

**République Algérienne Démocratique et Populaire Ministère de
l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique Université 8 Mai
1945 Guelma**



**Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Génie des Procédés**

Projet de Fin d'Etudes

Diplôme : Master

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Technologie des procédés de l'hydrogène vert

Etude du stockage de l'hydrogène sur les couches mince

Présenté par :

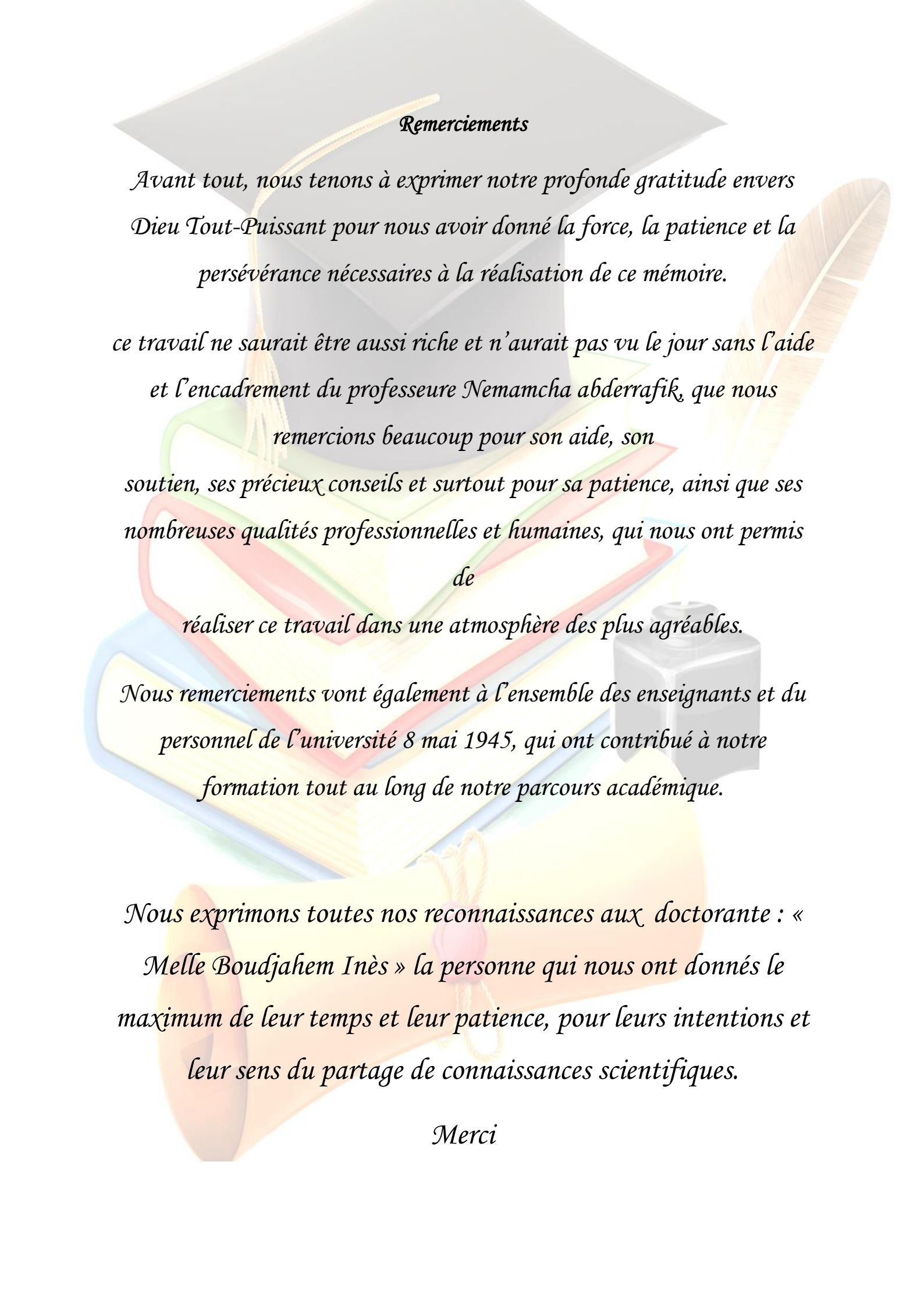
BOUCHAHDANE Hayem

LAOUASSA Nada

Sous la direction de :

Prof. NEMAMCHA Abderrafik

Juin 2025



Remerciements

Avant tout, nous tenons à exprimer notre profonde gratitude envers Dieu Tout-Puissant pour nous avoir donné la force, la patience et la persévérance nécessaires à la réalisation de ce mémoire.

ce travail ne saurait être aussi riche et n'aurait pas vu le jour sans l'aide et l'encadrement du professeur Nemamcha abderrafik, que nous remercions beaucoup pour son aide, son soutien, ses précieux conseils et surtout pour sa patience, ainsi que ses nombreuses qualités professionnelles et humaines, qui nous ont permis de réaliser ce travail dans une atmosphère des plus agréables.

Nous remercions également à l'ensemble des enseignants et du personnel de l'université 8 mai 1945, qui ont contribué à notre formation tout au long de notre parcours académique.

Nous exprimons toutes nos reconnaissances aux doctorants : « Melle Boudjahem Inès » la personne qui nous ont donnés le maximum de leur temps et leur patience, pour leurs intentions et leur sens du partage de connaissances scientifiques.

Merci



Dédicaces

*À **moi-même**, Pour les efforts, la persévérance et les sacrifices consentis tout au long de ce parcours. Ce travail est le témoignage de ma détermination et de ma capacité à surmonter les défis.*

*À ma très chère **mère Souhila**,*

Ton amour inconditionnel, tes sacrifices et ton soutien indéfectible ont été les piliers de mon parcours. Ce travail est le fruit de tes efforts et de ta foi en moi. Merci pour tout.

*À mon très cher **père Mourad**,*

Ton soutien constant, tes conseils et ta confiance en mes capacités m'ont permis de toujours avancer. Merci de m'avoir toujours encouragé.

*À mes chers **frères Raïd et Ahmed** et à ma chère **sœur Khadija**, Votre présence, vos encouragements et notre complicité ont été une source constante de motivation. Merci d'être toujours là.*

*À mes **amis Tassabih et Loua** et à mon **binôme Nada**,*

Votre amitié, vos encouragements et les moments partagés, notamment les défis relevés ensemble, ont illuminé mon parcours et m'ont donné l'énergie nécessaire pour persévérer. Merci d'être à mes côtés.

*À ma regrettée **grand-mère Louiza**,*

Bien que tu ne sois plus à mes côtés, ton souvenir et tes valeurs continuent de m'inspirer chaque jour. Cette réussite est aussi la tienne

Houyem



Dédicaces

*Papa « **Mahmoud** », Maman « **Dalila** »*

Heureusement, vous êtes là, pour veiller sur nous chaque jour, et nous apprendre à voler de nos propres ailes, mais toujours indispensable à notre équilibre

Avec toute mon admiration, mon amour et ma tendresse un très grand merci, pour votre sacrifice et votre soutien. Je vous aime beaucoup.....

À moi-même,

Pour chaque nuit passée à étudier malgré la fatigue, pour chaque moment de doute surmonté avec courage,

Je me dédie cette réussite comme une preuve que la persévérance, la foi et l'amour du savoir finissent toujours par porter leurs fruits.

Bravo à moi, pour ne jamais avoir abandonné.

*À la fille de mon cœur **Douàa**, et à mes frères **Zakaria** et **Djaber**,*

Votre présence, votre amour et votre soutien ont été une source précieuse de motivation tout au long de ce parcours.

*À ma sœur d'âme **Donya**,*

Pour ta présence à mes côtés, tes encouragements sincères et tous ces éclats de rire partagés qui ont allégé les moments les plus lourds. Merci d'avoir été là, tout simplement.

*À mes précieuses amies **Chaima** et **Mayssoune**, et à ma complice **Houyem**,
Merci pour votre présence bienveillante, vos encouragements constants et les moments partagés entre sérieux et sourires. Votre soutien a été d'une grande valeur dans ce parcours*

Nada

Table des matières

Remerciements

Dédicaces

Résumé

Abstract

ملخص

INTRODUCTION GENERALE..... 1

Chapitre I : Généralités Sur Les Nanomatériaux

I .1 Les nanomatériaux 3

I .1.1. Définition nanomatériaux..... 3

I .1 .2 Différents types des nanomatériaux 3

I .1 .3. Classifications des nanomatériaux 4

I .1 .4 Les propriétés des nanomatériaux : 4

I .1 .5 Processus de fabrication des nanomatériaux : 5

I .2 Couche mince..... 6

I .2 .1 Définition : 6

I .2 .2 Propriétés spécifiques des couches minces : 7

I .2 .3 Les étapes de formation d'une couche mince 7

I .2 .4 Les méthodes d'élaboration des couches minces [9] : 8

I .3 GRAPHENE 9

I .3 .1 La découverte du graphène : 9

I .3 .2 Définition du graphène : 9

I .3 .3 Structure du graphène..... 10

I .3 .4 Propriétés du graphène : 11

I .3 .5 Méthodes de synthèse : 12

I .3 .6 Applications 14

Chapitre II: Généralités sur l'hydrogène

II.1. Historique de l'hydrogène :	17
II.2. Définition :	17
II.3. Les différents types d'hydrogène	18
II.4. Caractéristiques spécifiques de l'hydrogène:	19
II.5. Différents procédés de production d'hydrogène :	20
II.6. Stockage de l'hydrogène	23
II.6.1. Le stockage sous pression.....	23
II.6. 2. Le stockage liquide	24
II.6.3. Le stockage solide.....	24
II.7. Transport et distribution	25
II.7. 1 Transport par canalisation.....	25
II.7. 2 Transport par ferroviaire	25
II.7. 3 Transport maritime.....	25
II.7. 4 Transport routier	25
II.8. Les domaines d'utilisation d'hydrogène	26
II.8. 1. Applications stationnaires.....	26
II.8. 2. Applications mobiles	27
II.8. 3. Applications industrielles.....	27

Chapitre III: Phenomenes D'adsorption

III .1. Définition	30
III .2. Différents types d'adsorption	30
III .2.1 Adsorption physique.....	30
III .2. 2 Adsorption chimique	30
III .3. Description du mécanisme d'adsorption	32
III .4. Facteurs influençant l'adsorption	32
III .5. Isothermes d'adsorption :	33

III .6. Modèle d'isotherme d'adsorption.....	34
III.6.1. Isotherme de Langmuir :.....	34
III .7 Cinétique d'adsorption	35
III.7.1. Pseudo premier ordre.....	35
III.7.2. Pseudo-second ordre.....	36
III.7.3. Modèle de la diffusion intra-particulaire	36
III.7.4. Le modèle d'Elovich :	36
III .8 Thermodynamique de l'adsorption	36
III .9 Domaines d'application de l'adsorption	37

Chapitre IV

Étude Théorique Du Stockage De L'hydrogene : Adsorption Sur Le Graphene

IV.1. Détails de calculs	40
IV.2. Méthodes de la fonctionnelle de la densité (DFT)	40
IV.3. Optimisation structurelle :	40
IV.4. Analyse de la géométrie moléculaire du système H ₂ /graphène	42
IV.5. Évaluation énergétique des configurations H ₂ /graphène	45
IV.6. Potentiel électrostatique de surface moléculaire (MEPs)	49
IV.7. Eude par spectroscopie Infrarouge.....	51
CONCLUSION GENERALE	55
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	57

Liste des figures

Chapitre I : Généralités Sur Les Nanomatériaux

Figure I. 1: Distribution des tailles dans les systèmes naturels et nano technologiques	3
Figure I. 2: classifications des nanomatériaux (a) : 0-D, (b) : 1-D, (c) : 2-D, (d) : 3-D.....	4
Figure I. 3: Méthodes d'élaboration des nanomatériaux	5
Figure I. 4: dépôt d'une couche mince sur un substrat.....	6
Figure I. 5: Diagramme des étapes du procédé de fabrication des couches minces.....	8
Figure I. 6: Méthodes d'élaboration des couches minces	8
Figure I. 7: Représentation tridimensionnelle de la structure cristalline du graphène	9
Figure I. 8: Transformation du graphène (2D) en différentes structures carbonées : fullerène (0D), nanotube de carbone (1D) et graphite (3D).....	10
Figure I. 9: Représentations schématique de la structure du graphène	11
Figure I. 10: Méthode de synthèse du graphène	12
Figure I. 11 : Elaboration du graphène par exfoliation mécanique.....	13
Figure I. 12: Exfoliation thermique du graphène.....	13
Figure I. 13: Les application du graphène.....	15

Chapitre II: Généralités sur l'hydrogène

Figure II. 1: Structure de l'hydrogène	18
Figure II. 2: Principales origines de l'hydrogène	20
Figure II. 3: Electrolyse de l'eau	23
Figure II. 4: Système de production d'hydrogène.....	26
Figure II. 5 : Voiture à hydrogène	27
Figure II. 6: Générateur d'hydrogène d'oxygène pour l'industrie pharmaceutique.....	28

Chapitre III: Phenomenes D'adsorption

Figure III. 1: Phénomènes d'adsorption	30
Figure III. 2 : Illustration schématique de l'adsorption physique et chimique.....	31
Figure III. 3: Mécanisme d'adsorption en phase aqueuse sur charbon actif	32
Figure III. 4 : Les quatre types d'isothermes.....	34

Chapitre IV

Étude Théorique Du Stockage De L'hydrogene : Adsorption Sur Le Graphene

Figure IV. 1: Structure optimisé (a) Graphène, (b) hydrogène.....	41
Figure IV. 2: Visualisation des structures géométriquement optimisées montrant l'interaction entre la molécule d'hydrogène et le graphène dans diverses positions et orientations	42
Figure IV. 3: Représentation des orbitales moléculaires frontières (HOMO et LUMO).	47
Figure IV. 4 : Représentation du potentiel électrostatique moléculaire (MEP) des différentes configurations d'adsorption de H ₂ sur la surface du graphène.....	51
Figure IV. 5: Analyse comparative des spectres infrarouges du graphène avant et après adsorption – Identification des modes vibratoires.....	52

Liste des tableaux

Chapitre I : Généralités Sur Les Nanomatériaux

Tableau I. 1: Évolution des propriétés des particules à l'échelle nanométrique 5

Tableau I. 2: Les propriétés principales de graphène 11

Chapitre II: Généralités sur l'hydrogène

Tableau II. 1: Les différents types d'hydrogène 18

Tableau II. 2: Caractéristiques de l'hydrogène 19

Chapitre III: Phenomenes D'adsorption

Tableau III. 1: Principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique .
..... 31

Chapitre IV

Étude Théorique Du Stockage De L'hydrogene : Adsorption Sur Le Graphene

Tableau IV. 1: Synthèse des paramètres géométriques mesurés pour chaque configuration testée entre l'hydrogène et le graphène. 43

Tableau IV. 2: Énergies électroniques totales (E) et variations d'énergie d'adsorption (ΔE) pour les configurations H₂/graphène optimisées 45

Tableau IV. 3: Énergies des orbitales frontières HOMO-LUMO..... 48

Tableau IV. 4: L'analyse comparative des six configurations après l'adsorption 53

Liste d'abréviation

Abréviation	Définition
IR	InfraRouge
DFT	Density Functional Theory (Théorie de la fonctionnelle de la densité)
B3LYP	Becke, 3-parameter, Lee-Yang-Parr (fonctionnelle hybride utilisée en DFT)
ESP	Electrostatic Potential (Potentiel électrostatique)
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital (Plus haute orbitale moléculaire occupée)
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital (Plus basse orbitale moléculaire inoccupée)
eV	électron-volt
nm	nanomètre
Å	Ångström ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$)
2D	Deux dimensions
CVD	Chemical Vapor Deposition (Dépôt chimique en phase vapeur)
GPa	Gigapascal
VDW	Van der Waals
E_{ads}	Énergie d'adsorption
H₂	Molécule d'hydrogène
Gr	Graphène
V-C	Hydrogène vertical au-dessus d'un atome de carbone
V-Ring	Hydrogène vertical au-dessus du centre d'un anneau hexagonal
H-C	Hydrogène horizontal au-dessus d'un atome de carbone
H-Ring	Hydrogène horizontal au-dessus du centre d'un anneau hexagonal
I-C	Hydrogène incliné au-dessus d'un atome de carbone
I-Ring	Hydrogène incliné au-dessus du centre d'un anneau hexagonal

Résumé

L'hydrogène représente aujourd'hui une solution prometteuse face aux défis énergétiques et environnementaux mondiaux, notamment en tant que vecteur énergétique propre. Toutefois, son stockage efficace reste un obstacle majeur à son exploitation à grande échelle. Dans ce contexte, cette étude s'intéresse à l'adsorption de la molécule d'hydrogène (H_2) sur une surface de graphène, un nanomatériau bidimensionnel possédant des propriétés remarquables, telles qu'une large surface spécifique, une excellente stabilité chimique et une conductivité élevée.

Le travail a été mené à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant la méthode B3LYP avec la base 6-31G. Plusieurs configurations ont été modélisées en variant la position et l'orientation de la molécule d'hydrogène sur la surface du graphène. Les structures optimisées ont été analysées en termes d'énergie d'adsorption, de géométrie moléculaire, d'orbitales frontières (HOMO-LUMO), de potentiel électrostatique (ESP), ainsi que par la spectroscopie infrarouge (IR).

L'analyse spectroscopique IR a permis de suivre les variations vibratoires caractéristiques de la molécule d'hydrogène et du graphène avant et après adsorption, révélant des changements significatifs dans les bandes d'élongation C–H et les modes vibrationnels locaux, confirmant ainsi la nature de l'interaction et les effets structuraux induits. Les résultats ont permis d'identifier les configurations les plus stables, de caractériser la nature de l'interaction, et de montrer le potentiel du graphène pour le stockage d'hydrogène par physisorption.

Mots-clés : Hydrogène, Graphène, Adsorption, DFT, HOMO-LUMO, ESP, Spectroscopie IR.

Abstract

Hydrogen is increasingly seen as a promising energy vector to address global energy and environmental challenges. However, its efficient and safe storage remains a major limitation to its widespread use. In this context, this work focuses on the adsorption of hydrogen (H_2) on graphene, a two-dimensional nanomaterial known for its exceptional properties, such as high surface area, excellent chemical stability, and outstanding electrical conductivity.

The study was conducted using Density Functional Theory (DFT), specifically the B3LYP method with the 6-31G basis set. Various configurations were modeled by changing the position and orientation of the hydrogen molecule on the graphene surface. The optimized structures were analyzed based on adsorption energy, molecular geometry, frontier molecular orbitals (HOMO-LUMO), electrostatic potential (ESP), and infrared (IR) spectroscopy.

IR spectroscopic analysis provided insight into vibrational frequency shifts of hydrogen and graphene before and after adsorption, particularly in the C–H stretching and local vibrational modes, confirming the interaction nature and induced structural modifications. The results identified the most stable configurations, characterized the type of interaction, and confirmed the potential of graphene for hydrogen storage via physisorption.

Keywords: Hydrogen, Graphene, Adsorption, DFT, HOMO-LUMO, ESP, IR Spectroscopy.

ملخص

يمثل الهيدروجين اليوم أحد الحلول الواعدة لمواجهة التحديات الطاقوية والبيئية، نظرًا لاعتباره ناقلًا طاقيًا نظيفًا وصديقًا للبيئة. غير أن مشكل تخزينه بكفاءة وأمان يبقى عائقًا كبيرًا أمام استغلاله الواسع. في هذا الإطار، تهدف هذه الدراسة إلى نمذجة امتزاز جزيئة الهيدروجين (H_2) على سطح الغرافين، وهو نانومادة ثنائية الأبعاد تتميز بخصائص فريدة كالمساحة السطحية الكبيرة، والثبات الكيميائي، والتوصيل الكهربائي العالي.

اعتمدت الدراسة على نظرية دالة الكثافة (DFT) باستخدام دالة B3LYP وقاعدة G31-6، حيث تمت نمذجة عدة وضعيات للجزيئة على سطح الغرافين بتغيير الموضع والاتجاه. تم تحليل البنى المثلى من خلال حساب طاقة الامتزاز، والهندسة الجزيئية، والفجوة الطاقوية بين الـ HOMO والـ LUMO، بالإضافة إلى خرائط الجهد الكهروستاتيكي (ESP)، والتحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (IR).

سمح التحليل الطيفي IR بتتبع التغيرات في الترددات الاهتزازية المميزة للهيدروجين والغرافين قبل وبعد الامتزاز، خاصة في نطاق استطالة C-H والأنماط الاهتزازية المحلية، مما أكد طبيعة التفاعل والتغيرات البنوية الناتجة. أظهرت النتائج أكثر الوضعيات استقرارًا، وحددت طبيعة التفاعل، وأكدت قابلية الغرافين لتخزين الهيدروجين عن طريق الامتزاز الفيزيائي.

الكلمات المفتاحية: الهيدروجين، الغرافين، الامتزاز، DFT، HOMO-LUMO، الجهد الكهروستاتيكي، التحليل الطيفي. IR.

Introduction Générale

INTRODUCTION GENERALE

Au cours des dernières décennies, la croissance rapide de la consommation énergétique mondiale et les préoccupations environnementales croissantes liées aux émissions de gaz à effet de serre ont conduit à une recherche active de solutions alternatives aux combustibles fossiles. Dans ce contexte, l'hydrogène se distingue comme vecteur énergétique prometteur, propre et durable, en raison de sa forte densité énergétique et de sa combustion ne produisant que de l'eau. Toutefois, son stockage efficace et sûr demeure un défi majeur à surmonter pour permettre son intégration à grande échelle dans les systèmes énergétiques.

Parallèlement, les avancées dans le domaine des nanotechnologies ont permis la mise au point de matériaux innovants aux propriétés exceptionnelles. Parmi ceux-ci, le graphène, matériau bidimensionnel constitué d'une seule couche d'atomes de carbone disposés en réseau hexagonal, a suscité un intérêt considérable grâce à ses propriétés mécaniques, thermiques, électroniques et de surface remarquable. Ces caractéristiques en font un candidat idéal pour le stockage ou l'adsorption de gaz, notamment l'hydrogène.

Dans ce travail, nous nous intéressons à l'étude théorique de l'interaction entre la molécule d'hydrogène (H_2) et une surface de graphène, en vue d'évaluer le potentiel de ce dernier comme matériau adsorbant. Pour cela, nous avons eu recours aux méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui permettent de décrire avec précision les propriétés électroniques et structurales des systèmes étudiés. Plusieurs configurations ont été modélisées, en variant la position et l'orientation de l'hydrogène sur le graphène, afin de déterminer les structures les plus stables énergétiquement et d'analyser les modifications structurales et spectroscopiques induites par l'adsorption.

Cette étude s'inscrit dans le cadre du développement de matériaux performants pour le stockage de l'hydrogène, et vise à contribuer à une meilleure compréhension des phénomènes d'adsorption à l'échelle nanométrique, en mettant en évidence le rôle clé du graphène dans les systèmes énergétiques du futur.

Chapitre I

Généralités Sur Les Nanomatériaux

I.1 Les nanomatériaux

I.1.1. Définition nanomatériaux

Les nanomatériaux (nm) Le terme nano tire son origine du mot grec « nanos », qui signifie nain et désigne tout ce qui est de petite taille. Dans le contexte scientifique, il représente une fraction d'un milliard. On définit une nanoparticule comme une particule ayant au moins une dimension spatiale qui est inférieure à 100 nm. L'unicité d'une nanoparticule est caractérisée par la présence majoritaire de ses atomes à la surface. Cela donne à la nanoparticule une surface d'interaction (surface spécifique) considérable, menant à des caractéristiques physiques et chimiques spécifiques. Ces caractéristiques peuvent provoquer des effets biologiques spécifiques [1].

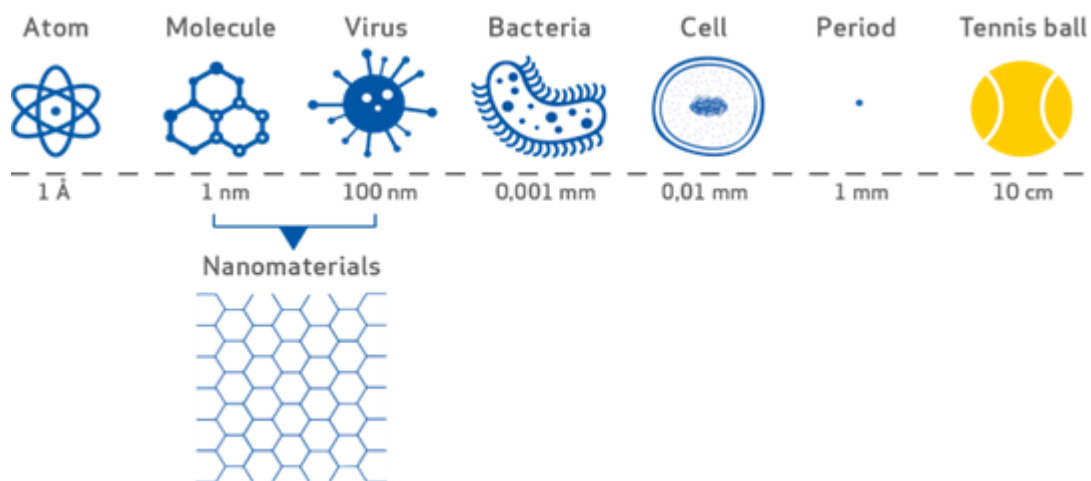


Figure I. 1: Distribution des tailles dans les systèmes naturels et nano technologiques

I.1.2 Différents types des nanomatériaux

On peut classer ces nanomatériaux en trois catégories :

- **Matériaux nano chargés ou nano renforcés :** Les nano-objets sont intégrés ou fabriqués dans une matrice afin d'apporter une fonctionnalité supplémentaire ou de modifier certaines caractéristiques physiques. Les nano-composites illustrent parfaitement l'idée d'un matériau renforcé pour obtenir une résistance à l'abrasion accrue.
- **Matériaux nano-structurés en surface :** Les éléments de revêtements de surface sont composés de nano-objets. Les méthodes de production de ces couches se basent sur des techniques de dépôt physique (PVD, faisceau d'électrons, ablation laser...) ou chimique (CVD, épitaxie, sol-gel).

- Matériaux nano-structurés en volume : Les nano-objets peuvent aussi constituer les composants de matériaux massifs qui, grâce à leur structure intrinsèquement nanométrique (porosité, microstructure, réseau de nanocristaux), jouissent de caractéristiques physiques spécifiques [2].

I.1.3. Classifications des nanomatériaux

La classification des nanomatériaux est basée sur le nombre de dimensions, comme le montre la figure I.2.

- 0-D** : toutes les dimensions (x, y, z) sont inférieures à 100 nm, incluant les nano sphères et nano clusters.
- 1-D** : deux dimensions sont nanométriques, l'autre est plus grande, ce qui donne des structures en forme d'aiguille telles que nano fibres, nanotubes, nano tiges et nano fils.
- 2-D** : une seule dimension est à l'échelle nanométrique, les deux autres sont plus grandes, formant des structures en plaque comme les films minces, nano couches et nano revêtements.
- 3-D** : aucune dimension n'est confinée à l'échelle nanométrique ; il s'agit de nanomatériaux en vrac, composés de cristaux nanométriques arrangés de façon multiple. On y trouve des dispersions de nanoparticules, des faisceaux de nanofils et nanotubes, ainsi que des multi nano-couches combinant des éléments 0D, 1D et 2D en contact étroit [3].

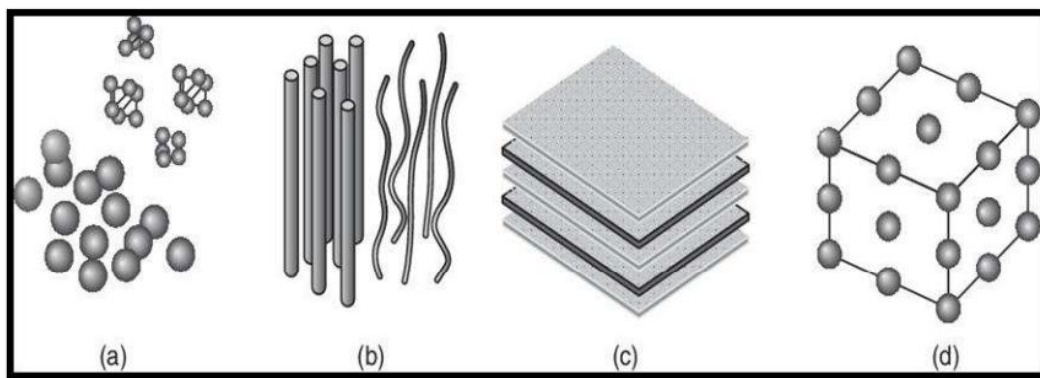


Figure I. 2: classifications des nanomatériaux (a) : 0-D, (b) : 1-D, (c) : 2-D, (d) : 3-D

I.1.4 Les propriétés des nanomatériaux :

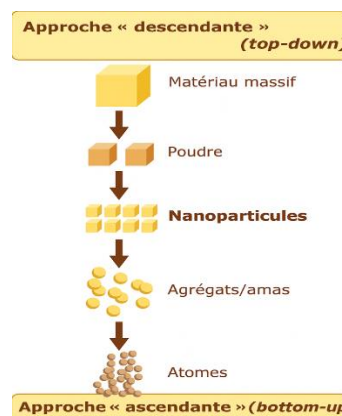
Le tableau suivant indique les principales propriétés physiques et chimiques du nanomatériau considéré, qui déterminent son comportement et ses applications potentielles.

Tableau I. 1: Évolution des propriétés des particules à l'échelle nanométrique [4]

Propriétés	Exemples
Catalytique	-Efficacité catalytique élevée due au rapport surface/volume élevé.
Electrique	-Augmentation de la conductivité électrique des céramiques et des nano composites magnétiques. -Augmentation de la résistance électrique des métaux.
Magnétique	-Augmentation de la coercivité magnétique, comportement super paramagnétique.
Mécanique	-Augmentation de la dureté et de la solidité des métaux et des alliages, de la ductilité et de la superplasticité des céramiques.
Optique	-Changement spectral de l'absorption optique et des propriétés fluorescentes, augmentation de l'efficacité quantique des cristaux semi-conducteurs.
Stérique	-Augmentation de la sélectivité Sphères creuses pour un transport spécifique de médicaments et une distribution contrôlée.
Biologique	-Augmentation de la perméabilité vis-à-vis des barrières biologiques (membrane, barrière épithéliale,...), augmentation de la biocompatibilité.

I.1 .5 Processus de fabrication des nanomatériaux :

Il existe diverses technologies pour la fabrication de nano-objets, à cet égard. Il est essentiel de maîtriser plusieurs paramètres, tels que la dimension, la forme et la composition. Dans le secteur des nanomatériaux, on distingue principalement deux types d'approches :

**Figure I. 3:** Méthodes d'élaboration des nanomatériaux

a) La méthode descendante (Top-down)

Dans cette méthode, une approche destructive est utilisée. À partir d'une molécule plus grosse, qui s'est décomposée en unités plus petites, puis ces unités sont converties en nanoparticules appropriées. Cette approche n'a pas un bon contrôle de la taille et de la structure des particules

b) La méthode ascendante (Bottom-up)

Cette approche est la plus utilisée par les scientifiques dans la synthèse de nanoparticules car elle consiste à construire un matériau à partir du bas : atome par atome et molécule par molécule avec des propriétés contrôlées.

La différence entre les deux techniques est que l'approche descendante se limite à des procédés mécaniques et permet d'obtenir une quantité importante de matière avec un contrôle amoindri. Alors que l'approche ascendante permet de préparer une large gamme de matériaux avec une taille et une morphologie bien contrôlée, mais en parallèle nécessite l'utilisation de procédés physiques et chimiques [5]

I.2 Couche mince**I.2.1 Définition :**

Une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposé sur un autre matériau, appelé "substrat" dont l'une des dimensions qu'on appelle quelques " μm " (typiquement ce sont des couches de 10 à 100 nanomètres d'épaisseur). Cette faible valeur de l'épaisseur rend l'effet de la surface très important sur les propriétés du volume de la couche. Ce qui est en général négligé dans le cas des matériaux massifs [6].

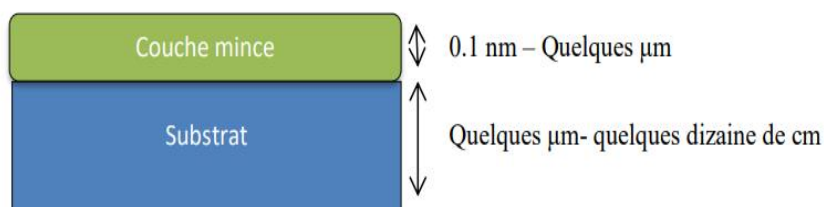


Figure I. 4: dépôt d'une couche mince sur un substrat

I.2.2 Propriétés spécifiques des couches minces :

Les caractéristiques de la matière en films minces peuvent être intrinsèquement distinctes. Cela peut être dû à la microstructure du matériau, aux effets de surface ou d'interface, ou encore à la géométrie du composé en question (effets de taille). En fin de compte, les fonctions des couches minces doivent se concrétiser par des buts opérationnels clairement définis, associés à des propriétés physiques. Par conséquent, ces couches minces doivent présenter certaines caractéristiques telles que :

- Une haute ténacité ;
- Une adhésion parfaite au substrat ;
- Une importante capacité à prévenir et ralentir la formation de fissures ;
- Une dureté considérable ;
- Une inertie chimique importante ;
- Une faible conductivité et diffusivité thermique ;
- Une résistance élevée à l'oxydation ;
- Une épaisseur appropriée ;
- Un rôle de barrière pour la diffusion [7]

I.2.3 Les étapes de formation d'une couche mince

Le processus de dépôt d'une couche mince se divise en trois phases majeures :
- Le matériau de base du film, qu'il soit solide, liquide, vapeur ou gaz, est représenté par la source.

-**Transport** : se réalise par vaporisation si la matière est solide (évaporation thermique, canon à électrons, ablation laser, ions positifs), ou par pression de vapeur suffisante pour les gaz et liquides à température modérée.

- **Le dépôt** : est influencé par les conditions de la source, les modalités de transport et la nature du substrat. Selon la méthode employée, les étapes peuvent être distinctes ou se chevaucher. [8].

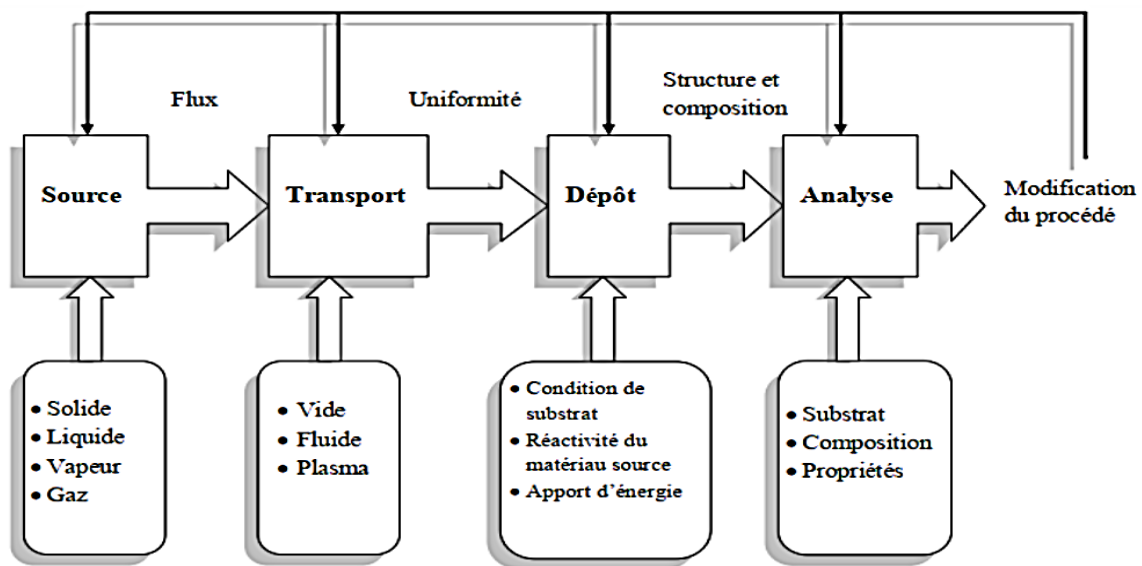


Figure I. 5: Diagramme des étapes du procédé de fabrication des couches minces

I.2.4 Les méthodes d'élaboration des couches minces [9] :

Il existe plusieurs méthodes pour l'élaboration des couches minces. Celles-ci sont réparties en deux grandes familles :

- Les méthodes physiques.
- les méthodes chimiques.

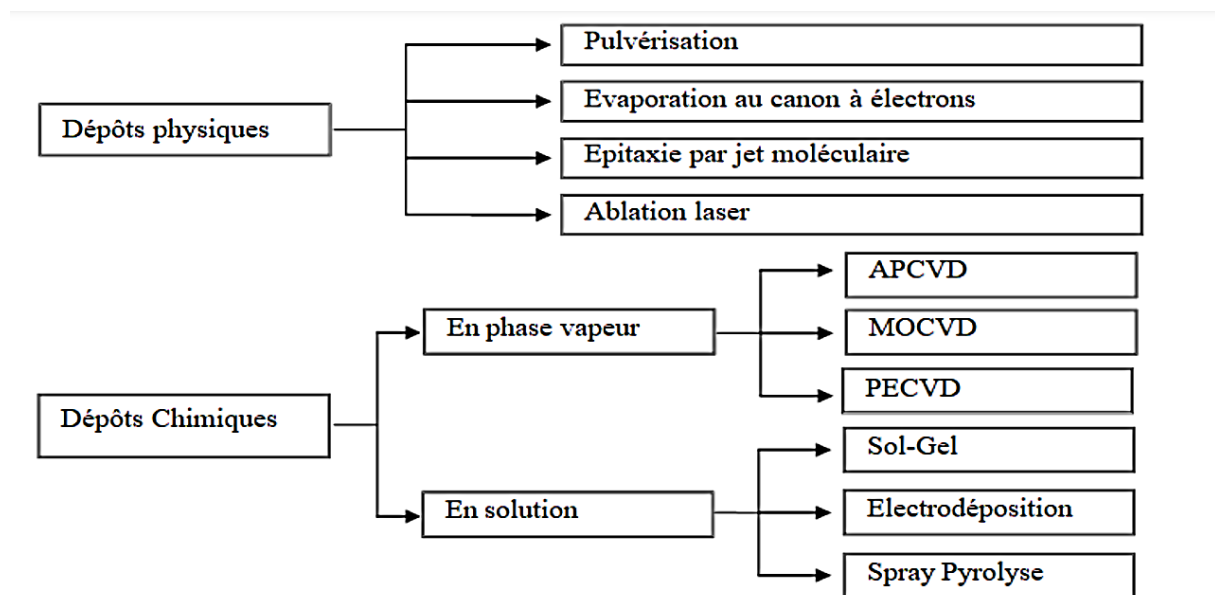


Figure I. 6: Méthodes d'élaboration des couches minces

I.3 GRAPHENE

I.3.1 La découverte du graphène :

Historiquement, les scientifiques ont théorisé sur le graphène depuis des décennies. Il a probablement été produit en petites quantités, sans le savoir, pendant des siècles, grâce à l'utilisation du crayon et d'autres applications similaires de graphite. Il a été observé sous le microscope électronique en 1962, mais n'était pas étudié. Le matériau a été plus tard redécouvert, isolé et caractérisé en octobre 2004 par Andre Geim et Konstantin Novoselov de l'Université de Manchester. En septembre 2005, Philip Kim et al de l'université de Columbia ont signalé l'observation de l'effet Hall quantique dans le graphène ce qui a été confirmé par le groupe d'Andre Geim et Konstantin Novoselov en 2007, les deux groupes ont publié conjointement leurs observations de l'effet Hall quantique dans le graphène à température ambiante. En 2010, Andre Geim et Konstantin Novoselov ont reçu le Prix Nobel de physique pour les expériences de pointes sur le graphène, le matériau à deux dimensions. Depuis, les scientifiques poursuivent la recherche sur les nouvelles propriétés du graphène telles que l'effet transistor, le magnétisme, le transport balistique des charges et les larges oscillations quantiques dans le graphène, pour étendre le champ d'application de ce matériau [10].

I.3.2 Définition du graphène :

Le graphène est la forme fondamentale du graphite. Il est décrit comme une couche plane d'atomes de carbone hybridés sp^2 reliés entre eux de manière covalente dans un réseau bidimensionnel qui ressemble à un « nid d'abeilles ». Il s'agit de l'élément fondamental des diverses nanostructures carbonées de dimensions variées telles que les fullerènes (0 D), les nanotubes de carbone (1 D) et le graphite (3D). [11]

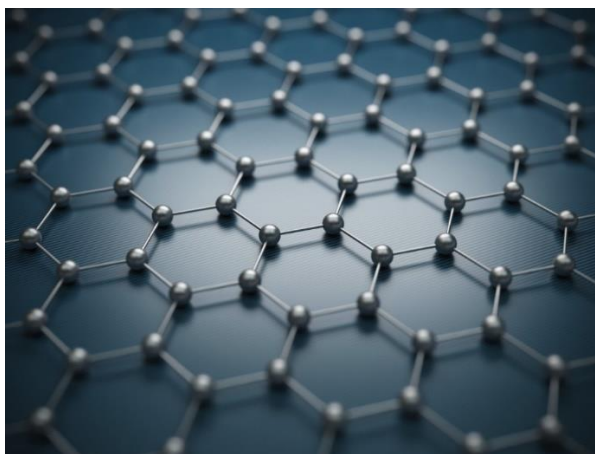


Figure I. 7: Représentation tridimensionnelle de la structure cristalline du graphène

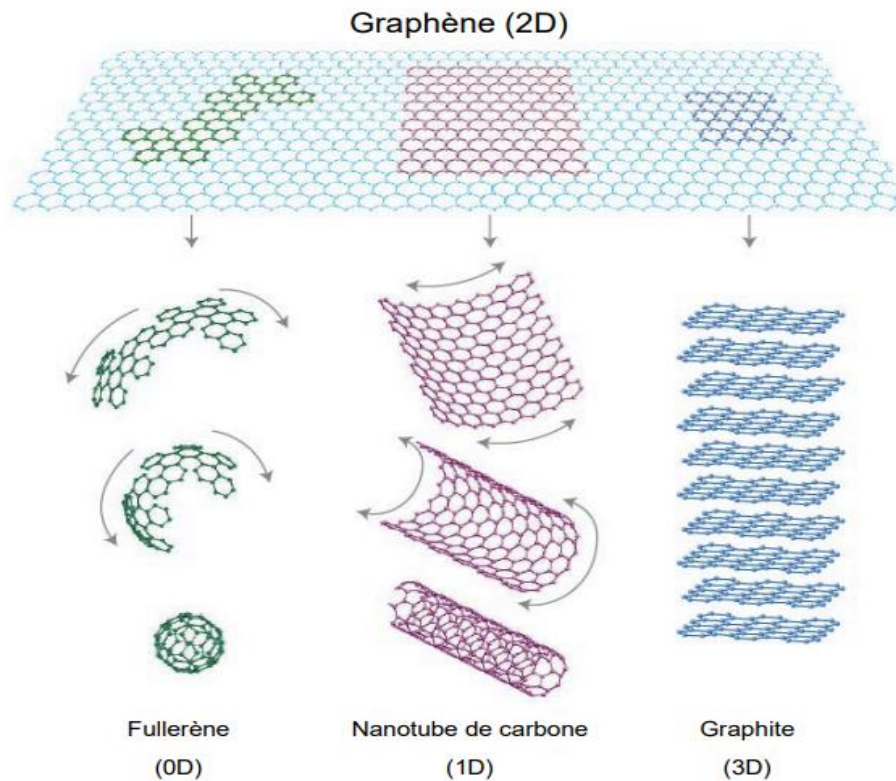


Figure I. 8: Transformation du graphène (2D) en différentes structures carbonées : fullerène (0D), nanotube de carbone (1D) et graphite (3D).

I .3 .3 Structure du graphène

Dans la structure en nid d'abeille du graphène, les atomes de carbone s'organisent dans une structure cristalline bidimensionnelle et forment des hexagones avec une hybridation sp^2 des atomes de carbone. Les liaisons hybridées sp^2 pointent vers les sommets d'un triangle et forment des angles de 120° entre elles. L'orbitale p_z restante est disposée verticalement par rapport à ce plan. Le recouvrement des orbitales atomiques entre carbones voisins conduit à la formation de trois liaisons σ et d'une liaison π . Ces liaisons sont responsables de la grande stabilité mécanique du graphène et de sa solidité. Les orbitales p_z perpendiculaires au plan du graphène forment des liaisons π qui sont responsables de la conduction électronique du graphène tandis que les liaisons sigma sont responsables de la rigidité et des propriétés mécaniques du graphène [12].

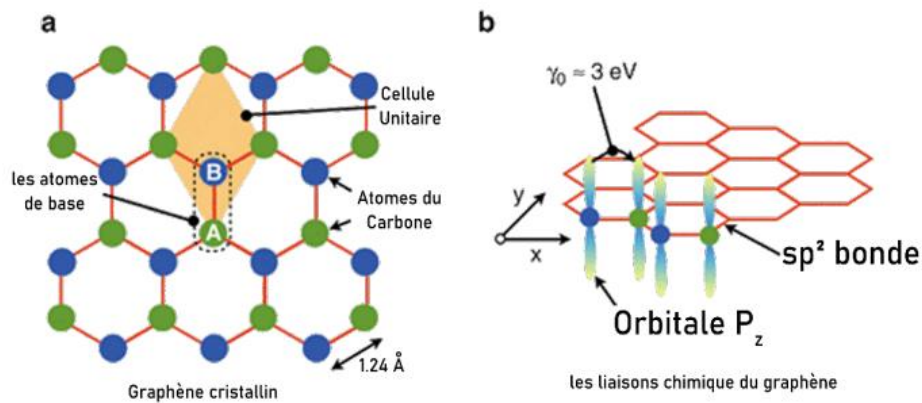


Figure I. 9: Représentations schématisées de la structure du graphène

I.3.4 Propriétés du graphène :

Le graphène est un matériau qui possède des propriétés intéressantes résumées dans le tableau suivant :

Tableau I. 2: Les propriétés principales de graphène

Propriétés	Valeurs
Dimensionnalité	2D
Module de Young	~ 1 (TPa)
Résistance mécanique	~ 130 (MPa)
Conductivité thermique	$5 \cdot 10^3$ (W/(m·K))
Conductivité électrique	$6 \cdot 10^3$ (S/cm)
Mobilité des charges	$\sim 2 \cdot 10^5$ (cm ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹)
Surface spécifique	2600 (m ² /g)

a) Propriétés chimiques :

Le graphène possède une surface spécifique de 2630 m² g⁻¹, supérieure à d'autres allotropes du carbone et pourrait donc adsorber des molécules, ou faire de la catalyse hétérogène, il est considéré comme chimiquement stable en raison de son système π -conjugué « infini ». La formation d'une liaison covalente dans le plan de graphène conduit à la rupture d'une double liaison sp² et la création d'une simple liaison sp³.

b) Propriétés optiques :

Le graphène étant constitué d'une couche mince d'atome de carbone, les photons peuvent passer facilement à travers sa maille. Il absorbe 2.3% de la lumière blanche incidente.

Dans ce matériau la lumière excite les électrons qui sont alors capables de se déplacer et de créer un courant électrique.

I.3.5 Méthodes de synthèse :

Au cours des dix dernières années, diverses techniques de production du graphène ont été mises au point. Ces techniques sont classées en deux groupes : L'approche descendante et l'approche ascendante « top-down et bottom-up ».

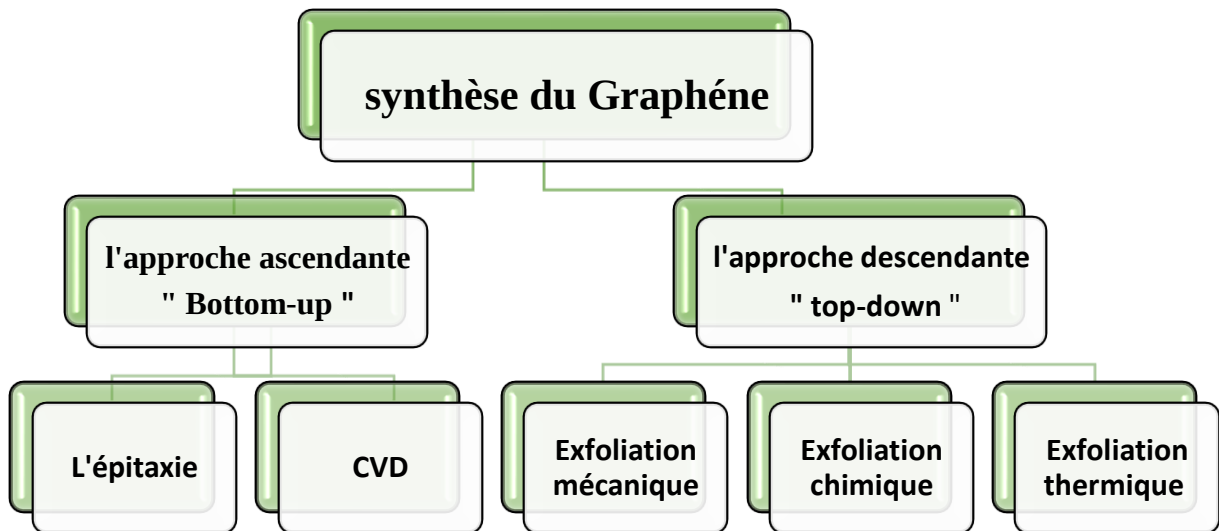


Figure I. 10: Méthode de synthèse du graphène

L'approche descendante "TOP DOWN" :

Cette approche implique la formation du graphène à partir de la séparation des feuillets de graphite notamment en utilisant des techniques telles que l'exfoliation mécanique ainsi que chimique [13].

1. L'exfoliation mécanique

L'une des premières techniques utilisées pour obtenir du graphène de qualité élevée est la méthode d'exfoliation. Elle repose sur l'application d'une contrainte mécanique longitudinale ou transversale, provoquée à la surface de matériaux multicouches soit par un simple morceau de bande adhésive, soit par une aiguille d'AFM [14].

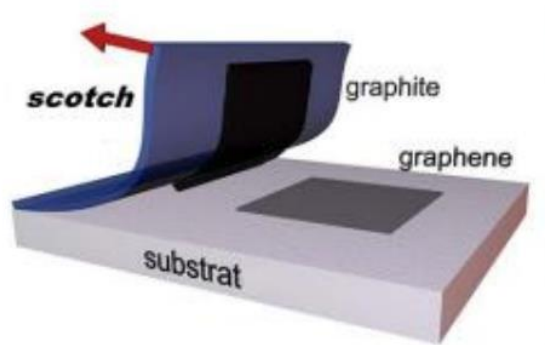


Figure I. 11 : Elaboration du graphène par exfoliation mécanique.

2. L'exfoliation chimique :

Cette procédure s'appuie sur l'élaboration du graphène par l'exfoliation chimique du graphite, à l'aide de la méthode d'Hummers modifiée, et se déroule en trois phases : La première phase : La conversion du graphite en oxyde de graphite grâce à un traitement acide et oxydant.

La seconde phase : Détachement des couches d'oxyde de graphène (GO) par divers procédés d'exfoliation (chimique, thermique, à ultrasons, électrochimique, etc.). La troisième phase : La diminution de fonctions oxygénées par le biais de techniques chimiques, thermiques, d'ultrasons, etc. Le graphène produit est appelé oxyde de graphène réduit (rGO) car il conserve toujours des groupes oxydés à la surface du graphène [15].

3. L'exfoliation thermique :

La décomposition groupes fonctionnels contenant de l'oxygène entre les couches de graphène dans le graphite, par augmentation de la température, on a la décomposant les espèces introduites ce qui génère des gaz, Lors que la pression exercée devient plus forte que les interactions de van der Waals, les couches d'oxyde de graphène réduit sont alors exfoliées[16].

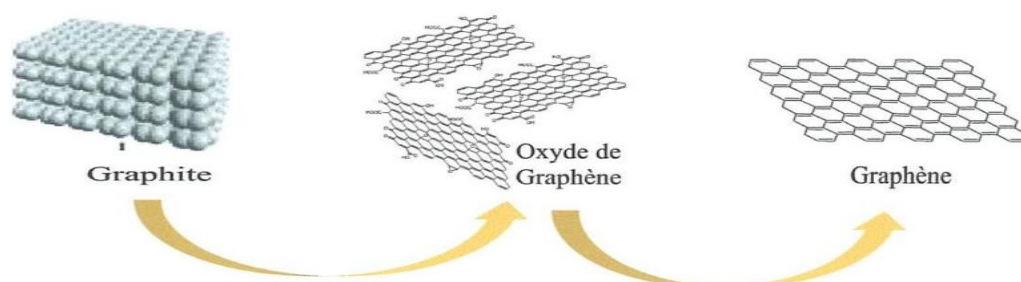


Figure I. 12: Exfoliation thermique du graphène.

L'approche ascendante

"BOTTOM UP" : Cette approche se produit par la formation d'un réseau atome par atome jusqu'à l'obtention de feuillets de taille désirée [13].

L'épitaxie : Décomposition thermique du carbure de silicium :

Le graphène est obtenu par sublimation à haute température du carbure de silicium, ce qui donne une surface riche en carbone qui est ensuite réorganisée en une couche de graphène, connue sous le nom d'homo-épitaxie ou d'hétéro-épitaxie[14].

Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) :

La deuxième méthode consiste à créer du graphène en déposant chimiquement des hydrocarbures aqueux sur une surface métallique, provoquant la décomposition des atomes, libérant du carbone pour former du graphène[17].

I.3.6 Applications

- Disques durs capables d'emmagasiner 1 000 fois plus d'information.
- Les semi-conducteurs sur lesquels s'appuient les ordinateurs ultrarapides de l'avenir (et qui remplacent le silicium).
- Des écrans flexibles (enroulables et pliables, servant de base à plusieurs dispositifs) extrêmement fins, qui pourront s'intégrer à des systèmes de type « paiement sans contact ».
- Des appareils photos et des caméscopes à vision nocturne.
- Des batteries à durée de vie plus longue pour les téléphones portables, les ordinateurs et les voitures électriques (les électrodes de graphène font des batteries dix fois plus durables que celles que nous utilisons aujourd'hui pour recharger nos mobiles).
- De nouveaux réseaux de télécommunication ultrarapides
- Des ultra-condensateurs (pour les automobiles et les trains électriques, et pour améliorer le rendement des lignes de distribution électrique).
- Des applications aéronautiques : pour des avions qui voleront bien plus vite et émettront moins de gaz nocifs dans l'atmosphère.
- De puissants panneaux solaires, d'une efficacité de 42 % (actuellement, leurs cellules ne convertissent en électricité que 16 % de l'énergie qu'elles reçoivent).
- Des téléviseurs OLED (Organic LED) qui seront fabriqués dans des matériaux organiques, plus respectueux de l'environnement.

- Des membranes efficaces, du point de vue énergétique, dans la production de gaz naturel et, de plus, dans la réduction des émissions de dioxyde de carbone des cheminées thermiques et des tuyaux d'échappement des véhicules.
- Baisse du coût du processus de séparation du gaz dans la fabrication de plastiques et de combustibles.
- Des applications médicales, comme la mise au point de nouveaux vaccins contre le cancer et de capteurs à tatouer sur les dents pour détecter des pathologies [18]

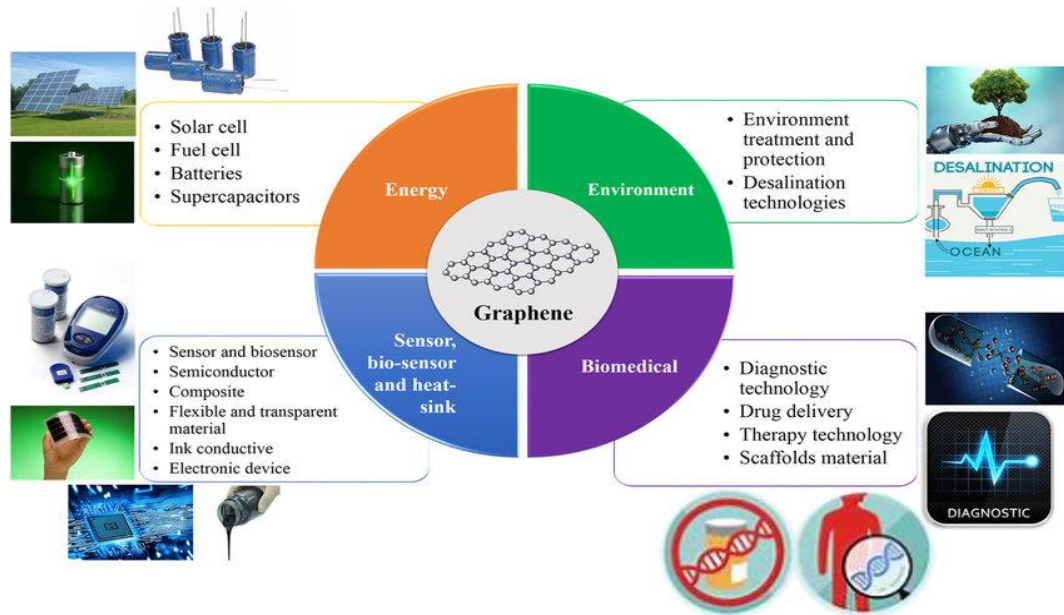


Figure I. 13: Les application du graphène.

Chapitre II

Généralités sur l'hydrogène

II.1. Historique de l'hydrogène :

L'histoire de l'hydrogène remonte au début du 16^{ème} siècle quand l'alchimiste suisse Paracelse étudia l'action du vitriol, en fait de l'acide sulfurique, sur des copeaux de fer. Il nota seulement qu'il fut intrigué par ce gaz inodore qui s'en dégageait. Il faut ensuite attendre le milieu du 18^{ème} siècle pour que le chimiste britannique Henry Cavendish reprenne les travaux de Paracelse, et que le chimiste suisse Théodore Turquet de Mayerne, en 1773, mette en évidence l'inflammabilité de ce gaz baptisé « air inflammable ». Ces travaux furent ensuite poursuivis par de nombreux chimistes, dont le français Lavoisier. Il en résulta une communication à l'Académie des sciences en 1783, c'est alors qu'il fut appelé gaz hydrogène, ce qui signifie : gaz qui produit de l'eau.

Dès le début du 19^{ème} siècle, l'hydrogène pénétra de nom aux secteurs industriels, comme la chimie, la pétrochimie et la fabrication des engrais, ...etc. L'hydrogène commença à être utilisé dans le domaine énergétique pour l'éclairage public et les applications domestiques. A partir du 1971, l'hydrogène est de plus en plus utilisé dans divers secteurs industriels, tant pour ses propriétés chimiques que pour ses performances énergétiques [19].

II.2. Définition :

L'hydrogène est l'élément chimique le plus simple : son noyau se compose d'un unique proton et son atome ne compte qu'un électron. La molécule de dihydrogène (H_2) est constituée de deux atomes d'hydrogène. On parle communément d'hydrogène pour désigner en effet le dihydrogène

L'hydrogène est très abondant à la surface de la terre mais n'existe pas à l'état pur, il est toujours lié à d'autres éléments chimiques, dans des molécules comme l'eau, les hydrocarbures

Les organismes vivants (animal ou végétal) sont également composés d'hydrogène. La biomasse constitue donc une autre source potentielle d'hydrogène. Extraire l'hydrogène de ces sources primaires que sont les hydrocarbures, la biomasse ou encore l'eau nécessite un apport en énergie, comme pour l'électricité, on considère ainsi que l'hydrogène est un vecteur énergétique

L'hydrogène pourrait être quasi inépuisable, à condition de savoir le produire en quantité suffisante et à un coût compétitif et idéalement à partir d'énergie (nucléaire et

renouvelable). On appelle technologie de l'hydrogène l'ensemble des technologies étudiées pour produire l'hydrogène, le stocker et le convertir à des fins énergétiques [20].

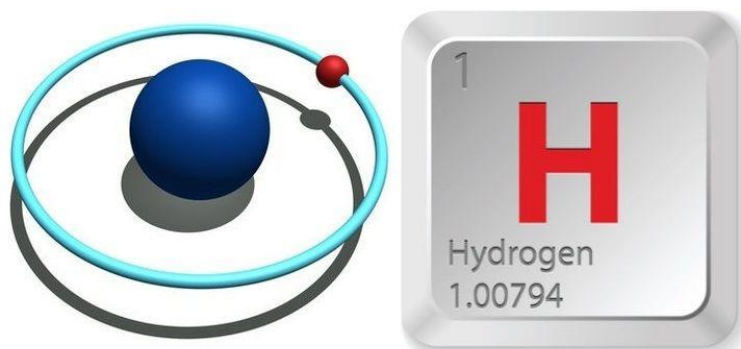


Figure II. 1: Structure de l'hydrogène

II.3. Les différents types d'hydrogène

Afin de mieux comprendre les différentes méthodes de production et leurs impacts environnementaux, le tableau suivant présente les principaux types d'hydrogène [21].

Tableau II. 1: Les différents types d'hydrogène

TYPE	DESCRIPTION
HYDROGENE VERT	Produit par électrolyse de l'eau en utilisant exclusivement de l'électricité issue de sources d'énergie renouvelables
HYDROGENE GRIS	Obtenu par des procédés thermochimiques à partir de sources fossiles comme le charbon ou le gaz naturel
HYDROGENE BLEU	Fabriqué comme l'hydrogène gris, mais le CO ₂ émis lors de la production est capté pour être réutilisé ou stocké
HYDROGENE JAUNE	Spécifique à la France, produit par électrolyse comme l'hydrogène vert, mais l'électricité provient principalement du nucléaire
HYDROGENE VERT	L'hydrogène « vert » devient « renouvelable », le « gris » devient « fossile » et les hydrogènes « bleu » et « jaune » sont regroupés sous le terme « bas-carbone »

II.4. Caractéristiques spécifiques de l'hydrogène:

L'hydrogène est un gaz qui présente les caractéristiques suivantes : il est incolore, inodore et non toxique. Il est également le gaz le plus léger dans des conditions normales de température et de pression, avec une densité environ quatorze fois plus faible que celle de l'air. En effet, sa densité relative par rapport à l'air est de 0.07.

Tableau II. 2: Caractéristiques de l'hydrogène [22]

Pouvoir calorifique inférieur (PCI)	119930 kJ/kg
Pouvoir calorifique supérieur (PCS)	141860 kJ/kg
Densité du gaz à 20.3K	1.34 kg/m ³
Densité du gaz à 273K	0.08988 kg/Nm ³
Densité du liquide à 20.3K	7.79 kg/m ³
Énergie de vaporisation	445.4 kJ/kg
Conductivité thermique de gaz	0.1897 W/(m.K)
Capacité thermique spécifique (Cp)	14266 J/kg.K
Capacité thermique spécifique (Cv)	10300 J/kg.K
Énergie de liquéfaction théorique	14112 J/g
Masse atomique relative	1.0079
Constante spécifique des gaz	4124.5 J/kg.K
Température de solidification	14.01 K
Température de vaporisation à pression atmosphérique standard (1013 mbar)	20.268 K
Température de combustion spontanée dans l'air	858 K
Température de combustion dans l'air	2318 K
Limite supérieure et inférieure d'inflammabilité dans l'air (vol %)	4-75
Limite de détonabilité dans l'air (vol%)	13-65
Énergie d'inflammation minimale	20 J
Énergie théorique de détonation	2.02 (kg de TNT/m ³ de gaz)
Pression de détonation	14.7 bar
Vitesse de diffusion atmosphérique	0.61 cm/s
Vitesse de propagation explosive dans l'air	2 km/s
Composition stœchiométrique dans l'air (vol)	29.53%

II.5. Différents procédés de production d'hydrogène :

Bien que l'hydrogène soit l'élément le plus abondant sur Terre, il ne se trouve généralement pas à l'état libre et doit être extrait à partir de sources spécifiques. Il peut être produit à partir de diverses ressources, telles que l'eau, les combustibles fossiles et la biomasse.

Actuellement, la majeure partie de l'hydrogène (96 %) est produite par reformage d'hydrocarbures. Le choix de la méthode de production d'hydrogène dépend de plusieurs paramètres tels que la disponibilité de l'énergie primaire, la pureté requise et les débits de production.

Les principales méthodes de production d'hydrogène utilisées aujourd'hui sont les suivantes :

1. Production de l'hydrogène à partir des énergies fossiles.
2. Production de l'hydrogène à partir de la biomasse.
3. Production de l'hydrogène à partir de l'eau [23].

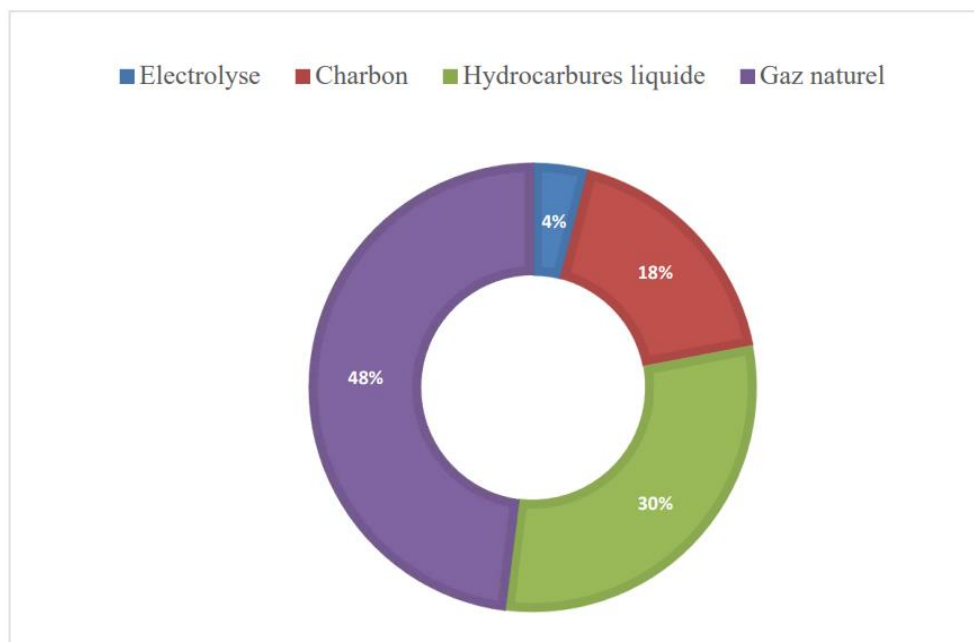


Figure II. 2: Principales origines de l'hydrogène

1) PRODUCTION D'HYDROGENE A PARTIR DE COMBUSTIBLES FOSSILES

Les combustibles fossiles (pétrole, gaz naturel et charbon) ont un large domaine d'application, principalement fournir de l'énergie dans divers domaines, et aussi dans les synthèses de composés organiques par processus chimiques.

a) Reformage des combustibles fossiles à la vapeur d'eau (ou vaporeformage):

Procédé de référence, le plus économique. Le vaporeformage du gaz naturel est la méthode la plus courante. Elle casse la molécule de méthane (CH_4), principal composant du gaz naturel, qui possède atomes d'hydrogène, avec de la vapeur d'eau à 9°C . Deux réactions successives permettent de produire de l'hydrogène (H_2) et du dioxyde de carbone (CO_2):



Ce procédé génère du dioxyde de carbone qui pourrait être capté et stocké dans le futur. Le vaporeformage du biogaz est également possible [24].

b) L'oxydation partielle:

L'hydrogène peut être synthétisé par l'oxydation des hydrocarbures en présence d'air ou d'oxygène pur, un processus appelé oxydation partielle, qui est également un processus de production majeur. Dans le cas du méthane, l'oxydation partielle de ce dernier peut être décrite par l'équation suivante [24] :



c) Le reformage aérotherme :

Le reformage auto thermique est une combinaison d'oxydation partielle et de reformage à la vapeur, comme le montre l'équation suivante :

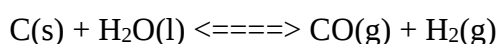


Ce procédé sert à compenser la réaction endothermique de formation de vapeur par une réaction exothermique d'oxydation partielle. Dans ce procédé, le gaz naturel et l'oxygène sont mélangés en parallèle avec de la vapeur d'eau avant d'être préchauffés. Ils sont ensuite envoyés dans des réacteurs (catalyseurs à base de nickel à une pression de 20 à 60 bars et à une température de

900 à 1100°C) pour la production de gaz de synthèse. La composition typique du gaz résultant est : 68 % H₂, 20 % CO, 10 % CO₂, de petites quantités de CH₄ et N₂ [24].

d) Gazéification du charbon

Source principale d'H₂ avant l'utilisation du gaz naturel. Elle n'est plus utilisée actuellement sauf en Afrique du Sud ou en Chine, elle permet de produire de l'électricité et des sous-produits comme l'hydrogène en mélangeant le charbon, l'eau, et l'air à 1000°C et sous pression ; Le principe est le suivant : formation du gaz à l'eau ou gaz de synthèse



Enthalpie de réaction à 298K = +131 kJ/mole. Cette réaction endothermique nécessite un soufflage de dioxygène pour maintenir la température par combustion du carbone [24].

2) PRODUCTION D'HYDROGENE A PARTIR BIOMASSE

La production d'hydrogène à partir de la biomasse repose principalement sur le procédé de gazéification thermique par lequel des composés organiques tels que le bois, les produits agricoles, les déchets urbains, se décomposent principalement en hydrogène et monoxyde de carbone. Le terme gazéification décrit le processus thermochimique se déroulant à température élevée (800-1100°C) entre la biomasse et un réactif gazeux (air, oxygène, vapeur d'eau) pour produire un gaz de synthèse riche en CO et H₂. La différence par rapport à la combustion se situe dans la quantité suffisante pour conduire à l'oxygène utilisée (oxygène de l'air, oxygène de la vapeur) qui n'est pas en quantité suffisante pour conduire à l'oxydation totale de la biomasse (combustion). Le procédé de production d'hydrogène par gazéification de la biomasse comporte quatre principales étapes :

- ☐ Production du gaz de synthèse,
- ☐ Purification du gaz de synthèse par élimination des impuretés (H₂S, NH₃ ...),
- ☐ Réaction de water-gas-shift (WGS) en vue de convertir le monoxyde de carbone contenu dans le gaz de synthèse en hydrogène en présence de la vapeur d'eau,
- ☐ Purification et production d'hydrogène à grande pureté [25].

3) PRODUCTION D'HYDROGENE PAR ELECTROLYSE

Procédé qui nécessite de l'électricité (rentable si la production d'électricité présente elle-même un coût peu élevé). Le courant électrique décompose la molécule d'eau en hydrogène et en dioxygène (O₂) [24].



Ce procédé correspond à la réaction inverse de celle se produisant dans une pile à combustible. Il permet de produire un hydrogène très « propre » (si l'électricité est produite en utilisant des sources renouvelables) mais n'est pas encore viable économiquement (2 à 3 fois plus coûteux que le procédé de vaporeformage). Le rendement de cette technique est de 40% sur toute la chaîne mais peut atteindre 80% en récupérant la chaleur

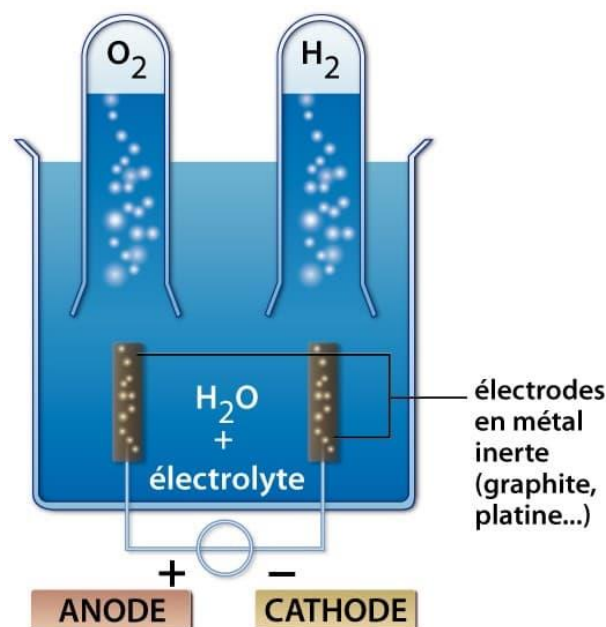


Figure II. 3: Electrolyse de l'eau

II.6. Stockage de l'hydrogène

Une fois produit, l'hydrogène doit être stocké pour pouvoir ensuite être distribué. Il peut être stocké de trois manières différentes : gazeux, liquide ou solide. Ces trois méthodes de stockage diffèrent par leurs densités volumiques et gravimétriques et aussi par leurs aspects sécuritaires et leurs coûts.

II.6.1. Le stockage sous pression

Le stockage de l'hydrogène sous forme gazeuse est une technologie mature et aussi la méthode la plus commune. Pour augmenter la densité,

Le stockage sous forme comprimée est le plus utilisé actuellement. L'hydrogène peut se stocker à température ambiante et sous pression de 200 à 700 bars, il est alors à l'état gazeux et sa densité est faible. Toutefois la compression de l'hydrogène est consommatrice d'énergie ($\approx 10\%$ de l'énergie de combustion de l'hydrogène).

L'hydrogène peut être stocké dans des petites bouteilles de 10 L et jusqu'à des grands réservoirs de 10 000 L, il existe des réservoirs ronds ou cylindrique, le réservoir est fait d'alliages métalliques très résistants à la corrosion. L'intérêt de stocker l'hydrogène sous pression réside dans le fait que l'on possède une grande maîtrise de la technologie et que le remplissage est très rapide, cette technique présente des inconvénients comme :

- ☐ La faible densité volumétrique.
- ☐ La nécessité de concevoir des réservoirs résistants aux chocs et adaptables aux véhicules pour les applications embarquées.

II.6. 2. Le stockage liquide

Ce modèle de stockage est une solution très attractive, l'hydrogène est refroidi à -253°C et devient liquide, ce qui lui confère une densité plus élevée. Ce mode de stockage nécessite une grande quantité d'énergie de refroidissement (25 % de l'énergie de combustion de l'hydrogène). La maîtrise du stockage de l'hydrogène à des températures aussi basses a conduit à des évolutions technologiques majeures.

L'hydrogène est stocké dans des réservoirs de double paroi, entre ces dernier un espace contenant des super isolant ou d'air liquide son but est de limiter les échanges thermiques.

Les réservoirs sont en acier ou en matériaux composites pour réduire leur masse. La densité de l'hydrogène à l'état liquide à une température de 20K et une pression de 1 bar est de $71,1 \text{ kg/m}^3$ (i.e. 1 kg d'hydrogène occupe un volume de 13 L), ce qui est bien supérieure à celle de l'hydrogène gazeux sous pression. Finalement, la capacité volumique est 2 à 3 fois supérieure à celle de l'hydrogène gazeux.

II.6.3. Le stockage solide

L'hydrogène peut être stocké dans des hydrures métalliques avec différents types de poudres métalliques ce qui crée un stockage solide à basse pression. Certains éléments comme les métaux et alliages ont la propriété de formés des liaisons (covalente ou ionique) avec l'hydrogène réagissant de manière réversible avec eux.

Le stockage dans les hydrures utilise un réservoir rempli de certains métaux (Pd, Mg, etc.) ou composés intermétalliques qui peuvent stocker des atomes d'hydrogène dans leurs réseaux et créer des liaisons chimiques [26].

II.7. Transport et distribution

Comme dans chaque domaine commercial ou industrielle le transport et la distribution entre le centre de production aux consommateurs ou bien l'utilisateur est une étape très importante mais aussi avec le développement des techniques et du secteur de transports il y a plusieurs manières

II.7. 1 Transport par canalisation

Ce type de transport peut permettre de fournir de l'hydrogène via un réseau de distribution par pipe auquel sont connectés plusieurs consommateurs, et cela les deux formes de l'hydrogène liquide et gazeuse mais le système de canalisation d'hydrogène gazeuses implique un investissement plus faible que celui des systèmes de conduites d'hydrogène liquide

II.7. 2 Transport par ferroviaire

Les chemins de fer peuvent aussi être une option pour la distribution de l'hydrogène en effet c'est une très bonne option vue la capacité de transporter jusqu'à 9100 kg d'hydrogène, avec des taux d'évaporation de 0.2% par jour, C'est dommage que pour des raisons d'écart entre l'infrastructure ferroviaire et les stations-services et des couts de transport très élevé lié au train, c'est peu probable qu'elle devienne une parmi les options les plus utilisées pour la distribution de l'hydrogène.

II.7. 3 Transport maritime

Dans le cadre du programme de recherche World Energy Network, certains navires citernes d'hydrogène à grande échelle ont été étudiés en détail pour que cette option de transport qui permet de transporter de l'hydrogène liquide ou gazeux par bateau doté d'installation citernes spéciale devienne plus réalisable économiquement avec de grande quantité transportée

II.7. 4 Transport routier

Comme dans plusieurs autres domaines le transport et la distribution de l'hydrogène se fait plus souvent par la méthode de transport routier autrement dit celle des camions, il peut être transporté sous forme gazeuse et il doit être comprimé à de très hautes pressions pour assurer

les capacités des réservoirs à l'aide de cylindre haute pression de remorque tubulaire, mais aussi sous forme liquide dans des récipients cryogéniques.

Le transport et la distribution d'hydrogène par un système de pipelines est à l'heure actuelle la solution la plus compétitive d'un point de vue économique pour les gros volumes. Des réseaux de pipelines transportant de l'hydrogène gazeux existent d'ores et déjà en Europe et en Amérique du Nord, et s'étendent respectivement sur 1500 et 420 km. La France compte quant à elle plusieurs réseaux qui totalisent 303 km. Ils acheminent de l'hydrogène gazeux depuis le lieu de production jusqu'aux différents sites [27].

II.8. Les domaines d'utilisation d'hydrogène

Aujourd'hui, l'hydrogène est quasi-exclusivement utilisé pour des usages industriels dans la chimie et le raffinage. Demain, ses capacités en tant que vecteur d'énergie pourraient jouer un rôle majeur dans le domaine des transports, dans les filières gaz, dans la production d'électricité et de chaleur.

II.8. 1. Applications stationnaires

D'autres besoins relèvent également d'un usage stationnaire, bien que non couverts par les besoins résidentiels ou industriels. Il s'agit notamment des petites activités commerciales génératrices de revenus (qui requièrent une alimentation énergétique), de l'éclairage public, et des alimentations de secours sur des secteurs sensibles (hôpitaux dans un premier lieu, puis télécommunications).

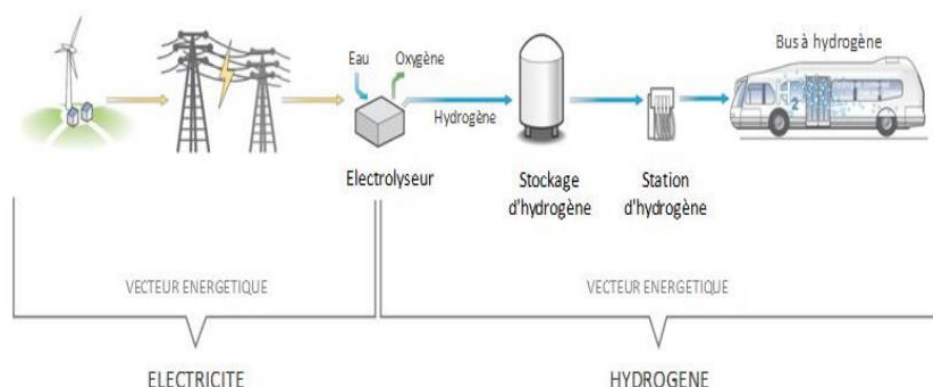


Figure II. 4: Système de production d'hydrogène

II.8. 2. Applications mobiles

Enfin, l'hydrogène peut constituer une solution intéressante pour les besoins de type mobile. Cette catégorie recouvre d'une part les alimentations électriques mobiles (événementiel typiquement), et d'autre part les besoins modernes de faible puissance liés à des postes de consommation eux-mêmes mobiles, tels que les téléphones et ordinateurs portables. Ces derniers besoins, s'ils peuvent paraître moins fondamentaux pour les pays en développement que l'accès à l'énergie, n'en sont pas moins des sujets à prendre en considération, compte tenu de la forte diffusion de ces technologies dans les pays en développement et de l'importance de l'image sociale qui leur est attachée

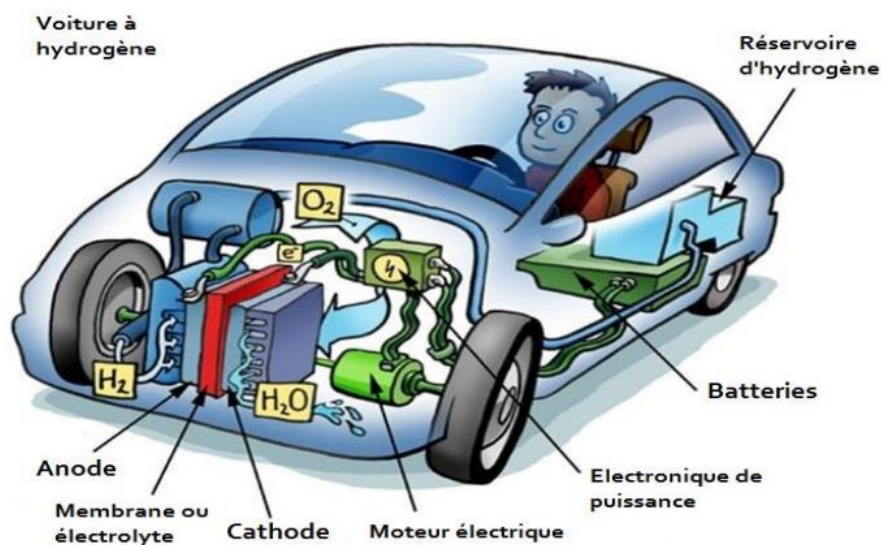


Figure II. 5 : Voiture à hydrogène

II.8. 3. Applications industrielles

Dans ce contexte, on fait essentiellement référence aux petites activités industrielles, génératrices de revenus. Dans cette optique, on peut concevoir une utilisation directe de l'hydrogène en tant que combustible (sans conversion en électricité dans une PAC), ainsi qu'une consommation dans des industries dont le procédé requiert une source d'hydrogène (raffinage, production d'engrais" ammoniac notamment", métallurgie, industrie verrière, hydrogénation des huiles, électronique, laboratoires, ...) [28].



Figure II. 6: Générateur d'hydrogène d'oxygène pour l'industrie pharmaceutique

CHAPITRE III
PHENOMENES D'ADSORPTION

III .1. Définition

L'adsorption est une interaction entre une molécule, un ion (adsorbat) et la surface d'un solide (le catalyseur). C'est donc un processus qui se produit à l'interface solide/gaz et ou liquide, conduisant à un changement de phase du soluté ou à la transformation d'une surface solide. L'adsorption implique des phénomènes de diffusion et d'interactions entre la surface de l'adsorbant et les molécules adsorbables. Elle sera favorisée sur des matériaux ayant d'importante surface spécifique et une forte densité de groupements fonctionnels en surface [29].

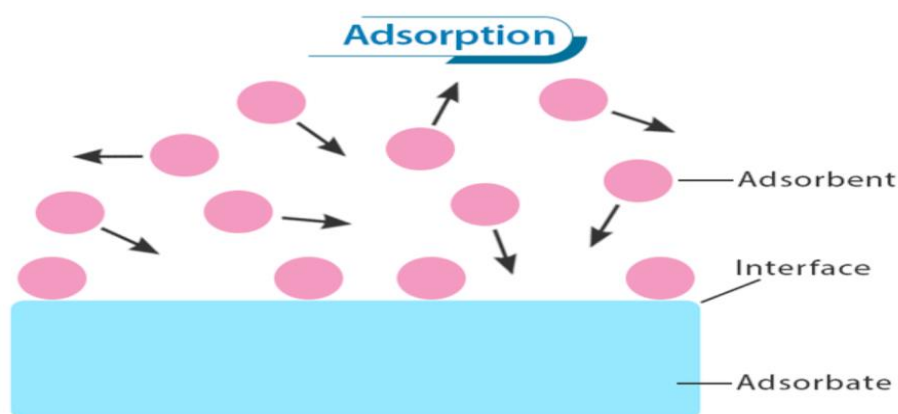


Figure III. 1: Phénomènes d'adsorption

III .2. Différents types d'adsorption

L'adsorption est dite chimique ou physique selon la nature des interactions qui lient l'adsorbat à la surface de l'adsorbant.

III .2.1 Adsorption physique

L'adsorption physique (ou physisorption) met en jeu des interactions faibles telles que les forces d'attraction de Van Der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. La force des liaisons créées peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 kJ.mol⁻¹ ce qui est considéré comme faible. Ces interactions sont peu spécifiques et réversibles et la désorption peut être totale. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion.

III .2. 2 Adsorption chimique

L'adsorption chimique (ou chimisorption) implique la formation d'une liaison chimique qui résulte du transfert d'électrons entre la molécule adsorbée et la surface de l'adsorbant. Ces liaisons sont beaucoup plus fortes que les interactions physiques, l'énergie d'adsorption est

supérieure à 80 kJ.mol^{-1} . Ces interactions sont spécifiques et difficilement réversibles, la vitesse d'adsorption est lente et la désorption difficile. L'adsorption physique peut avoir lieu en monocouche ou en multicouches alors que l'adsorption chimique est uniquement mono moléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires [30].

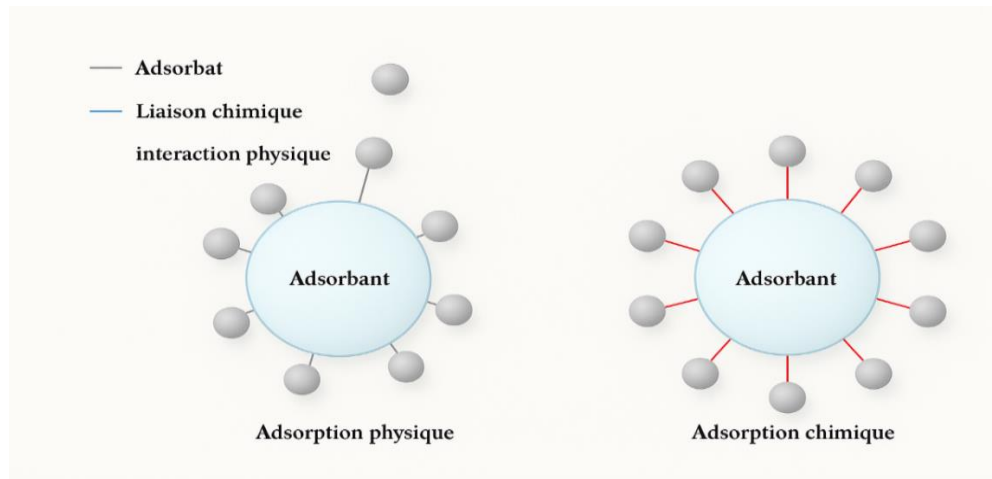


Figure III. 2 : Illustration schématique de l'adsorption physique et chimique

Tableau III. 1: Principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [31].

PARAMÈTRE	PHYSISORPTION	CHIMISORPTION
Type de liaison (adsorbant-adsorbat)	Vander Waals (Électrostatique)	Covalente ou ionique
Chaleur d'adsorption (KJ/mol)	50	100 à 500
Nombre de couches adsorbées	Une ou plusieurs couches superposées	Souvent une monocouche
Spécificité	Processus non spécifiques	Dépend de la nature de l'adsorbant et l'adsorbat
Température ambiante	Le rendement est plus appréciable pour une température plus basse que celle du point d'ébullition de l'adsorbat	L'adsorption a lieu même à une plus haute température
Domaine de Température	Relativement faible	Plus élevée
Réversibilité	Facile	Difficile
Énergie de liaison	Faible	Forte

III .3. Description du mécanisme d'adsorption

Le mécanisme d'adsorption peut être décomposé en plusieurs étapes (Figure II.1) :

- 1^{ère} étape (la diffusion externe) : le transfert des molécules de soluté de la phase liquide externe vers la phase liquide liée à la particule solide (par diffusion)
- 2^{ème} étape (la diffusion interne) : le transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant.
- 3^{ème} étape la diffusion de l'adsorbat à l'intérieur de la particule de l'adsorbant sous l'effet du gradient de concentration.
- 4^{ème} étape : l'adsorption dans un micropore [32].

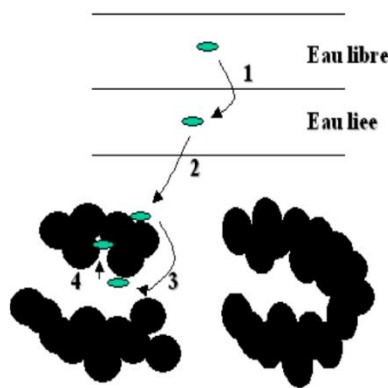


Figure III. 3: Mécanisme d'adsorption en phase aqueuse sur charbon actif

III .4. Facteurs influençant l'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre l'adsorbant et l'adsorbat dépend de nombreux paramètres qui sont:

a. La nature de l'adsorbat

D'après la règle de LUNDELIUS : « Moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ». Pour qu'une molécule soit adsorbée, il faut d'abord rompre le lien avec le solvant.

b. La nature de l'adsorbant

Toute surface solide, y compris la surface miroitante des cristaux se présente rugueuse au à l'échelle microscopique. Donc « tout solide est un adsorbant potentiel », mais la capacité d'adsorption varie d'un adsorbant à un autre vis-à-vis du même adsorbat.

Les caractéristiques propres de l'adsorbant jouent un grand rôle dans le processus d'adsorption, en particulier :

- ✚ Les fonctions de surface acido-basiques, les charges électriques.
- ✚ Le volume des pores et leur distribution.
- ✚ La surface spécifique, variant généralement de 600 à 1500 m²/g

c. La surface spécifique

La surface spécifique d'un solide est définie comme étant sa surface par unité de masse. Elle est exprimée en (m²/g). L'adsorption est directement proportionnelle à la surface spécifique d'adsorption.

Cette surface dépend de la surface spécifique géométrique, de la surface des crevasses, des Marches, des pores et autres imperfections de surface. Elle dépend aussi de la taille des solides (Adsorbant). Chaque fois qu'un solide est divisé en particules plus petites, il y a augmentation de la surface exposée.

d. La température

Le phénomène d'adsorption est exothermique, ainsi les résultats sont meilleurs à froid. La vitesse d'adsorption est une fonction de la température du type Arrhenius.

e. Polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solutions aqueuses (hydrocarbures, dérivés chlorés, phénol et autres dérivés benzéniques) est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbons actifs, polymères poreux). Elle est par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine...).

f. Porosité

La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [33].

III .5. Isothermes d'adsorption :

On peut décrire un processus d'adsorption à l'aide d'une isotherme d'adsorption. Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité de soluté retenue par

le solide (Q_e) et la concentration à équilibre en soluté (C_e). On obtient une telle courbe à partir des résultats d'essais de laboratoires effectués à une température constante.

On peut calculer la quantité de soluté adsorbée à l'aide de l'équation suivante :

$$Q_e = (C_0 - C_e) \frac{v}{m}$$

Où

V : Volume de la solution(l) ;

m : Masse de solide adsorbant utilisé (g) ;

C0 : Concentration initiale en phase liquide (mg/l) ;

Ce : Concentration à l'équilibre (mg/l).

Les isothermes d'adsorption les plus couramment exploitées sont illustrées sur la Figure III-4.

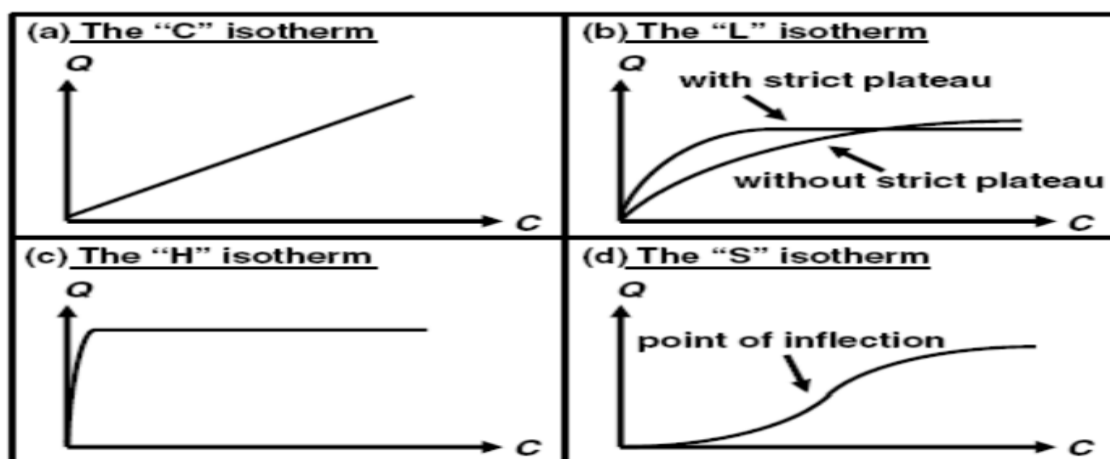


Figure III. 4 : Les quatre types d'isothermes

III .6. Modèle d'isotherme d'adsorption

III.6.1. Isotherme de Langmuir :

L'isotherme de Langmuir est un modèle théorique d'adsorption en couche mono moléculaire basée sur les hypothèses suivantes :

- Les molécules sont adsorbées sur des sites définis,
- Une seule molécule est adsorbée par site,
- Tous les sites sont énergétiquement équivalents,
- Absence d'interactions entre molécules des sites adjacents.

Le modèle de Langmuir est exprimé par l'équation suivante :

$$Q = \frac{Q_m \cdot B \cdot C_e}{1 + B \cdot C_e}$$

Avec :

Q : quantité d'adsorbat par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g),

Q_m: capacité d'adsorption maximale (mg/g),

C_e: concentration à l'équilibre (mg/l),

B : constante relative à l'énergie d'adsorption.

La linéarisation de l'équation de Langmuir permet de déduire la capacité ultime Q et la constante de distribution K_D = 1/B

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m B} + \frac{C_e}{Q_m}$$

III .7 Cinétique d'adsorption

Des études de cinétique d'adsorption expliquent le taux d'absorption du soluté, qui contrôle clairement le temps de séjour de l'absorption de l'adsorbant, y compris le processus de diffusion interfaciale dans toute la solution. En étudiant l'adsorption d'un composé sur un adsorbant, on peut étudier l'effet du temps de contact sur sa rétention. Le mécanisme d'adsorption dépend des propriétés physiques et chimiques de l'adsorbant et du processus de transfert de masse. Par ailleurs, le temps que met une substance pour se fixer sur un adsorbant présente une importance certaine, mais son étude (la cinétique d'adsorption) ne repose pas sur les lois classiques [37].

III.7.1. Pseudo premier ordre

Dans le cas d'une réaction pseudo premier ordre, la vitesse d'adsorption est proportionnelle à (q_e-q_t) et peut donc être décrite par la formule suivante

$$\frac{dq}{dt} = K_1(q_e - q_t)$$

Où ;

K₁ : est la constante de vitesse pour cinétique de pseudo 1 ordre (1/min).

q_t : la capacité d'adsorption à l'instant (mg/g)

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre.

La formule linéaire est [38] :

$$(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t$$

III.7.2. Pseudo-second ordre

La vitesse de réaction de pseudo second ordre dépend de la quantité adsorbée sur la surface de l'adsorbant et la quantité adsorbée à l'équilibre. L'équation de la cinétique de pseudo-second ordre obéit à la relation suivante

$$\frac{dq_e}{dt} = k_2(q_e - q_t)$$

Où ;

K_2 : constante de vitesse d'adsorption de modèle pseudo 2 ordre ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$)

q_t : la capacité d'adsorption à l'instant t .

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre.

La formule linéaire donnée par [39]:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} \cdot t + \frac{1}{q_e}$$

III.7.3. Modèle de la diffusion intra-particulaire

En général, n'importe quel processus d'adsorption peut être décrit par trois principales étapes : la diffusion de surface, la diffusion intra particulaire ou dans les pores, et l'adsorption à l'intérieur des sites de l'adsorbant. Etant donné que la dernière étape est très rapide, il est supposé qu'elle n'ait pas d'influence sur la vitesse d'adsorption et que l'adsorption est contrôlée soit par la diffusion de surface ou la diffusion intra particulaire. Le modèle de diffusion intra particulaire de Weber-Morris a souvent été utilisé pour déterminer si une diffusion intra particulaire est l'étape limitant la vitesse.

III.7.4. Le modèle d'Elovich :

Le modèle d'Elovich est de nature cinétique, sa relation diffère de celle de Langmuir par le fait que le deuxième est en monocouche alors que le premier pas nécessairement. Par voie chimisorption.

III .8 Thermodynamique de l'adsorption

La détermination des paramètres thermodynamiques (la chaleur d'adsorption (ΔH) et l'entropie d'adsorption (ΔS)) est très importante pour mieux comprendre l'effet de la température sur l'adsorption. Elle permet aussi en principe de prédire la force des liaisons entre

l'adsorbant et l'adsorbat. D'une façon générale Le phénomène d'adsorption est toujours accompagné par un processus thermique, soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$).

La variation de l'enthalpie libre d'un système subissant une transformation à température et pression constantes est la différence entre l'enthalpie libre des produits (soluté adsorbé sur le solide) et la somme des enthalpies des réactifs (solide + soluté). Elle est exprimée comme suit :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

La variation de l'énergie peut être également exprimée en fonction de la constante d'équilibre K_d .

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - RT \ln k_d$$

Sachant qu'à l'équilibre $\Delta G = 0$, par conséquence :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln k_d$$

On obtient alors

$$\ln k_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}$$

Et

$$k_d = \frac{v(C_o - C_e)}{m \times C_e}$$

Avec :

ΔG° : l'enthalpie libre (kJ.mole⁻¹) ;

ΔH° : variation de l'enthalpie (kJ.mole⁻¹) ;

ΔS° : variation de l'entropie (J.mol⁻¹.K⁻¹) ;

T : température (K) ;

K_d : La constante d'équilibre (coefficient de distribution);

R : La constante des gaz parfait (8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹).

III .9 Domaines d'application de l'adsorption

Parmi les nombreuses applications de l'adsorption, on cite :

- Le raffinage des produits pétroliers ;
- Le séchage, la purification, la déshumidification et la désodorisation de l'air ;

- La catalyse ;
- La récupération de solvants et d'alcool dans le processus de fermentation ;
- La décoloration des liquides ;
- La chromatographie gazeuse (méthode de fractionnement basée sur les différences de vitesse d'adsorption de substances différentes, sur un adsorbant donné) [42].

Chapitre Iv :

Étude Theorique Du Stockage De L'hydrogene : Adsorption Sur Le Graphene

IV.1. Détails de calculs

Tous les calculs ont été réalisés dans le cadre de (DFT), en utilisant la fonctionnelle hybride B3LYP, qui combine l'échange exact de Becke (B3) avec la corrélation de Lee-Yang-Parr (LYP). La base de calcul 6-31G a été employée, dans des conditions de phase gazeuse, via le programme Gaussian 09.

Une optimisation complète des géométries a été effectuée pour les structures isolées du graphène et de la molécule d'hydrogène, sans aucune contrainte de symétrie. Les structures adsorbées ont ensuite été modélisées en testant plusieurs configurations et orientations de l'hydrogène sur la surface du graphène.

Pour chaque structure optimisée, un calcul des fréquences vibrationnelles a été effectué afin de vérifier la nature de l'état stationnaire obtenu. Les visualisations des structures, des orbitales moléculaires frontières (HOMO et LUMO), ainsi que des surfaces de potentiel électrostatique (ESP) ont été générées à l'aide du logiciel GaussView.

IV.2. Méthodes de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la densité fonctionnelle est actuellement l'une des méthodes les plus couramment employées pour calculer la structure électronique de la matière. A la différence de la méthode Hartree Fock et des méthodes post HF, les méthodes DFT se basent sur la densité électronique plutôt que sur la fonction d'onde multiélectronique. L'énergie est considérée comme une fonction de la densité électronique. La chimie théorique a pu résoudre des problèmes qui n'étaient pas encore visibles grâce à cette technique, ce qui a donné des résultats très cohérents avec les résultats expérimentaux.

Les fonctionnelles les plus fréquemment utilisées en théorie DFT est la fonctionnelle B3LYP (Becke-3 paramètres-Lee, Yang, Parr) [43].

IV.3. Optimisation structurelle :

Au début, nous avons procédé à l'optimisation géométrique des structures individuelles du graphène et de la molécule d'hydrogène. L'optimisation a permis d'obtenir des structures stables caractérisées par l'absence de fréquences imaginaires, ce qui confirme qu'il s'agit de minima d'énergie. Les géométries optimisées ont été visualisées et sauvegardées pour une analyse plus approfondie.

La molécule d'hydrogène a été représentée sous sa forme atomique isolée, tandis que le graphène a été modélisé comme une nappe hexagonale constituée de 48 atomes de carbone et de 18 atomes d'hydrogène.

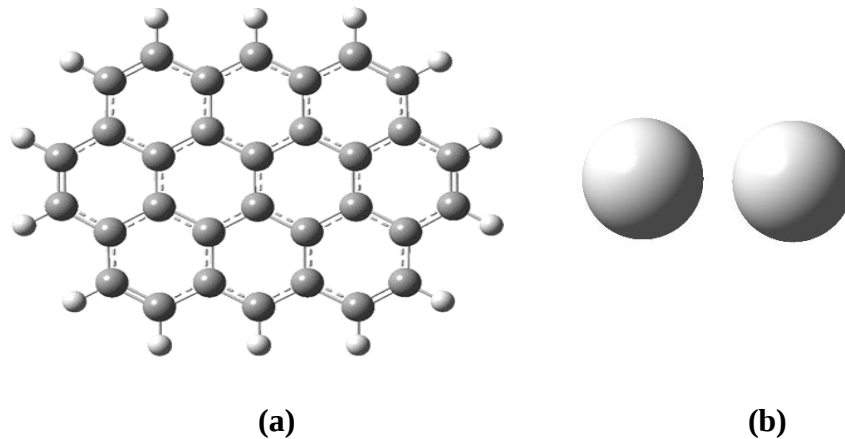


Figure IV. 1: Structure optimisée (a) Graphène, (b) hydrogène

Nous avons étudié l'interaction entre la molécule d'hydrogène et la surface du graphène en testant plusieurs positions de l'hydrogène, avec des variations dans le site et l'orientation.

L'hydrogène a été placé dans plusieurs sites sur la surface du graphène :

- Au-dessus d'un atome de carbone (C),
- Au-dessus d'un anneau hexagonal (Ring).

Pour chaque site, trois orientations différentes ont été testées pour l'hydrogène :

- Incliné (I),
- Horizontal (H),
- Vertical (V).

Pour chaque configuration, l'énergie d'adsorption a été calculée, ce qui nous a permis de déterminer la stabilité relative de chaque arrangement. Les résultats ont montré que certaines positions et orientations ont permis des interactions plus fortes et un meilleur stabilisé, ce qui indique une interaction optimale entre l'hydrogène et la surface du graphène dans ces configurations.

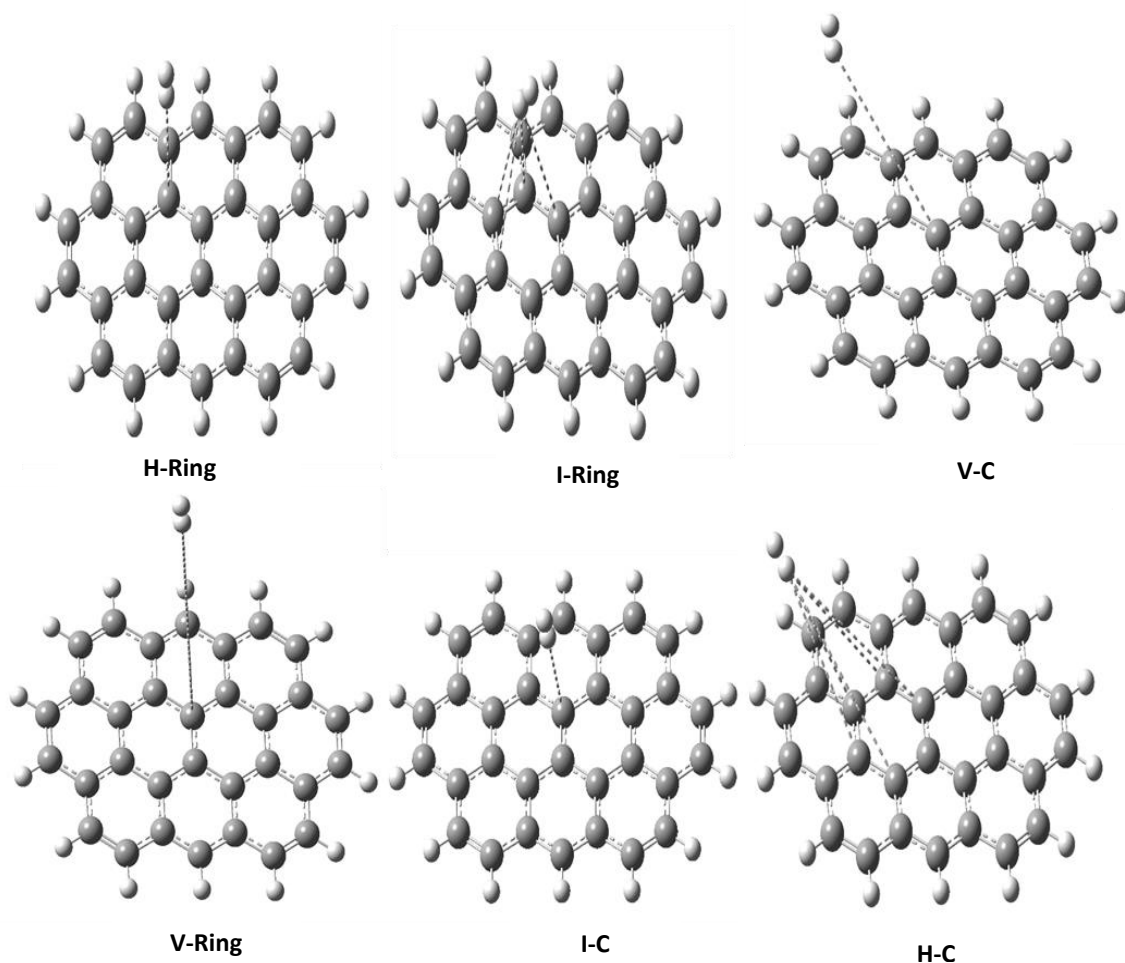


Figure IV. 2: Visualisation des structures géométriquement optimisées montrant l'interaction entre la molécule d'hydrogène et le graphène dans diverses positions et orientations

IV.4. Analyse de la géométrie moléculaire du système H_2 /graphène

Nous avons analysé les paramètres géométriques des configurations optimisées, pour évaluer la stabilité structurale du graphène et la proximité de la molécule d'hydrogène. Pour chaque position testée de la molécule d'hydrogène :

- La distance entre les deux atomes d'hydrogène (**H–H**),
- La distance entre les atomes de carbone du graphène (**C–C**),
- La distance entre l'hydrogène et les atomes de carbone les plus proches (**H–C**),
- Les angles formés entre trois atomes de carbone (**C–C–C**) dans les cycles hexagonaux.

Tableau IV. 1: Synthèse des paramètres géométriques mesurés pour chaque configuration testée entre l'hydrogène et le graphène.

	C–C	Distances	H–C	Distances	C–C–C	Angles	H–H
V-Ring	C ₂₇ –C ₂₄	1,42	H–C ₂₄	6,22	C ₁₃ –C ₁₄ –C ₂₆	120,06	0,74
			H–C ₂₆	6,18	C ₁₄ –C ₂₆ –C ₂₇	199 ,96	
			H–C ₁₄	5,05	C ₂₆ –C ₂₇ –C ₂₄	120 ,01	
			H–C ₁₃	4,39	C ₂₇ –C ₂₄ –C ₂₃	120 ,03	
			H–C ₂₃	5,09	C ₂₄ –C ₂₃ –C ₁₃	119 ,96	
					C ₂₃ –C ₁₃ –C ₁₄	119,95	
V-C	C ₁₄ –C ₂₆	1,42	H–C ₂₆	5,91	C ₁₃ –C ₁₄ –C ₂₆	120,05	0,74
					C ₁₄ –C ₂₆ –C ₂₇	119 ,97	
					C ₂₆ –C ₂₇ –C ₂₄	119 ,99	
					C ₂₇ –C ₂₄ –C ₂₃	120 ,05	
					C ₂₄ –C ₂₃ –C ₁₃	119 ,95	
					C ₂₃ –C ₁₃ –C ₁₄	119,96	
I-Ring	C ₁₂ –C ₂₉	1,42	H–C ₁₂	3,60	C ₁₃ –C ₁₂ –C ₂₉	120,05	0,74
			H–C ₂₉	3,96	C ₁₂ –C ₂₉ –C ₂₈	120,00	
			H–C ₃	3,73	C ₂₉ –C ₂₈ –C ₅	120 ,01	
			H–C ₁₃	3,47	C ₂₈ –C ₅ –C ₃	119 ,96	
					C ₅ –C ₃ –C ₁₃	119 ,96	
					C ₃ –C ₁₃ –C ₁₂	119,94	
I-C	C ₂₄ –C ₂₇	1,42	H–C ₂₇	3,45	C ₂₄ –C ₂₇ –C ₂₆	119,97	0,74
					C ₂₇ –C ₂₆ –C ₁₄	119,95	
						120 ,06	

					C ₂₆ –C ₁₄ –C ₁₃	119 ,97	
					C ₁₄ –C ₁₃ –C ₂₃	119,95	
					C ₁₃ –C ₂₃ –C ₂₄	120,07	
					C ₂₃ –C ₂₄ –C ₂₇		
H-Ring	C ₁₂ - C ₂₉	1,42	H-C ₁₂	3,68	C ₁₃ –C ₁₂ –C ₂₉	120,06	0,74
					C ₁₂ –C ₂₉ –C ₂₈	119,97	
					C ₂₉ –C ₂₈ –C ₅	119 ,98	
					C ₂₈ –C ₅ –C ₂₃	120 ,06	
					C ₅ –C ₃ –C ₁₃	119,96	
					C ₃ –C ₁₃ –C ₁₂	119,95	
H-C	C ₂₈ - C ₂₉	1.42	H ₁ -C ₂₈	11.23	C ₂₈ –C ₂₉ –C ₂₆	119.98	0,74
			H ₁ -C ₂₈	11.96	C ₂₉ –C ₂₆ –C ₂₅	120.04	
					C ₂₆ –C ₂₅ –C ₁₅	119.96	
					C ₂₅ –C ₁₅ –C ₁₆	119.96	
					C ₁₅ –C ₁₆ –C ₂₈	120.04	
					C ₁₆ –C ₂₈ –C ₂₉	119.98	

On remarque que la distance C–C dans toutes les configurations reste constante, proche de 1.42 Å, ce qui confirme la stabilité de la structure hexagonale du graphène même après l'interaction avec l'hydrogène.

Concernant la liaison H–H, elle reste également constante à 0,74 Å, ce qui indique que la molécule d'hydrogène n'est pas dissociée lors de l'adsorption sur la surface.

Les distances H–C varient selon la position et l'orientation de l'hydrogène :

- La plus courte est observée dans la configuration (I - C) avec une valeur de 3.45 Å

- En revanche, la distance la plus grande apparaît dans la configuration (H-C) avec des distances allant jusqu'à 11.96 Å
- Les angles C–C–C mesurés à l'intérieur des cycles hexagonaux varient très peu autour de 120°, confirmant encore une fois que la structure du graphène reste globalement inchangée géométriquement malgré la présence de la molécule d'hydrogène.

IV.5. Évaluation énergétique des configurations H₂/graphène

Pour déterminer la configuration la plus stable de l'hydrogène sur la surface du graphène, nous avons calculé l'énergie totale E pour chaque structure, ainsi que l'énergie d'adsorption ΔE en utilisant équation IV.1.

$$\Delta E_{ads} = E_{Gr+H_2} - (E_{Gr} + E_{H_2}) \quad (IV.1)$$

ΔE_{ads} : Énergie d'adsorption (eV)

E_{Gr+H_2} : Énergie totale du système après adsorption (graphène + hydrogène) (eV)

E_{H_2} : Énergie totale de l'hydrogène seul (eV)

E_{Gr} : Énergie totale du graphène seul (eV)

Tableau IV. 2: Énergies électroniques totales (E) et variations d'énergie d'adsorption (ΔE) pour les configurations H₂/graphène optimisées

	E (eV)	ΔE (eV)
H–Ring	-33440.20171536	-0.00188536
H–C	-33440.20030036	-0.000047036
V–Ring	-33440.20821888	-0.00838888
V–C	-33440.21499452	-0.01516454
I–Ring	-33440.19929354	-0.00053646
I–C	-33440.2006269	-0.0007969

En comparant les valeurs de l'énergie E et surtout de l'énergie d'adsorption ΔE on a observé que :

La configuration la plus favorable est (V–C). Elle présente la valeur la plus négative, indiquant une interaction forte et stable. Elle est suivie par la configuration (V–Ring), qui reste relativement stable. La moins favorable est (H–C), car elle présente une énergie plus élevée que

les autres configurations, ce qui indique une interaction plus faible entre la molécule adsorbée et la surface.

Les configurations horizontales ou inclinées présentent des valeurs de proches de zéro, ce qui signifie que l'interaction est faible voire négligeable.

1. Les orbitales frontières moléculaires

Les orbitales moléculaires frontières sont un terme général pour HOMO et LUMO, HOMO et LUMO représentent respectivement la capacité de donner et d'accepter des électrons. La distribution spatiale des orbitales moléculaires, en particulier des orbitales frontières : la plus élevée l'orbitale moléculaire occupée par l'énergie HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et l'orbitale inoccupée la plus basse énergie LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), sont d'excellents indicateurs du transfert d'électrons dans les systèmes moléculaires. Ces orbitales sont largement impliquées dans la stabilité chimique de la molécule et jouent un rôle important dans la détermination de ses propriétés électroniques. En effet les deux bandes, la bande LUMO et bande HOMO sont énergétiquement séparées par une énergie (E_{gap}) appelée l'écart d'énergie. Cette quantité d'énergie est utilisée pour caractériser la réactivité chimique et la stabilité cinétique de la molécule [43].

L'écart énergétique HOMO-LUMO (E_{gap}) calculé selon la relation suivante :

$$E_{\text{gap}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} \quad (\text{Eq.IV.2})$$

- E_{HOMO} : énergie de la plus haute orbitale moléculaire occupée (*Highest Occupied Molecular Orbital*).
- E_{LUMO} : énergie de la plus basse orbitale moléculaire vacante (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) .
- E_{gap} : écart d'énergie entre les orbitales HOMO et LUMO, qui constitue un indicateur important de l'activité chimique et de la stabilité de la molécule.

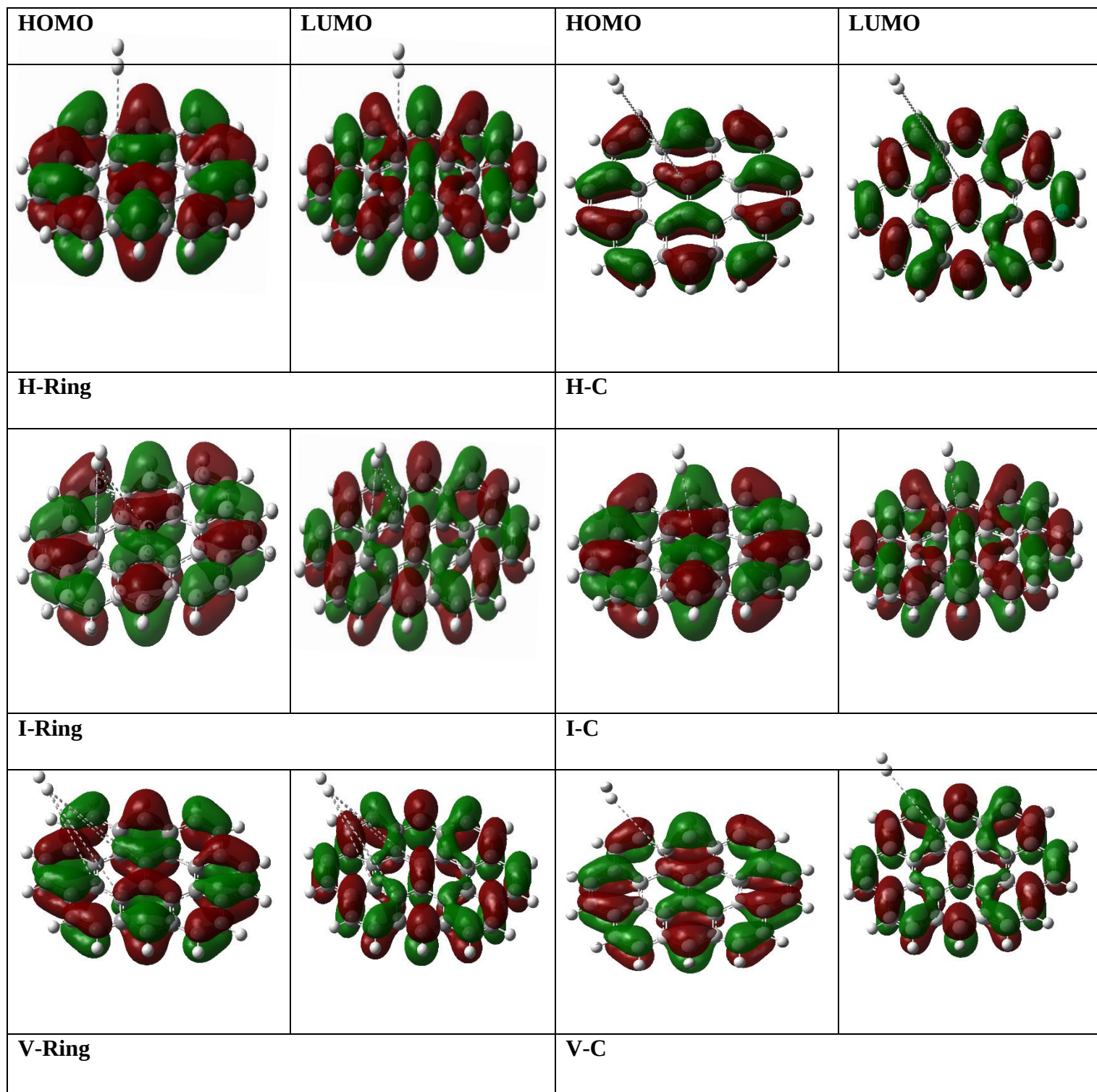


Figure IV. 3: Représentation des orbitales moléculaires frontières (HOMO et LUMO).

- Les valeurs énergétiques des orbitales frontières hautes occupées (HOMO) et basses vacantes (LUMO) ainsi que le gap énergétique $E_{\text{gap}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ sont regroupées dans le tableau ci-après :

Tableau IV. 3: Énergies des orbitales frontières HOMO-LUMO.

Configuration	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_{gap} (eV)
H-Ring	-4.7056	-1.7499	2.9557
H-C	-4.7056	-1.7499	2.9557
I-Ring	-4.7056	-1.7502	2.9554
I-C	-4.7056	-1.7510	2.9546
V-Ring	-4.7056	-1.7515	2.9541
V-C	-4.7056	-1.7698	2.9358

Les résultats révèlent que

la configuration H-Ring, les orbitales HOMO et LUMO démontrent une répartition électronique étendue et symétrique à travers toute la structure du graphène, ce qui indique d'une stabilité électronique significative. On n'observe aucune région à forte concentration d'électrons identifiée, ce qui suggère qu'il n'y a pas d'interaction spécifique entre l'hydrogène et la surface du graphène dans cette configuration. La différence énergétique entre HOMO et LUMO (E_{gap}) est de 2.9557 eV, soit la plus grande parmi toutes les configurations analysées, ce qui indique une stabilité énergétique optimale et une réactivité chimique minimale.

Dans le cas de la configuration H-C, les orbitales sont très similaires à celles de H-Ring, avec une répartition homogène des orbitales HOMO et LUMO sur la surface du graphène. Toutefois, un léger début de concentration de la LUMO autour du site d'adsorption est observé. L'écart énergétique reste inchangé à 2.9557 eV, indiquant que le changement de position d'adsorption n'affecte pas significativement les propriétés énergétiques, bien qu'une interaction localisée puisse commencer à apparaître.

Pour la configuration I-Ring, l'orbitale HOMO conserve une distribution étendue, tandis que la LUMO montre une concentration plus nette vers le centre de l'anneau, ce qui suggère une orientation électronique vers la zone d'adsorption. L'écart E_{gap} diminue légèrement à

2.9554 eV, traduisant un changement subtil dans l'activité électronique du système. Ce changement reflète une réactivité légèrement plus élevée, en particulier du côté de la LUMO, plus sensible à la géométrie locale.

Selon la configuration I-C, l'orbitale HOMO maintient une distribution régulière sur la surface du graphène, tandis que la LUMO se concentre plus visiblement autour du site d'adsorption, indiquant une interaction électronique plus marquée. L'écart HOMO-LUMO est de 2.9546 eV, poursuivant la tendance à la baisse. Cette diminution traduit un rapprochement des niveaux d'énergie de bord, suggérant une réactivité chimique potentiellement plus importante, tout en conservant une certaine stabilité structurelle.

concernant V-Ring, l'HOMO reste uniformément répartie, tandis que la LUMO présente une concentration plus prononcée autour de l'anneau hexagonal, illustrant une sensibilité accrue à la géométrie et une interaction électronique plus forte. L'écart E_{gap} est de 2.9541 eV, ce qui confirme une tendance descendante continue, indiquant une augmentation progressive de l'activité chimique, avec une répartition stable de l'HOMO.

Enfin, la configuration V-C se distingue nettement des autres. L'orbitale LUMO est fortement localisée dans la zone d'interaction, tandis que l'HOMO conserve une répartition large sur l'ensemble de la structure. L'écart HOMO-LUMO est le plus faible, à 2.9358 eV, indiquant un rapprochement maximal entre les deux niveaux d'énergie, et donc une propension accrue au transfert électronique. Cela se traduit par une plus grande réactivité électronique et une stabilité énergétique légèrement réduite, ce qui suggère une activité chimique particulièrement significative

IV.6. Potentiel électrostatique de surface moléculaire (MEPs)

L'analyse du potentiel électrostatique moléculaire (MESP) a été largement utilisée comme outil pour comprendre la localisation efficace de la densité électronique dans une molécule ainsi que pour caractériser la nature des interactions et l'existence d'un transfert de charge entre les molécules. Les différentes valeurs du potentiel électrostatique à la surface sont représentées par des couleurs différentes. Augmentation du potentiel dans l'ordre rouge < orange < jaune < vert < bleu. Le rouge représente les régions du potentiel électrostatique le plus négatif qui est lié à la réactivité électrophile, le bleu représente les régions du potentiel électrostatique le plus positif qui est lié à la réactivité nucléophile et le vert représente la région du potentiel zéro [44].

Le potentiel électrostatique moléculaire (ESP) cartographiée pour les différentes configurations d'adsorption de la molécule d'hydrogène sur la surface du graphène est représentée dans la Figure IV.4.

Dans les trois configurations H-C, I-C et V-C, on observe une prédominance nette des zones rouges et orange sur toute la surface du graphène, indiquant une forte densité électronique localisée autour des atomes de carbone. Cette répartition traduit un caractère nucléophile marqué de la surface. On note également que la zone autour de la molécule d'hydrogène est colorée en vert à jaune, ce qui reflète un potentiel modérément positif, donc une densité électronique plus faible.

Pour les configurations H-Ring, I-Ring et V-Ring, on retrouve également une dominance du rouge et de l'orange sur la surface graphénique, mais avec quelques nuances : dans I-Ring, des contrastes plus marqués entre les zones rouges et les contours bleus sont visibles, traduisant une légère asymétrie dans la distribution du potentiel. Tandis que dans V-Ring, les couleurs sont plus uniformément réparties, avec un dégradé plus progressif entre le centre rouge et les bords bleus.

Dans toutes les configurations, les extrémités bleues situées en périphérie correspondent aux hydrogènes utilisés pour saturer les bords du graphène. Ces zones bleues indiquent un potentiel légèrement positif, mais elles sont négligeables car elles ne participent pas activement aux interactions.

Parmi toutes les configurations, la position V-C se distingue par une répartition bien définie et centrée du potentiel négatif autour du site d'adsorption, ce qui reflète une interaction plus claire entre la molécule d'hydrogène et la surface du graphène. Cela en fait la configuration la plus favorable du point de vue électrostatique.

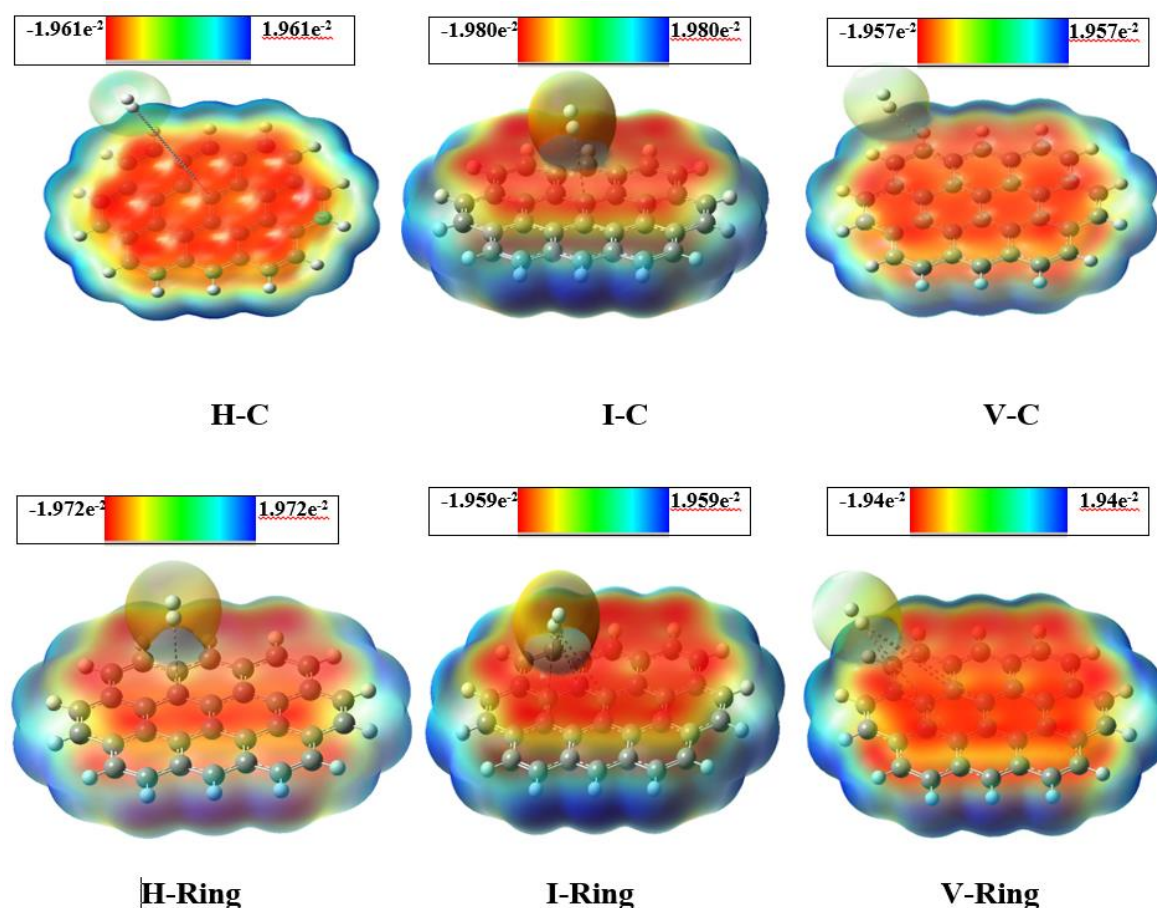


Figure IV. 4 : Représentation du potentiel électrostatique moléculaire (MEP) des différentes configurations d'adsorption de H_2 sur la surface du graphène

IV.7. Etude par spectroscopie Infrarouge

En 1800, William Herschel découvre le rayonnement infrarouge (IR), ces radiations sont situées entre la région du spectre visible et des ondes hertziennes, le domaine infrarouge s'étend de 0.8 μm à 1000 μm , il est arbitrairement divisé en 3 catégories, le proche infrarouge (0.8 à 2.5 μm soit 12500-4000 cm^{-1}), le moyen infrarouge (2,5 à 25 μm soit 4000-400 cm^{-1}) et le lointain infrarouge (25 à 1000 μm soit 400-10 cm^{-1}). Le phénomène d'absorption dans l'infrarouge est lié à la variation de l'énergie de vibration moléculaire, cette vibration implique une variation du moment dipolaire. La spectroscopie d'absorption infrarouge est basée sur l'analyse vibrationnelle des liaisons, elle est utile pour déterminer les types de liaisons (groupement fonctionnels) présentes dans une molécule [45].

- Dans le but d'étudier l'effet de l'adsorption de l'hydrogène sur le graphène, une analyse comparative des spectres infrarouges a été menée. Le graphique suivant reprend, à la fois le spectre du graphène pur, et ceux du graphène après adsorption de l'hydrogène selon six

configurations. Cette superposition d'ordre offre une vue claire des modifications induites par l'adsorption et de savoir si des déplacements de bandes se produisent, ou si des nouvelles vibrations apparaissent avec l'adsorption, ainsi que les variations d'intensité. Ces observations forment une base fondamentale pour l'identification de la configuration d'adsorption la plus stable et la plus favorable du point de vue énergétique et spectroscopique.

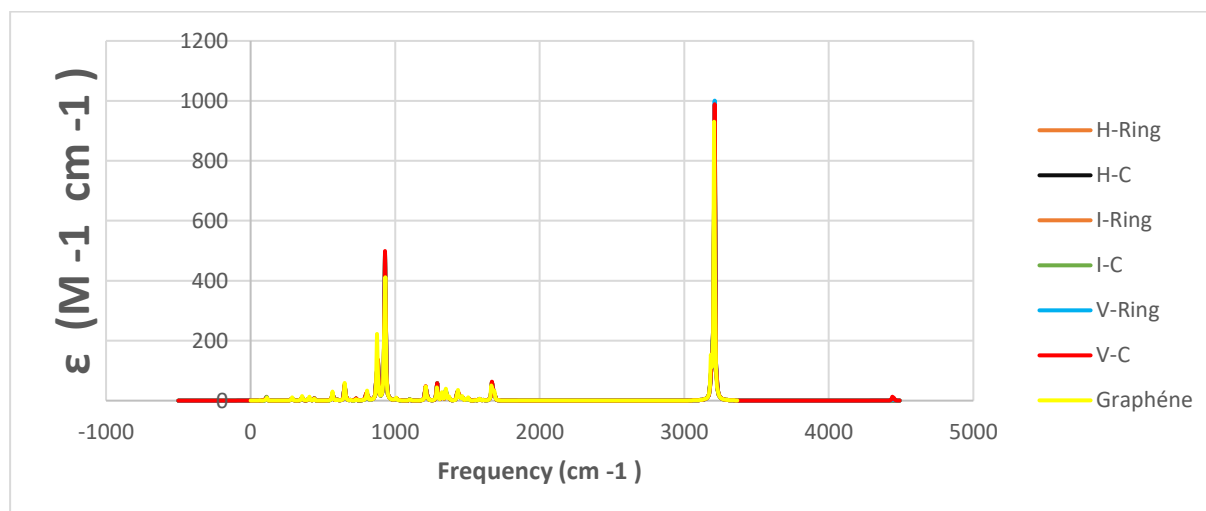


Figure IV. 5: Analyse comparative des spectres infrarouges du graphène avant et après adsorption – Identification des modes vibratoires

Avant l'adsorption, on observe un pic spécifique aux environs de 880 cm^{-1} , qui est attribué soit aux vibrations hors du plan des liaisons C-H faibles, soit à de possibles impuretés présentes en surface. Un intervalle large de $1350\text{ à }1600\text{ cm}^{-1}$ est associée aux vibrations d'étirement des liaisons C=C dans les cycles benzéniques qui forment la structure du graphène. Après adsorption, toutes les configurations étudiées ont montré une nouvelle bande nette dans la région $\sim 3150\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$, indiquant la formation d'une liaison C-H. On observe également des différences dans l'intensité d'absorption et dans les fréquences secondaires, selon la configuration :

Tableau IV. 4: L'analyse comparative des six configurations après l'adsorption

Configuration	Pic C–H (cm^{-1})	Intensité ($E, M^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Remarques supplémentaires
I-Ring	3210	985	Forte intensité, pic C–H très net, pic secondaire vers $\sim 960 \text{ cm}^{-1}$ (intensité 480)
I-C	3210	896	Intensité également forte, pic vers $\sim 950 \text{ cm}^{-1}$ (intensité 500)
V-Ring	3210	1000	Plus forte intensité, pic C–H aigu, avec un pic à $\sim 930 \text{ cm}^{-1}$ (intensité 490)
V-C	3210	988	Pic C–H intense, pic à $\sim 935 \text{ cm}^{-1}$ (intensité 510), distorsion minimale du reste du spectre
H-C	3210	863	Pic C–H bien visible, mais moins intense que Gr-V-Ring, pic à $\sim 950 \text{ cm}^{-1}$ (intensité 470)
H-Ring	3210	864	Pic C–H net, spectre relativement stable

- Ce processus spectroscopique a permis de décrire l'adsorption efficace de l'hydrogène sur le graphène, par la présence d'une bande caractéristique des liaisons C–H dans la région $3150\text{--}3180 \text{ cm}^{-1}$. L'analyse comparative des six configurations montre que toutes permettent l'interaction entre l'hydrogène et la surface du graphène, mais avec des degrés d'efficacité et de perturbation structurale différents.

Parmi ces structures, l'arrangement V-C (hydrogène positionné verticalement au-dessus d'un atome de carbone) se distingue comme la plus équilibrée, avec une bande C–H bien définie et une conservation maximale des propriétés spectrales du graphène initial. Elle constitue donc la position la plus stable et la plus favorable pour une adsorption localisée, ce qui aurait de futures implications attrayantes pour les applications en stockage d'hydrogène ou en fonctionnalisation du graphène.

Conclusion Générale

CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de ce travail est l'étude théorique de l'adsorption de l'hydrogène sur une surface de graphène en utilisant la méthode DFT. Nous avons utilisé la fonctionnelle hybride B3LYP pour optimiser la géométrie des différentes configurations d'adsorption et pour analyser les propriétés électroniques et spectroscopiques du système. Les résultats obtenus ont montré une bonne stabilité des structures optimisées, ainsi qu'un accord raisonnable avec les données expérimentales disponibles.

Nous avons examiné les niveaux d'énergie HOMO-LUMO, les cartes de potentiel électrostatique (ESP) ainsi que les spectres infrarouges (IR) pour chaque configuration. Les résultats indiquent une interaction significative entre l'atome d'hydrogène et la surface du graphène, avec des variations notables en termes d'énergie et de réactivité selon la position d'adsorption. Les spectres IR après adsorption révèlent l'apparition de nouvelles bandes caractéristiques, notamment celles associées à la formation de liaisons C-H, confirmant ainsi l'adsorption effective de l'hydrogène.

En somme, cette étude a permis de mieux comprendre le comportement du graphène en tant que matériau adsorbant vis-à-vis de l'hydrogène. Elle constitue une base théorique solide pour le développement futur d'applications potentielles, notamment dans les domaines du stockage de l'hydrogène.

Références Bibliographiques

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **Alili A., & Belhout A. (2020).** *Synthèse des nanomatériaux d'oxydes métallique par la méthode solvothermale* (Mémoire de Master, Université Mohamed Boudiaf - M'sila).
- [2] **Gaffet É. (2008).** *Nanomatériaux : différentes voies de synthèse, propriétés, applications et marchés*. CNRS.
- [3] **Brella M. (2022).** *Élaboration et caractérisations de semi-conducteurs transparents en couches minces pour applications technologiques* (Thèse de doctorat, Université Kasdi Merbah – Ouargla).
- [4] **Boutéra M., & Kerboub T. (2014).** *Développement d'un outil de gestion graduée des risques (control banding) : cas des nanoparticules (dioxyde de titane) au niveau de produits de consommation* (Mémoire de Master, Université 8 Mai 1945 - Guelma).
- [5] **Chelghoum D., & Khalfa W. (2024).** *Étude de l'influence de la rugosité de surface sur performances statiques d'une butée à patin inclinée infiniment large lubrifiée par fluide additif* (Mémoire de Master, Université 8 Mai 1945 - Guelma).
- [6] **Mahroug A. (2015).** *Étude des couches minces d'oxyde de zinc dopé aluminium et cobalt élaborées par la technique sol-gel spin-coating. Application à la photodétection et au photocourant* (Thèse de doctorat, Université Frères Mentouri - Constantine).
- [7] **Medjnoun K. (s.d.).** *Contribution à l'élaboration de couches minces d'oxydes métalliques par la méthode de pulvérisation cathodique magnétron* (Mémoire de Master, Université Mentouri - Constantine).
- [8] **Trir H. (2021).** *Conception des dispositifs optoélectroniques à base d'oxyde de cuivre* (Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider - Biskra).
- [9] **Lenntech. (s.d.).** Carbone. <https://www.lenntech.fr/periodique/elements/c.htm>
- [10] **Asma T. (2016–2017).** *Étude de la conduction électronique d'une pile à combustible bactérienne* (Mémoire de magistère, Université de Oran - Mohamed Boudiaf).
- [11] **Barès H. (2015).** *Fonctionnalisation chimique du graphène : vers des matériaux bidimensionnels photo-actifs pour la reconnaissance et l'électronique moléculaire* (Thèse de doctorat, Université de Bordeaux).
- [12] **Farfar A. (2020).** *Synthèse chimique et électrochimique d'oxyde de graphène réduit et des composites azotés à base de pyrrole et d'aniline* (Mémoire de Master, Université 8 Mai 1945 - Guelma).
- [13] **Melaaz K. (2020).** *Étude de couche mince de CuO/RGO comme future génération d'électrode de batterie au lithium* (Mémoire de Master, Université Abderrahmane Mira - Béjaïa).

- [14] **Nabti Z. (2020).** *Synthèse et caractérisation des nanocomposites à base de graphène et oxyde de manganèse pour application en supercondensateur* (Thèse de doctorat, Université 8 Mai 1945 - Guelma).
- [15] **N'Diaye J. A. (2016).** *Synthèse et application du graphène en tant que mousse absorbante de contaminants en milieu aqueux et électrode pour la détection électrochimique du pyroxyde d'hydrogène* (Mémoire de maîtrise, Université du Québec à Montréal).
- [16] **Mezrag M. (2022).** *Élaboration d'un composite à base de graphène et d'un biopolymère : le chitosane* (Mémoire de Master, Université 8 Mai 1945 - Guelma).
- [17] **Chaoui F., & Aïssaoui F. (2018).** *Synthèse et fonctionnalisation de l'oxyde de graphène réduit : préparation de composites à base d'oxyde de graphène réduit et d'aniline ou pyrrole* (Mémoire de Master, Université 8 Mai 1945 - Guelma).
- [18] **Baghdadi F. (2016).** *Étude de graphène et de GrFET* (Mémoire de Master, Université Mouloud Mammeri - Tizi-Ouzou).
- [19] **Inmesol. (s.d.).** *Le graphène, un matériau qui va transformer notre univers.*
<https://www.inmesol.com/fr/blog/le-graphene-un-materiau-qui-va-transformer-notre-univers/>
- [20] **Bouhamed Y., & Taleb A. M. (2022).** *La production d'hydrogène par les ressources renouvelables (photovoltaïque)* (Mémoire de Master, Université Mohamed Khider - Biskra).
- [21] **Boudries R., Dizène R., Khellaf A., & Belhamel M. (2010).** *Hydrogen as an energy carrier.* In A. M. Harris (Ed.), Nova Science Publishers.
- [22] **Bouaziz N., & Allam A. (2023).** *Dimensionnement d'un système photovoltaïque orienté pour alimenter l'électrolyseur pour produire de l'hydrogène vert* (Mémoire de Master, Université Kasdi Merbah - Ouargla).
- [23] **Ben Madani M. (2023).** *Développement et caractérisation des nouveaux matériaux cathodiques pour la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau* (Mémoire de Master, Université A. M. Ouled Aïssa - Bouira).
- [24] **Connaissance des Énergies. (2015).** *Hydrogène énergie.*
<https://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/hydrogene-energie>
- [25] **Banou M. (2024).** *Étude du procédé de production d'hydrogène par vaporeformage et par vaporeformage autotherme du bio-méthanol* (Mémoire de Master, Université Ferhat Abbas - Sétif 1).
- [26] **Labbé J. (2006).** *L'hydrogène électrolytique comme moyen de stockage d'électricité pour systèmes photovoltaïques isolés* (Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure des Mines de Paris).
- [27] **Hafiane A. (2012).** *Production d'hydrogène par électrolyse de l'eau* (Thèse de doctorat, Université Abou Bekr Belkaïd - Tlemcen).

- [28] **Ziani M. (2017).** *Système de production d'hydrogène par électrolyse de l'eau alimenté par l'énergie solaire* (Mémoire de Master, Université Mouloud Mammeri - Tizi-Ouzou).
- [29] **Sato A. (2023).** *Adsorption of hydrogen molecules on graphene by density functional theory calculations.* *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 11(1), 1–15.
- [30] **Yim C. M., O'shea J. N., & McGuinness C. (2013).** *Interaction of hydrogen with graphene: a first principles study.* *Surface Science*, 617, 206–210.
- [31] **Ibrahimi A. (2021).** *Étude de l'adsorption d'atomes H, F et Cl sur le graphène par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)* (Mémoire de Master, Université Sidi Mohamed Ben Abdellah - Fès).
- [32] **Latreche H. (2022).** *Étude ab initio de l'adsorption des atomes de H et de Li sur le graphène et sur les nanotubes de carbone* (Mémoire de Master, Université Mouloud Mammeri - Tizi-Ouzou).
- [33] **Chikhi A. (2017).** *Étude de l'adsorption de quelques gaz toxiques sur le graphène dopé (N, B) à l'aide de la méthode DFT* (Mémoire de Master, Université Ferhat Abbas - Sétif 1).
- [34] **Halfaoui H. (2020).** *Étude théorique de l'adsorption des métaux alcalins (Li, Na, K) sur le graphène et leurs influences sur les propriétés électroniques* (Mémoire de Master, Université Ferhat Abbas - Sétif 1).
- [35] **Chabane A. (2020).** *Étude de l'adsorption des gaz CO, CO₂, NH₃ sur le graphène dopé* (Mémoire de Master, Université Abderrahmane Mira - Béjaïa).
- [36] **Belmadani A. (2022).** *Étude de l'adsorption des molécules H₂O, CO et NH₃ sur des structures graphéniques fonctionnalisées par des groupes OH* (Mémoire de Master, Université Abderrahmane Mira - Béjaïa).
- [37] **Soltani S. (2022).** *Étude de l'adsorption du dioxyde de carbone sur les matériaux à base de graphène dopé* (Mémoire de Master, Université Abderrahmane Mira - Béjaïa).
- [38] **Djelloul A. (2018).** *Étude de l'adsorption du gaz formaldéhyde sur graphène et graphène dopé par les atomes N et B par DFT* (Mémoire de Master, Université Abderrahmane Mira - Béjaïa).
- [39] **Boumechta H. (2022).** *Étude ab initio de l'adsorption du H₂S sur graphène et graphène dopé* (Mémoire de Master, Université Abderrahmane Mira - Béjaïa).
- [40] **Bouchareb R. (2022).** *Étude théorique de l'adsorption des gaz (O₂, CO₂, NO₂, NH₃) sur le graphène dopé par les métaux de transition* (Mémoire de Master, Université Ferhat Abbas - Sétif 1).
- [41] **Hammadache N. (2021).** *Étude théorique de l'adsorption des gaz CO, CO₂ et NO₂ sur le graphène dopé par les métaux alcalino-terreux* (Mémoire de Master, Université Ferhat Abbas - Sétif 1).

- [42] **Merazga S. (2020).** *Étude théorique de l'adsorption du gaz formaldéhyde sur graphène dopé par les atomes (Al, Si, P)* (Mémoire de Master, Université Ferhat Abbas - Sétif 1).
- [43] **Saad H. (2020).** *Étude ab initio de l'adsorption des gaz NH_3 et NO_2 sur le graphène et graphène dopé par les métaux alcalins* (Mémoire de Master, Université Ferhat Abbas - Sétif 1).
- [44] **Bouguerra A. (2021).** *Étude théorique de l'adsorption de gaz CO sur le graphène dopé (B, N)* (Mémoire de Master, Université Ferhat Abbas - Sétif 1).
- [45] **Djeghloul F. (2018).** *Étude ab initio de l'adsorption des gaz toxiques sur le graphène dopé* (Mémoire de Master, Université Abderrahmane Mira - Béjaïa).