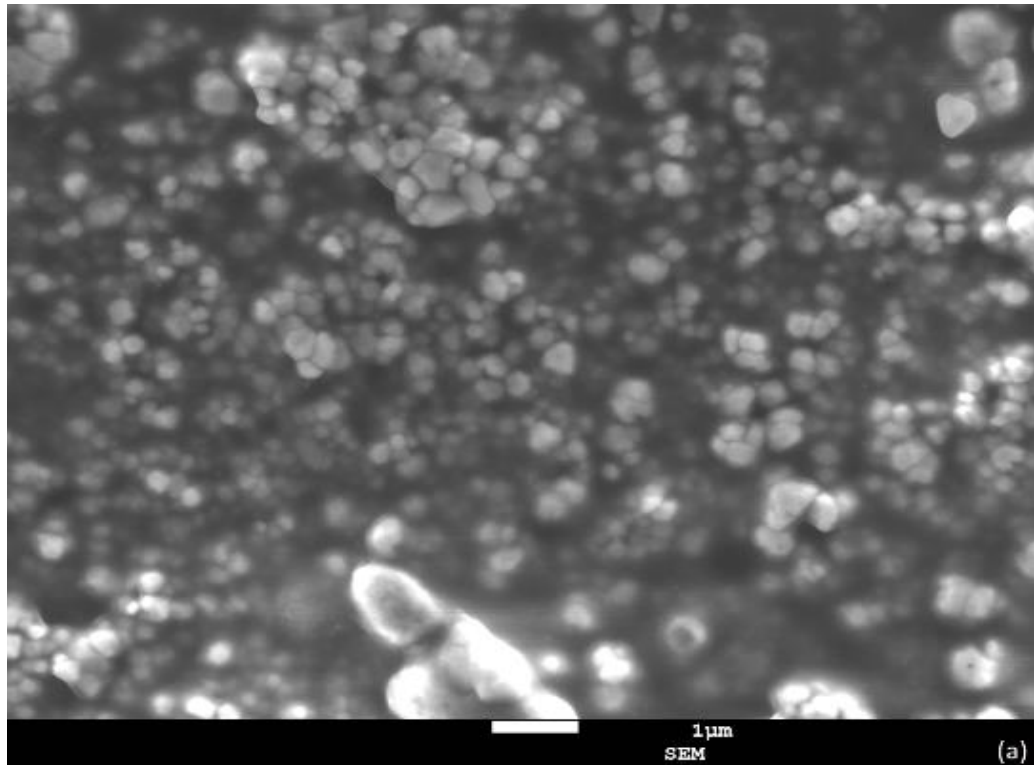
L'hydrogène peut fondamentalement être adsorbé dans les nanocarbone par deux manières différentes : (i) par physisorption, c'est-à-dire par une interaction sur le surface de nanomatériaux par les forces de Van der Waals, ou (ii) par chimisorption, c'est-à-dire en formant une liaison chimique avec les atomes de carbone, et l'énergie de liaison est

IV- Les résultats et leurs discussions

théoriquement évaluée à 1,5 eV [94]. Plus la surface est grande, plus la capacité de stockage est élevée. Aux basses pressions et aux basses températures (77 K), nous supposons que la quantité d'hydrogène adsorbé augmente de 1 % pour 500 m²/g de surface nanocarbonée [95].

L'image de l'échantillon (a) présente la morphologie obtenue sous les conditions de 60 °C, 70 V pour une durée de 42 h. Elle montre des nanoparticules de carbone dispersées d'une taille inférieure à 10 nm, qui peuvent être considérées des nanoparticules sphériques de carbone CQDs (Carbon Quantum Dots). Nous pouvons également observer des nanoparticules de tailles allant de 100 à 200 nm, qui sont dues à l'agglomération lors du chauffage sur des feuilles d'aluminium. Par contre, sur l'image de l'échantillon (b), on observe que les nanoparticules de carbone ont des diamètres inférieurs à 10 nm préparées à 30 °C et 70 V. Même pour l'image de l'échantillon (c), on peut observer des nanoparticules de carbone avec diamètres allant de 10 nm à 50 nm, lesquels ont été préparés à 30 °C et 50 V. D'autres recherches comme d'Anwar et al. [96], en 2019, ont utilisé la méthode hydrothermale pour préparer des molécules de CQDs à haute température et ont obtenu des nanoparticules d'une taille inférieure à 10 nm. De plus, en 2010, Zhang et al. [97] utilisé la même méthode pour élaborer des CQDs d'une taille de 2 nm. Ainsi, Li et al. [98], en 2018, ont synthétisé des CQDs inférieur de 6 nm.

IV- Les résultats et leurs discussions



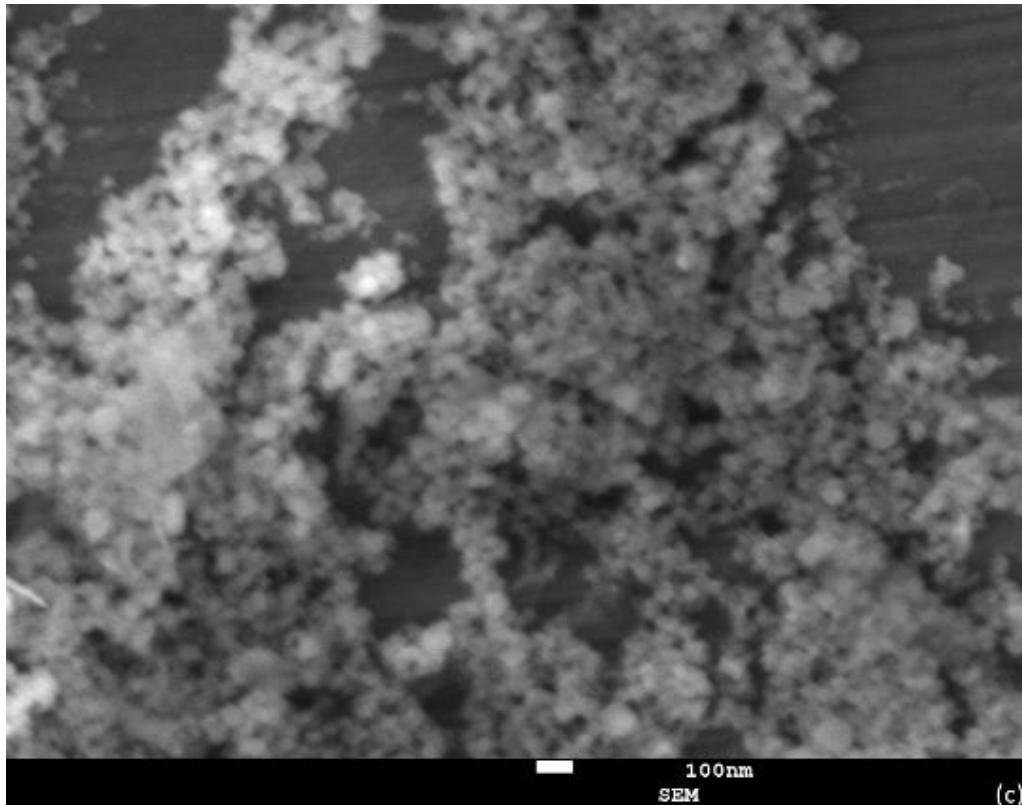


Figure 45 : Images du MEB pour les trois conditions (a), (b) et (c).

IV-3- 3- Analyse par le RAMAN

Les spectres du Raman sont présentés dans la figure 46. L'image de l'échantillon (a) montre une bande située à environ 1105 cm^{-1} liée à la liaison (C-O-C) [99]. Une autre bande est observée à 1319 cm^{-1} appelée bande D, elle correspond au phonon du graphite qualifié par plusieurs défauts qui activent le désordre des nanomatériaux carbonés [100]. Un troisième pic situé à 1529 cm^{-1} définit la bande du graphite G, lié à l'existence de nanostructure carbonée du graphite. La fréquence 1651 cm^{-1} revendique des vecteurs vibrationnels par défaut [100]. L'image de l'échantillon (b), montre deux pics différents, le premier à 1332 cm^{-1} (bande D) attribué à des défauts dans le système du carbone, et le second à 1579 cm^{-1} (bande G) de la vibration dans le plan de liaison graphite carboné (C-C). Ainsi, pour la dernière image de l'échantillon (c), deux pics principaux sont observés : bande D et G situées à 1328 cm^{-1} et 1581 cm^{-1} respectivement. Nos résultats de Raman sont comparables aux travaux de Joe Hodkiewicz [101], le graphite allotropie de carbone qui est entièrement composé de liaisons

IV- Les résultats et leurs discussions

(C-C), est situé principalement à la bande 1582 cm^{-1} . Dans d'autres matériaux comme le graphène multicouche (MLG) est fréquenté d'une bande D à 1349 cm^{-1} [102]. En général la présence de désordre dans le réseau graphitique est associée dans la bande D vers 1350 cm^{-1} et la bande G située vers 1620 cm^{-1} .

D'une autre manière le rapport I_D/I_G est utilisé pour identifier la nature des carbones préparés, voir tableau 3 ci-dessous :

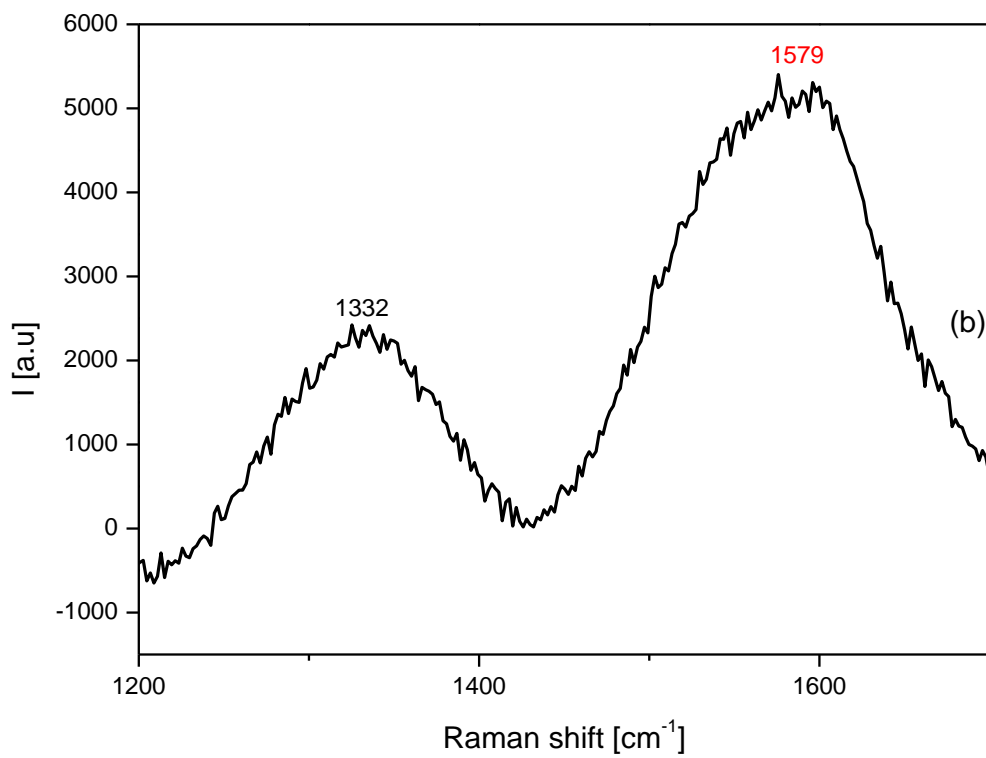
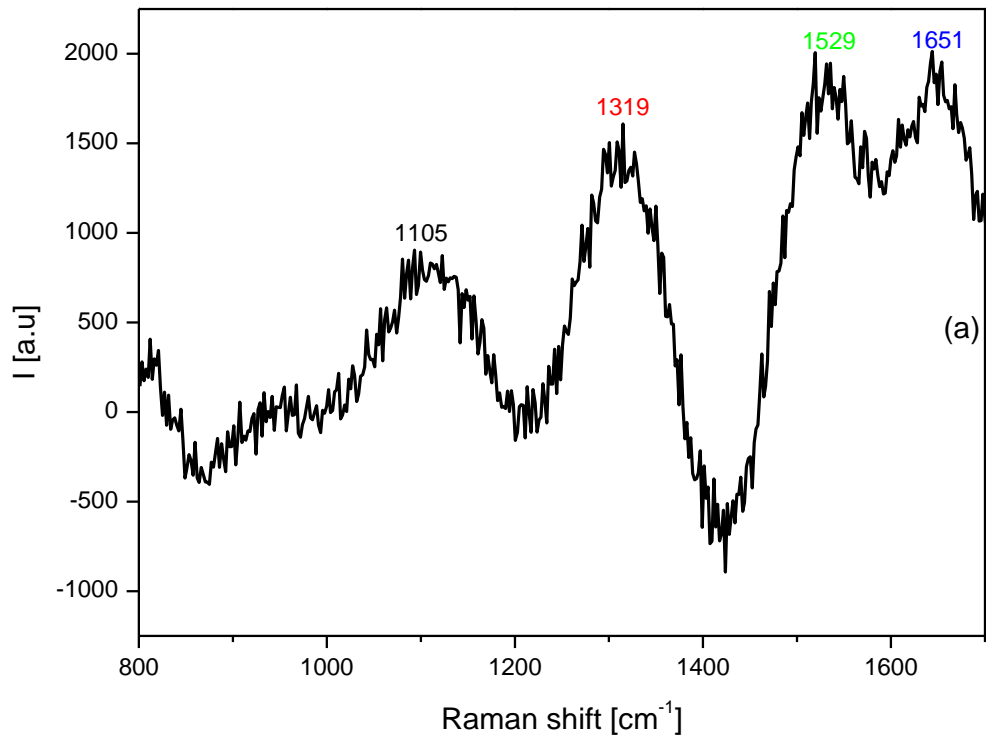
Echantillon	I_D/I_G	Bande D (cm^{-1})	Bande G (cm^{-1})	Identification
a	0.78	1319	1529	GO
b	0.45	1332	1579	Graphite
c	0.60	1328	1581	rGO

Tableau 3 : Les intensités calculées du rapport entre les bandes D et G à partir des spectres RAMAN de trois échantillons (a), (b) et (c).

Le rapport I_D/I_G présente le degré d'ordre structural. Le rapport d'intensité des bandes D à G (I_D / I_G) est généralement utilisé pour estimer la taille du domaine sp^2 des matériaux à base de graphite ainsi que le rapport des sites de carbone hybride $\text{sp}^3 / \text{sp}^2$ présents dans les matériaux carboniques.

Ce rapport présente le degré d'ordre structural, c'est-à-dire : lorsque la structure du matériau est plus ordonnée, le rapport I_D/I_G est plus diminué.

IV- Les résultats et leurs discussions



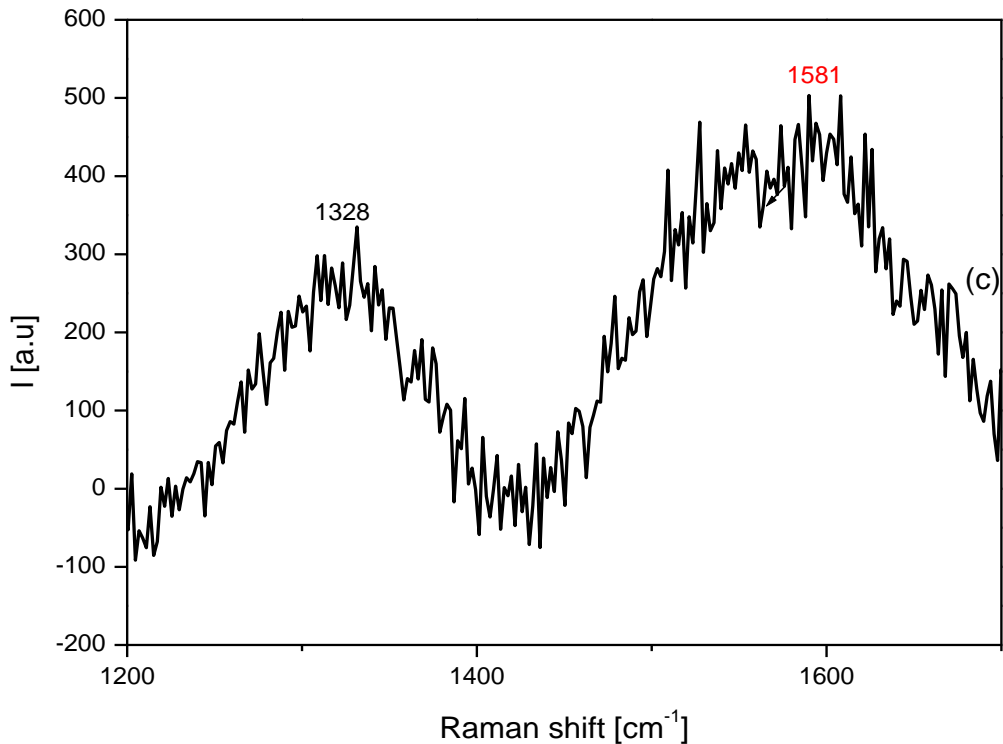


Figure 46 : Les spectres obtenus par RAMAN de nanocarbones pour les différentes conditions.

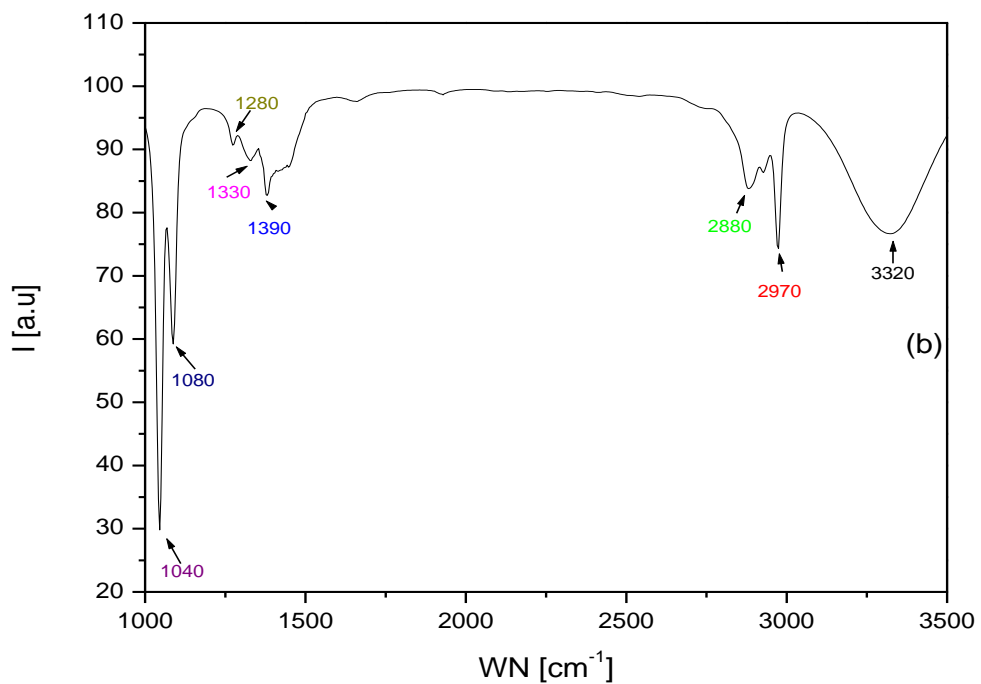
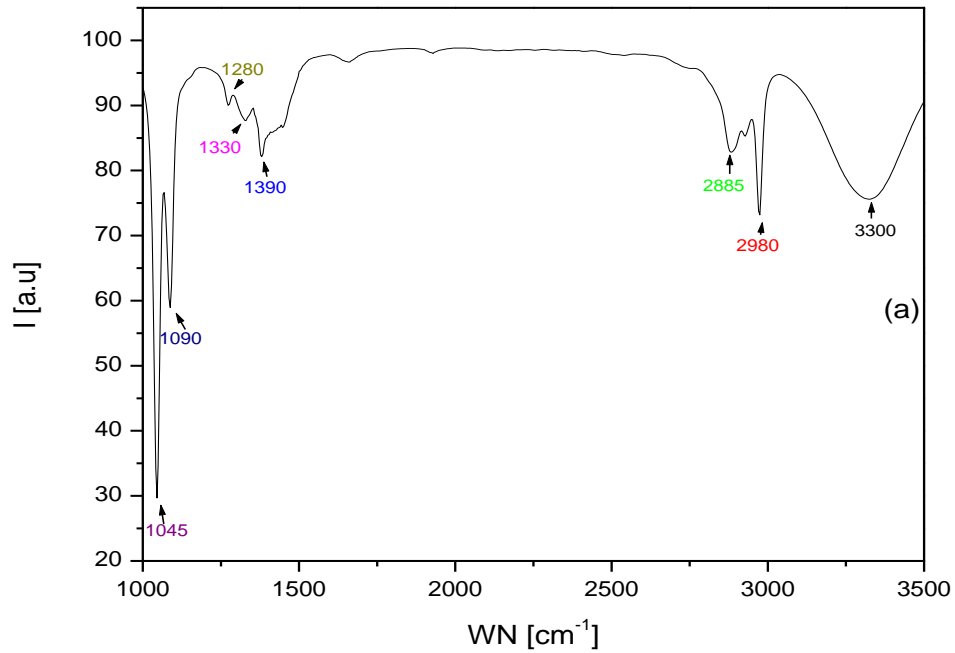
IV-3- 4- Analyse par la spectroscopie de FTIR

L'analyse par la spectroscopie FTIR est illustrée dans la figure 47 où Les courbes des échantillons (a), (b) et (c) sont similaires et présentent presque les mêmes bandes. Les pics compris entre 3300 cm^{-1} et 3320 cm^{-1} correspondent à la formule du groupe (O-H) [103]. Les pics situés entre 2970 cm^{-1} à 2980 cm^{-1} présentent la bande de carbones diatomiques (C-C) [103].

Les bandes de 2880 cm^{-1} à 2885 cm^{-1} révèlent à l'existence d'une bande d'hydrocarbures (C-H) [104]. Alors que les pics de l'ordre de 1390 cm^{-1} correspondent à l'étirement du monoxyde de carbone (C-O) ou de l'acide carboxylique (C-O-O-H) [103]. Les différents pics variant entre 1280 cm^{-1} à 1330 cm^{-1} indiquent la présence de monoxyde de dicarbone de formule (C-O-C), et les pics allant de 1040 cm^{-1} à 1090 cm^{-1} sont pour le monoxyde de carbone (C-O) [103]. Si nous comparons nos résultats de FTIR avec ceux de Zolfaghari et al.

IV- Les résultats et leurs discussions

[104], lorsqu'ils ont oxydé le charbon actif (AC) commercial avec un acide nitrique où des bandes (C-O) se sont produites vers $1100-1700\text{ cm}^{-1}$. Aziz Fencan et al., [105] en 2015 avaient deux bandes de (O-H) et (C-O) dans la gamme entre $2800-3200\text{ cm}^{-1}$ et $1650-1700\text{ cm}^{-1}$ respectivement.



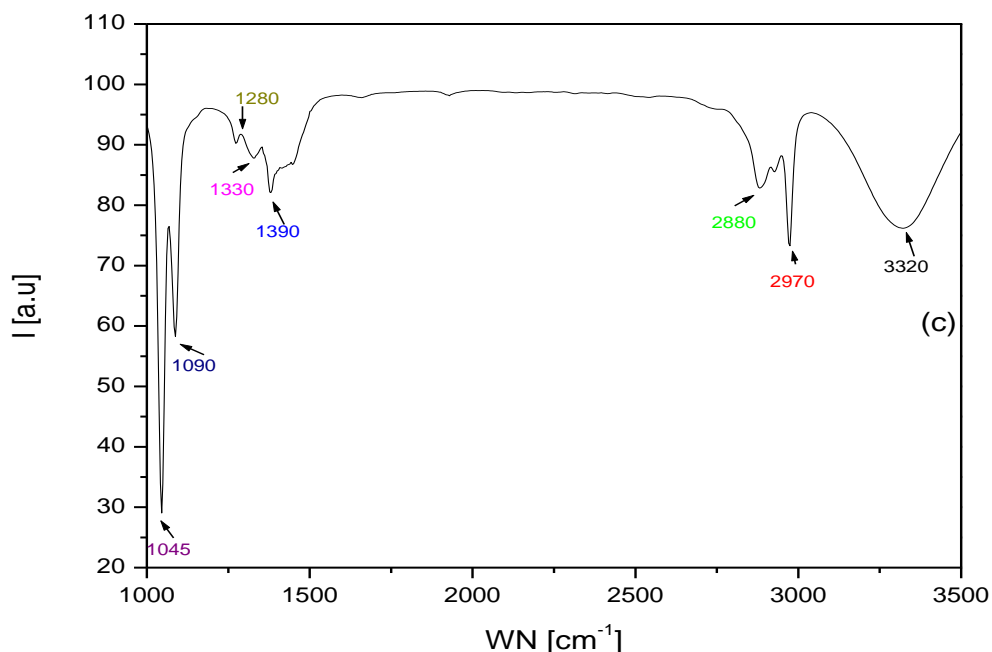


Figure 47 : Courbes obtenues par la spectroscopie de FTIR de trois échantillons (a), (b) et (c).

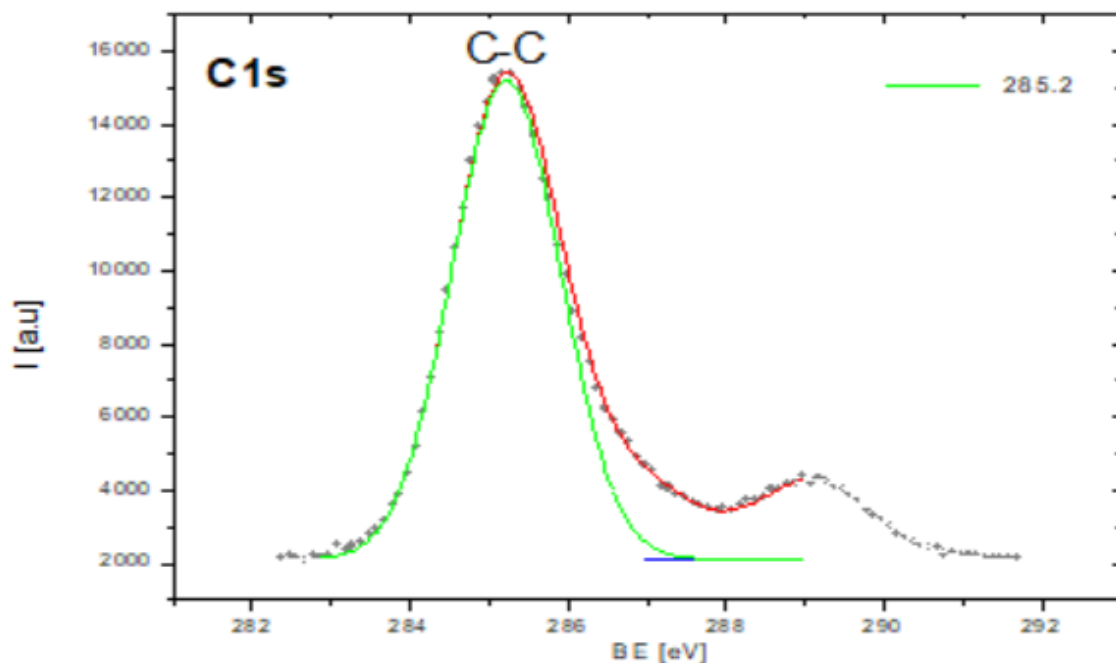
IV-3- 5- Analyse par la spectroscopie photoélectronique par rayons X (XPS)

La surface des nanoparticules sphériques de carbone (CQDs) a été analysée par la spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS) comme est montré sur la figure 48. Les liaisons chimiques des trois échantillons (a), (b) et (c) ont été indiquées dans les 3 cas élaborés, plusieurs énergies de liaison sont montrées : pour le premier échantillon (a), les trois pics intenses de 285,2 [eV], 286,8 [eV] et 289,1 [eV] correspondent consécutivement à la liaison dicarbonée (C-C), au monoxyde de dicarbone (C-O-C) et au dioxyde de carbone (O-C-O) [106-108]. Alors que pour le deuxième échantillon (b), nous avons observé quatre pics de composants qui présentent (C-C) à 285,3 [eV], (C-O-C) à 286,8 [eV], (C-O) à 287,8 [eV] et (O-C-O) pour l'énergie de liaison de 289,2 [eV] [107-109]. Enfin pour le dernier échantillon (c), on a toujours quatre pics centrés à 284,9 [eV], 286,5 [eV], 288,3 [eV] et 289,4 [eV] représentent les liaisons chimiques de (C-C), (C-O-C), (C-O) et (O-C-O) [106-108].

IV- Les résultats et leurs discussions

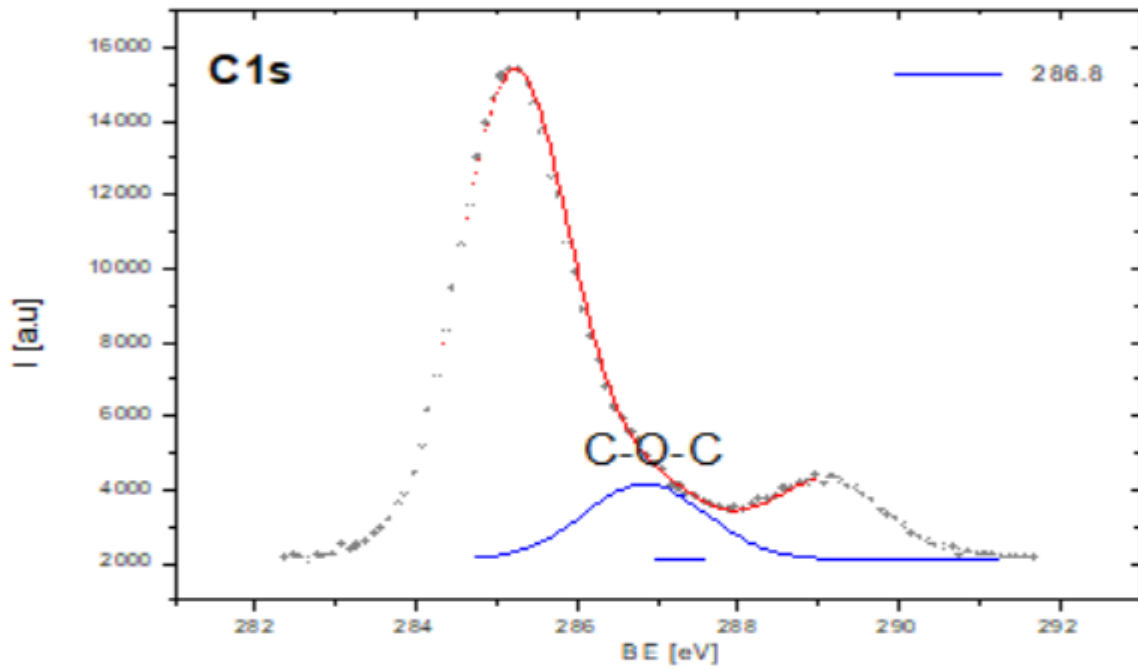
La comparaison de nos résultats de XPS avec Xiangnan et al [109], a montré de nombreux composants du graphite tels que : (C-C) à 284,4–285,1 [eV], (C-H) pour l'énergie comprise entre 285,0–285,2 [eV], (C-O-O-H ou C-O-O-R) pour une énergie variée entre 288,0–289,5 [eV] et (C-O) à 286,0–287,0 [eV]. Le carbone black avait trois composants C1s (C-C), (C-O) et (C-O-O-H/C-O-O-R) qui avaient respectivement la plage de 284,3 à 284,8 [eV], 285,4 à 286,4 [eV] et 288,9 à 289,4 [eV]. La même remarque est faite pour les composants des nanotubes de carbone, ils avaient : (C-C) de 284,7–286,0 [eV], (C-O) de 285,8–286,8 [eV] et des carbonates à 288,3 [eV] [109].

Échantillon (a) : 1^{er} Pic de l'énergie de liaison :

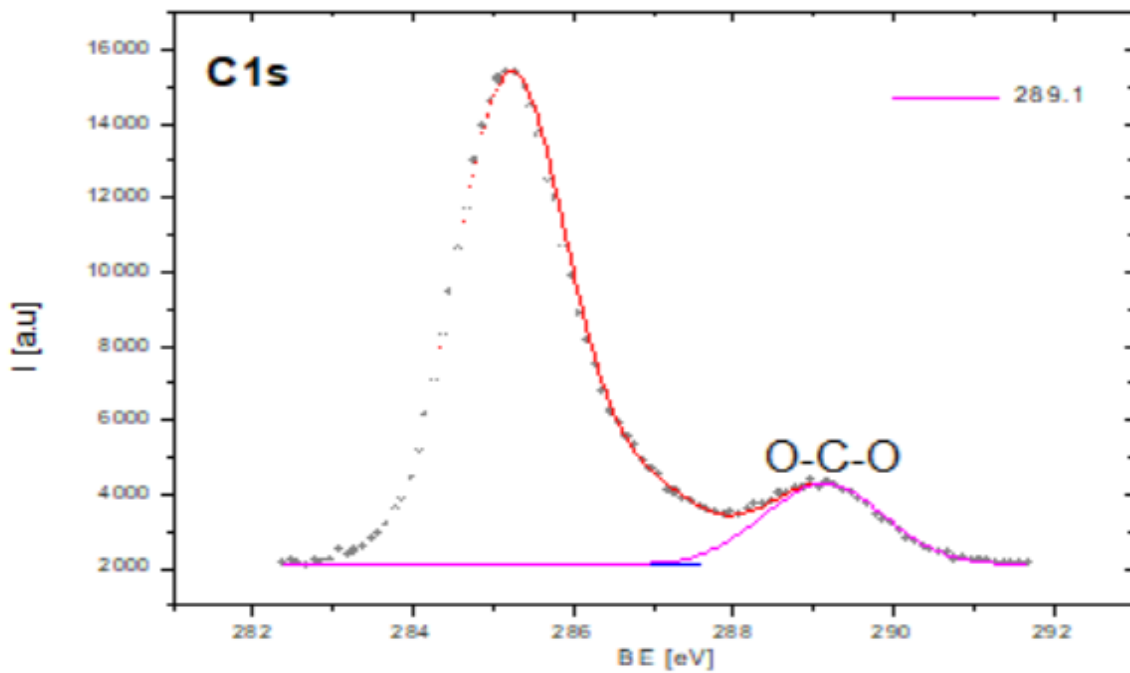


IV- Les résultats et leurs discussions

Échantillon (a) : 2^{ème} Pic de l'énergie de liaison :

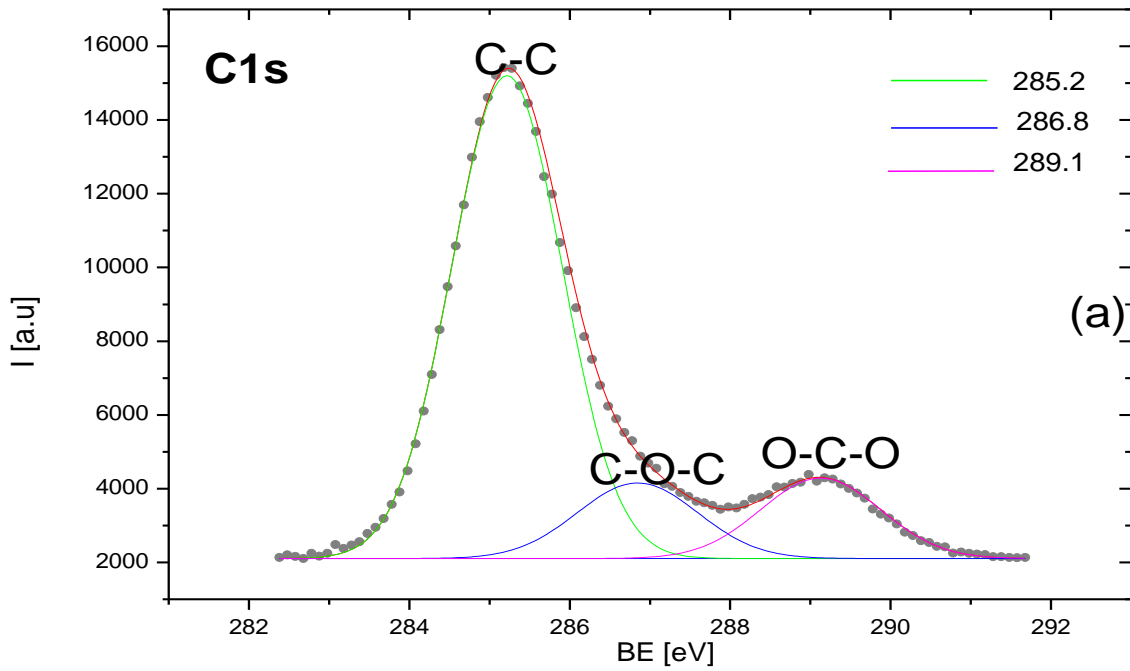


Échantillon (a) : 3^{ème} Pic de l'énergie de liaison :

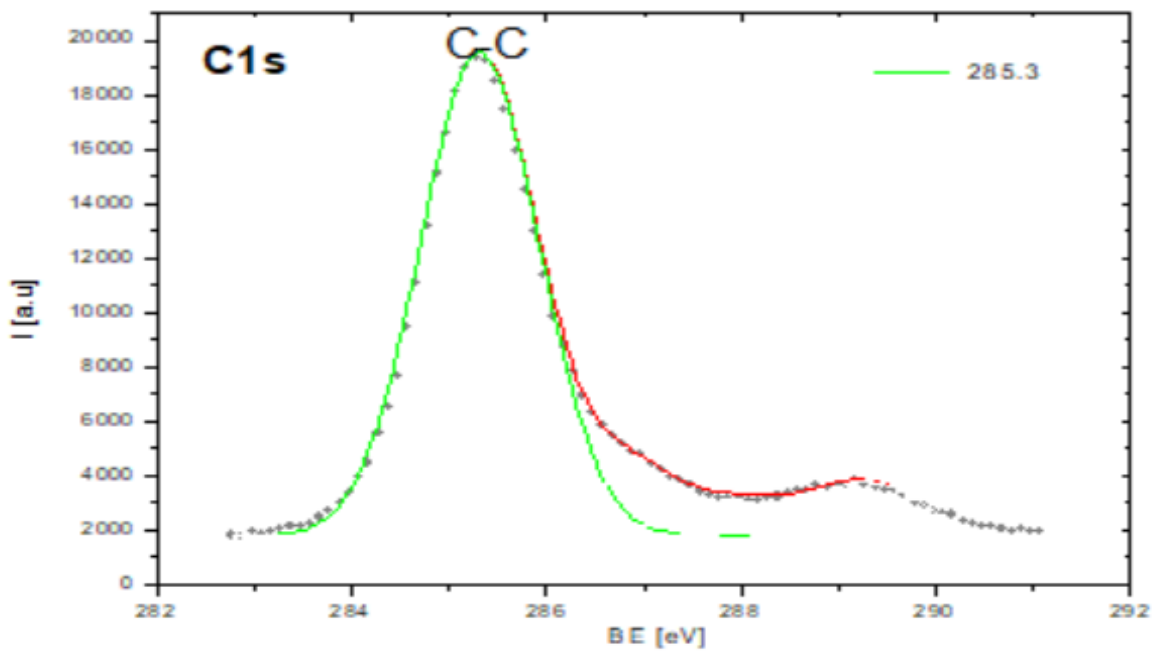


IV- Les résultats et leurs discussions

Échantillon (a) : Superposition de trois pics des énergies de liaison :

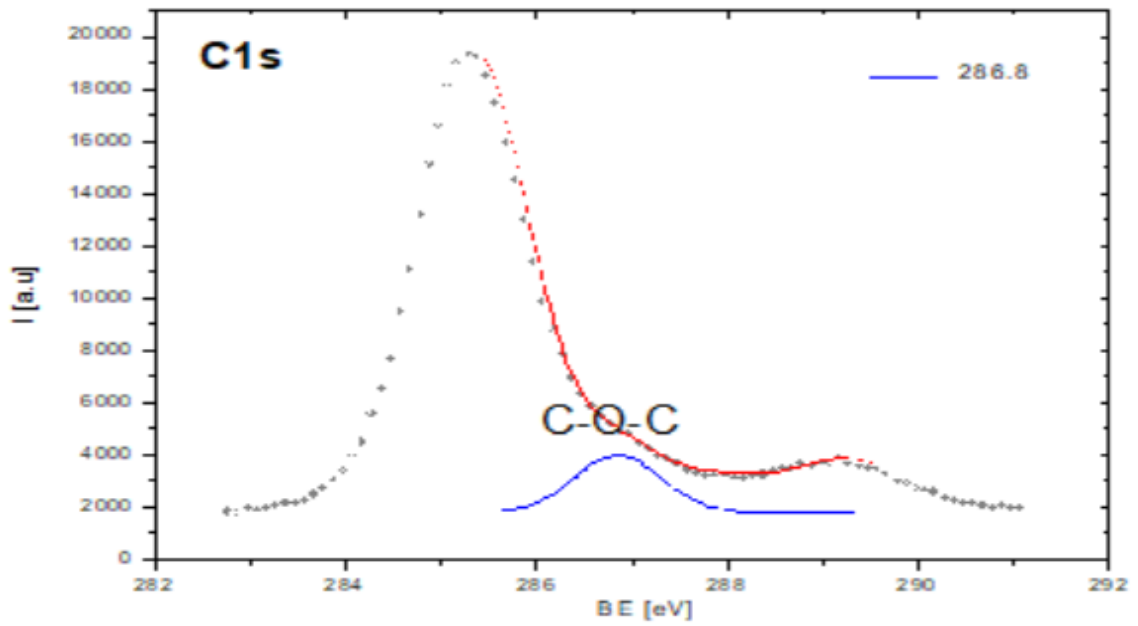


Échantillon (b) : 1^{er} Pic de l'énergie de liaison :

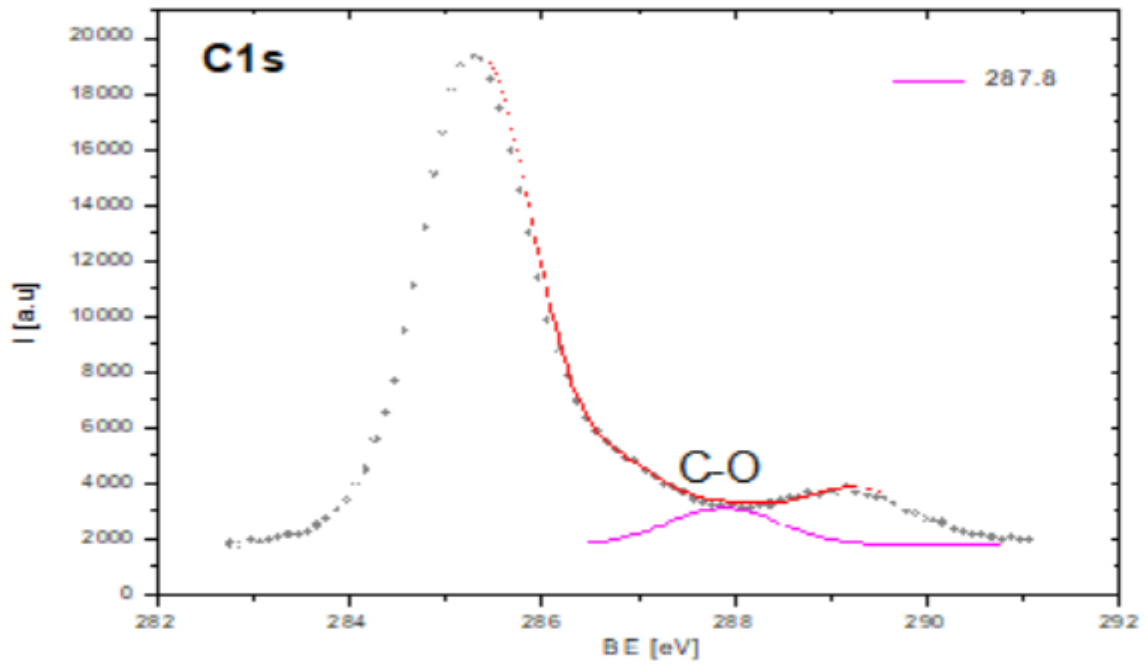


IV- Les résultats et leurs discussions

Échantillon (b) : 2^{ème} Pic de l'énergie de liaison :

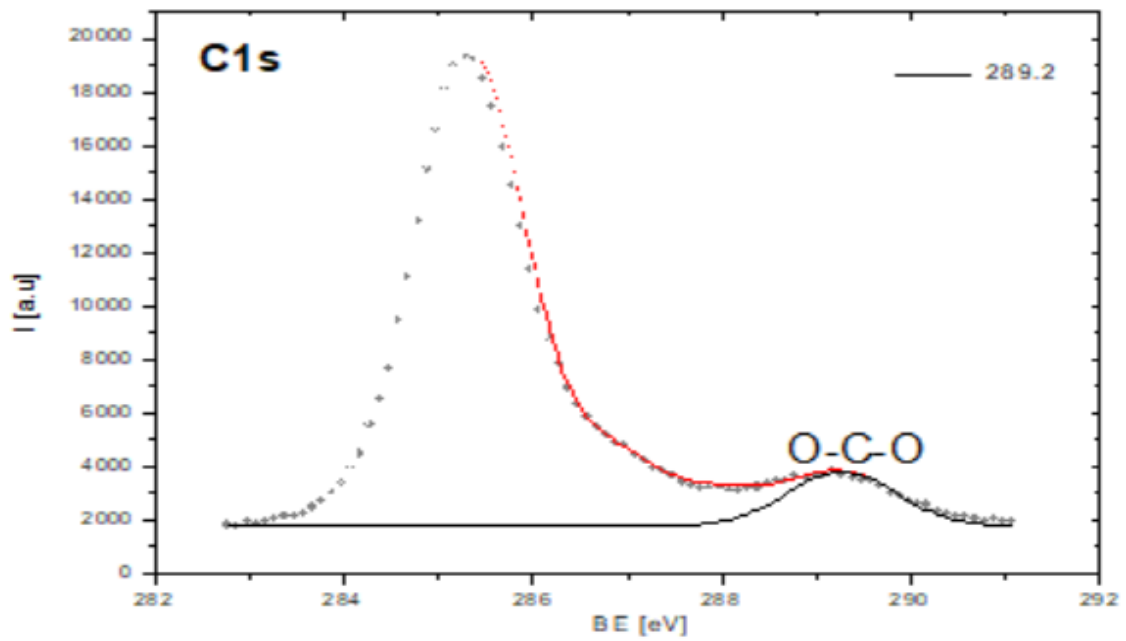


Échantillon (b) : 3^{ème} Pic de l'énergie de liaison :

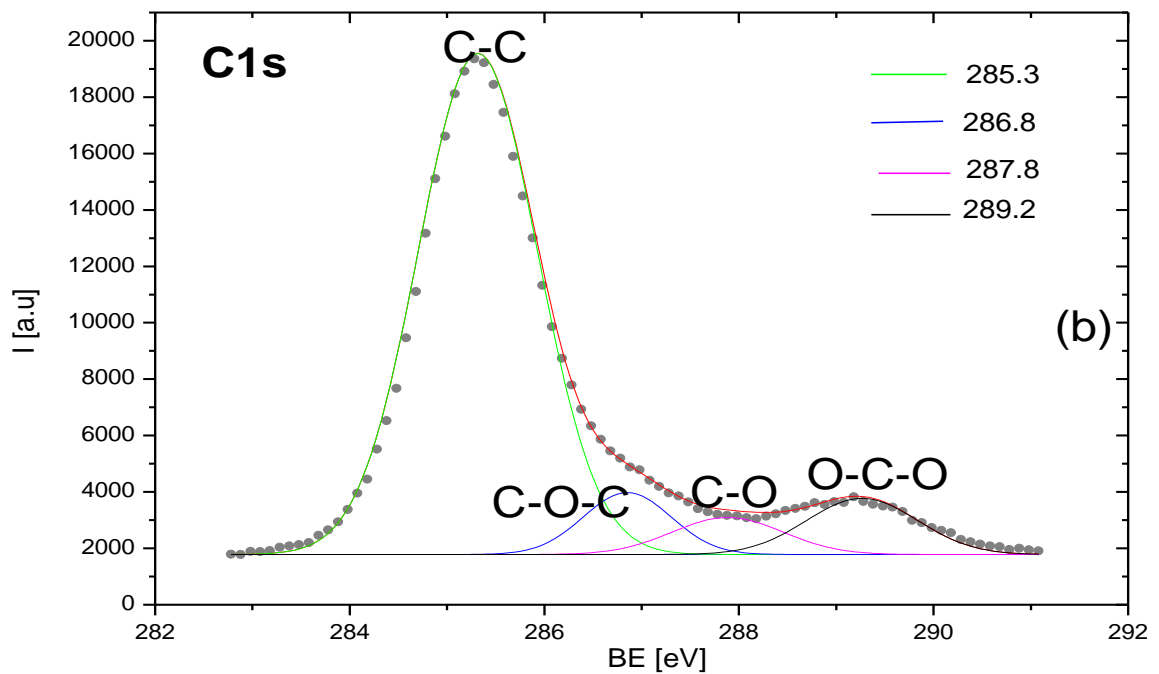


IV- Les résultats et leurs discussions

Échantillon (b) : 4^{ème} Pic de l'énergie de liaison :

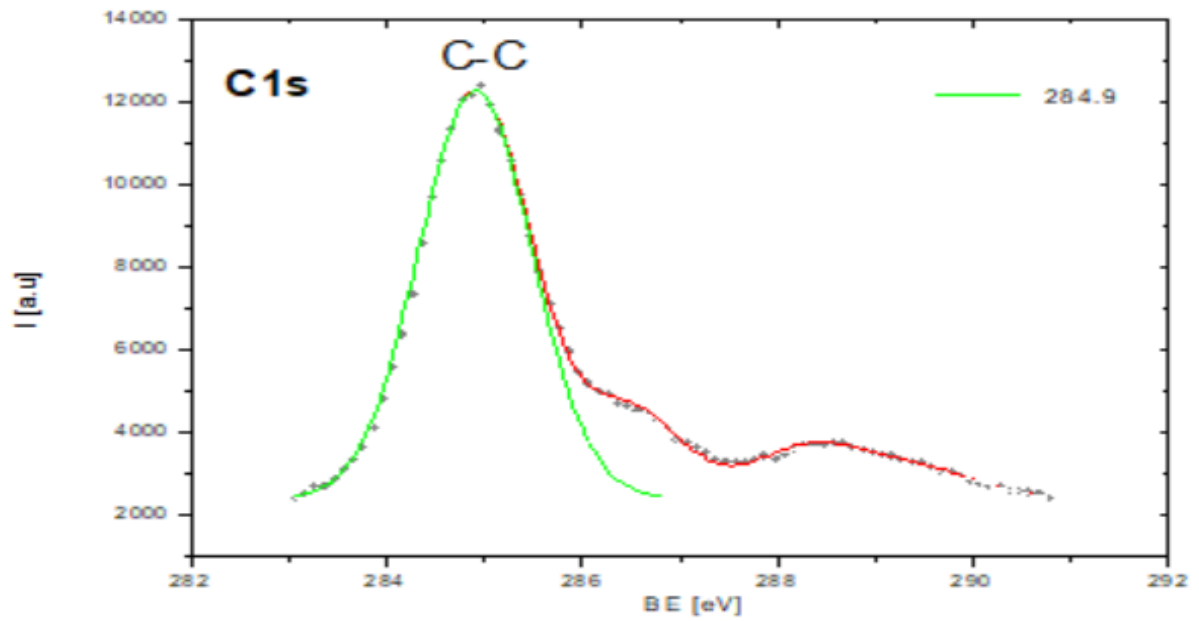


Échantillon (b) : Superposition de quatre pics des énergies de liaison :

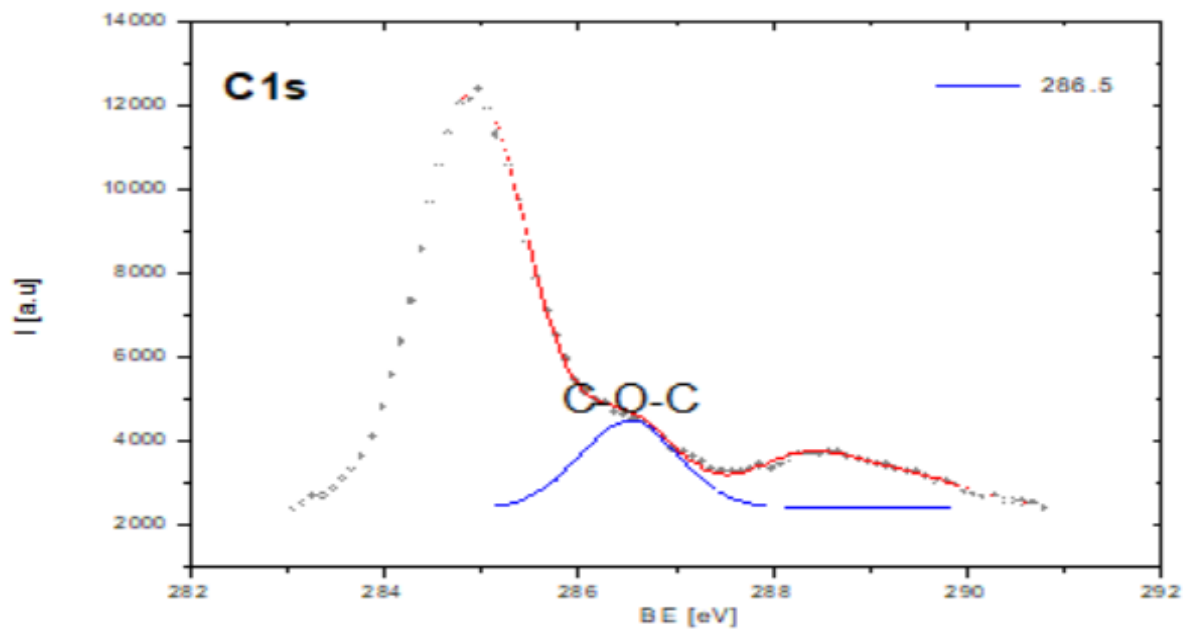


IV- Les résultats et leurs discussions

Échantillon (c) : 1^{er} Pic de l'énergie de liaison :

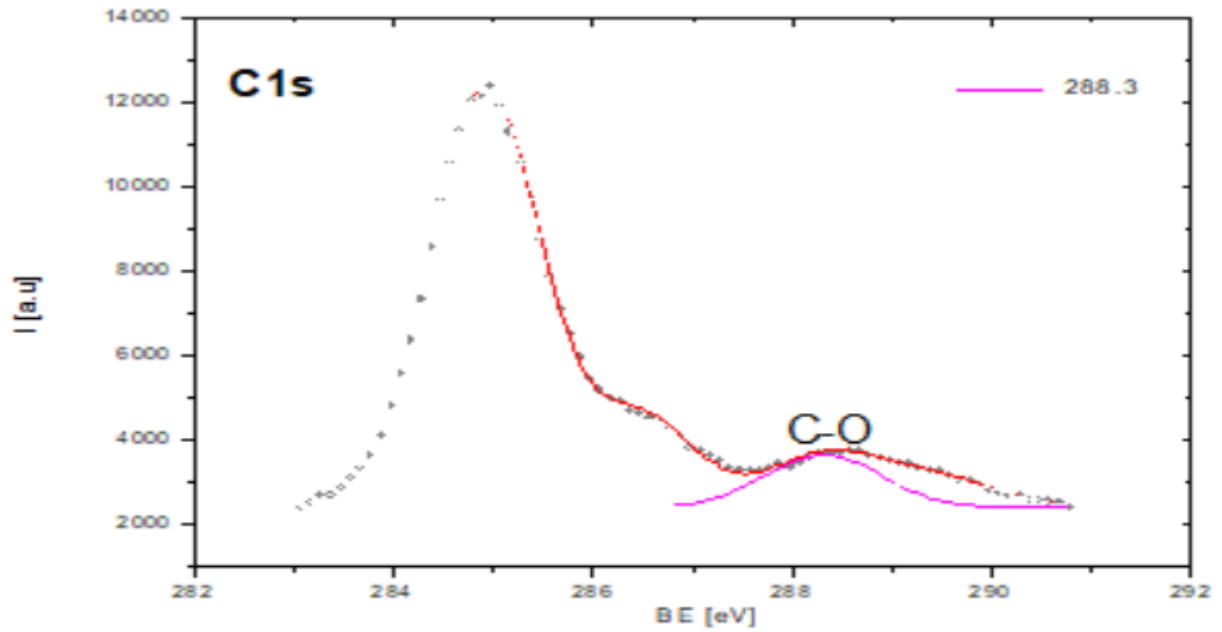


Échantillon (c) : 2^{ème} Pic de l'énergie de liaison :

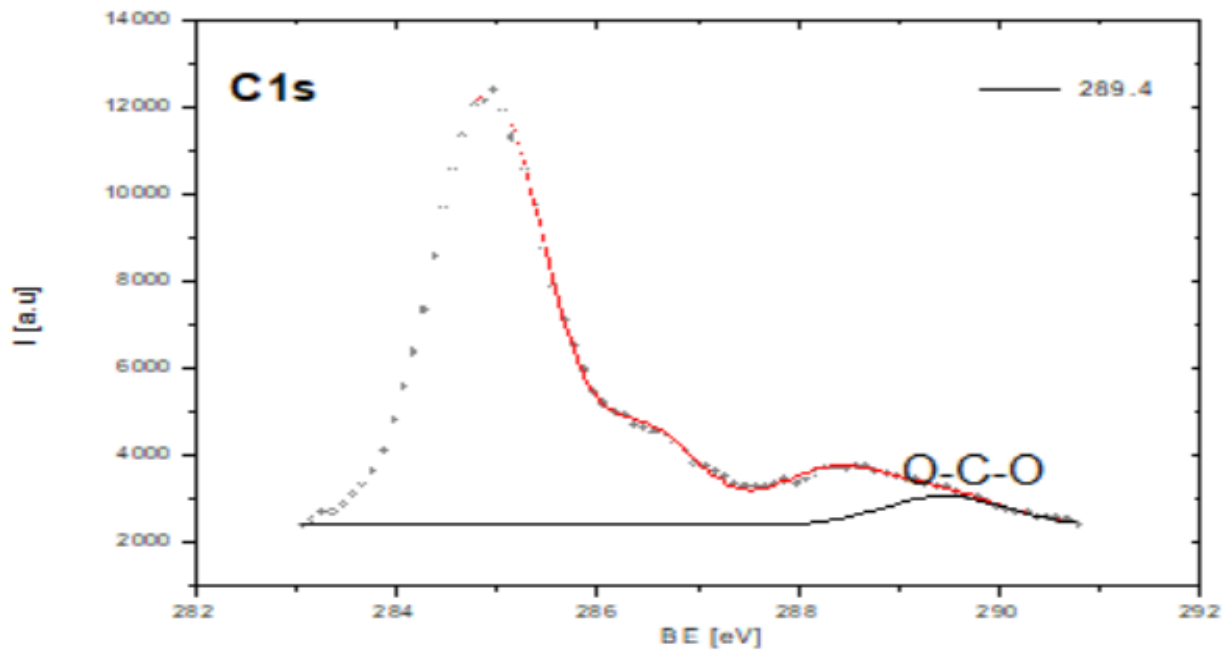


IV- Les résultats et leurs discussions

Échantillon (c) : 3^{ème} Pic de l'énergie de liaison :



Échantillon (c) : 4^{ème} Pic de l'énergie de liaison :



IV- Les résultats et leurs discussions

Échantillon (c) : Superposition des quatre pics des énergies de liaison :

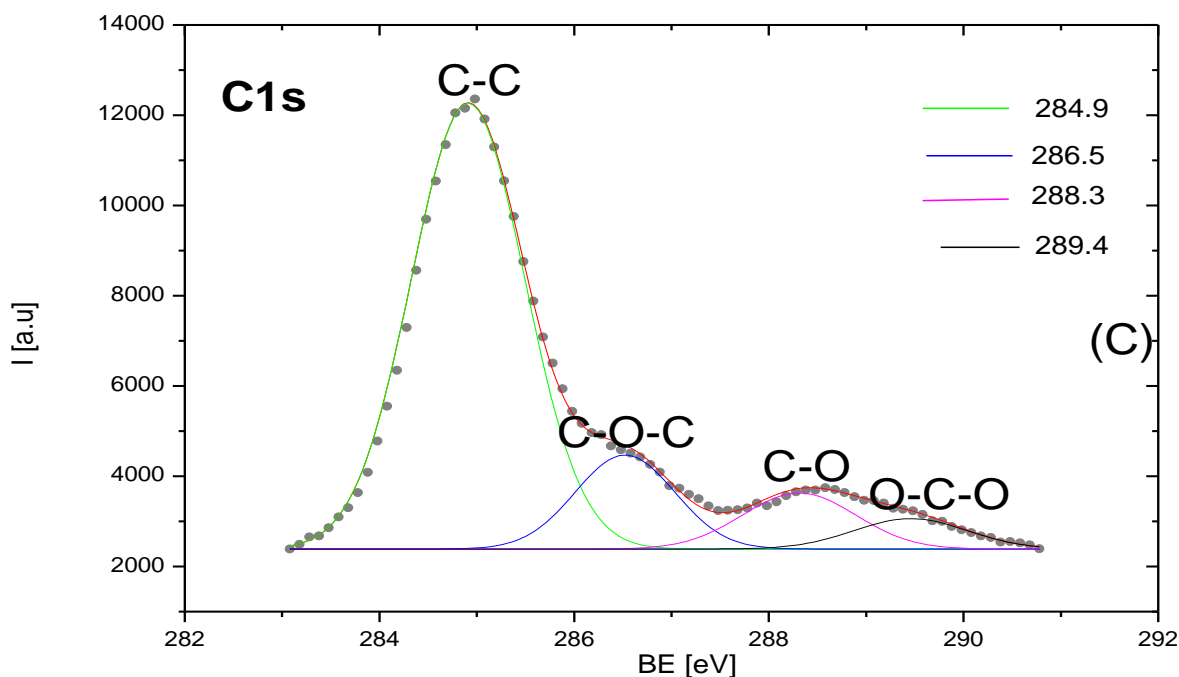


Figure 48 : Les courbes C1s obtenues par la spectroscopie XPS.

IV-4- L'effet de dopage de nanoparticules de carbone par le magnésium

Dans le but d'avoir des nanocomposants avec des diamètres moins inférieurs par rapport aux nanocarbones, que nous avons déjà étudiés dans la première recherche. Nous avons essayé de doper les nanocarbones par le magnésium (Mg) pour avoir aussi une grande surface de stockage. Cette étude est faite par la même technique d'électrochimie utilisée comme un moyen de préparation des matériaux nanostructurés. Nous avons élaboré le graphite comme source de carbone en faisant émerger les deux électrodes du graphite dans de l'éthanol (C_2H_5OH) et le voltage (ddp) a été appliqué entre 70 V et 50 V en utilisant un générateur électrique, aussi la température a été changée de 30 °C à 60 °C avec 24 heures du temps d'élaboration.

IV- Les résultats et leurs discussions

Après avoir terminé le processus de préparation du nanocarbone, nous avons ajouté des particules de magnésium (10 mg) dans la solution du nanocarbone. Les molécules du nanocarbone ont été mélangées avec des particules de magnésium en appliquant la même tension d'énergie et la même température. Après 48 heures d'élaboration, on a arrêté le processus de mélange. Au final, nous avons séché toutes les nanoparticules du mélange (Mg-C) sur une plaque chauffante où les nanoparticules ont été sous forme des couches minces.

Ce mélange de la nanostructure de Carbone-Magnésium a été caractérisé dans un premier lieu par le MEB et l'EDS, mais malheureusement, on n'a pas eu des grandes quantités de composés de carbone et de magnésium avec l'apparition des impuretés sur la surface. Cette première expérience nous a poussé à refaire la manipulation en utilisant la même technique d'élaboration d'électrochimie et en gardant les mêmes conditions de préparation (voltage compris entre 50 V à 70 V, la température était entre 30 °C à 60 °C avec 48 heures de temps de préparation).

IV-4-1- Résultats de la première expérience

Les images du MEB présentés ci-dessous (Figure 49) de trois échantillons (a), (b) et (c) qu'ont des conditions de préparations différentes avec une même durée d'élaboration de 48 heures, ils sont respectivement classés comme suit :

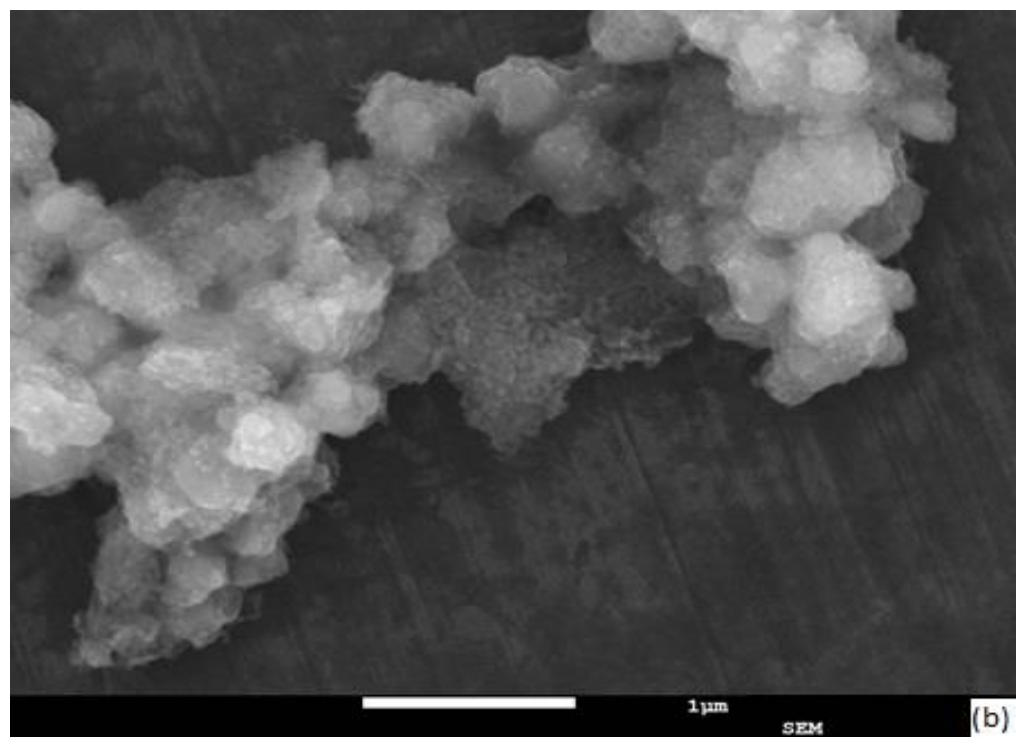
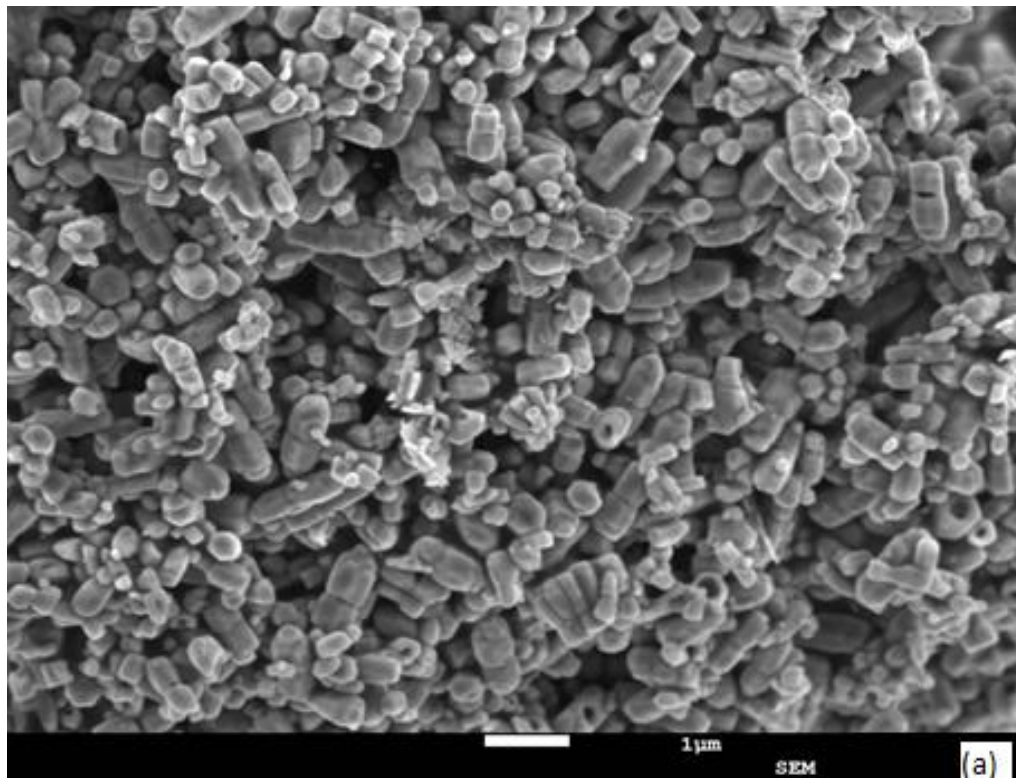
(a) : 70 V, 60°C

(b) : 70 V, 30°C

(c) : 50 V, 30°C

Ces nanoparticules sont irrégulières, elles n'ont pas de diamètres nanométriques comme les nanoparticules de carbone déjà étudiés. D'après l'analyse de la composition et l'identification élémentaire par le dispositif EDS (la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie), nous n'avons pas trouvé de pourcentages des éléments du carbone et du magnésium pour les 3 échantillons, aussi le Raman nous a-t-il confirmé l'absence de ces éléments. Ces images et ces nanoparticules s'appartiennent à la poussière et d'autres éléments. Ce résultat nous a poussé à refaire une autre expérience pour savoir la nature de ces nanoparticules.

IV- Les résultats et leurs discussions



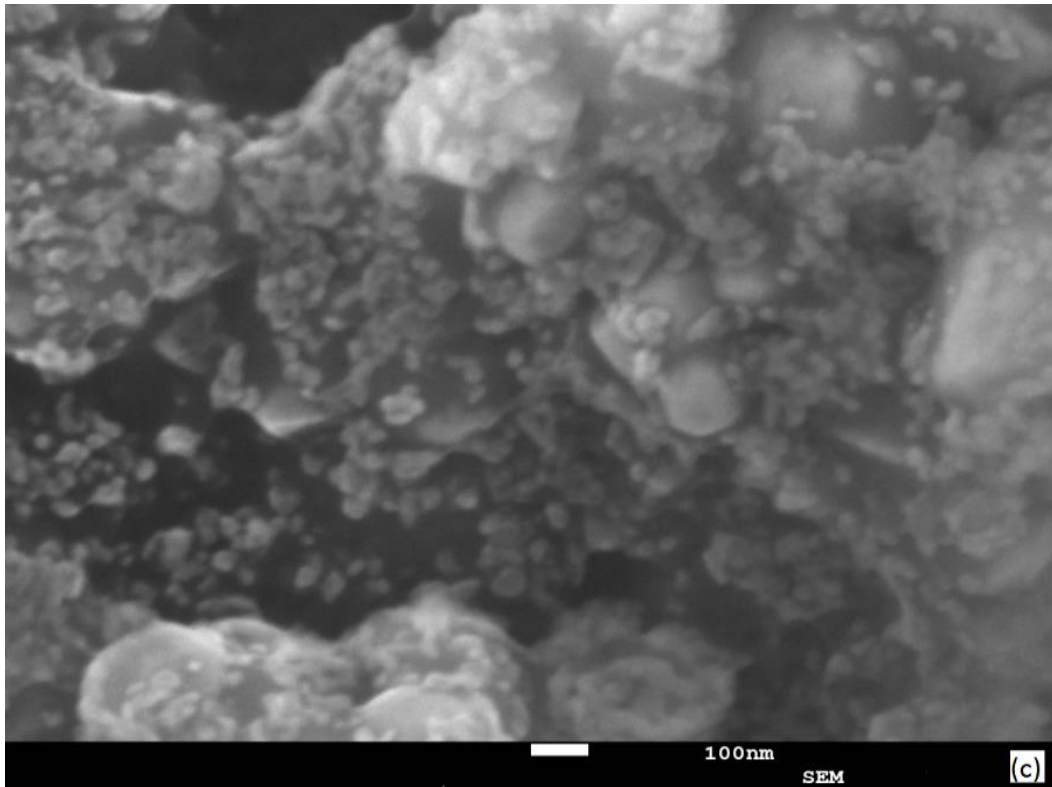


Figure 49 : Images de MEB de trois échantillons (a), (b) et (c).

IV-4-2- Résultats de la deuxième expérience

En utilisant la même technique d'électrochimie avec les mêmes conditions de préparation, trois échantillons ont été élaborés et caractérisés. Après cette étude, nous avons réalisé qu'un seul échantillon qui nous a donné de bons résultats. C'était pour la condition de : 70 V et 60 °C où les nanoparticules du carbone et du magnésium sont trouvées dans la composition élémentaire de l'échantillon.

IV-4-3- Caractérisation par le MEB

La figure 50, obtenue par la microscopie MEB, montre la structure et la forme topographique des nanocarbones et des nanoparticules de magnésium distribuées aléatoirement avec des différents diamètres sous forme de nanoparticules sphériques

IV- Les résultats et leurs discussions

(Quantum dots). Il est noté que les nanoparticules de magnésium enveloppent les molécules de nanocarbone dans toutes les surfaces (des nanoparticules blanches enveloppent les particules de nanocarbone). Ces mélanges de nanoparticules du Mg-C sont collectés et agglomérés avec des structures de forme irrégulière, les nanomatériaux du Mg-C forment des surfaces désordonnées et rugueuses. Le vide et la distance entre les nanoparticules pourraient représenter des sites internes et externes pour le stockage des molécules d'hydrogène. Nous relevons que les nanoparticules de carbone et de magnésium ont des diamètres compris entre 100 nm et 200 nm obtenus à une température de 60 °C et 70 volts. L'incorporation de Mg dans la solution de carbone a eu une influence significative sur la morphologie de la surface. Donc le but du dopage des nanocarbone avec du magnésium (utilisé comme additif) est de créer d'autres espaces et d'augmenter la surface de stockage d'hydrogène.

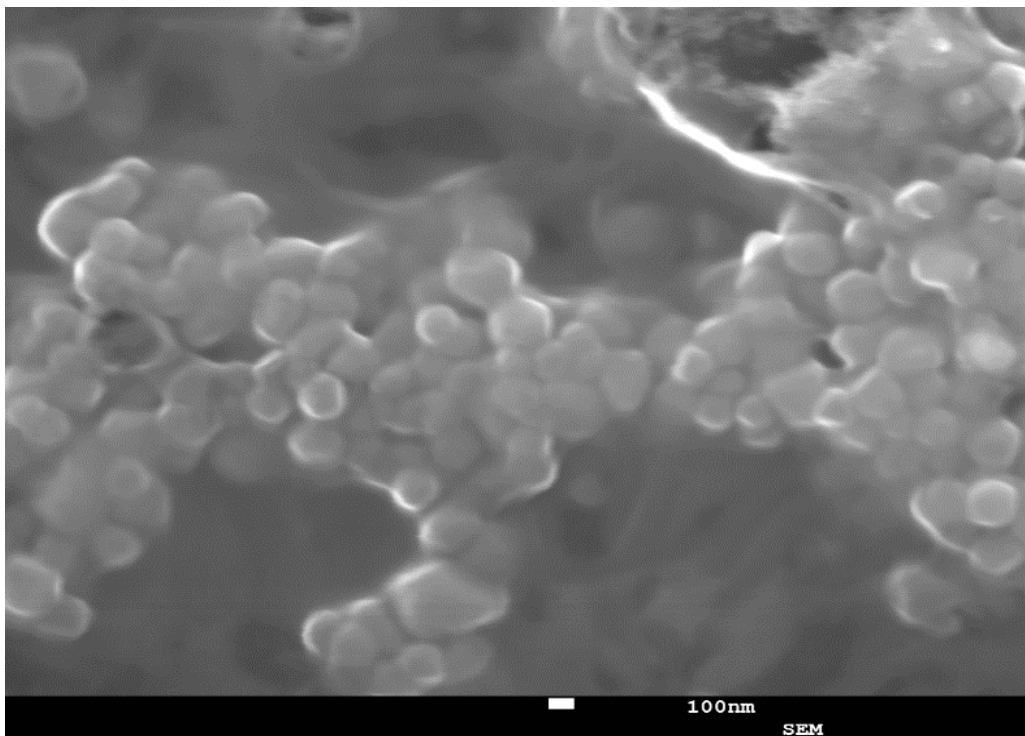


Figure 50 : Image du MEB pour l'échantillon de 70 V, 60°C et 48 heures de temps de préparation.

IV-4-4- Caractérisation par le Raman

Le spectre du Raman de la figure 51, présente une courbe qu'identifie la présence des nanomolécules de carbone et de magnésium préparées dans l'échantillon. Le spectre montre des bandes principales dans lesquelles apparaît une bande située à environ 571 cm^{-1} qui présente la formule chimique de l'oxyde de magnésium (MgO) [99]. La bande qui se trouve dans la fréquence de 1100 cm^{-1} montre la présence du monoxyde de dicarbone (C-O-C) [99] et pour la dernière fréquence positionnée à 1501 cm^{-1} , elle définit la bande du graphite G [100, 110].

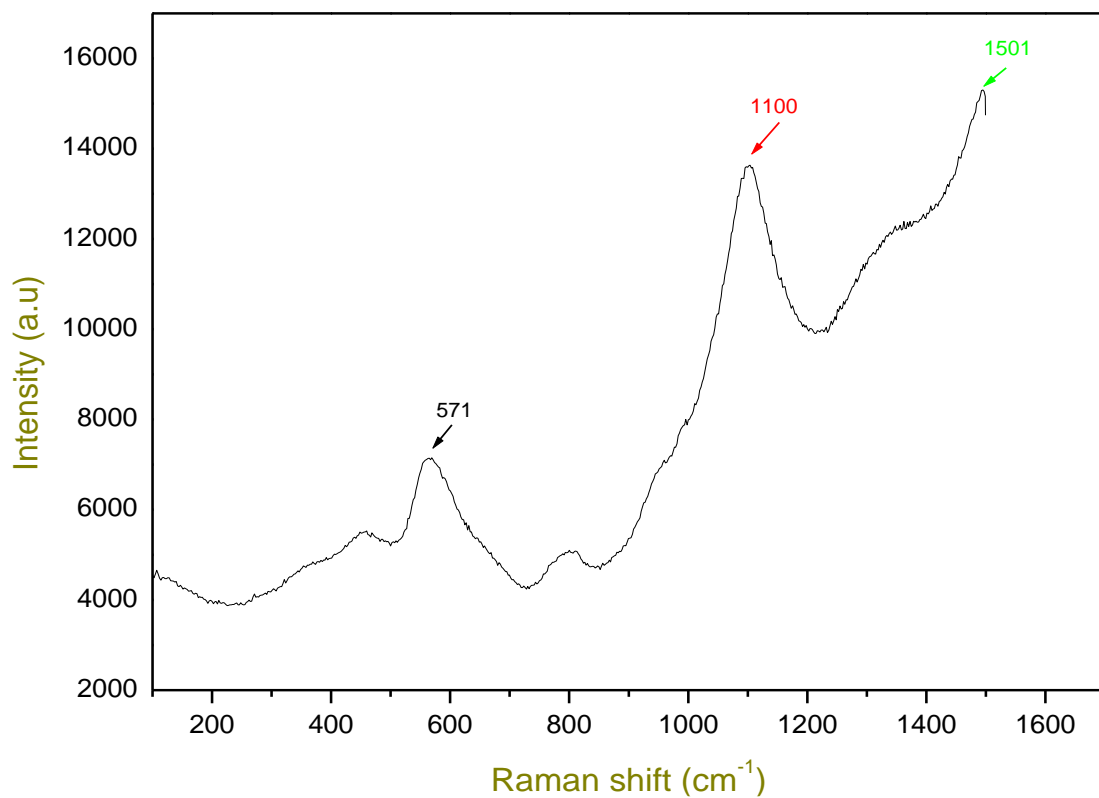


Figure 51 : Analyse par Raman du Mg-C.

IV- Les résultats et leurs discussions

IV-4-5- Caractérisation par l'EDS

La figure 52, présente les résultats de l'analyse de l'EDS (la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie), qu'indique l'existence et la propagation de nanomolécules de carbone et de nanomolécules d'oxyde de magnésium au sein de l'échantillon avec différents pourcentages (nous avons choisi un point par hasard à partir de l'image du MEB) : Les nanoparticules du carbone ont une masse de 34,04 % (mesurée par appareil EDS). De l'autre côté, le magnésium a une petite quantité massique avec un pourcentage de 0,20 %. La molécule d'oxygène a une quantité importante d'environ 40,85 %. Les autres nanomolécules comme : Na, Al, Si, Cl, K, Ca et Fe représentent probablement les compositions élémentaires du matériau de graphite et les mélanges d'impuretés et de poussières dans nos solutions liquides.



-
004

10 μm

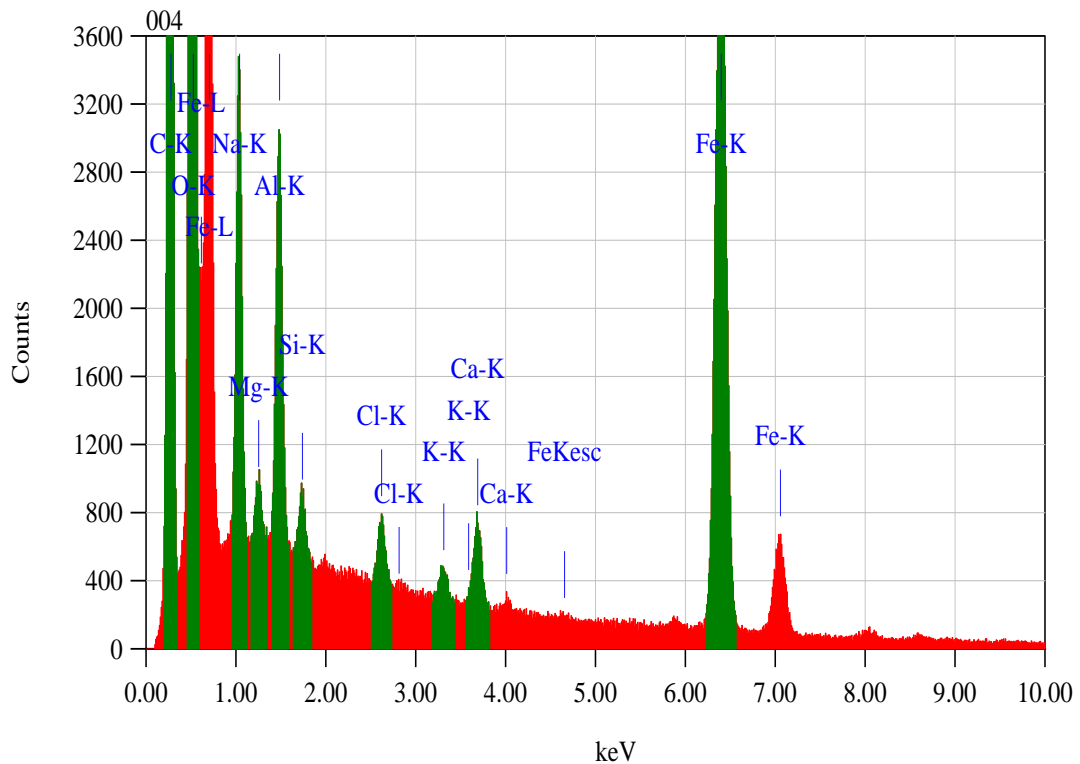


Figure 52 : Analyse par l'EDS du mélange Mg-C avec la condition de 60 °C et 70 V.

IV-5- Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons bien défini notre technique d'élaboration d'électrochimie utilisée durant notre recherche. Nous avons également donné un aperçu sur les différentes techniques de caractérisation. Ces techniques sont utilisées dans notre laboratoire comme le MEB, le RAMAN, Le FTIR, le XPS et l'EDS pour savoir les natures et les structures morphologiques de nos échantillons et leurs compositions chimiques et qu'ils nous ont confirmé nos bons résultats.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans cette étude basée sur la synthèse et l'élaboration des nanocomposants carboniques de graphite préparés par le processus d'électrochimie. Nous avons travaillé sur cet élément lorsqu'il est préparé dans différentes conditions à savoir la température et la tension appliquée. Finalement, plusieurs échantillons ont été caractérisés par le biais des techniques expérimentales telles que : le MEB, le RAMAN, le FTIR, le XPS et l'EDS qui déterminent les surfaces morphologiques, les natures de liaisons chimiques et l'identification des compositions élémentaires de nanoparticules.

Au début de notre travail de recherche, nous avons utilisé deux solutions chimiques (l'eau ultra pure et le méthanol) en appliquant différentes conditions expérimentales à savoir : la tension électrique, la température et le temps de préparation. Les différents essais et les résultats obtenus nous ont permis de déterminer les conditions expérimentales appropriées afin de réaliser notre étude.

Ensuite, nous avons focalisé notre attention sur la préparation de trois échantillons de nanocarbones dans la solution d'éthanol par une voie électrochimique. Dans ce cadre, nous avons utilisé le graphite comme un moyen solide pour créer les nanoparticules de carbone par l'application d'une tension venant d'un générateur électrique et qu'elle changeait entre 50V et 70 V avec une température variait entre 30°C et 60°C pour une durée fixe de 42 heures. Nos nanocarbones ont été sous forme des couches minces posées sur des substrats de verre et d'aluminium et après la caractérisation, on a obtenu des nanocarbones sphériques (CQDs) avec des diamètres inférieurs à 100 nm et des vides qui seront utilisables pour réaliser le stockage de l'hydrogène.

Enfin, et dans l'objectif d'étudier l'effet de l'addition du magnésium sur la capacité de stockage de l'hydrogène, nous avons dopé les nanoparticules de carbones par le matériau de magnésium en utilisant le même processus de préparation qui est l'électrochimie. L'échantillon obtenu et caractérisé, par les différentes techniques, présente une structure nanométrique avec composition chimique de carbone et de magnésium et de diamètre varie entre 100 et 200 nm. Malgré cette augmentation de la taille globale des nanoparticules, nous constatons dans ce cas qu'il s'agit de plusieurs nanoparticules et non pas une seule nanoparticule.

Conclusion générale

Ce dernier résultat est très important et encourageant, car il augmente la surface spécifique de nanomatériaux obtenus, ce qui va permettre d'augmenter les capacités de stockage de l'hydrogène.

Dans ce fait, nous envisageons dans le futur proche d'étudier le stockage d'hydrogène dans les nanocarbones et dans l'alliage de carbone-magnésium qui sont des nanomatériaux potentiels pour faire l'absorption et la désorption de molécules de l' H_2 et d'ouvrir des nouvelles perspectives dans les domaines des énergies renouvelables et de la nanotechnologie.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] M. Wautelet et Coll, Livre de préface de Jean-Marie Lehn, Les nanotechnologies, 2003.
- [2] M.A. Obadia, Les nanotechnologies, Rapport du conseil économique et social, 2008.
- [3] M. Ratner, D. Ratner, Livre de nanotechnologies la révolution de demain, 2003.
- [4] Les techniques d'élaboration et de caractérisation des échantillons au sein de l'unité de recherche de science des matériaux et applications et le laboratoire de physique énergétique, Département de physique, Faculté des sciences exactes, Université des Frères Mentouri Constantine 1.
- [5] M. Medahi, Les énergies renouvelables comme option stratégique à la lumière de la responsabilité de protéger l'environnement, étude de cas sur l'Algérie, Rapport, Université Chlef, 2012.
- [6] Ministère de l'économie des finances et de l'industrie, Repères - Chiffres Clés de L'énergie, 2011.
- [7] <https://www.iea.org/reports/energy-technology-perspectives-2015>
- [8] <https://alsace.edf.com/actions/fonctionnement-des-centrales-hydroelectriques-sur-le-rhin>
- [9] <https://positivr.fr/definition/energie-maremotrice>
- [10] K. Hallali, Modélisation d'une cellule photovoltaïque : étude comparative, Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2012.
- [11] F. Salam, Modélisation d'un système multi générateur photovoltaïque interconnecté au réseau électrique, Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas-Sétif-UFAS, 2011.
- [12] <https://www.cea.fr/multimedia/Documents/publications/livrets-thematiques/livret-energie.pdf>
- [13] <https://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/solaire-photovoltaïque>
- [14] <https://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/solaire-thermodynamique-concentration>

- [15] Programme des énergies renouvelables et de l'efficacité énergétique, Réalisation SATINFO, 2011.
- [16] <https://www.acteurdurable.org/energie-eolienne>
- [17] https://www.researchgate.net/figure/3-Turbines-eoliennes-en-amont-et-en-aval-Les-pales-des-eoliennes-a-axe-horizontal_fig1_337907494
- [18] <http://electronique1.blogspot.com/2011/02/differentes-parties-dun-aerogenerateur.html>
- [19] <https://sites.google.com/site/energiesrenouvelablesvh/eolienne-savonius>
- [20] https://www.ecosources.info/dossiers/Eolienne_verticale_Darrieus
- [21] <https://toutsavoirtn.blogspot.com/2017/10/lenergie-geothermique.html>
- [22] <https://www.futura-sciences.com/planete/questions-reponses/energie-renouvelable-utiliser-biomasse-produire-energie-1108>
- [23] V. Quaschnig, Regenerative energy systeme. Technologie – Berechnung – Simulation. 8. Aktualisierte Auflage. München, 2013.
- [24] K. Heuck, K.D. Dettmann, D. Schulz, Elektrische Energieversorgung: Erzeugung, Übertragung und Verteilung elektrischer Energie für Studium und Praxis. 8. Auflage. Wiesbaden, 2010.
- [25] J. Radkau, Technik und Umwelt. In: Gerold Ambrosius, Dietmar Petzina, Werner Plumpe (Hrsg.): Moderne Wirtschaftsgeschichte. Eine Einführung für Historiker und Ökonomen, München, 2006.
- [26] M. Ricaud, O. Witschger, Les nanomatériaux : Définitions, risques toxicologiques, caractérisation de l'exposition professionnelle et mesures de prévention, Une étude de risque, Institut national de recherche et de sécurité (INRS), 2012.
- [27] L. Tomasini, Les traitements de surface sous vide, La Revue de métallurgie- CIT, SOLLAC, Groupe Usinor, 2001.
- [28] A. Richardt, I. Richardt, Les évaporations sous vide, Edition INFINE Paris, 2000.

- [29] https://www.memoireonline.com/04/15/9122/m_Elaboration-et-caracterisation-physique-des-couches-minces-de-TiO2-deposees-par-pulverisation-ca19.html
- [30] J. Zou, X. Zeng, Y. Ying, P. Stephane, W. Ding, Preparation and hydrogen sorption properties of a nanostructured Mg based MgLaO composite, J. Hydrogen energy, vol. 37, 2012.
- [31] <https://www.kaltbrunner.ch/fr/Technologie/PVD-Verfahren>
- [32] A. Richardt, A.M. Durand, Le vide - les couches minces - les couches dures, Edition INFINE Paris ,1994.
- [33] W.S. Hu, Z.G. Liu, S.N. Zhu, Q.Q. Xu, D. Feng, Z.M. Ji, J. Phys. Chem. Solids, vol.58, 1997.
- [34] <https://plasmanewsdotcom1.wordpress.com/2012/06/15/pulsed-laser-deposition-historical-development-and-introduction>
- [35] A. Richart, I. Richart, Les évaporations sous vide, théorie et pratique, Edition INFINE Paris, 2000
- [36] <https://microelectronique.univ-rennes1.fr/fr/ch4c.htm>
- [37] W. R. Grove, Phil. Tram. Roy. Soc. London, 1852.
- [38] J. Robertson, J. Physical Review B, vol. 30, 1984.
- [39] M. M. Franco, G. Pacchioni, Surface Sciences, vol 461, 2000.
- [40] R. Nouar, Etude et réalisation de couches minces à caractère magnétique par pulvérisation cathodique magnétron. Application pour des capteurs de type GMI, Thèse de Doctorat, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, 2009.
- [41] K. L. Chopra, Thin films phenomena, Edition McGraw-Hill Company London, 1975.

- [42] <https://plasma.oxinst.com/campaigns/technology/chemical-vapour-deposition>
- [43] M. Faivre, J. Ann. Chem, 1944.
- [44] Z. Omidin, A. Ghasemi, S.R. Bakhshi, Synthesis and characterization of SiC ultrafine particles by means of sol-gel and carbothermal reduction methods, J. Ceramics International, vol. 41, 2015.
- [45] C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-Gel Science (the physics and chemistry of sol-gel processing), J. Academic Press, 1990
- [46] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, Progress in Solid State Chemistry, 1988.
- [47] M. S. Aida. Cours post graduation, 2005.
- [48] K. Bouchouareb, Elaboration et caractérisation des couches minces CuInS₂, Mémoire de Magistère, Université d'Oran, 2015.
- [49] G. K. Wehner, J. Phys.Rev, 1971.
- [50] https://www.researchgate.net/figure/Schematic-of-spray-pyrolysis-technique-and-its-equipment_fig1_340442619
- [51] S. Begin-Colin, F. Wolf, G. Le Gaer, J. Phys III, 1997.
- [52] P. COSTA, Nanomatériaux - Structure et élaboration, Techniques de l'Ingénieur, 2001.
- [53] L. Jerzy, K.K. Anna, P. Tomasz, G. P. Manthos, R. Heriber, K. S. Manoj, Fundamental structural, electronic, and Chemical properties of carbon nanostructures : Graphene, Fullerenes, Carbon nanotubes, and their derivatives, Handbook of computational chemistry, 2014.
- [54] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Fuller%C3%A8ne>
- [55] <https://www.futura-sciences.com/sciences/actualites/physique-fullerenes-danger-sante-15679>
- [56] https://fr.wikipedia.org/wiki/Nanotube_de_carbone
- [57] X. Wang, Y. Feng, P. Dong, J. Huang, A Mini Review on Carbon Quantum Dots:

- Preparation, Properties, and Electrocatalytic Application, J. Frontiers in Chemistry, 2019.
- [58] A. Azzouz, S. Nousir, N. Platon, K. Ghomari, C.S. Tze, H. Gregory, J.Y. Bergeron, R. Roy, J. Gre. Gas Control, 2013.
- [59] K. Othmer, Fundamentals and Use of Hydrogen as a Fuel, Encyclopedia of Chemical Technology, 1992.
- [60] AFHYPAC, Les données de base physico-chimiques sur l'hydrogène, Mémento de l'Hydrogène Fiche 1-2, 2013.
- [61] M. Bhihi, Simulation numérique des propriétés d'hydrogène dans les hydrures à base de Magnésium (MgH_2) Thèse de Doctorat, Université Mohammed 6, 2014.
- [62] B. Ourane, Recherche exploratoire de nouveaux intermétalliques ternaires à base de magnésium. Application au stockage d'hydrogène, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux, 2014.
- [63] M. Sahli, Etude de la production de l'hydrogène par électrolyse et pile à combustible Mémoire de Magistère, Université des Frères Mentouri Constantine 1, 2010.
- [64] M. Bhihi, M. Lakhal, H. Labrim, A. Benyoussef, A. El Kenz, O. Mounkachi, E. K. Hlil, Hydrogen storage of $Mg_{1-x}M_xH_2$ ($M = Ti, V, Fe$) studied using first-principles calculations, J. Chinese Physics B, 2012.
- [65] <https://fuelcellsetc.com/2012/11/what-hydrogen-storage-is-best-for-me>
- [66] http://tpe09.free.fr/partie3_2.php
- [67] B. Christophe, Hydrogène, Technique de l'ingénieur, n° : 1J6368.
- [68] F. Lamari, P. Malbrunot, C. Lamy, Stockage solide de l'hydrogène, AFHYPAC, Fiche 4.4, 2018.
- [69] D. Navez, G. Weinberg, G. Mestl, P. Ruiz, E.M. Gaigneaux, Surf Sci Catal, 2002.
- [70] R. Ströbel, J. Garche, P.T. Moseley, L. Jörisen, G. Wolf, Review, Hydrogen storage by carbon materials, J. Power sources, 2006.

- [71] A.C. Dillon, Jana system, Academy of Sciences, Institute of Physics, Department of Structure Analysis, Laboratory of Crystallography, 2006.
- [72] AzoNano, an Introduction to Single-Walled Carbon Nanotubes, 2004.
- [73] F.L. Darkrim, P. Malbrunot, Les nanotubes de carbones et le stockage de l'hydrogène, L'actualité chimique, 2001.
- [74] K.A. Williams, P.C. Eklund, Monte Carlo simulations of H₂ physisorption in finite-diameter carbon nanotube ropes, J. Chem. Phys, vol. 320, 2000.
- [75] F. Darkrim, D. Levesque, High adsorptive of opened carbon nanotubes at 77 K, J. Phy. Chem. B, vol. 104, 2000.
- [76] Q. Wang, J. K. Johnson, Molecular simulation of hydrogen adsorption in single walled carbon nanotubes and idealized carbon slit pores, J. Chem. Phys., vol. 110, 1999.
- [77] V. V. Simonyan, P. Diep, J. K. Johnson, Molecular simulation of hydrogen adsorption in charged single-walled carbon nanotubes, J. Chem. Phys., vol. 111, 1999.
- [78] R.P. Silvy, Y. Tan, P. Wallis, Multi-walled carbon nanotubes: Manufacturing, Characterization and Applications, SouthWest NanoTechnologies, 2013.
- [79] C. B. Walker, M. Marezio, J. Acta Materialia, 1959.
- [80] W. B. Pearson, The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys, 1972.
- [81] L. PALL, Stockage de l'hydrogène par des mélanges mécano-chimiques à base de magnésium. Étude de composés intermétalliques ternaires à base de bore (structure et essais d'hydrogénation), Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux, 2013.
- [82] K. Schubert, K. Anderko, Zeitschrift Fiir Metallkunde, 1951.
- [83] S.I. Orimo, Y. Nakamori, J.R. Eliseo, A. Züttel, C.M. Jensen, Complex hydrides for hydrogen storage, J. Chemical reviews, vol. 170, 2007.
- [84] F. Cuevas, J. Zhang, A.P. Guégan, Stockage réversible de l'hydrogène dans les alanates, Techniques de l'Ingénieur, n°: RE 111.

- [85] C.X. Shang, Z.X. Guo, Power Sources, 2004.
- [86] https://www.researchgate.net/figure/a-Schema-dun-MEB-Tescan-MIRA-3-b-Schema-dune-colonne-Gemini-dun-MEB-Zeiss-LEO_fig16_260147443
- [87] J.B. Denis, Étude de l'influence d'éléments d'addition sur les propriétés de stockage de l'hydrogène dans le système Ti-V-Fe, Thèse de Doctorat, Université de Paris-Est, 2016.
- [88] https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectroscopie_Raman
- [89] S. Mignoni, Investigation par spectroscopie Raman des propriétés microstructurales et photo réfractives de LiNbO₃ dopé, Thèse de Doctorat, Université Paul Verlaine – Metz, 2010.
- [90] L. Chetibi, élaboration et étude des biomatériaux nanostructurés de type Hydroxyapatite/MWCNTs/TiO₂/Ti, Thèse de Doctorat, Université des Frères Mentouri Constantine 1, 2014.
- [91] L. Arab, Elaboration par différentes méthodes et étude optique de poudres nanocristallines de ZnO pur et dopé par différents oxydes, Thèse de Doctorat, Université de Frères Mentouri Constantine 1, 2012.
- [92] <https://eag.com/fr/techniques/spectroscopy/x-ray-photoelectron-spectroscopy-xps-esca>
- [93] <https://texample.net/tikz/examples/principle-of-x-ray-photoelectron-spectroscopy-xps>
- [94] G. Sdanghi, R.L.S. Canevesi, A. Celzard, M. Thommes, V. Fierro, J. Carbon Research. vol. 6, 2020.
- [95] Y. Xia, Z. Yang, Y. Zhu, J. Materials Chemistry A. vol. 1, 2013.
- [96] S. Anwar, H. Ding, M. Xu, X. Hu, Z. Li, J. Wang et al., ACS Appl. Bio Mater, 2019.
- [97] B. Zhang, C.Y. Liu, Y. Liu, J. Inorganic Chemistry, 2010.
- [98] F. Li, L. Sun, Y. Luo, M. Li, Y. Xu, J. RSC Adv, 2018.

- [99] Raman Spectroscopy for Analysis and Monitoring, HORIBA JOBIN YVON
Raman application note.
- [100] C. Castiglione, M. Tommasini, M. Raman spectroscopy of disordered and nano-structured carbon materials, The molecular approach, 2007.
- [101] J. Hodkiewicz, Characterizing carbon materials with Raman spectroscopy, J. Thermo Fisher Scientific, 2010.
- [102] L. Bokobza, J.L. Bruneel, M. Couzi, J. Vibrational Spectroscopy, vol. 74, 2014.
- [103] T. Vasilica, M. Alina, A.A. Marius, J. Critical Reviews in Analytical Chemistry, 2016.
- [104] G. Zolfaghari, A. Esmaili-Sari, H. Younesi, and R. R. Baydokhti, Proceedings of the 2nd International Conference on Environmental Science and Technology, IPCBEE, Surface modification of ordered nanoporous carbons CMK3 via a chemical oxidation approach and its application in removal of lead pollution from water, Vol. 6, 2011.
- [105] A. Şencan, M. Kılıç, J. of Chemistry, 2015.
- [106] H.N. Tien, S.H Hur, J. Physica Status Solidi – Rapid Research Letters. Vol. aop, 2012.
- [107] F. Xie, S.H. Qi, D. Wu, J. express polymer letters. Vol. 10, 2015.
- [108] S. Suprabhat, G. Dayakar, Y. Venkatesh, B. Prakriti, G. Sutapa, Y. Yang, J. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016.
- [109] C. Xiangnan, W. Xiaohui, F. De, J. of Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures, 2020.
- [110] H. Li, Z. Kang, Y. Liu, S.T. Lee, Carbon nanodots: synthesis, properties and applications, J. Mater. Chem, 2012.

Résumés

Résumé

Dans cette étude expérimentale, nous avons utilisé la technique d'électrochimie comme un moyen de préparation des échantillons nanocarboniques. Cette recherche montre qu'il existe une possibilité de synthétiser et élaborer des particules sous forme de carbones nanostructurés. Les nanoparticules de carbone synthétisées ont été caractérisées par le MEB, le RAMAN, le FTIR et le XPS.

Dans des premiers tests, nous avons utilisé deux produits chimiques tels que : l'eau ultra pure et le méthanol avec différentes conditions de préparation comme la température, la tension électrique et le temps de d'élaboration, mais malheureusement, nos résultats n'étaient pas satisfaisants. Donc nous avons changé la solution chimique en utilisant l'éthanol qui nous a donné finalement des bons résultats. Les micrographies obtenues par MEB ont montré des nanoparticules de carbone sphériques (CQDs) avec des tailles inférieures à 10 nm dans le cas de 70 V et 30 °C et pendant 42 heures de préparation. Le RAMAN montre la formation de nanoparticules de graphite à base de nanocarbones ; oxyde de graphite réduit (rGO) et l'oxyde de graphite (GO). Les analyses par le RAMAN, FTIR et le XPS ont confirmé l'existence de la composition élémentaire du carbone. Le rapport I_D/I_G présente une valeur estimée de 0,45 pour l'élément de graphite et du 0,60 pour le rGO.

Après avoir acquis les nanocarbones, on a essayé de faire une deuxième recherche dans le but de doper ces nanocarbones par les molécules de magnésium par l'utilisation de la même technique d'élaboration et en mettant les mêmes conditions de préparation utilisées déjà pour élaborer les nanoparticules de carbone : Un seul échantillon nous a bien donné les bons résultats avec une température de 60 °C et une tension appliquée à 70 V pour 48 heures de préparation, et après la caractérisation par le RAMAN et l'EDS on a vu l'apparition des éléments nanométriques de carbone et de magnésium au sein de notre échantillon.

Cette étude s'ouvre sur des perspectives et se donne plusieurs objectifs à atteindre dans le domaine du stockage de l'hydrogène dans des matériaux à structure nanocarbonee et même dans des alliages de magnésium-carbone.

Mots-clés

Electrochimie, nanocarboniques, graphite, magnésium, stockage d'hydrogen.

Synthesis, elaboration and characterization of graphite-based nanocomponents for solid hydrogen storage

Abstract

In this experimental study, we used an electrochemical process as a mean of preparing nanocarbon samples. This research shows that there is a possibility to synthesize and elaborate particles in nanostructured carbons form. The synthesized carbon nanoparticles have been characterized by SEM, RAMAN, FTIR and XPS.

In the first tests, we used two chemical solutions such as: ultra pure water and methanol with different preparation conditions such as temperature, electrical voltage and preparation time, but unfortunately our results were unsatisfactory. So we changed the chemical solution by using an ethanol product which finally gave us good results. The micrographs obtained by SEM showed spherical carbon nanoparticles (CQDs) with sizes less than 10 nm in the case of 70 V and 30 ° C and during of 42 hours of preparation. RAMAN shows the formation of graphite nanoparticles based on nanocarbons; reduced graphite oxide (rGO) and graphite oxide (GO). The analysis by the RAMAN, FTIR, and the XPS device confirmed the existence of the carbon elemental compositions. The I_D / I_G ratio has an estimated value of 0.45 for the element of graphite and 0.60 for rGO.

After acquiring the nanocarbons, we tried to do a second research for the purpose of doping these nanocarbons with magnesium molecules by using the same elaboration technique and by using the same preparation conditions already used to develop the carbon nanoparticles: one single sample gave us good results with a temperature of 60 ° C and a voltage applied at 70 V for 48 hours of preparation, and after the characterization by RAMAN and EDS we saw the appearance of nanometric elements of carbon and magnesium in our sample.

This study has many prospects and objectives to achieve in the field of hydrogen storage in materials with a nanocarbon structure and even in magnesium-carbon alloys.

Keywords

Electrochemical process, nanocarbon, graphite, magnesium, hydrogen storage.

تحضير، اعداد وتحديد المكونات النانوية القائمة على الجرافيت للتخزين الصلب للهيدروجين

ملخص

في هذه الدراسة التجريبية، استخدمنا تقنية الكيمياء الكهربائية كوسيلة لتحضير وإعداد عينات من الكربونات النانوية. يوضح هذا البحث أن هناك إمكانية لإنشاء وتطوير جزيئات على شكل كربون نانوي البنية. تم تمييز وتحديد جزيئات الكربون النانوية المركبة بواسطة أجهزة SEM، RAMAN، FTIR و XPS.

في الاختبارات الأولى، استخدمنا مادتين كيميائيتين: الماء النقي، والميثانول مع حالات تحضير مختلفة مثل درجة الحرارة، الجهد الكهربائي ووقت التحضير، ولكن للأسف كانت نتائجنا غير جيدة. لذلك قمنا بتغيير المحلول الكيميائي إلى الإيثانول مما أعطانا في هذه الحالة نتائج جيدة. أظهرت الصور المجهرية لجهاز SEM لهذه النتائج الأخيرة المحضرة بالإيثانول جسيمات الكربون النانوية الكروية (CQDs) مع أحجام أقل من 10 نانومتر في حالة 70 فولت و30 درجة مئوية وفي مدة 42 ساعة من التحضير. يُظهر جهاز RAMAN تكون جسيمات نانوية من الجرافيت على أساس الكربونات النانوية؛ أكسيد الجرافيت المختزل (rGO) وأكسيد الجرافيت (GO). أكدت التحليلات التي أجريناها بواسطة أجهزة RAMAN FTIR و XPS وجود التركيب الأولي للكربون. نسبة I_D / I_G لها قيمة تقديرية تساوي 0.45 لعنصر الجرافيت و0.60 لـ rGO.

بعد الحصول على الكربونات النانوية، حاولنا إجراء بحث ثانٍ لغرض توسيع مساحة التخزين وذلك بدعم هذه المركبات الكربونية النانوية بجزيئات المغنيسيوم وذلك باستخدام نفس تقنية التحضير وباستخدام نفس شروط التحضير المستخدمة لتحضير جسيمات الكربون النانوية؛ ولقد أعطتنا هذه التجربة الثانية عينة واحدة والتي لها نتائج جيدة بدرجة حرارة 60 درجة مئوية وبجهد مطبق 70 فولت لمدة 48 ساعة من التحضير، وبعد التحديد والتمييز بواسطة RAMAN وEDS رأينا ظهور عناصر نانومترية من الكربون والمغنيسيوم في عينتنا.

هذه الدراسة لها أهداف وآفاق لتحقيقها مستقبلاً من أجل تخزين الهيدروجين في المواد ذو البنية الكربونية النانوية وحتى أيضاً في سبائك المغنيسيوم والكربون.

الكلمات المفتاحية

الكيمياء الكهربائية، الكربونات النانوية، الجرافيت، المغنيسيوم، تخزين الهيدروجين