



Synthèse, caractérisation et étude des propriétés thermodynamiques d'hydrogénation de nanocomposites matériaux poreux / métaux-alliages

Renato Campesi

► To cite this version:

Renato Campesi. Synthèse, caractérisation et étude des propriétés thermodynamiques d'hydrogénation de nanocomposites matériaux poreux / métaux-alliages. Autre. Université Paris-Est, 2008. Français. NNT : 2008PEST0032 . tel-00461689

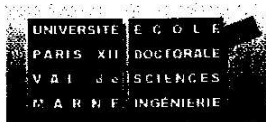
HAL Id: tel-00461689

<https://theses.hal.science/tel-00461689>

Submitted on 5 Mar 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



UNIVERSITÉ PARIS EST

N° attribué par la bibliothèque

--	--	--	--	--	--	--	--

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PARIS EST

Discipline : Sciences Ingénierie et Environnement

Soutenue le 13 Novembre 2008, par

Renato CAMPESI

Synthèse, caractérisation et étude des propriétés thermodynamiques d'hydrogénation de nanocomposites matériaux poreux / métaux-alliages.

jury : M. G. Furdin Rapporteur
M. P. Llewellyn Rapporteur
M. M. Baricco
M. M. Hirscher
Mme. C. Vix-Guterl
M. F. Cuevas
M. M. Latroche



UNIVERSITÉ PARIS EST

N° attribué par la bibliothèque

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PARIS EST

Discipline : Sciences Ingénierie et Environnement

Soutenue le 13 Novembre 2008, par

Renato CAMPESI

Synthèse, caractérisation et étude des propriétés thermodynamiques d'hydrogénation de nanocomposites matériaux poreux / métaux-alliages.

jury : M. G. Furdin Rapporteur
 M. P. Llewellyn Rapporteur
 M. M. Baricco
 M. M. Hirscher
 Mme. C. Vix-Guterl
 M. F. Cuevas
 M. M. Latroche

*Al mio amore
Federica,
a mio padre, mia
madre
e mia sorella*

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier Monsieur Michel Latroche Directeur de l'Equipe de Chimie Métallurgique des Terres Rares ainsi que directeur de cette thèse, pour m'avoir accueilli dans son équipe et surtout pour m'avoir donné toute son expérience et ses connaissances pendant ces trois années de travail.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur Guy Furdin, professeur à Université Henri Poincaré de Nancy et chercheur au group MSC de l'Equipe Matériaux Carbonés pour l'Energie et l'Environnement, ainsi qu'à Philip Llewellyn, HDR de l'Université Provence Aix-Marseille Centre St Jérôme et chargé de recherche au Laboratoire Chimie Provence.

Je tiens également à remercier Monsieur Marcello Baricco professeur à l'Università di Torino et directeur du conseil d'enseignement de Chimie Industrielle de l'Université de Turin, qu'a accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Je remercie vivement Monsieur Fermin Cuevas, co-directeur de cette thèse pour m'avoir suivi pas à pas au long de ce travail de thèse en se rendant toujours disponible pour résoudre aussi bien les problèmes techniques que les problèmes de fond et surtout pour les nombreuses discussions qui m'ont beaucoup apporté.

Je tiens également à remercier Madame Cathie Vix-Guterl, Directrice de recherche à l'Institut de Chimie de Surface et Interfaces à Mulhouse ainsi que Monsieur Roger Gadiou pour m'avoir permis de profiter de leurs connaissances, pour leur disponibilité et surtout pour m'avoir initié à la préparation des répliques de carbone qui ont constitué une partie très importante de ce travail.

J'associe à ces remerciements Monsieur Michael Hirscher, chercheur au Max Planck Institut für Metallforschung à Stuttgart pour m'avoir accueilli au sein de son équipe et pour m'avoir transmis ses connaissances. Je tiens à remercier aussi Mademoiselle

Barbara Panella et Monsieur Bernd Ludescher pour m'avoir aidé à résoudre les problèmes techniques ainsi que les problèmes de base concernant les mesures de thermodésorption.

Je ne peux pas oublier les membres de l'Equipe de Chimie Métallurgique des Terres Rares qui ont contribué par leurs compétences, leur disponibilité et leur bonne humeur à rendre ces trois années passées ensemble, une expérience enrichissante et agréable. Parmi eux, je voudrais citer Monsieur Eric Leroy qui a effectué les analyses de microscopie en transmission, Monsieur Jean-Marc Joubert pour ses conseils et Mademoiselle Valérie Paul-Boncour pour son aide et ses connaissances en matière de magnétisme. J'associe à ces remerciements Madame Valérie Lalanne, Monsieur Benjamin Villeroy, Monsieur Olivier Rouleau, Monsieur Léon Preira, Monsieur Fabrice Couturas, et Madame Brigitte Llobel pour avoir su se rendre disponibles pour tous types de problèmes.

Je tiens aussi à remercier tous les doctorants et post-doctorants du laboratoire qui ont tous contribué à ce que le travail soit effectué dans une ambiance agréable et sympathique : Jocelyn, Amelie, Béatrice, Thomas, Blaise, Julien, Jamil et Lucille.

Dans le cadre des collaborations extérieures, je tiens à remercier Monsieur Joseph Dentzer et Monsieur Stephan Knopf de l'Institut de Chimie de Surface et Interfaces (ICSI) à Mulhouse pour l'élaboration des répliques de carbone et pour les mesures d'ad/désorption d'azote. Je remercie également Monsieur Albert Meyer du Max Planck Institut für Metallforschung à Stuttgart pour les analyses chimiques de tous les échantillons étudiés pendant ce travail.

Ce travail a fait partie d'un programme pour l'encadrement des jeunes chercheurs dénommé Hytrain (N° MRTN-CT-1004-511443) qui a été financé et soutenu par la Communauté Européenne dans le cadre des programmes Marie Curie.

Résumé

Plusieurs verrous scientifiques et technologiques empêchent aujourd'hui de développer une technique et/ou un matériau qui permette de stocker une quantité importante d'hydrogène à pression et température ambiante dans un volume et un poids acceptable pour des applications embarquées. Une possible solution consiste à synthétiser des matériaux hybrides (matériaux poreux/métaux ou alliages) où les processus d'adsorption et d'absorption pourraient coopérer pour obtenir une capacité de stockage d'hydrogène en adéquation avec les besoins des applications. Notre travail a consisté à identifier et caractériser différents matériaux poreux ayant une organisation de pores bien définie et une taille de l'ordre de quelques nanomètres. Parmi eux, ont été choisis : une réplique de carbone (CT) et un réseau organométallique (MOF-5). De plus, plusieurs métaux nobles (Ni, Pd et Pt) ont été choisis pour leur facilité à dissocier l'hydrogène et à former des alliages (Pd-Ni) avec différentes compositions en milieu aqueux (oxydant). Une méthode d'imprégnation par voie chimique ainsi que le broyage mécanique ont été utilisés pour la synthèse des hybrides. L'étude des propriétés structurales, texturales et thermodynamiques (hydrogénation) des composites CT/Pd a montré qu'un effet coopératif existe entre les pores du CT et les nanoparticules métalliques pendant le processus d'ad/absorption d'hydrogène. Cette interaction entraîne une amélioration de la capacité d'hydrogénation par rapport à chacun des constituants de l'hybride.

Mots clés : composés poreux, composites matériaux poreux/métaux, alliages métalliques, stockage d'hydrogène.

Abstract

Nowadays many technological and scientific constraints have limited the finding of a suitable system and/or material able to reversibly store hydrogen at room temperature and ambient pressure for automotive application. An interesting way to overcome such limits could be the synthesis of hybrid materials (porous materials/metals or alloys composites) for which the adsorption and absorption processes can be combined in order to get higher hydrogen storage capacity. In this work, several porous materials displaying a well defined nanometric pore structure have been investigated. Among them a carbon template (CT) and a metal organic framework (MOF-5) have been chosen. In addition, several noble metals (Ni, Pd and Pt) have been used due to their ability to dissociate hydrogen and to form alloys. Two synthesis routes have been followed in order to synthesize hybrid composites: metal salts infiltration and mechanical grinding. In particular, the investigation of the structural, textural and hydrogen storage properties of the CT/metal composites has proven that a synergic mechanism between the CT pores and the metallic nanoparticles takes place during the hydrogen ad/absorption process. This interaction leads to an enhancement of the hydrogen storage capacity of each hybrid component taken separately.

Keywords: porous materials, porous compounds/metals composites, metal alloy, hydrogen storage.

Table des matières

Introduction	1
Chapitre I. Présentation générale	5
I.1 Stockage d'Hydrogène	5
I.1.1 Stockage sous pression	5
I.1.2 Stockage cryogénique	7
I.1.3 Stockage par adsorption	7
I.1.4 Stockage par absorption	9
I.2 Matériaux poreux et leurs propriétés d'hydrogénation	11
I.2.1 Matériaux poreux à base de Silice (Zéolites, SBA-15, MCM-48)	13
I.2.2 Matériaux poreux à base de Carbone (AC, CNTs, GNF, CT)	16
I.2.3 Matériaux organométalliques poreux (MOF, MIL)	21
I.3 Métaux, alliages et leurs propriétés d'hydrogénation	25
I.3.1 Le système M-H ₂	25
I.3.1a Le système Pd-H ₂	27
I.3.1b Le système Ni-H ₂	29
I.3.1c Le système Pd-Ni-H ₂	30
I.3.2 Le système M-H ₂ à l'échelle nanométrique	31
I.4 Composés hybrides et leurs propriétés d'hydrogénation	33
I.4.1 Composés hybrides carbonés poreux et métaux	35
I.4.2 Composés hybrides organométalliques (MOF) et métaux	36
Références Chapitre I	37
Chapitre II. Techniques expérimentales.	46
II.1 Caractérisation analytique et structurale	46
II.1.1 La diffraction des rayons X (DRX)	46
II.1.2 Microscopie électronique	52
II.1.2a Microscopie électronique à balayage (SEM)	53
II.1.2b Microscopie électronique en transmission (TEM)	58
II.1.3 Mesure des isothermes d'adsorption d'azote (BET)	67
II.1.4 Pycnométrie	72
II.1.5 Plasma à couplage inductif avec spectroscopie d'émission optique (ICP-OES)	73
II.1.6 Mesures Magnétiques	74
II.2 Caractérisation des propriétés d'hydrogénation	76
II.2.1 Méthode manométrique	76
II.2.2 Mesures des Isothermes Pression Composition (PCI)	78
II.2.3 Spectroscopie de désorption thermique	79
Références Chapitre II	84

Chapitre III. Caractérisation et propriétés d'hydrogénation des matériaux poreux	86
III.1 Répliques de Carbone	86
III.1.1 Synthèse de SBA15/CT	86
III.1.2 Caractérisation structurale	87
III.1.3 Propriétés d'hydrogénation	90
III.1.4 Conclusion	92
III.2 MOF-5	93
III.2.1 Synthèse et caractérisation structurale	93
III.2.2 Propriétés d'hydrogénation	95
III.2.3 Conclusion	96
III. 3 Discussion	97
Références Chapitre III	102
Chapitre IV. Caractérisation et propriétés d'hydrogénation des matériaux hybrides.	104
IV.1 Réplique de Carbone/Pd	104
IV.1.1 Synthèses des composites CT/Pd (10, 10% en masse de Pd)	105
IV.1.2 Caractérisation structurale du composite CT/10Pd	106
IV.1.3 Propriétés d'hydrogénation du composite CT/10Pd	111
IV.1.4 Caractérisation structurale du composite CT/20Pd	114
IV.1.5 Propriétés d'hydrogénation du composite CT/20Pd	118
IV.1.6 Conclusion	120
IV.2 Réplique de Carbone /Ni	125
IV.2.1 Synthèses et caractérisation structurale	125
IV.2.2 Propriétés d'hydrogénation	133
IV.2.3 Conclusion	135
IV.3 Réplique de Carbone /Pd₆₀Ni₄₀	137
IV.3.1 Synthèse et caractérisation structurale	138
IV.3.2 Propriétés d'hydrogénation	147
IV.3.3 Conclusion	149
IV.4 Discussion	150
IV.5 MOF-5 bridge/non-bridge	157
IV.5.1 Synthèse et caractérisation structurale	158
IV.5.2 Propriétés d'hydrogénation	162
IV.5.3 Conclusion	163
Références Chapitre IV	165
Conclusion et perspectives	168

Symboles		Facteur de Bragg	R_{Bragg}
Capacité monocouche	n_m^a	Intensité intégrée	I_K
Surface effective	a_m	Qualité affinement (forme)	R_p
Constante d'Avogadro	L	Qualité affinement (intensité)	R_{wp}
Surface	A_s	Facteur minimum attendu	R_{exp}
Surface spécifique	a_s	Goodness of fit	χ^2
Masse	m	Demi-largeur	B
Diamètre de pore	$\varnothing$	Concentration des éléments	C_A, C_B
Énergie libre standard	ΔG^0	Intensité caractéristique	N_A, N_B
Constante de gaz parfait	R	Facteur d'énergie des électrons	k_{AB}
Température	T	Perte d'énergie	ΔE
Constante d'équilibre	K_{eq}	Pression relative	p/p_0
Pression d'absorption	p_{abs}	Quantité gaz adsorbée	n^a
Pression de désorption	p_{des}	Porosité	ε
Enthalpie standard	ΔH^0	Volume total de pores	V_p
Entropie standard	ΔS^0	Volume de micropores	V_{N_2}
Distance interplanaire	d	Volume rempli de micropores	w
Longueur d'onde	λ	Volume total de micropores	w_0
Angle de Bragg	θ, X	Coefficient d'affinité de l'adsorbat	β
Équation de minimisation	S_y	Constante structurale d'adsorbant	B
Intensité observée	y_i	Densité de l'échantillon	d
Intensité calculée	y_{ci}	Masse échantillon	m_e
Pondération	w_i	Champ coercitif	H_c, B_c
Facteur d'échelle	S	Quantité d'hydrogène ad/absorbé	n
Indices de Miller	K	Quantité d'hydrogène initiale	n_i
Facteurs de Lorentz	L_K	Quantité d'hydrogène finale	n_f
Fonction de profil	ϕ	Pression initiale	P_i
Orientation préférentielle	P_K	Pression finale	P_f
Facteur d'absorption	A	Volume du banc d'hydrogénation	V_B
Facteur de structure	F_K	Volume du porte échantillon corrigé	V_{PE}
Bruit de fond	y_{bi}		

Température du banc d'hydrogénation	T_B	Analyse Brunauer-Emmet-Taylor	BET
Température porte échantillon	T_{PE}	Matériaux de l'Institut Lavoisier	MIL
Masse d'hydrogène ad/absorbé	m_{H_2}	Nanotubes monoparois	SWNTs
Masse du solide ad/absorbant	m_s	Nanotubes multiparois	MWNTs
Densité échantillon	ρ_s	Image en électrons secondaires	SE
Terme d'interaction moléculaire	$a(P)$	Image en électrons rétrodiffusés	BSE
Volume dépendant	$b(P)$	Spectroscopie par dispersion d'énergie	EDS
Volume molaire	V_m	Microscopie électronique en transmission à balayage	STEM
Capacité d'hydrogénation	C_i	Cliché de diffraction sélectionnée	SAED
Signal mesuré	$I(t)$	Microscopie électronique analytique	MEA
Nombre de molécules désorbées	$n(t)$	Spectrométrie à perte d'énergie	EELS
Molécules totales désorbées	N	Détecteur annulaire champ sombre à grand angles	HAADF
Pression d'hydrogène	P_{H_2}	Analyse Dubinin-Radushkevich	DR
Rapport atomique	x	Plasma à couplage inductif par spectroscopie d'émission optique	ICP-OES
Température de sommet du pic	T_m	Magnétomètre-Résistimetre	PPMS
Vitesse d'échauffement	β	Courant continu	DC
Facteur pré exponentiel	ν	Susceptibilité alternative	AC
Énergie d'activation	E	Processeur à signal digital	DSP
		Isothermes Pression-Composition	PCI

Acronymes

Charbons actifs	ACs
Nanotubes de carbone	CNTs
Nanofibres de carbone	GNFs
Réplique de carbone	CT
Réseaux organométalliques	MOF
Diffraction des rayons X	DRX
Microscopie électronique en transmission	TEM
Microscopie électronique à balayage	SEM
Spectroscopie de désorption thermique	TDS
Composé mésoporeux à base de silice	SBA15

Introduction

Introduction

Afin de diversifier les sources d'énergies et surtout devant la nécessité de réduire notre dépendance au pétrole et aux combustibles fossiles (charbon et gaz naturel), il est désormais clair qu'il n'existe pas une seule solution mais qu'il faut poursuivre plusieurs voies de recherche. Les énergies éolienne, solaire et géothermique sont des sources renouvelables connues et déjà exploitées depuis longtemps mais ces solutions produisent de l'énergie de façon intermittente et pour stocker cette énergie, on peut considérer l'hydrogène. Il est d'abord nécessaire de noter que l'hydrogène n'est pas une source d'énergie mais un vecteur d'énergie. Il faut donc d'abord le produire et ensuite le stocker. Si sa production (électrolyse de l'eau, reformage des hydrocarbures) n'est pas considérée comme un obstacle insurmontable, de nombreux problèmes concernant le stockage et la distribution restent à résoudre. D'autre part, l'hydrogène soulève aussi une question sociale. L'hydrogène est en effet vu comme un élément dangereux car il est beaucoup plus explosif et inflammable que d'autres carburants (diesel, essence, GPL, etc.). Il faut donc sensibiliser l'opinion publique sur les bénéfices de l'utilisation de l'hydrogène mais aussi sur la sécurité de l'utilisation de ce gaz dans des véhicules.

Actuellement, des obstacles scientifiques et technologiques ont empêché de trouver une méthode ou un matériau qui puisse stocker une quantité importante d'hydrogène à pression et température ambiante dans un volume et un poids donné. Ces conditions sont pourtant nécessaires pour la fabrication de réservoirs qui puissent être installés dans des automobiles.

Jusqu'à maintenant, quelques prototypes de réservoirs pour le stockage d'hydrogène ont été réalisés : sous forme gazeux à haute pression, sous forme liquide ou dans des hydrures métalliques (LaNi_5 , Mg_2Ni , TiNi , etc.). Au delà de ces prototypes, de nombreux autres modes de stockage existent tels que l'adsorption dans des matériaux poreux à base de carbone (AC, CNTs, GNF), à base de silice (Zéolites, etc.), ou encore dans des composés poreux organométalliques (MOF, MIL).

Récemment, de nouveaux systèmes caractérisés par l'insertion de différents métaux comme Pt, Pd, Ni etc. dans des composés poreux à base de carbone ont attiré l'attention en présentant des solutions réalistes. L'idée de base pour ces types de composés, appelés

communément hybrides, consiste à combiner l'adsorption et l'absorption dans le but d'augmenter l'énergie d'interaction de l'hydrogène dans les pores grâce à la présence des métaux. Cependant les nombreux hybrides synthétisés et étudiés jusqu'à maintenant n'ont pas toujours donné les propriétés d'hydrogénation que les calculs théoriques prévoient.

Notre travail a consisté d'abord, à identifier et caractériser différents matériaux poreux ayant une organisation de pores bien définie et une taille de l'ordre de quelques nanomètres. Ils sont alors capables d'inclure, dans leurs pores, des nanoparticules métalliques dans le but de synthétiser des composés hybrides.

Deux types de matériaux poreux ont été choisis : une réplique de Carbone (CT) et un composé organométallique (MOF-5). Deux métaux nobles comme le Ni et le Pd ont été choisis pour leur facilité à dissocier l'hydrogène et à former des alliages Pd-Ni avec différentes compositions en milieu aqueux (oxydant). L'insertion de nanoparticules métalliques a été possible en utilisant une technique d'imprégnation par voie chimique à partir de sels de Ni et Pd.

Les propriétés d'hydrogénation des hybrides synthétisés ont été étudiées afin d'établir s'il y a des effets coopératifs entre les matériaux poreux et les nanoparticules métalliques pendant le processus d'ad/absorption et de vérifier si l'on obtient une amélioration des performances d'hydrogénation par rapport à chacun des constituants de l'hybride.

Le premier chapitre décrit en détail les différentes méthodes de stockage de l'hydrogène et les aspects théoriques à la base des processus d'adsorption et d'absorption. Un résumé sur les matériaux poreux les plus utilisés et étudiés et leurs propriétés d'hydrogénation sera aussi fourni. Ensuite, une description générale sur les propriétés thermodynamiques des hydrures métalliques sera donnée avec un regard particulier sur les aspects théoriques et expérimentaux concernant les différences entre les systèmes métalliques microcristallins et leurs correspondants nanométriques. Les systèmes hybrides répertoriés dans la littérature et leurs propriétés d'hydrogénation seront présentés.

Le second chapitre décrit les méthodes de caractérisation utilisées pour la détermination des propriétés structurales des différents composés synthétisés. Ces techniques comme la

diffraction des rayons X, la microscopie électronique en transmission (MET) et à balayage (MEB) et la mesure des isothermes d'ad/désorption d'azote seront présentées. Enfin, les propriétés d'hydrogénation ont été mesurées par réaction gaz-solide et par spectroscopie de désorption thermique (TDS).

Le troisième chapitre présente la synthèse, la caractérisation structurale et les propriétés d'hydrogénation des deux différents types de matériaux poreux analysés pendant cette étude : une réplique de Carbone (CT) obtenue à partir d'un composé mésoporeux à base de silice (SBA-15) et un composé organométallique microporeux dénommé MOF-5. Une attention particulière sera dédiée à la compréhension de la relation entre la taille des pores et la capacité d'hydrogénation de ces systèmes.

Le quatrième chapitre décrit la caractérisation structurale et les propriétés d'hydrogénation de différents types d'hybrides qui ont été préparés pendant ce travail. En particulier, une méthode d'imprégnation à partir de sels de Pd et Ni suivie par un traitement de réduction en température sous hydrogène gazeux a permis de synthétiser 4 types différents d'hybrides : CT/Pd (10, 20 Pd % en masse), CT/Ni et CT/Pd₆₀Ni₄₀. Deux autres hybrides dénommés : MOF-5 'bridge' et MOF-5 'non bridge' ont été réalisés par broyage mécanique du MOF-5, un catalyseur à base de Pt et du saccharose. Les propriétés d'hydrogénation de chaque hybride ont été étudiées par réaction solide-gaz et thermodésorption pour caractériser l'effet de l'insertion de nanoparticules métalliques supportées dans les composées poreux.

Enfin les propriétés structurales et de stockage d'hydrogène des différents matériaux synthétisés seront comparées. Une attention particulière sera dédiée à la compréhension de la relation entre la structure des pores (micro et mésopores) et les propriétés de stockage des composés poreux ainsi que des hybrides, surtout à basses températures (77 K). Le mécanisme de physisorption de l'hydrogène sera étudié à l'aide des mesures de thermodésorption à partir de 20 K en parallèle avec les isothermes de sorption d'hydrogène à 77 K et les mesures BET. En ce qui concerne les matériaux hybrides qui ont été synthétisés dans ce travail, l'influence des méthodes de synthèse ainsi que la taille

et la nature chimique des métaux utilisés seront mis en relation avec les propriétés d'hydrogénation de chaque composé. Les mesures des isothermes de sorption d'hydrogène ainsi que les mesures de thermodésorption (20-500 K) seront exploitées pour essayer de comprendre le mécanisme coopératif qui existe entre les nanoparticules métalliques et les matériaux poreux lors du processus ad/désorption d'hydrogène à température ambiante.

Chapitre I.
Présentation générale

Chapitre I. Présentation générale.

I.1 Stockage d'Hydrogène

Dans le cadre de l'utilisation de l'hydrogène comme carburant pour des automobiles certains critères devront être atteints [1-4]; en particulier un des problèmes majeurs est relié au fait que l'hydrogène a une très faible densité volumique (0.09 kg/m^3 à 273 K) et est donc très difficile à stocker en grande quantité sous un faible volume.

Les objectifs fixés par le département de l'énergie des Etats-Unis (DoE) indiquent, pour une automobile alimentée en hydrogène, d'ici 2010, un système de stockage avec une capacité gravimétrique d'environ $7.2 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ et une capacité volumique d'environ $5.4 \text{ MJ}\cdot\text{l}^{-1}$ à un prix maximum de $14.4 \text{ \$}\cdot\text{MJ} (\text{mol H}_2)^{-1}$ [5]. C'est à dire une capacité massique de 6% à un prix de $133 \text{ \$ kg (H}_2)^{-1}$. Compte tenu que les contraintes du volume et du poids du réservoir doivent être prises en considération, une capacité plus élevée pour les matériaux sera donc nécessaire. En plus, l'hydrogène doit être stocké à une température inférieure à 473 K et à pression modérée [2, 5]. Actuellement, différentes méthodes de stockage existent [2] et parmi elles les plus étudiées sont : le stockage gazeux sous pression, le stockage cryogénique sous forme liquide, l'adsorption dans les matériaux poreux, l'absorption dans des hydrures métalliques et enfin l'hydrogénation réversible des hydrures complexes.

I.1.1 Stockage sous pression

Le système de stockage actuellement le plus exploité utilise la compression d'hydrogène à haute pression (35 MPa) dans des cylindres constitués d'une enveloppe interne en aluminium (le liner) et d'une structure externe formée de fibre de carbone ou de verre enrobée dans une résine thermodurcissable. Récemment de nouveaux cylindres constitués de matériaux composites ont été développés qui peuvent travailler jusqu'à 80 MPa (figure I 1a,b) [6]. À cette pression l'hydrogène atteint une densité volumique d'environ 36 kg/m^3 qui correspond approximativement à la moitié de la valeur dans l'état liquide et à une capacité massique d'environ 6%.

Dans ces cylindres, l'hydrogène est comprimé et, si le processus de compression est isotherme, l'énergie calculée nécessaire pour passer de 0.1 MPa à 80 MPa est d'environ 2.21 kWh/kg. Mais si on considère que dans un système réel la compression n'est jamais isotherme, une énergie supplémentaire est nécessaire.

Actuellement, deux pistes sont poursuivies pour augmenter la capacité volumique et gravimétrique de stockage par rapport aux limites existantes. Le premier, nommé cryo-compression, est une combinaison entre hydrogène liquide et compression sous pression. À une pression donnée, l'hydrogène devient plus dense en diminuant la température ce qui permet de stocker plus d'hydrogène dans un volume fixe. Par exemple, en refroidissant le réservoir de la température ambiante jusqu'à la température de l'azote liquide (77 K), la capacité volumique moyenne augmente approximativement d'un facteur trois [6].

La deuxième solution propose de réaliser des réservoirs ayant une forme modulable, cela permettrait de résoudre les limitations que les réservoirs cylindriques comportent. Cependant, ces systèmes sont encore en phase de projet [6].

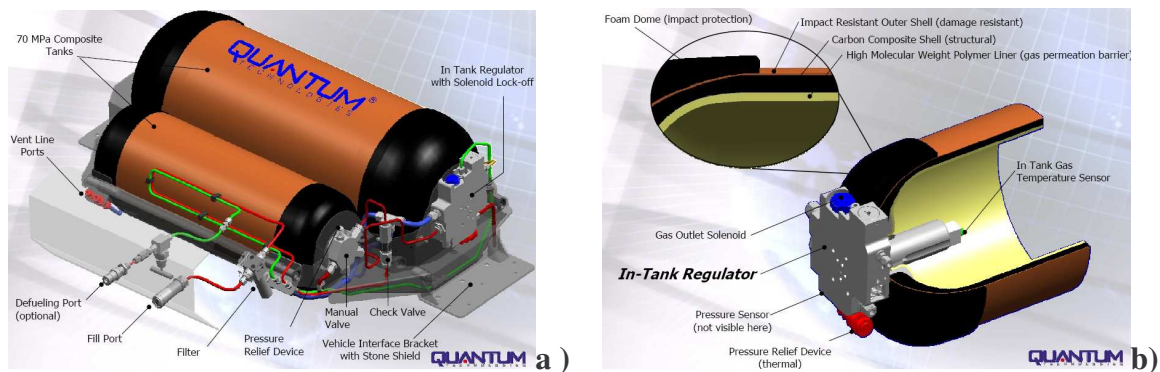


Figure I 1. Schéma général d'un réservoir à haute pression de génération IV (a), vue de la composition interne du cylindre (b).

I.1.2 Stockage cryogénique

L'hydrogène liquide est stocké dans des réservoirs cryogéniques à une température de 21.2 K à pression atmosphérique. À cause de sa température critique (33 K), l'hydrogène liquide doit être stocké dans des systèmes ouverts parce qu'il n'existe pas sous forme liquide au-dessus de sa température critique. La pression dans un système fermé pourrait, en effet, atteindre environ 100 MPa. Les difficultés majeures pour la diffusion de cette méthode restent liées au coût du processus de liquéfaction (12-15 kWh/kg(H₂)) et à l'évaporation (≥ 1 % par jour) [6]. Cependant, des réservoirs pour stocker l'hydrogène liquide, isolés sous haute pression, existent (figure I 2 a, b). Ils sont capables de travailler en même temps à température cryogénique (20 K) et à haute pression (≥ 24 MPa). Ces réservoirs peuvent être remplis soit exclusivement avec de l'hydrogène liquide soit de manière flexible avec de l'hydrogène liquide, de l'hydrogène gazeux cryogénique ou encore avec de l'hydrogène gazeux à température ambiante [6].

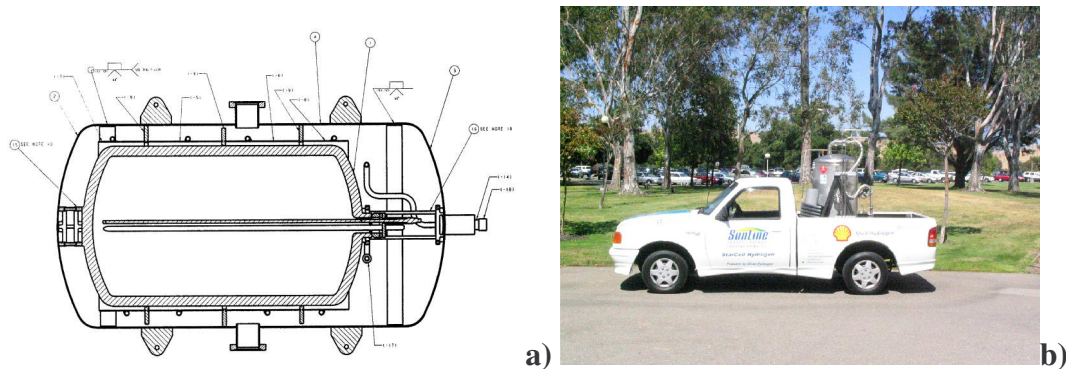


Figure I 2. (a) Schéma d'un réservoir isolé à haute pression de deuxième génération, (b) camion alimenté par de l'hydrogène et équipé avec un réservoir isolé à haute pression (Lawrence Livermore National Laboratory, SunLine Transit, Thousand Palms, California) (reproduite de la référence [6]).

I.1.3 Stockage par adsorption

Une autre des solutions possibles qui a attiré beaucoup d'attention, surtout depuis les années 90, c'est l'adsorption d'hydrogène dans des matériaux poreux à grande surface spécifique. Dans ces composés, l'hydrogène est physisorbé dans les pores. La physisorption peut être décrite comme un enrichissement des molécules de gaz à l'interface entre une surface solide et la phase gazeuse. Ce phénomène est une

combinaison des interactions attractives faibles de type Van der Waals et des interactions répulsives à courte distance qui existent entre la phase adsorbant et la molécule adsorbée. Cela conduit à un minimum dans la courbe de l'énergie potentielle à une distance de la surface du solide d'environ un rayon moléculaire. Les interactions de nature attractive dues aux forces à grande distance génèrent des fluctuations de la distribution de charges des molécules du gaz et des atomes sur la surface. Le résultat est l'attraction entre dipôles induits et temporaires. Cependant, à courte distance, la superposition entre les nuages électroniques des molécules du gaz et du substrat est très importante et la répulsion croît rapidement. L'ordre de grandeur de ce type d'interaction est, pour l'hydrogène, de 1 à 10 kJ mol^{-1} , c'est à dire environ dix fois moins que celle de la chimisorption. Pendant l'adsorption, il n'y a pas de barrière énergétique pour les molécules de gaz qui approchent la surface (figure I 3).

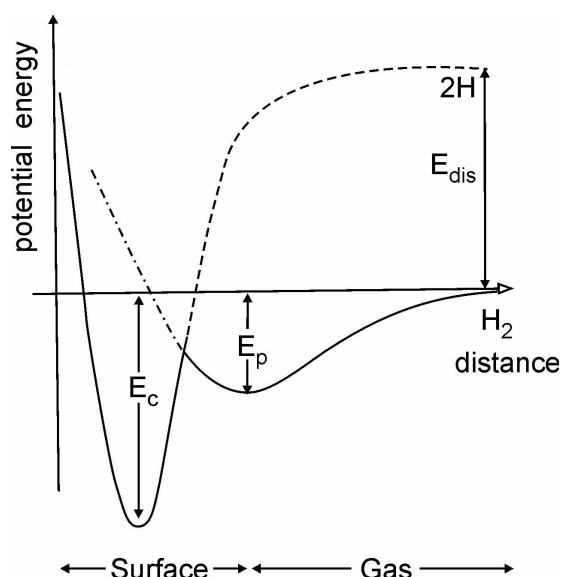


Figure I 3. Courbe de l'énergie potentielle de l'hydrogène physisorbé ou chimisorbé en fonction de la distance à la surface de l'adsorbant. Les deux minima correspondent à la distance d'équilibre pour l'hydrogène dans l'état physisorbé (E_p) et chimisorbé (E_c).

L'adsorption a une cinétique très rapide due au fait que ce processus ne nécessite pas d'activation parce que il n'y a aucune contrainte de diffusion. À cause de la faible interaction entre gaz et adsorbant dans le processus de physisorption, une quantité importante d'hydrogène ne peut être adsorbée qu'à basse température ($<273 \text{ K}$).

Parmi les nombreux matériaux poreux existants, les plus adaptés pour le stockage de l'hydrogène sont : les charbons actifs [7-9], les nanotubes de carbone [8-13], les nano fibres de carbone [8, 13], les zéolites [14], et plus récemment des réseaux organométalliques (MOF, MIL) [15-18] et des répliques de carbone [19, 20]. Les capacités massiques de ces systèmes diffèrent énormément entre la température ambiante et 77 K ; les valeurs mesurées en effet varient de 0.1 à 0.5 % en masse à 298 K et de 2 jusqu'à 7% en masse à 77 K pour le MIL-177.

I.1.4 Stockage par absorption

Parmi les systèmes de stockage d'hydrogène envisagés, les seuls à avoir aujourd'hui une application commerciale sont les hydrures métalliques de type LaNi_5 , ceux de type AB_2 (employés par exemple dans des cartouches HERA) ou encore de type TiFe (utilisé dans des prototypes de réservoir). Cependant, d'autres matériaux tels que les hydrures métalliques complexes grâce à leur capacité massique potentiellement très importante, ont été développés.

À la différence des composés poreux, les hydrures classiques et les hydrures complexes (alanates, borohydrures) absorbent l'hydrogène. Comme il a été décrit précédemment l'interaction initiale entre une molécule d'hydrogène et la surface d'un solide adsorbant est de type Van de Waals. Mais si l'énergie cinétique est suffisante pour relâcher la force de liaison H-H (barrière d'activation), les deux atomes d'hydrogène peuvent être séparés et être plus fortement attirés vers la surface (chimisorption). Une fois dissociés les atomes d'hydrogène peuvent interagir avec les autres atomes présents sur la surface en formant une couche. Ensuite ces atomes peuvent diffuser à l'intérieur du réseau cristallin et se placer dans des interstices (figure I 4) en générant une expansion du volume. Si la concentration des atomes dans les interstices devient importante (rapport hydrogène/métal $\text{H/M} \geq 0.1$) une forte interaction H-H existe et une phase hydruire se forme et croît [21].

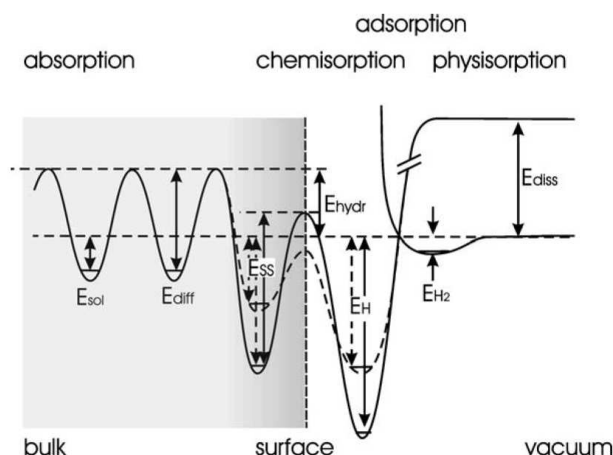


Figure I 4. Vue schématique de l'adsorption d'un atome d'hydrogène sur le plan (110) du Pd. Les différents niveaux énergétiques correspondent à : énergie de dissolution (E_{sol}), énergie d'activation pour la diffusion (E_{diff}), énergie d'activation pour l'absorption (E_{hydr}), énergie de désorption d'un site sub-superficiel (E_{SS}), et énergie de désorption d'un site de chimisorption (image reproduite de la référence [21]).

Compte tenu du mécanisme qui règle le processus de l'absorption, de nombreux éléments comme les métaux de transition (Ti, Fe, Ni, Pd, etc.), les terres rares (La, etc.) ou encore les composés intermétalliques ou alliages constitués par ces types de métaux (TiFe, $LaNi_5$, TiNi etc.) peuvent former des hydrures avec une capacité massique maximale de 1 à environ 4 %.

D'autres éléments légers (Li, B, Na, Al etc.) adsorbent l'hydrogène sous forme ionique et peuvent réagir entre eux en formant des composés nommés hydrures complexes (alanates, borohydrures, imides). Parmi eux, l'alanate de sodium $NaAlH_4$ peut réversiblement absorber l'hydrogène grâce à des réactions chimiques. Ce processus peut se réaliser à température modérée (400 K) en ajoutant un catalyseur à base de titane [22, 23] et peut atteindre une capacité massique réversible d'environ 5.5%.

Un autre hydruire complexe qui est très étudié est le borohydruire de lithium $LiBH_4$ qui peut atteindre une capacité massique d'environ 18%. Ce composé désorbe environ 1 % en masse d'hydrogène à 590 K et il se décompose en LiH. La température de désorption peut être réduite à 373 K en ajoutant du SiO_2 et la quantité d'hydrogène désorbé à cette température correspond à environ 9% en masse. En conclusion, ce système peut stocker,

de façon réversible, environ 13.5 % en masse d'hydrogène au dessous de 770 K. 4.5 % d'hydrogène reste sous forme de LiH qui est stable jusqu'à 1170 K [24].

Enfin, un système basé sur l'amidure de lithium LiNH_2 a été étudié. Ce système absorbe l'hydrogène de façon réversible à 558 K et à pression atmosphérique et peut atteindre une capacité massique d'environ 6.5% [25, 26].

I.2 Matériaux poreux et leurs propriétés d'hydrogénation

Les matériaux capables de stocker l'hydrogène par physisorption ont beaucoup attiré l'attention grâce au fait que l'adsorption est un processus réversible et que les matériaux adsorbants peuvent être recyclés. La physisorption permet également d'atteindre une capacité de stockage importante (environ de 5 à 7 % en masse ou environ $40 \text{ kg} \cdot \text{H}_2 \cdot \text{m}^{-3}$) et une désorption très rapide. C'est pour ces raisons que de nombreuses études ont été consacrées à l'adsorption de l'hydrogène moléculaire, à basse température, dans des matériaux microporeux.

La texture de la surface, la dimension des pores et donc la surface spécifique jouent, un rôle crucial dans la cadre de la physisorption de l'hydrogène. Pour les matériaux ayant une surface totale importante, en effet, il est souvent très utile de faire une distinction entre la surface *externe* et la surface *interne*. La première est définie comme l'enveloppe qui entoure des particules distinctes ou des agglomérats. Cependant, il est difficile de la définir précisément car la surface des solides n'est pas complètement "lisse" à l'échelle atomique. Pour cette raison, la surface externe comprend toutes les saillies et aussi les fentes qui son plus larges que profondes. La surface *interne* comprend les parois de toutes les saillies, pores et cavités qui sont plus profonds que larges et qui sont accessibles aux gaz (figure I 5).

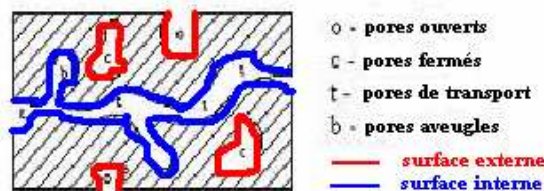


Figure I 5. Vu schématique de la porosité d'un composé poreux.

En fait, cette différenciation dépend de la méthode de mesure et de la nature de la distribution de la dimension des pores. Compte tenu que l'accessibilité des pores peut dépendre de la dimension et de la forme des molécules de gaz, le volume enfermé par la surface interne (déterminé par adsorption) est influencé par le gaz adsorbant.

Un autre aspect concerne la classification des pores en fonction de la taille. En général, on peut les classer en trois catégories :

- a) Les pores ayant une largeur plus grande que 50 nm sont dénommés *macropores*
- b) Les pores ayant une largeur entre 2 et 50 nm sont dénommés *mésopores*
- c) Les pores ayant une largeur plus petite que 2 nm sont dénommés *micropores*

Ces limites sont, de quelque façon, arbitraires car les mécanismes de remplissage des pores dépendent de la forme des pores et sont influencés par les propriétés de l'adsorbat et des interactions adsorbant-adsorbat. Le volume total accessible, présent dans les micropores, est considéré comme l'espace d'adsorption et le processus est dénommé *remplissage des micropores*. Le remplissage de micropores est considéré comme le processus de physisorption primaire alors que la physisorption dans les mésopores se fait en deux étapes distinctes : adsorption mono-multicouche et condensation capillaire. Dans le cas de l'adsorption monocouche, les molécules d'adsorbat sont en contact avec la couche superficielle de l'adsorbant. Lors de l'adsorption multicouche, plusieurs couches se déposent et toutes les molécules adsorbées ne sont pas en contact direct avec la surface de l'adsorbant. Enfin, pendant la condensation capillaire, l'espace de pores résiduel, qui reste après l'adsorption multicouche, est rempli avec le condensat qui se sépare de la phase gaz en générant un ménisque. Cette condensation est souvent corrélée à la formation d'un cycle d'hystérésis.

Un paramètre important pour caractériser les matériaux poreux est la surface A_s qui est calculée à partir de la capacité monocouche n_m^a (quantité d'adsorbat, en moles, nécessaire pour recouvrir la surface avec une monocouche complète), en supposant que la surface (a_m) effectivement occupée par une molécule d'adsorbat dans une monocouche complète soit connue. Si toutes ces conditions sont respectées, on peut alors écrire : $A_s = n_m^a \cdot L \cdot a_m$, où L est la constante d'Avogadro. On peut définir aussi la surface spécifique (a_s) qui est en relation avec la masse (m) d'adsorbant : $a_s = A_s/m$. Dans le cas du remplissage des micropores, l'interprétation de l'isotherme d'adsorption en termes de recouvrement

superficiel peut perdre sa signification physique. Il peut alors être plus avantageux de définir une surface monocouche équivalente comme la surface ou la surface spécifique qui résulte si la quantité d'adsorbat nécessaire pour remplir les micropores est dispersée en forme d'une monocouche à empilement compact de molécules.

De nombreux calculs théoriques suggèrent que la présence de micropores avec un taille optimale d'environ 1 nm est nécessaire pour atteindre une capacité d'adsorption importante à température ambiante [27, 28]. La possibilité de contrôler les propriétés structurales de ces composés est donc un facteur essentiel pour augmenter leur capacité de stockage de l'hydrogène. Différents matériaux poreux ont été déjà sélectionnés comme possibles candidats et trois classes peuvent être identifiés : matériaux poreux à base de silice, matériaux poreux à base de carbone et matériaux poreux organométalliques.

I.2.1 Matériaux poreux à base de silice (zéolites, SBA-15, MCM-48)

Différents matériaux à base de silice ont été développés et parmi eux les zéolites et les silices à porosité organisée ont montré les capacités d'adsorption les plus intéressantes.

Les zéolites sont des composés avec une structure tridimensionnelle constituée par des tétraèdres TO_4 , où T représente des ions type Si^{+4} et Al^{+3} . La formule générale des zéolites est $M_{x/z}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot nH_2O$ où M représente un cation monovalent M (Na, K, Cs etc.) échangeable qui n'appartient pas au réseau. La liaison T-O-T est très flexible, tandis que les tétraèdres peuvent se lier en formant un grand nombre de typologies de réseaux (jusqu'à 28) [29]. Pour chaque Si^{+4} substitué par un ion d'aluminium, il y a un ion métallique (M), externe au réseau, adsorbé et qui garantit la neutralité électronique de la structure. Ces cations sont généralement des métaux alcalins ou alcalino-terreux. Certaines zéolites sont présentes dans la nature mais la plupart sont synthétisées par cristallisation hydrothermale à partir de gels à base d'aluminosilicates. Les zéolites peuvent avoir une structure microporeuse très ouverte avec différents types de réseaux selon la façon avec laquelle les tétraèdres s'assemblent l'un avec l'autre. L'assemblage dépend fortement du rapport entre Si et Al. La figure I 6 montre deux zéolites différentes définies de type A (à gauche) et de type X et Y (à droite). Dans le cas de la zéolite de type A, les cages, qui ont la forme d'un octaèdre tronqué, s'enchaînent par les faces

carrées en formant un réseau cubique. Par contre, dans le cas des zéolites de types X et Y les cages s'enchaînent par les faces hexagonales. Les formes X et Y diffèrent juste par leur rapport Si/Al [14, 30].

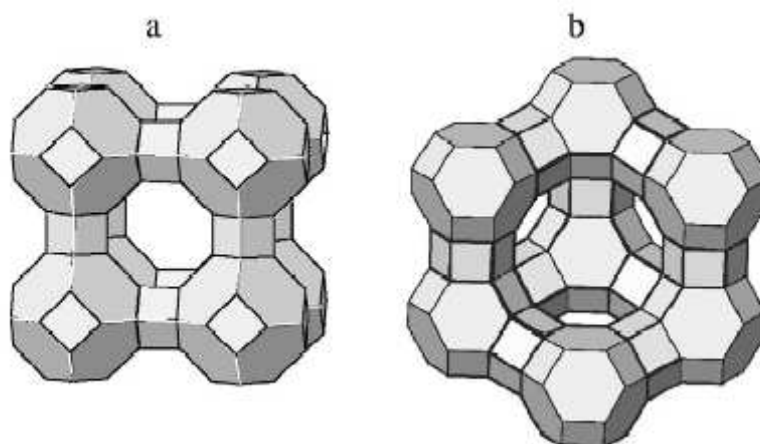


Figure I 6. Squelettes de zéolite de type A (a) et de types X et Y (b). Le sommets représentent des atome de type Al ou Si et au milieu de la ligne qui les relie sont situés des atomes d'oxygène (image reproduite de la référence [14]).

Le squelette anionique des zéolites forme donc un réseau de pores qui confère à ces matériaux une surface spécifique qui peut atteindre $800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Ces pores sont assez larges ($\approx 1 \text{ nm}$) pour permettre l'adsorption des différents gaz comme par exemple l'hydrogène.

Le mécanisme d'adsorption des zéolites consiste en effet à insérer l'hydrogène, sous pression et à basse température (77 K), dans les cavités. Les zéolites de types NaA, NaX et NaY ayant une surface spécifique entre 500 et $700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ montrent une capacité massique d'adsorption de 1.5 à 1.8% en masse à 77 K [14, 30]. La zéolite de type NaY (type faujasite) avec un rapport Si/Al faible, a une capacité d'adsorption plus faible (0.59 % en masse) due au fait que ces composés ont une nature basique et peuvent donc perturber plus fortement la liaison H-H [31]. D'autres types de zéolites obtenues par échange d'ions adsorbent de 0.4 à 0.5 % en masse à 0.1 MPa et 77 K [32].

Depuis la synthèse en 1992 d'un composé à base de silice dénommé M41S, une nouvelle classe de matériaux poreux a été découverte [33, 34]. Ces composés contiennent des

cages larges et uniformes et aussi un réseau de canaux mésoporeux (15-100 Å). Cependant les parois des pores à l'intérieur apparaissent amorphes. Les premiers composés synthétisés avaient une structure hexagonale (MCM-41), lamellaire (MCM-50) ou cubique (MCM-48). La synthèse se fait par réaction hydrothermale de gel à base de silice mélangée avec un surfactant comme le chlorure de cetyltriméthylammonium qui agit comme agent structurant. Le MCM-41 (figure I 7 a) est constitué de canaux de forme hexagonale avec un diamètre qui varie de 20 à 100 Å selon le type de surfactant utilisé dans la synthèse. Ces canaux ne sont pas en général complètement rectilignes mais faiblement enroulés comme un enchevêtrement de cordes. Chaque canal est interconnecté par des parois amorphes de silice. La structure vue le long de l'axe des canaux ressemble à celle d'une ruche. Un autre type de composés mésoporeux à base de silice (SBA-15) avec une structure hexagonale et avec des pores très ordonnés a été synthétisé [35]. Le SBA-15 (figure I 7 b) possède une distribution uniforme des pores dont la taille ainsi que la surface spécifique peuvent être modifiée selon la méthode de synthèse et atteindre 300 Å et 900 m²g⁻¹[36, 37]. En particulier, des copolymères constitués par trois blocs de poly (oxyde d'alkylène) comme le poly (oxyde d'éthylène)-poly (oxyde de propylène) (oxyde d'éthylène) sont considérés comme de bons candidats grâce à leurs propriétés d'ordre structural et à leur caractère amphiphile. Dans un milieu aqueux et acide (pH ≈ 1) et une concentration diluée des copolymères, le SBA-15 peut être synthétisé avec une méso structure hexagonale (*P6mm*) bidimensionnelle très ordonnée et une épaisseur des parois de 31 à 64 Å. En particulier, l'épaisseur des parois est plus grande que celle du MCM-41 et garantit une stabilité hydrothermale plus importante. La taille des pores et l'épaisseur des parois peuvent être réglées en variant la température (de 35 à 140 °C) et le temps de réaction (de 11 à 72 heures) du SBA-15 dans la solution.

Par contre, le MCM-48 (figure I 7 c) possède une structure cubique qui appartient au groupe d'espace *Ia-3d*. Le système des pores est caractérisé par deux réseaux de canaux mésoporeux, énantiomères et tridimensionnels, qui s'interconnectent l'un à l'autre [38, 39].

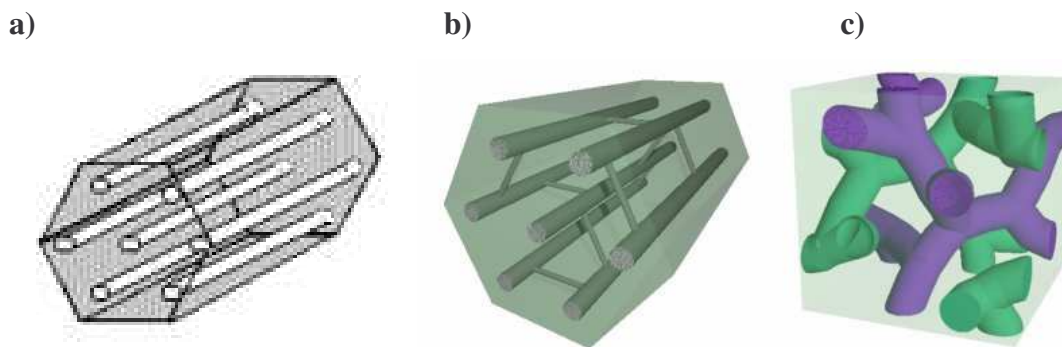


Figure I 7. Trois matrices siliciques utilisées: MCM-41 (a), le SBA-15 (b) et le MCM-48 (c).

Grâce à leurs propriétés structurales originales, le MCM-41, le MCM-48 ainsi que le SBA-15 ont été envisagés comme matériaux adsorbants et aussi comme support pour la déposition de particules métalliques dans des catalyseurs [40-42]. Malgré tout, les propriétés d'hydrogénation de ces matériaux ont été peu étudiées. Le MCM-41 par exemple adsorbe réversiblement environ 3.7 % en poids d'H₂ à 77 K et 0.1 % à température ambiante [43].

I.2.2 Matériaux poreux à base de Carbone (AC, CNTs, GNF, CT)

Une grande variété de composés nanostructurés à base de carbone a été synthétisée. Les plus connus sont : les charbons actifs (AC), les nanofibres de carbone (GNF), les nanotubes de carbone (CNTs), et les répliques de carbone. Bien qu'ils soient constitués d'hexagones de carbone de type benzénique avec une hybridation sp^2 , ils diffèrent les uns des autres par la façon avec laquelle les hexagones s'organisent. Ces matériaux peuvent être classés en deux groupes : ceux qui ont une organisation des hexagones à grande distance comme les nanotubes et les nanofibres et ceux qui ont une structure désordonnée comme les charbons actifs. La plupart des composés nanostructurés à base de carbone sont un mélange de matière bien ordonnée, souvent à courte distance et de matière désordonnée. La proportion entre ces deux composants détermine fortement les propriétés structurales de ces matériaux [44]. Par exemple les nanotubes mono-parois (C-SWNT) ont une forme tubulaire et ils représentent le meilleur exemple de structure

ordonnée avec une courbure définie (figure I 8). Ils peuvent être considérés comme une feuille de graphène enroulée avec un diamètre intérieur compris entre moins de un jusqu'à quelques nanomètres et une longueur de 10 à 100 μm . Normalement les nanotubes ont leurs extrémités obturées avec une structure qui ressemble à celle des fullerènes (figure I 8).

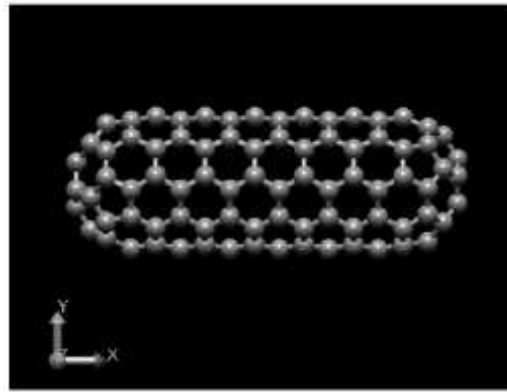


Figure I 8. Image d'un nanotube de carbone mono paroi obturé à ses extrémités (image reproduite de la référence [45])

Selon la direction le long de laquelle la feuille de graphène s'enroule, on peut distinguer trois types de SWNTs : à zigzag, à chaise ou chiral. Ils peuvent avoir un caractère métallique ou semi-conducteur. Grâce aux forces de type Van der Waals ces tubes forment des faisceaux avec une structure bidimensionnelle hexagonale. En considérant cette organisation, différents sites, où des molécules de gaz peuvent être adsorbées, existent : sur la surface, entre deux nanotubes (cannelure), dans les canaux qui se forment entre trois nanotubes et dans les pores, ou cas où les tubes sont ouverts (figure I 9) [46].

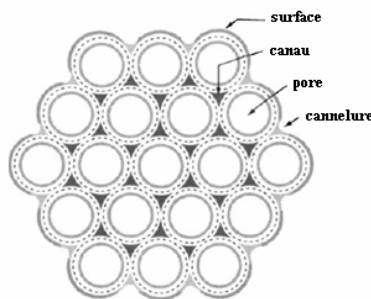


Figure I 9. Section transversale d'un faisceau de nanotubes montrant les sites d'adsorption possibles : surface, canaux, pore et cannelure (image reproduite de la référence [46]).

Différents méthodes pour la synthèse de SWNTs ont été développées : décharge dans un arc électrique à partir de particules métalliques de Fe, Co et Ni, ablation laser de graphite, disproportion catalytique de monoxyde de carbone ou encore par déposition chimique en phase vapeur [9, 10, 47]. Les SWNTs possèdent une surface spécifique de 100 à 300 m² g⁻¹. Les valeurs de capacité d'adsorption des nanotubes de carbone, reportées dans la littérature, sont très controversées et les résultats, depuis les premiers essais [48], varient de 0.01 à 5-10 % en masse à température ambiante. Un aspect qui influence fortement la capacité d'adsorption des nanotubes est la présence de catalyseur, qui généralement sont constitués par des métaux qui peuvent eux mêmes absorber l'hydrogène [12]. Plus récemment les valeurs communément acceptées sont, à température ambiante et hautes pressions, de 0.1 à 0.35 % en masse pour des SWNTs, respectivement non purifiés et purifiés. A basse température (77 K) la capacité massique varie de 0.5 à 2.7 % [9, 15].

Par rapport au SWNTs, les charbons actifs ont une structure caractérisée par un ensemble désordonné de plaquettes de graphène. Les espaces libres qui se forment entre ces plaquettes génèrent des pores de différentes tailles et qui peuvent être classés comme macro ($\varnothing > 50$ nm), méso ($2 < \varnothing < 50$ nm) ou micropores ($\varnothing < 2$ nm). En général les charbons actifs ont une surface spécifique de 700 à 1800 m² g⁻¹ mais ils en existent certains, comme l'AX-21 [49], avec une surface spécifique très élevée qui peut atteindre 3000 m² g⁻¹ [50]. La dimension des pores ainsi que la surface spécifique de ces composés peut être modifiée en fonction de la méthode de synthèse. Les charbons actifs sont préparés par carbonisation à 900 °C, de composés végétaux comme les noix de coco, les amandes, etc. Le processus d'activation est ensuite effectué en traitant la poudre obtenue avec de la potasse ou du dioxyde de carbone gazeux [51-53]. L'AX-21, au contraire, est préparé par traitement de la houille à haute température avec un excès de potasse [49].

Les charbons actifs grâce à leur surface spécifique très importante (jusqu'à 3000 m² g⁻¹) peuvent atteindre des capacités massiques de l'ordre de 5 % à 77 K dans le cas de charbons actifs commerciaux (AX-21) [54, 55] et de 7 % pour des charbons actifs préparés en laboratoire [27]. À température ambiante, la capacité massique la plus élevée rapportée dans la littérature est d'environ 1 % en masse [7].

Bien que de nombreux matériaux poreux à base de carbone aient été développés comme on l'a décrit précédemment, la synthèse de composés avec une distribution de pores uniforme est restée très longtemps un défi. Durant les dix dernières années, différents types de matrices inorganiques comme les nanoparticules de silice, les zéolites, les membranes anodiques à base d'alumine et des silices à porosité organisée, ont été testées et de nombreux matériaux carbonés avec une macro, méso et microporosité organisée ont été synthétisés par réplique (figure I 10) [56, 57].

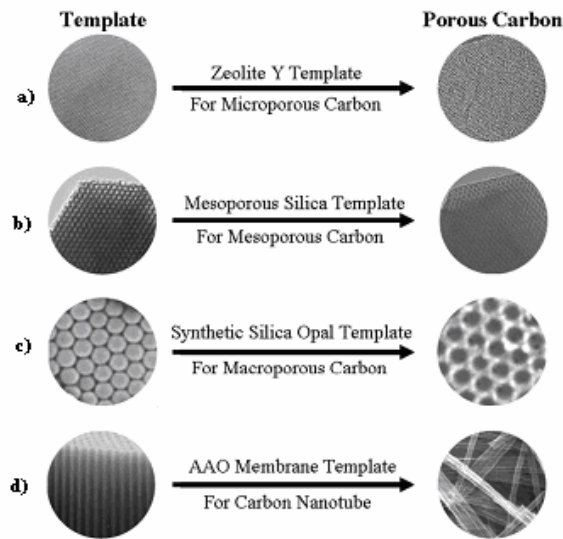


Figure I 10. Représentation schématique des différentes méthodes de synthèse par réplique de composés carbonés poreux : a) microporeux, b) mésoporeux, c) macroporeux et d) nanotubes de carbone synthétisés en utilisant comme matrices: zéolites, silices mésoporeuses, silice synthétique, et membranes AAO (Anodic Aluminum Oxide) (image reproduite de la référence [56]).

Le principe de cette méthode de synthèse est d'utiliser une matrice dont la nanostructure est organisée. On infiltre ensuite dans la porosité de cette matrice un précurseur carboné. Enfin, on élimine la matrice silicique par lavage acide. Le matériau carboné final est donc une réplique négative de la matrice initiale (figure I 11).



Figure I 11. Principe de la synthèse par réplique négative d'une silice mésoporeuse de type SBA15

En utilisant des matrices inorganiques, comme des nanoparticules de silice immergées dans le précurseur à base de carbone, la réplique obtenue possède des pores isolés. Par contre l'introduction d'un précurseur dans les pores de la matrice inorganique fait que la réplique possède des pores interconnectés [56]. Les premières répliques de carbones préparées à partir des silices à porosité organisée ont été synthétisées en utilisant un composé à base d'aluminosilicate nommé MCM-48 [58, 59]. Du sucre dans de l'acide sulfurique ou une résine de phénol polymérisée in situ peuvent être utilisés comme précurseurs pour l'infiltration du réseau tridimensionnel des pores du MCM-48. La synthèse se poursuit par carbonisation du précurseur et enfin par élimination de la matrice par lavage avec de l'acide hydrofluorhydrique. Les répliques obtenues (SNU-1 ou CMK-1) présentent une structure tridimensionnelle de mésopores (3 nm) qui diffère faiblement de celle du MCM-48 avec une surface spécifique de 1500 à 2300 m² g⁻¹. L'élimination de la matrice entraîne en effet la transformation du MCM-48 cubique, avec un groupe d'espace *Ia-3d*, avec une autre structure cubique (groupe d'espace) *I4₁/a* pour la réplique [60]. La première réplique exacte de carbone (CMK-1) a été réalisée en utilisant une silice à porosité organisée hexagonale (SBA-15) [61]. Le SBA-15 est d'abord calciné à haute température (environ 1150 K), et ensuite infiltré avec un précurseur à base de carbone (alcool furfurylique, sucre, poix ou propylène) [62, 63]. Il est carbonisé et enfin lavé avec de l'acide hydrofluorhydrique. La réplique obtenue garde la structure hexagonale de la matrice et le réseau de pores est constitué par des canaux parallèles de carbone qui s'interconnectent par de petites entretoises (figure I.11). Selon le précurseur utilisé, les propriétés texturales de la réplique peuvent être modifiées en obtenant des composés avec une surface spécifique qui varie entre 700 et 2000 m² g⁻¹. Compte tenu de

l'importance des paramètres comme le volume de pore et donc la surface spécifique dans l'adsorption d'hydrogène pour les composés carbonés poreux, les répliques obtenues à partir de MCM-48 montrent des capacités massiques plus importantes que celles obtenues à partir de SBA-15. Les valeurs rapportées dans la littérature varient, en effet, entre 1.15 et 2.5 % en masse à 77 K pour des répliques de SBA-15 et entre 2 et 3.5 % dans le cas des répliques de MCM-48 [62, 64, 65].

I.2.3 Matériaux organométalliques poreux (MOF, MIL)

Les réseaux polymériques constitués par des ions métalliques liés par des ligands organiques sont connus depuis la fin des années 80 [66]. Mais c'est grâce aux travaux de Yaghi [67, 68] qu'aujourd'hui on a une meilleure connaissance des réseaux organométalliques (MOF). Yaghi a montré qu'en utilisant des ligands organiques carboxyliques pour réunir des ions métalliques, on peut former des structures étendues et très stables avec une porosité très importante. La forte liaison métal-oxygène donne, en effet, une rigidité au réseau qui lui permet de ne pas s'effondrer même après l'élimination des molécules de solvant incluses dans les pores pendant la synthèse [69]. Le résultat est un réseau cristallin ordonné qui génère un matériau avec une faible densité et une surface spécifique très élevée. L'aspect le plus important dans la formation des MOF est la modulation de l'assemblage des sous-unités metal-carboxyle, qui constituent les nœuds du réseau, et les ligands organiques. En jouant sur ces paramètres, on peut obtenir des réseaux avec une topologie désirée [68]. Un exemple est fourni par la structure du MOF-5, qui représente le réseau organométallique le plus étudié du fait de sa surface spécifique très élevée et de la simplicité de ses constituants. Le MOF-5 est constitué, en effet, par des ions de Zn^{2+} et des ligands 1-4 dicarboxyle de benzène, qui forment des clusters octaédriques positionnés aux sommets d'un réseau cubique par des groupes benzéniques [67] (figure I 12).

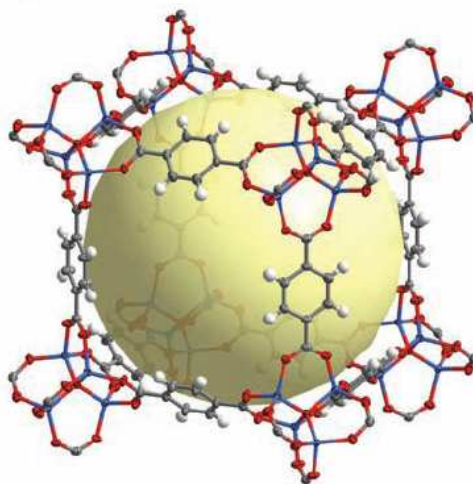


Figure I 12. Structure tridimensionnelle du MOF-5. En noir les atomes de C, en blanc l'hydrogène, en rouge l'oxygène, et en bleu le zinc. La sphère en jaune représente la largeur accessible du pore (~12 Å) formé par la structure cubique (image reproduite de la référence [16]).

Une grande variété de ligands et d'ions métalliques peut être utilisée pour synthétiser différents types de réseaux avec une taille de pores et des centres métalliques désirés. Cependant l'utilisation de ligands trop longs entraîne la formation de réseaux enchaînés et donc des composés avec une surface spécifique et une taille de pores plus petites par rapport aux composés non enchaînés [70]. Les MOFs avec des ligands en forme de roue à aubes ont une géométrie carrée et ils sont considérés très importants dans les domaines de la catalyse et de l'adsorption. Dans ces composés en effet, la position axiale de coordination de l'ion métallique peut être occupée par une molécule d'eau qui peut ensuite être facilement éliminée par traitement thermique. Cela génère une insaturation électronique, pour l'ion métallique, qui peut agir comme un centre de forte polarisation pour des molécules adsorbées. Aujourd'hui, une grande variété de réseaux métalliques a été synthétisée et caractérisée, et parmi eux certains ont une surface spécifique de $5000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Grâce à leurs propriétés exceptionnelles, ces matériaux peuvent être exploités dans nombreuses applications comme la catalyse [71], l'adsorption et aussi la séparation de gaz [72-75]. Les capacités de stockage de l'hydrogène d'une grande variété de MOFs ont été étudiées [15, 72, 75, 76]. En particulier, les composés comme le MOF-5 et le Cu-BTC $[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{O})_3(1,3,5 \text{ tri carboxyles de benzène})_2]$ ont montré les capacités massiques les plus importantes ; les valeurs mesurées varient entre 3.6% en masse et 5.1% en masse

à 77 K et environ 0.3% en masse à température ambiante [15, 16, 77, 78]. Plus récemment, un autre composé le MOF-177 [$\text{Zn}_4\text{O}(\text{1,3,5 tri benzoate de benzène})_2$], avec une surface spécifique de $4750 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, a attiré l'attention pour avoir atteint une capacité d'adsorption d'environ 7.5 % en masse à 77 K [79].

Récemment, l'attention a été attirée sur la synthèse hydrothermale de polycarboxylates aromatiques avec différents métaux trivalents comme les terres rares, métaux de transition 3d (V, Cr, Fe) et éléments de type p (Al, Ga, In) [80]. Ces composés, définis MIL (Matériaux de l'Institut Lavoisier), sont obtenus par traitement hydrothermal d'un mélange de nitrates métalliques, d'acide carboxylique et d'eau. Une série de différents solides a été synthétisée et parmi eux les plus importants sont le MIL-53 [81-84] et le MIL-88 [75, 85], qui présentent un effet de gonflement par la suite de l'adsorption des molécules. Existente aussi des solides avec une taille des pores très large ($>1 \text{ nm}$) comme les carboxylates de lanthanides MIL-103 [86] ou encore des solides type zéolite MIL-100 (figure I 13) [87] et MIL-101 [88]. Ces composés peuvent être décrits comme des chaînes, infinies et *trans*-connectées, des octaèdres métalliques $\text{MO}_4(\text{OH})_2$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Al}$) qui se lient les uns aux autres par des ligands carboxyliques (MIL-53, MIL-61 [89, 90], MIL-68 [91], MIL-69 [92]) ou encore comme des unités trinuéclaires, de type μ_3 -oxo à pont, constituées par des octaèdres métalliques $\text{MO}_5(\text{H}_2\text{O})$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}$) qui sont isolés les uns des autres par des ligands carboxyliques (MIL-59 [93], MIL-88 [94], MIL-100 , MIL-101).

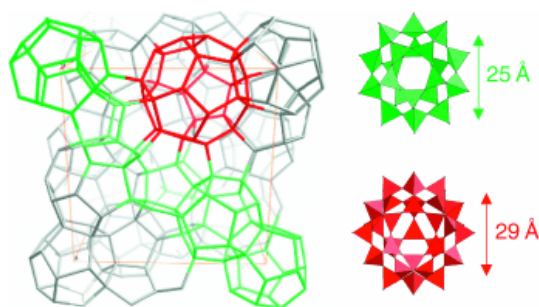


Figure I 13. Vue schématique de la structure tridimensionnelle du MIL-100. En rouge et en vert sont représentées les deux super cages définies respectivement moyennes et larges dont la conformation et la taille sont montrées à gauche (image reproduite de la référence [87]).

Grâce à la grande variété de composés qui peuvent être formés et donc la possibilité d'avoir des solides avec une taille de pores modulable, il est possible de les utiliser comme candidats pour le stockage de différents gaz comme l'hydrogène [17, 18], le méthane ou encore le gaz carbonique [95]. Jusqu'à maintenant, les propriétés d'hydrogénation de deux séries de composés le MIL-53 et le MIL-100 et MIL-101 ont été étudiées. En particulier, deux variétés de MIL-53, une contenant des ions Cr^{3+} et une contenant des ions Al^{3+} et ayant une surface spécifique d'environ $1020 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ont été testées. Les capacités massiques de ces deux composés, mesurées à 77 K correspondent à 3.1 et 3.8% respectivement. Aucune adsorption n'a été observée à température ambiante [18]. Plus récemment deux autres carboxylates de chrome le MIL-100 et le MIL-101, qui présentent des pores géants ($\approx 3 \text{ nm}$), ont été étudiés (figure I 13). Ces composés sont constitués par des groupes fonctionnels carboxyliques le btc (1,3,5 di-tri-carboxylates de benzène) pour le MIL-100 ou le bdc (1-4 di carboxylates de benzène) pour le MIL-101 ; ces groupes sont liés avec des clusters octaédriques de chrome (III). En particulier, le MIL-100 qui possède une surface apparente (méthode de Langmuir) d'environ $2800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ montre une capacité massique de 0.15% à température ambiante et de 3.28 % à 77 K. En fonction du traitement thermique suivi, deux types de MIL-101 peuvent être obtenus (MIL-101a, MIL-101b), avec des surfaces apparentes respectivement de 4000 et $5500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Le MIL-101a adsorbe 0.36% en masse à température ambiante et 4.5 % en masse à 77 K. Par contre le MIL-101b montre une capacité massique égale à 0.43 % à température ambiante et 6.1 % à 77 K [17].

I.3 Métaux, alliages et leurs propriétés d'hydrogénation

I.3.2 Le système M-H₂

Lors de l'absorption de l'hydrogène dans un métal, ce dernier subit une modification structurale. Les premiers atomes qui pénètrent la phase métallique occupent de préférence des positions interstitielles. Cette phase, dans laquelle les atomes H se trouvent dans une solution diluée, est définie phase α . Une fois que les atomes d'hydrogène pénètrent dans le métal, ils obtiennent, dans le cas le plus général, une densité électronique en excès ($H^{\delta-}$) et leur rayon de Van der Waals croît. La phase α , où les atomes H peuvent diffuser avec une relative facilité à travers le réseau métallique, est plus étendue pour les métaux qui possèdent des sites interstitiels très larges comme dans le cas du Pd. Lorsque la quantité d'atomes d'hydrogène dissous dans le métal croît, une transition de phase apparaît. Cette transformation génère un hydrure (phase β) (figure I 14) qui peut entraîner un changement de symétrie par rapport au métal correspondant [96-98].

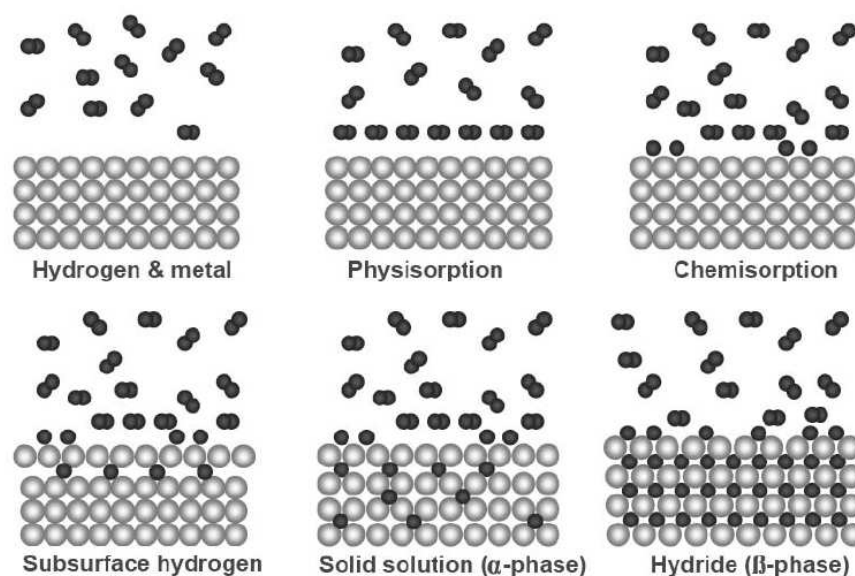


Figure I 14. Représentation schématique de la réaction hydrogène-métal (image reproduite de la référence [99]).

Puisque la phase β a un volume plus grand par rapport à celui du métal [100, 101], la formation de la phase hydrure génère des contraintes dans le réseau cristallin. Ce phénomène est défini comme décrépitation et entraîne la fragilité, la rupture et la

diminution de la taille des grain, qui constituent le métal en fonction de nombre de cycles d'ab/désorption [102]. La présence de différentes phases peut être utilisée pour définir les caractéristiques thermodynamiques d'un composé qui absorbe l'hydrogène. En augmentant graduellement la pression externe au dessus d'un métal, on peut le charger avec de l'hydrogène. Dans la phase α , une grande augmentation de la pression est nécessaire pour obtenir une quantité d'hydrogène dissous peu élevée. Lorsque la pression d'équilibre est atteinte, deux phases co-existent et la phase β va croître aux dépens de la phase α . Une fois que la phase hydrure est complétement formée, il faut de nouveau augmenter la pression pour faire croître la concentration d'hydrogène. La pression à laquelle la transition a lieu à une certaine température est définie comme la pression de plateau et elle représente l'équilibre entre les deux phases. Pour les systèmes réels, ce plateau montre un cycle d'hystérésis, c'est-à-dire que la pression d'équilibre d'hydrogène pendant l'absorption est plus élevée que celle de la désorption [103]. Dans le cas des systèmes énergétiquement inhomogènes comme les matériaux amorphes [104-106], quelques alliages [107] ainsi que pour des clusters [108-110]; les phases α et β sont moins bien définies et le plateau (partiellement) disparaît. Les pressions de plateau à différentes températures sont obtenues par la loi de Van't Hoff selon :

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{eq} = RT \ln \left[\frac{P_{abs}}{P_{des}} \right] = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad \text{Equation I 1}$$

Où ΔH et ΔS sont respectivement les changements d'enthalpie et d'entropie lors de la transformation $\alpha \leftrightarrow \beta$, et R la constante des gaz parfaits ($R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

En supposant que ΔH et ΔS sont constants dans le domaine de température étudié, il est alors possible de déterminer leurs valeurs par mesures des isothermes à différentes températures. L'intercept à l'origine de la courbe $\ln[p_{abs}/p_{des}] = f(1/T)$ (graphique de Van't Hoff) avec l'axe $\ln[p/p_0]$ correspond, en effet, à l'entropie d'absorption qui pour un hydrure métallique ($\Delta S^0 \approx 130 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ H}_2$) est proche de l'entropie de l'hydrogène gazeux. La pente de la courbe de Van't Hoff donne l'enthalpie de formation de la phase hydrure ($\Delta H = 39.2 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ H}_2$, pour atteindre une pression d'équilibre de 1 atm à 300 K) qui est directement reliée à la pression d'équilibre à une température donnée (figure I 15).

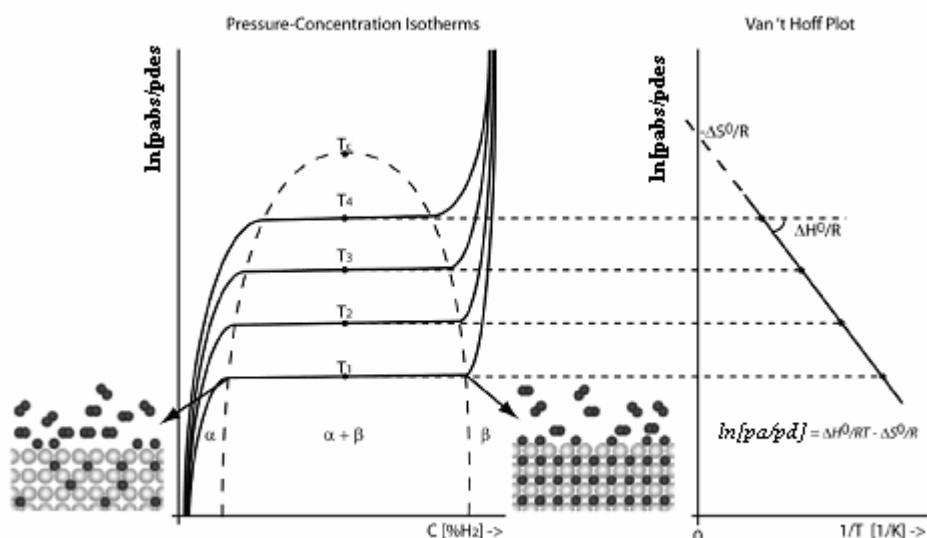


Figure I 15. Représentation schématique de la courbe pression composition température et graphique de Van't Hoff (PCT) pour un composé (métal, alliage ou intermétallique) qui forme un hydrure (image reproduite de la référence [99]).

I.3.1a Le système Pd-H₂

De tous les systèmes métal-hydrogène, le système Pd/H₂ est le premier qui, historiquement, a attiré l'attention et il est, jusqu'à aujourd'hui, le plus étudié. Le vaste et continu intérêt est essentiellement dû à la grande solubilité et mobilité de l'hydrogène dans le réseau cristallin, de type fcc (cubique à faces centrées), du Pd. L'hydrure de palladium représente un des modèles les plus instructifs pour l'étude d'un système métal-hydrogène d'un point de vue structural, thermodynamique et cinétique. De nombreuses théories et techniques expérimentales ont été développées pour étudier ce système et successivement elles ont été appliquées aussi à d'autres systèmes plus complexes.

Lorsque l'hydrogène se dissout dans le Pd, les atomes d'hydrogène occupent les sites interstitiels octaédriques du sous-réseau métallique de type fcc. Dans ces sites octaédriques, l'atome d'hydrogène occupe une position similaire à celle occupée par l'hydrogène adsorbé dans un site fcc sur une surface de type (111) (figure I 16).

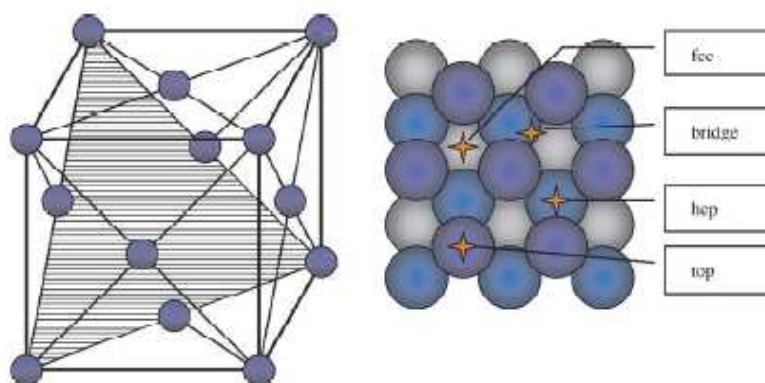


Figure I 16. Cellule élémentaire du Pd et représentation schématique des sites d'adsorption (fcc, ponté, hcp, et top) du plan (111) (image reproduite de la référence [111]).

Dans le cas où tous les sites octaédriques sont occupés, une composition limite PdH, avec une structure de type NaCl (figure I 17), pourrait se former.

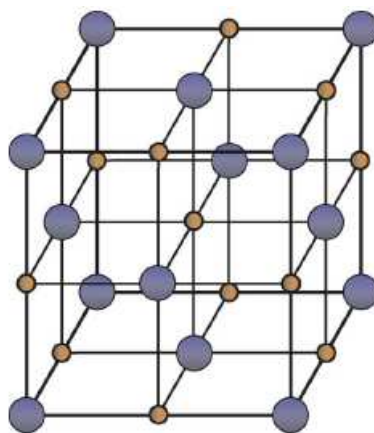


Figure I 17. Cellule élémentaire du Pd métallique avec tous les sites octaédriques (jaunes) occupés par l'hydrogène dans la phase hydrure β dans le cas idéal d'un rapport H/Pd égal à 1 (image reproduite de la référence [111]).

Dans le système palladium-hydrogène, deux phases existent. La formation de ces deux phases, est schématisée dans la figure I 18 qui montre la variation du paramètre de maille a du Pd en fonction de la pression. En particulier, on voit que, à température ambiante, la phase α ($\alpha_{\max} = 0.01$ H/Pd) qui est une solution solide a un paramètre de maille ($a=3.894$ Å) très proche de celui du palladium métallique ($a=3.89$ Å) [112, 113]. Lorsque plus d'hydrogène est dissous dans le métal, le paramètre de maille croît linéairement avec la pression [114], jusqu'à ce que la phase β apparaisse ($\beta_{\min}$, $a=4.02$ Å). Cela correspond à

une augmentation du volume de l'ordre de $1.57 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ atome H}^{-1}$. La composition de la phase β peut varier entre 0.6 et 0.75 H/Pd à température ambiante, pour le palladium métallique [115, 116]. À la différence d'autres hydrures, la phase α et la phase β ont la même structure et les atomes d'hydrogène ont une coordination octaédrique (figure I 17).

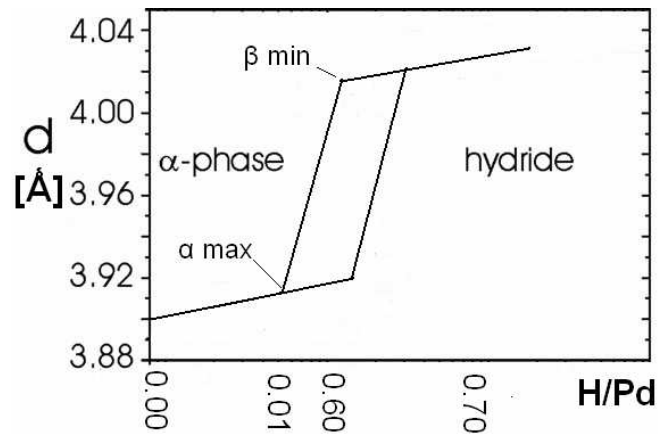


Figure I 18. Paramètre de maille en fonction de la concentration d'hydrogène pour le système Pd-H₂.

I.3.1b Le système Ni-H₂

Le nickel métallique absorbe une très faible quantité d'hydrogène à pression et température ambiante mais il peut former un hydrure (NiH_{0.6-0.8}) [117, 118] à température ambiante et à très haute pression ($P(\text{H}_2) = 3\text{-}6 \text{ GPa}$) (figure I 19). On observe un important cycle d'hystérésis, d'environ 3 kbar, entre les pressions de formation et celle de décomposition. Dans le diagramme de phase du système Ni-H, deux phases sont observables et le point critique est situé à une pression d'environ 1.75 GPa et à une température d'environ 663 K [118, 119].

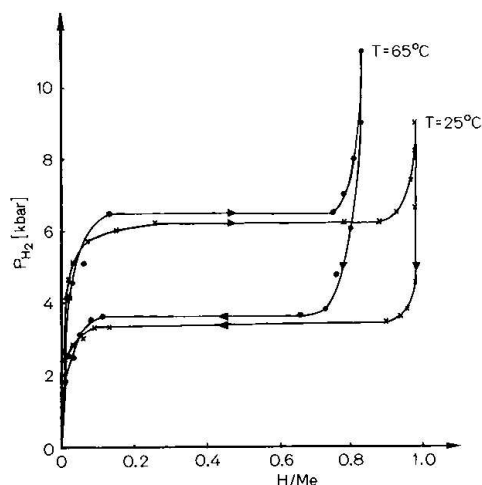


Figure I 19. Courbes PCT du système Ni-H à 25° et 65° C. (Figure reproduite de la référence [120]).

Des expériences de diffraction de neutrons ont montré que l'hydrogène occupe les sites octaédriques dans le réseau cristallin fcc du Nickel. La formation de l'hydruire ne modifie pas la structure du réseau métallique mais une augmentation du paramètre de maille de l'ordre de 27 % est observée ($\text{Ni} = 3.517 \text{ \AA}$, $\text{NiH} = 3.717 \text{ \AA}$) [117, 121].

I.3.1c Le système Pd-Ni-H₂

Pd et Ni forment une série continue de solution solide avec une structure de type *fcc* (figure I 20).

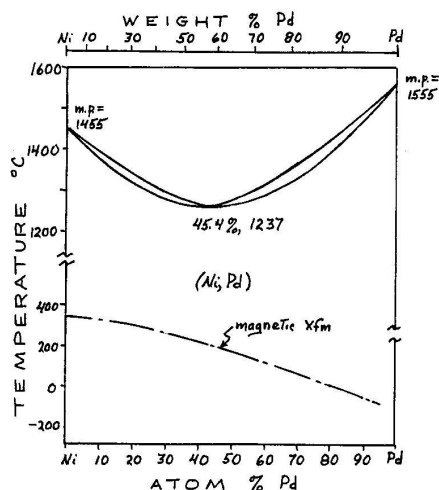


Figure I 20. Diagramme de phase du système Pd-Ni

Les alliages Pd-Ni peuvent après hydrogénation former deux phases : une solution solide (Ni,Pd) avec de l'hydrogène dissous et une phase (Ni,Pd)H_x [122]. La pente du plateau, dans des alliages de composition homogène, est moins importante par rapport à celle des alliages ayant une composition inhomogène [123]. Ce phénomène s'explique en considérant que, dans les alliages inhomogènes, pendant l'absorption d'hydrogène, la phase hydrure se forme d'abord dans les régions avec la plus basse concentration de Ni, aux pressions les plus basses. En effet, en accord avec la loi des leviers, la pression de plateau augmente avec la concentration de Ni [124]. De plus, l'hydrogénation par voie électrochimique des deux alliages Pd₆₀Ni₄₀ et Pd₄₀Ni₆₀, par exemple, permet la formation de deux hydrures (Ni,Pd)H_x avec un rapport (Ni,Pd) : H qui varie entre 0.54 et 0.56 et avec des paramètres de maille respectivement de 3.776 Å et 3.792 Å [123].

I.3.2 Le système M-H₂ à échelle nanométrique

Les matériaux nanocristallins ont montré avoir des caractéristiques d'absorption d'hydrogène très différentes par rapport aux matériaux bien cristallisés. Les matériaux nanocristallins présentent, en effet, une diffusion très rapide qui a lieu dans les joints de grains et qui augmente la cinétique d'absorption et de désorption de l'hydrogène [21, 125]. Des petits agglomérats de particules, avec une taille de moins de 10 nanomètres (clusters), ont aussi montré des propriétés d'hydrogénation très singulières [21]. Tout d'abord, les clusters montrent des paramètres cristallins dilatés avec un volume plus grand des interstices et donc, potentiellement, une meilleure capacité de stockage de l'hydrogène. Ils offrent également un grand nombre de sites d'absorption soit en surface, soit juste en dessous de la surface (sub-superficiels) qui peuvent être occupés par l'hydrogène comme cela a été montré par diffraction de neutrons [126]. De plus, la faible taille des nanoparticules réduit le chemin de diffusion des atomes d'hydrogène dans le réseau cristallin en améliorant la cinétique d'ab/désorption. Une autre particularité des nanoparticules est qu'elles sont plus résistantes aux changements comme la décrépitation ou l'amorphisation qui se produisent lorsque l'hydrogène rentre dans le réseau métallique.

Les isothermes des clusters diffèrent assez fortement de celles des matériaux massifs (figure I 21). En particulier on peut noter:

- Une augmentation de la solubilité de l'hydrogène dans la phase α (ΔC_{sol}).
- Une augmentation de la limite de solubilité dans la phase α ($\Delta C_{\alpha \max}$).
- Une diminution de la limite de solubilité dans la phase β .
- Un cycle d'hystérésis plus petit
- Une pente du plateau plus importante.

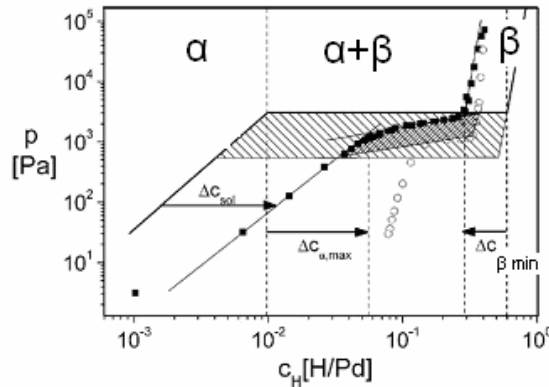


Figure I 21. Isothermes de Pd microcristallin (traits pleins) et de clusters de Pd (carrés absorption et cercles désorption) (image reproduite de la référence [21]).

L'augmentation de la solubilité de l'hydrogène dans la phase α peut être expliquée en considérant qu'une quantité importante d'hydrogène peut être stockée dans des sites sous-superficiels. Dans cette région, en effet, comme cela a été montré dans le cas des clusters de Pd, le rapport H/Pd augmente jusqu'à 0.06 par rapport à 0.01 pour le Pd microcristallin [115]. À une concentration excédant la limite de solubilité de la phase α du Pd microcristallin, la pente de l'isotherme, dans le cas des clusters de Pd, est légèrement inférieure. Par contre, lorsque la concentration d'hydrogène est très élevée, la pente de l'isotherme devient plus importante dans le cas des clusters. On observe aussi une réduction de la largeur du plateau et l'apparition de la phase β pour une valeur du rapport H/Pd égal à 0.3. Une explication a été proposée et est reliée au fait qu'une grande partie des joints de grains ne se transforme pas en phase β [125]. Mais plus récemment, il a été suggéré que ce comportement doit être attribué plutôt à la présence de l'hydrogène sur la surface des grains qui sont en contact autour des (vides) défauts présents dans le réseau cristallin [127].

Comme cela a été souligné précédemment, en diminuant la taille des particules, on observe un rétrécissement de largeur de la région biphasée ainsi qu'une réduction de la pression d'équilibre (plateau) et la diminution de la température critique. Ces modifications peuvent être quantifiées en déterminant des paramètres thermodynamiques comme l'enthalpie ΔH_f et l'entropie ΔS_f pour la formation de la phase hydrure. En particulier on constate que pour la formation de la phase hydrure dans le cas de Pd cristallin ($\text{PdH}_{0.6}$), à température ambiante, les valeurs mesurées de ΔH_f et ΔS_f sont respectivement de $41.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{H}_2$ et $97.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{H}_2\cdot\text{K}^{-1}$ [128]. Alors que, ΔH_f varie entre 34.6 et $31 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{H}_2$ et ΔS_f varie entre 83.1 et $67.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{H}_2$, pour des nanoparticules de Pd ayant une taille respectivement de 7 et 2.6 nm [109]. Ces différences peuvent s'expliquer en considérant que la réduction de la taille influence aussi le rapport entre les atomes superficiels et ceux présents dans le volume d'un cluster. De plus, l'hydrogène est chimisorbé sur la surface d'un cluster et il est donc plus stable par rapport à l'hydrogène interstitiel [128, 129].

I.4 Composés hybrides et leurs propriétés d'hydrogénation

Comme cela a été décrit précédemment, ni les matériaux poreux ni les métaux ou les alliages n'ont des capacités de stockage d'hydrogène qui atteignent les objectifs fixés par le DoE pour les applications automobiles.

Une solution envisagée consiste à synthétiser des matériaux, dénommés hybrides, constitués par une combinaison de composés poreux et de métaux ou d'alliages. On espère ainsi combiner les propriétés d'absorption et d'adsorption à travers un mécanisme dénommé spillover. Le spillover est défini comme le transport d'une espèce active, adsorbée ou formée sur une surface primaire, qui migre sur une deuxième surface qui n'adsorbe pas dans les mêmes conditions que la première. Les espèces adsorbées ont accès à une surface différente, dénommée acceptante, qui est en contact avec la surface adsorbante ou activante [130] (figure I 22).

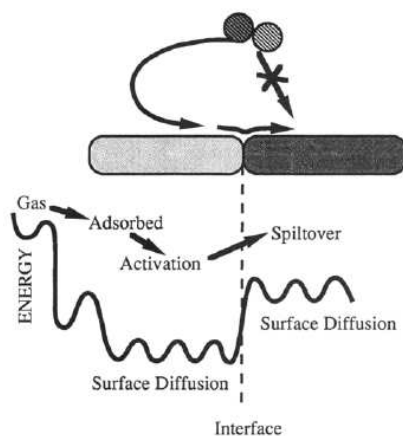


Figure I 22. Représentation schématique du spillover (image reproduite de la référence [130]).

Dans le cas du stockage d'hydrogène par spillover, le mécanisme proposé consiste d'abord en la dissociation de la molécule d'hydrogène par des nanoparticules métalliques. Ensuite les atomes d'hydrogène migrent sur la surface du support [130, 131] et peuvent être adsorbés soit à l'état atomique ou à l'état moléculaire après recombinaison dans des pores avec une taille assez large pour accommoder des molécules d'hydrogène (figure I 23).

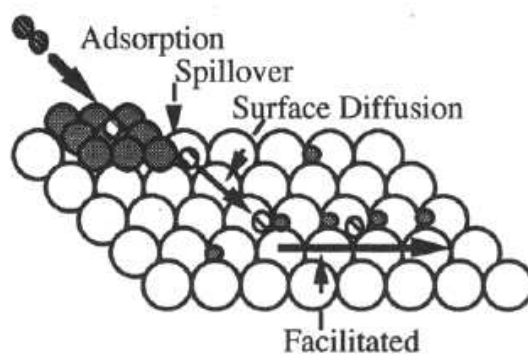


Figure I 23. Représentation schématique du stockage d'hydrogène par spillover (Image reproduite de la référence [130]).

Bien que le mécanisme exact d'adsorption de l'hydrogène atomique sur les récepteurs d'une surface adsorbante n'a pas été encore complètement compris d'un point de vue expérimental, des calculs théoriques ont montré l'existence possible de ce phénomène [95, 132]. Cependant, il est désormais clair que les interactions entre les molécules d'hydrogène qui ont subi le spillover et les récepteurs sont plus fortes que celles de la physisorption classique. En conséquence, la capacité d'adsorption d'hydrogène des

composés poreux nanostructurés pourrait être augmentée fortement grâce au spillover de l'hydrogène. Le spillover de l'hydrogène peut être quantifié par différentes méthodes mais la plus commune, c'est de calculer le rapport hydrogène/métal où le métal est présent soit sur la surface (M_s) soit en total (M_t). Lorsque que le spillover se produit, le rapport $H:M_s$ excède typiquement l'unité. Dans le cas des métaux qui forment des hydrures, le valeur $H:M_t$ excède le rapport stœchiométrique de l'hydruire [130].

I.4.1 Composés hydrides carbonées poreux et métaux

Actuellement de nombreux composés carbonés poreux comme les nanotubes de carbone, les charbons actifs ou encore les nanofibres de carbone, dopés avec différents métaux (Pd, Ni, Pt etc.) ont été étudiés [133-137]. Ces composites sont généralement synthétisés par imprégnation de composés carbonés avec des précurseurs contenant des métaux, soit sous forme de sels ou dans des composés organométalliques, suivi par une réduction en atmosphère d'hydrogène ou en utilisant des agents réducteurs (ethanol, hydrazine).

L'augmentation de la capacité de stockage d'hydrogène que ces composites montrent, à température ambiante, est généralement attribuée au phénomène du spillover. Par exemple, des nanotubes multiparois (MWNT) dopés avec NiMgO ont montré des capacités massiques entre 3.6 % et 3.7 % [138]. De même, un charbon actif (AX-21) dopé avec un catalyseur à base de Pd supporté sur du carbone présente une capacité d'environ 1.8 % en masse à 300 K [139]. Des nanotubes monoparois dopés avec du Pd ou avec du V ont montré des capacités d'adsorption de 0.66 à 0.69 % en masse qui correspondent à une amélioration d'environ 30% par rapport au CNT original [140]. Un charbon activé amorphe imprégné avec du Ni présente une capacité de stockage d'hydrogène qui atteint 0.53 % en masse à comparer avec 0.1% du charbon actif sans Ni [141]. Ces systèmes pourraient ouvrir la possibilité d'utiliser des composés carbonés avec une structure de pores très bien définie pour confiner à l'intérieur, différents métaux comme Ni et Pd ou des alliages et donc faciliter la compréhension du phénomène du spillover dans ces milieux confinés.

I.4.2 Composés hybrides organométalliques (MOF) et métaux

Comme cela a été décrit précédemment les composés poreux organométalliques (MOF, MIL) ont une structure tridimensionnelle de pores et une surface spécifique très importante. Ils montrent des capacités de stockage d'hydrogène qui peuvent atteindre, à basse température (77 K), 7 % en masse. La possibilité d'avoir un volume de pores très important permet d'introduire des particules métalliques à l'intérieur et d'obtenir des composites avec une surface spécifique de l'ordre de $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Ces caractéristiques ont encouragé l'étude des propriétés d'hydrogénation de ces hybrides. En particulier, un MOF-5 dopé par imprégnation de Pd et ayant une surface spécifique de $958 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ montre une capacité massique de 1.86% à 77 K [71]. De même, un composite obtenu par broyage mécanique de MOF-5 et un catalyseur à base de Pt sur charbon actif et un autre composite synthétisé avec les mêmes constituants plus du D-glucose carbonisé ont été étudiés. Les capacités d'adsorption mesurées, à température ambiante, atteignent respectivement 1.6 % et 3 % en masse à comparer à la capacité d'environ 0.4 % poids du MOF-5 [142, 143].

Références Chapitre I.

- [1]. U.S. Department of Energy Hydrogen Posture Plan, *U.S. Department of Energy Hydrogen Posture Plan*. 2004.
- [2]. A. Züttel, *Hydrogen storage methods*. Naturwissenschaften, 2004. **91** 157-172.
- [3]. L. Schlapbach, A. Züttel, *Hydrogen-storage materials for mobile applications*. Nature, 2001. **414** 353-358.
- [4]. European Commission, *Hynet. European commission - Hydrogen Energy*. 2005.
- [5]. S. Satypal, J. Petrovic, C. Read, G. Thomas, G. Ordaz., *The U.S. Department of Energy's National Hydrogen Storage Project: Progress towards meeting hydrogen-powered vehicle requirements*. Catalysis Today, 2007. **120** 246-256.
- [6]. S. M. Aceves, G. D. Berry, J. Martinez-Frias, F. Espinosa-Loza., *Vehicular storage of hydrogen in insulated pressure vessels*. Int. J. Hydro. Energy, 2006. **31** 2274-2283.
- [7]. M. A. De La Casa-Lillo, F. Lamari-Darkrim, D. Cazorla-Amorós, and A. Linares-Solano, *Hydrogen Storage in Activated Carbons and Activated Carbon Fibers*. J.Phys.Chem.B, 2002. **106** 10930-10934.
- [8]. M. Jordá-Beneyto, F. Suárez-García, D. Lozano-Castelló, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, *Hydrogen storage on chemically activated carbons and carbon nanomaterials at high pressures*. Carbon, 2007. **45** 293-303.
- [9]. B. Panella, M. Hirscher, S. Roth, *Hydrogen adsorption in different carbon nanostructures*. Carbon, 2005. **43** 2209-2214.
- [10]. A. Züttel, Ch. Nützenadel, P. Sudan, Ph. Mauron, Ch. Emmenegger, S. Rentsch, L. Schlapbach, A. Weidenkaff, T. Kiyobayashi, *Hydrogen sorption by carbon nanotubes and other carbon nanostructures*. J. Alloy.Comp., 2002. **330-332** 676-682.
- [11]. A. Züttel, P. Sudan, Ph. Mauron, T. Kiyobayashi, Ch. Emmenegger, L. Schlapbach, *Hydrogen storage in carbon nanostructures*. Int.J.Hydro.Energy, 2002. **27** 203-212.
- [12]. M. Hirscher, M. Becher, M. Haluska, F. Von Zeppelin, X. Chen, U.Dettlaff-Weglikowska, S. Roth, *Are carbon nanostructures an efficient hydrogen storage medium?* J. Alloy.Comp., 2003. **356-357** 433-437.
- [13]. M. Hirscher, M. Becher, M. Haluska, A. Quintel, V. Skakalova, Y. -M. Choi, U. Dettlaff-Weglikowska, S. Roth, I. Stepanek, P. Bernier, A. Leonhardt, J. Fink, *Hydrogen storage in carbon nanostructures*. J. Alloy.Comp., 2002. **330-332** 654-658.
- [14]. H. W. Langmi, A. Walton, M. M. Al-Mamouri, S. R. Johnson, D. Book, J. D. Speight, P. P. Edwards, I. Gameson, P. A. Anderson, I. R. Harris, *Hydrogen adsorption in zeolites A, X, Y and RHO*. J. Alloy.Comp., 2003. **356-357** 710-715.
- [15]. B. Panella, *Hydrogen Storage by Physisorption on Porous Materials*. Stuttgart (MPI-MF), 2006. **Universität Stuttgart**.
- [16]. N. L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Kim, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Hydrogen Storage in Microporous Metal-Organic Frameworks*. Science, 2003. **300** 1127-1129.
- [17]. M. Latroche, S. Surblé, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, P. L. Llewellyn, J. H. Lee, J. S. Chang, S. H. Jhung, G. Férey, *Hydrogen Storage in the Giant-Pore Metal-*

- Organic Frameworks MIL-100 and MIL-101*. Agew. Chem. Int. Ed, 2006. **45** 8227-8231.
- [18]. G. Férey, M. Latroche, C. Serre, F. Millange, T. Loiseau, A. Percheron-Guégan, *Hydrogen adsorption in the nanoporous metal-benzenedicarboxylate $M(OH)(O_2C-C_6H_4-CO_2)(M = Al^{3+}, Cr^{3+})$, MIL-53*. Chem.Comm., 2003 2976-2977.
- [19]. R. Gadiou, C. Vix-Guterl, *Properties of carbon materials synthesized inside a confined medium*. Annales des Chimie, 2005. **30** 425-439.
- [20]. R. Gadiou, S. E. Saadallah, T. Piquero, P. David, J. Parmentier, C. Vix-Guterl, *The influence of textural properties on the adsorption of hydrogen on ordered nanostructured carbons*. Micro.Meso.Mater, 2005. **79** 121-128.
- [21]. A. Pundt, R. Kirchheim, *Hydrogen in Metals: Microstructural Aspects*. Annu. Rev. Mater. Res., 2006. **36** 555-608.
- [22]. K. J. Gross, G. J. Thomas, C. M. Jensen, *Catalyzed alanates for hydrogen storage*. J. Alloy.Comp., 2002. **330-332** 683-690.
- [23]. B. Bogdanovich, M. Schwickardi, *Ti-doped alkali metal aluminium hydrides as potential novel reversible hydrogen storage materials*. J. Alloy. Compd, 1997. **253-254** 1-9.
- [24]. A. Züttel, P. Wenger, S. Rentsch, P. Sudan, Ph. Mauron, Ch. Emmenegger, *LiBH₄ a new hydrogen storage material*. J. Power Source, 2003. **118** 1-7.
- [25]. P. Chen, Z. Xiong, J. Luo, J. Lin, K. L. Tan, *Interaction of hydrogen with metal nitrides and imides*. Nature, 2002. **420** 302.
- [26]. W. Luo, *(LiNH₂-MgH₂): a viable hydrogen storage system*. J. Alloy.Comp., 2004. **381** 284-287.
- [27]. M. Rzepka, P. Lamp, M. A. De La Casa-Lillo, *Physisorption of Hydrogen on Microporous Carbon and Carbon Nanotubes*. J. Phys. Chem. B, 1998. **102** 10894 - 10898.
- [28]. S. K. Bhatia, A. L. Myers, *Optimum Condition for Adsorptive Storage*. Langmuir, 2006. **22** 1688-1700.
- [29]. F. Schüth, K. S. W. Sing, J. Weitkamp, *Handbook of Porous Solids*. Vol. Vol; 2. 2002, weinheim: Wiley-VCH.
- [30]. J. Dong, X. Wang, H. Xu, Q. Zhao, J. Li, *Hydrogen storage in several microporous zeolites*. Int.J.Hydro.Energy, 2007. **32** 4998-5004.
- [31]. V. B. Kazansky, V. Yu. Borovkov, A. Serich, H. G. Karge, *Low temperature hydrogen adsorption on sodium forms of faujasites: barometric measurements and drift spectra*. Micro.Meso.Mater, 1998. **22** 251-259.
- [32]. S. H. Jhung, J. S. Lee, J. W. Yoon, D. P. Kim, J. S. Chang, *Low-temperature adsorption of hydrogen on ion-exchanged Y zeolites*. Int.J.Hydro.Energy, 2007. **32** 4233-4237.
- [33]. C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, and J. S. Beck, *Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism*. Nature, 1992. **359** 710.
- [34]. J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, and Et Al., *A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates*. J. Am. Chem. Soc., 1992. **114** 10834 - 10843.

- [35]. D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores*. Science, 1998. **279** 548-552.
- [36]. A. Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo, F. Fajula, *True Microporosity and Surface Area of Mesoporous SBA-15 Silicas as a Function of Synthesis Temperature*. Langmuir, 2001. **17** 8328-8335.
- [37]. M. Kruk, M. Jaroniec, C. H. Ko, R. Ryoo, *Characterization of Porous Structure of SBA-15*. Chem. Mater., 2000. **12** 1961-1968.
- [38]. V. Alfredsson, M. Anderson, *Structure of MCM-48 Revealed Transmission Electron Microscopy*. Chem. Mater., 1996. **8** 1141-1146.
- [39]. R. Ryoo, S. H. Joo, and J. M. Kim, *Energetically Favored Formation of MCM-48 from Cationic-Neutral Surfactant Mixtures*. J. Phys. Chem. B, 1999. **103** 7435-7440.
- [40]. A. K. Sinha, S. Seelan, T. Akita, S. Tsubota, M. Haruta, *Vapor phase propylene epoxidation over Au/Ti-MCM-41 catalysts prepared by different Ti incorporation modes*. Appl. Cat. A, 2003. **240** 243-252.
- [41]. K. Chaudhari, R. Bal, D. Srinivas, A. J. Chandwadkar, S. Sivasanker, *Redox behavior and selective oxidation properties of mesoporous titano- and zirconosilicate MCM-41 molecular sieves*. Micro. Meso. Mater., 2001. **50** 209-218.
- [42]. G. A. Eimer, S. G. Casuscelli, G. E. Ghione, M. E. Crivello, E. R. Herrero, *Synthesis, characterization and selective oxidation properties of Ti-containing mesoporous catalysts*. Appl. Cat. A, 2006. **298** 232-242.
- [43]. D. A. Sheppard, C. F. Maitland, C. E. Buckley, *Preliminary results of hydrogen adsorption and SAXS modelling of mesoporous silica: MCM-41*. J. Alloy. Compd., 2005. **404-406** 405-408.
- [44]. G. Savage, *Carbon-Carbon Composites*. 1993: Chapman & Hall.
- [45]. C. Li, T. W. Chou, *Theoretical studies on the charge-induced failure of single-walled carbon nanotubes*. Carbon, 2007. **45** 922-930.
- [46]. B. K. Pradhan, G. U. Sumanasekera, K. W. Adu, H. E. Romero, K. A. Williams, P. C. Eklund, *Experimental probes of the molecular hydrogen-carbon nanotube interaction*. Physica B, 2002. **323** 115-121.
- [47]. S. M. Lee, K. S. Park, Y. C. Choi, Y. S. Park, J. M. Bok, D. J. Bae, K. S. Nahm, Y. G. Choi, S. C. Yu, N. G. Kim, T. Frauenheim, and Y. H. Lee, *Hydrogen adsorption and storage in carbon nanotubes*. Synth. Met., 2000. **113** 209-216.
- [48]. A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekkedahl, C. H. Kiang, D. S. Bethune, M. J. Heben, *Experimental probes of the molecular hydrogen-carbon nanotube interaction*. Nature, 1997. **386** 377-379.
- [49]. R. Chahine, T. K. Bose, *Low-pressure adsorption storage of hydrogen*. Int. J. Hydro. Energy, 1994. **19** 161-164.
- [50]. M. G. Nijkamp, J. E. M. J. Raaymakers, A. J. Van Dillen and K. P. De Jong, *Hydrogen storage using physisorption – materials demands*. Appl. Phys. A, 2001. **72** 619-623.
- [51]. A. Manivannan, M. Chirila, N. C. Giles, M. S. Seehra, *Microstructure, dangling bonds and impurities in activated carbons*. Carbon, 1999. **37** 1741-1747.
- [52]. H. F. Stoeckli, *Microporous carbons and their characterization: The present state of the art*. Carbon, 1990. **28** 1-6.

- [53]. J. R. Fryer, *The micropore structure of disordered carbons determined by high resolution electron microscopy*. Carbon, 1981. **19** 431-439.
- [54]. L. Zhou, Y. Zhou, Y. Sun, *Enhanced storage of hydrogen at the temperature of liquid nitrogen*. Int.J.Hydro.Energy, 2004. **29** 319-322.
- [55]. E. Poirier, R. Chahine, P. Bénard, D. Cossement, L. Lafi, E. Mélançon, T.K. Bose, S. Désilets, *Storage of hydrogen on single-walled carbon nanotubes and other carbon structures*. Appl. Phys. A, 2004. **78** 961-967.
- [56]. J. Lee, J. Kim, T. Hyeon, *Recent Progress in the Synthesis of Porous Carbon Materials*. Adv. Mater., 2006. **18** 2073-2094.
- [57]. B. Sakintura, Y. Yürüm, *Template Porous Carbons: A review Article*. Ind. Eng. Chem. Res., 2005. **44** 2893-2902.
- [58]. R. Ryoo, S. H. Joo, and S. Jun, *Synthesis of Highly Ordered Carbon Molecular Sieves via Template-Mediated Structural Transformation*. J.Phys.Chem.B, 1999. **103** 7743-7746.
- [59]. J. Lee, S. Yoon, T. Hyeon, S. M. Oh and K. B. Kim, *Synthesis of a new mesoporous carbon and its application to electrochemical double-layer capacitors*. Chem.Comm., 1999 2177-2178.
- [60]. M. Kaneda, T. Tsubakiyama, A. Carlsson, Y. Sakamoto, T. Ohsuna, O. Terasaki, S. H. Joo, and R. Ryoo, *Structural Study of Mesoporous MCM-48 and Carbon Networks Synthesized in the Spaces of MCM-48 by Electron Crystallography*. J.Phys.Chem.B, 2002. **106** 1256-1266.
- [61]. S. Jun, S. H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna, and O. Terasaki, *Synthesis of New, Nanoporous Carbon with Hexagonally Ordered Mesostructure*. J. Am. Chem. Soc., 2000. **122** 10712-10713.
- [62]. A. H. Lu, W. C. Li, W. Schmidt, F. Schüth, *Template synthesis of large pore ordered mesoporous carbon*. Micro.Meso.Mater, 2005. **80** 117-128.
- [63]. J. Parmentier, S. Saadallah, M. Reda, P. Gibot, M. Roux, L. Vidal, C. Vix-Guterl, J. Patarin, *New carbons with controlled nanoporosity obtained by nanocasting using a SBA-15 mesoporous silica host matrix and different preparation routes*. J. Phys. Chem. Solids, 2004. **65** 139-146.
- [64]. R. Gadiou, N. Texier, T. Piquero, S. E. Saadallah, J. Parmentier, J. Patarin, P. David, C. Vix-Guterl, *The Influence of Microporosity on the hydrogen Storage Capacity of Ordered Mesoporous Carbons*. Adsorption, 2005. **11** 823-827.
- [65]. M. Armandi, B. Bonelli, I. Bottero, C. Otero Areán, E. Garrone, *Synthesis and characterization of ordered porous carbons with potential applications as hydrogen storage media*. Micro.Meso.Mater, 2007. **103** 150-157.
- [66]. B. F. Hoskins, R. Robson, *Infinite polymeric frameworks consisting of three dimensionally linked rod-like segments*. J. Am. Chem. Soc., 1989. **111** 5962 - 5964.
- [67]. H. Li, M. Eddaoudi, M. O'keeffe, O. M. Yaghi, *Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework*. Nature, 1999. **402** 276-279.
- [68]. O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Reticular synthesis and the design of new materials*. Nature, 2003. **423** 705-714.
- [69]. M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T.M. Reineke, M. O'keeffe, and O. M. Yaghi, *Modular Chemistry: Secondary Building Units as a Basis for the Design*

- of Highly Porous and Robust Metal-Organic Carboxylate Frameworks*. Acc. Chem. Res., 2001. **34** 319-330.
- [70]. J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Strategies for Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks*. Angew. Chem. Int. Ed., 2005. **44** 4670-4679.
- [71]. M. Sabo, A. Henschel, H. Fröde, E. Klemm and S. Kaskel, *Solution infiltration of palladium into MOF-5: synthesis, physisorption and catalytic properties*. J. Mater. Chem., 2007. **17** 3827-3832.
- [72]. J. L. C. Rowsell, E. C. Spencer, J. Eckert, J. A. K. Howard, O. M. Yaghi, *Gas Adsorption Sites in a Large-Pore Metal-Organic Framework*. Science, 2005. **309** 1350-1354.
- [73]. Q. M. Wang, D. Shen, M. Bülow, M. L. Lau, S. Deng, Fr. R. Fitch, N. O. Lemcoff, J. Semanscin,, *Metallo-organic molecular sieve for gas separation and purification*. Micro.Meso.Mater, 2002. **55** 217-230.
- [74]. M. Eddaoudi, H. Li, O. M. Yaghi, *Highly Porous and Stable Metal-Organic Properties Frameworks: Structure Design and Sorption*. J. Am. Chem. Soc., 2000. **12** 1391-1397.
- [75]. C. Mellot-Draznieks, C. Serre, S. Surblé, N. Audebrand, and G. Férey, *Very Large Swelling in Hybrid Frameworks: A Combined Computational and Powder Diffraction Study*. J. Am. Chem. Soc., 2005. **127** 16273-16278.
- [76]. J. L. C. Rowsell, A. R. Millward, K. S. Park, O. M. Yaghi, *Hydrogen Sorption in Functionalized Metal-Organic Frameworks*. J. Am. Chem. Soc., 2004. **126** 5666-5667.
- [77]. B. Panella, M. Hirscher, H. Pütter, U. Müller, *Hydrogen Adsorption in Metal-Organic Frameworks: Cu-MOFs and Zn-MOFs Compared*. Adv. Funct. Mater., 2006. **16** 520-524.
- [78]. P. Krawiec, M. Kramer, M. Sabo, R. Kunschke, H. Fröde, S. Kaskel, *Improved Hydrogen Storage in the Metal-Organic Framework Cu₃(BTC)₂*. Adv. Eng. Mater., 2006. **8** 293-296.
- [79]. H. Furukawa, M. A. Miller, O. M. Yaghi, *Independent verification of the saturation hydrogen uptake in MOF-177 and establishment of a benchmark for hydrogen adsorption in metal-organic frameworks*. J. Mater. Chem., 2007. **17** 3197-3204.
- [80]. T. Loiseau, G. Férey, *Crystalline oxyfluorinated open-framework compounds: Silicates, metal phosphates, metal fluorides and metal-organic frameworks (MOF)*. J. Fluorine. Chem., 2007. **128** 413-422.
- [81]. K. Barthelet, J. Marrot, D. Riou, G. Férey, *A Breathing Hybrid Organic-Inorganic Solid with Very Large Pores and High Magnetic Characteristics*. Angew. Chem. Int. Ed, 2002. **41** 281-284.
- [82]. C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Noguès, G. Marsolier, D. Louër, and G. Férey, *Very Large Breathing Effect in the First Nanoporous Chromium(III)-Based Solids: MIL-53 or CrIII(OH)·{O₂C-C₆H₄-CO₂}·{HO₂C-C₆H₄-CO₂H}_x·H₂O_y*. J. Am. Chem. Soc., 2002. **124** 13519 - 13526.
- [83]. T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, G. Férey, *A Rationale for the Large Breathing of the Porous Aluminum Terephthalate (MIL-53) Upon Hydration*. Chem. Eur. J., 2004. **10** 1373-1382.

- [84]. F. Millange, C. Serre and G. Férey, *Synthesis, structure determination and properties of MIL-53as and MIL-53ht: the first CrIII hybrid inorganic–organic microporous solids: $\text{CrIII}(\text{OH})\cdot\{\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\}\cdot\{\text{HO}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H}\}_x$* . Chem. Comm, 2002 822-823.
- [85]. C. Serre, F. Millange, S. Surblé, G. Férey, *A Route to the Synthesis of Trivalent Transition-Metal Porous Carboxylates with Trimeric Secondary Building Units*. Angew. Chem. Int. Ed, 2004. **43** 6285-6289.
- [86]. T. Devic, C. Serre, N. Audebrand, J. Marrot, and G. Férey, *MIL-103, A 3-D Lanthanide-Based Metal Organic Framework with Large One-Dimensional Tunnels and A High Surface Area*. J. Am. Chem. Soc., 2005. **127** 12788-12789.
- [87]. G. Férey, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, F. Millange, S. Surblé, J. Dutour, I. Margiolaki, *A Hybrid Solid with Giant Pores Prepared by a Combination of Targeted Chemistry, Simulation, and Powder Diffraction*. Angew. Chem. Int. Ed, 2004. **43** 6296-6301.
- [88]. G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, and I. Margiolaki, *A Chromium Terephthalate-Based Solid with Unusually Large Pore Volumes and Surface Area*. Science, 2005. **309** 2040-2042.
- [89]. K. Barthelet, D. Riou, M. Nogues, and G. Férey, *Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of Two New Vanadocarboxylates with Three-Dimensional Hybrid Frameworks*. Inorg; Chem., 2003. **42** 1739-1743.
- [90]. T. Loiseau, H. Muguerra, M. Haouas, F. Taulelle, G. Férey, *Hydrothermal synthesis and structural characterization of a gallium pyromellitate $\text{Ga}(\text{OH})(\text{btec})\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, with infinite $\text{Ga}-(\mu_2\text{-OH})$ -Ga chains (MIL-61)*. Sol. State. Sci, 2005. **7** 603-609.
- [91]. K. Barthelet, J. Marrot, G. Férey and D. Riou, *$\text{VIII}(\text{OH})\{\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\}\cdot(\text{HO}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H})_x(\text{DMF})_y(\text{H}_2\text{O})_z$ (or MIL-68), a new vanadocarboxylate with a large pore hybrid topology : reticular synthesis with infinite inorganic building blocks?* Chem. Comm, 2004 520-521.
- [92]. T. Loiseau, C. Mellot-Draznieks, H. Muguerra, G. Férey, M. Haouas, F. Taulelle, *Hydrothermal synthesis and crystal structure of a new three-dimensional aluminum-organic framework MIL-69 with 2,6-naphthalenedicarboxylate (ndc), $\text{Al}(\text{OH})(\text{ndc})\cdot\text{H}_2\text{O}$* . C. R. Chimie, 2005. **8** 765-772.
- [93]. K. Barthelet, D. Riou and G. Férey, *$[\text{VIII}(\text{H}_2\text{O})]_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_3\cdot(\text{Cl}, 9\text{H}_2\text{O})$ (MIL-59): a rare example of vanadocarboxylate with a magnetically frustrated three-dimensional hybrid framework*. Chem. Comm, 2002 1492-1493.
- [94]. A. C. Sudik, A. P. Côté, and O. M. Yaghi, *Metal-Organic Frameworks Based on Trigonal Prismatic Building Blocks and the New "acs" Topology*. Inorg. Chem., 2005. **44** 2998-3000.
- [95]. T. Yildirim, J. Íñiguez, and S. Ciraci, *Molecular and dissociative adsorption of multiple hydrogen molecules on transition metal decorated C60*. Phys. Rev. B, 2005. **72** 1534031-1534034.
- [96]. Y. Nakamura, E. Akiba, *New hydride phase with a deformed FCC structure in the Ti–V–Mn solid solution–hydrogen system*. J. Alloy.Comp., 2000. **311** 317-321.
- [97]. Y. Nakamura, K. I. Oikawa, T. Kamiyama, and E. Akiba, *Crystal structure of two hydrides formed from a Ti–V–Mn BCC solid solution alloy studied by time-of-*

- flight neutron powder diffraction — a NaCl structure and a CaF₂ structure.* J. Alloy.Comp., 2001. **316** 284-289.
- [98]. Y. Nakamura, E. Akiba, *Hydriding properties and crystal structure of NaCl-type mono-hydrides formed from Ti–V–Mn BCC solid solutions.* J. Alloy.Comp., 2002. **345** 175-182.
- [99]. A. Züttel. in *H₂Net seminar*. 2004. University of Birmingham.
- [100]. B. Baranowski, S. Majchrzak, and T. B. Flanagan, *The volume increase of fcc metals and alloys due to interstitial hydrogen over a wide range of hydrogen contents.* J. Phys. F: Metal Phys., 1971. **1** 258-261.
- [101]. Westlake, D. G., *Site occupancies and stoichiometries in hydrides of intermetallic compounds: geometric considerations.* J. Less Comm. Metals, 1983. **90** 251-273.
- [102]. M. Latroche, *Structural and thermodynamic properties of metallic hydrides used for energy storage.* J. Phys. Chem. Solids, 2004. **65** 517-522.
- [103]. T. B. Flanagan, B. S. Bowerman, and G. E. Biehl, *Hysteresis in Metal/Hydrogen systems.* Scr. Metall, 1980. **14** 443-447.
- [104]. F. Jaggy, W. Kieninger, and R. Kirchheim, *Distribution of site energies in amorphous Ni-Zr and Ni-Ti alloys.* Z. Phys. Chem. N. F., 1989. **163** 431-436.
- [105]. R. Kirchheim, T. Mütschele, and W. Kieninger, *hydrogen in amorphous and nanocrystalline metals.* Mater. Sci. Eng., 1988. **99** 457-462.
- [106]. R. Kirchheim, *Hydrogen solubility and diffusivity in defective and amorphous metals.* Prog. Mater. Sci., 1988. **32** 261-325.
- [107]. L. Zaluski, A. Zaluska, and J. O. Ström-Olsen, *Nanocrystalline metal hydrides.* J. Alloy.Comp., 1997. **253-254** 70-79.
- [108]. R. W. P. Wagemans, J. H. Van Lenthe, P. E. De Jongh, A. Jos Van Dillen, K. P. De Jong, *Hydrogen Storage in Magnesium Clusters: Quantum Chemical Study.* J. Am. Chem. Soc., 2005. **127** 16675-16680.
- [109]. M. Yamauchi, R. Ikeda, H. Kitagawa, M. Takata, *Nanosize Effects on Hydrogen Storage in Palladium.* J. Phys. Chem. C, 2008. **112** 3294-3299.
- [110]. A. Pundt, M. Suleiman, C. Bähz, M. T. Reetz, R. Kirchheim, N. M. Jisrawi, *Hydrogen and Pd-clusters.* Mater. Sci. Eng. B, 2004. **108** 19-23.
- [111]. L. L. Jewell, B. H. Davis, *Review of absorption and adsorption in the hydrogen–palladium system.* Appl. Cat. A, 2006. **310** 1-15.
- [112]. E. Wicke, H. Brodowsky, *Hydrogen in Palladium and Palladium Alloys*, in *Hydrogen in Metals II*, S. Berlin, Editor. 1978: Heidelberg.
- [113]. G. Nelin, *A neutron Diffraction Study of Palladium Hydride.* Phys. Stat. Sol., 1971. **45** 527-536.
- [114]. J. E. Schirber, B. Morosin, *Lattice constants of b-PdH_x and b-PdD_x with x near 1.0.* Phys. Rev. B, 1975. **12** 117-118.
- [115]. T. Mütschele, R. Kirchheim, *Hydrogen as a probe for the average thickness of a grain boundary.* Scr. Metall, 1987. **21** 1101-1104.
- [116]. H. Frieske, and E. Wicke, *Magnetic Susceptibility and Equilibrium Diagram of PdH_n.* Berichte der Bunsen-Gesellschaft, 1973. **77** 48-52.
- [117]. E. O. Wollan, J. W. Cable, W. C. Koehler, *The hydrogen atom positions in face centered cubic nickel hydride.* J. Phys. Chem. Solids, 1963. **24** 1141-1143.
- [118]. Y. Shizuku, S. Yamamoto, Y. Fukai, *Phase diagram of the Ni–H system at high hydrogen pressures.* J. Alloy.Comp., 2002. **336** 159-162.

- [119]. Y. Fukai, S. Yamatomo, S. Harada, M. Kanazawa, *The phase diagram of the Ni---H system revisited*. J. Alloy.Comp., 2004. **372** L4-L5.
- [120]. B. Baranowski, *Metal-Hydride Systems at High Hydrogen Pressure*, in *Hydrogen in Metals II*, G. A. A. J. Völkl, Editor. 1978, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York.
- [121]. V. A. Somenkov, V. P. Glazkov, A. V. Irodova, S. Sh. Shilstein, *Crystal structure and volume effects in the hydrides of d metals*. J. Less Comm. Metals, 1987. **129** 171-180.
- [122]. T. B. Flanagan, H. Noh, J. D. Clewley, J. G. Barker, *Evidence from SANS and H₂ solubilities for H-enhanced metal atom diffusion in Pd-Ni alloys*. Scr. Mater., 1998. **39** 1607-1611.
- [123]. S. Luo, C. N. Park, T. B. Flanagan, *Analysis of sloping plateaux in alloys and intermetallic hydrides: II. Real systems*. J. Alloy.Comp., 2004. **384** 208-216.
- [124]. T. B. Flanagan, H. Noh, *Thermodynamics and Hysteresis for Hydrogen Solution and Hydride Formation in Pd-Ni Alloys*. Z. Naturforsch., 1995. **50a** 475.
- [125]. T. Mütschele, R. Kirchheim, *Segregation and diffusion of hydrogen in grain boundaries of Palladium*. Scr. Metall, 1987. **21** 135-140.
- [126]. U. Stuhr, H. Wipf, T. J. Udovic, J. Weissmüller, H. Gleiter, *INELASTIC NEUTRON SCATTERING STUDY OF HYDROGEN IN NANOCRYSTALLINE Pd*. Nanostruct. Mater, 1995. **6** 555-558.
- [127]. P. G. Sanders, J. R. Weertman, J. G. Barker, R. W. Siegel, *Small angle neutron scattering from nanocrystalline palladium as a function of annealing*. Scr. Metal. Mater, 1993. **29** 91-96.
- [128]. A. Züttel, Ch. Nützenadel, G. Schmid, Ch. Emmenegger, P. Sudan, L. Schlapbach, *Thermodynamic aspects of the interaction of hydrogen with Pd clusters*. Appl. Surf. Sci, 2000. **162-163** 571-575.
- [129]. A. Züttel, Ch. Nützenadel, G. Schmid, D. Chartouni, L. Schlapbach, *Pd-cluster size effects of the hydrogen sorption properties*. J. Alloy. Compd, 1999. **293-295** 472-475.
- [130]. W. C. Conner Jr., J. L. Falconer, *Spillover in Heterogeneous Catalysis*. Chem. Rev., 1995. **95** 759-788.
- [131]. P. A. Sermon, G. C. Bond, *Hydrogen Spillover*. Cat. Rev, 1973. **47** 211-239.
- [132]. T. Yildirim, and S. Ciraci, *Titanium-Decorated Carbon Nanotubes as a Potential High-Capacity Hydrogen Storage Medium*. Phys. Rev. Lett., 2005. **94** 1755011-1755014.
- [133]. A. Ansón, E. Lafuente, E. Urriolabeitia, R. Navarro, A. M. Benito, W. K. Maser, M. T. Martínez, *Hydrogen Capacity of Palladium-Loaded Carbon Materials*. J. Chem. Phys. B, 2006. **110** 6643 - 6648.
- [134]. M. Zielin'ski, R. Wojcieszak, S. Monteverdi, M. Mercy, M. M. Bettahar, *Hydrogen storage in nickel catalysts supported on activated carbon*. Int.J.Hydro.Energy, 2007. **32** 1024-1032.
- [135]. H. S. Kim, H. Lee, K. S. Han, J. H. Kim, M. S. Song, M. S. Park, J. Y. Lee, J. K. Kang, *Hydrogen Storage in Ni Nanoparticle-Dispersed Multiwalled Carbon Nanotubes*. J. Phys. Chem. B, 2005. **109** 8983 - 8986.

- [136]. P. Jain, D. A. Fonseca, E. Schaible, A. D. Lueking, *Hydrogen Uptake of Platinum-Doped Graphite Nanofibers and Stochastic Analysis of Hydrogen Spillover*. J. Phys. Chem. C, 2007. **111** 1788 - 1800.
- [137]. C.K. Back, G. Sandí, J. Prakash, J. Hranisavljevic, *Hydrogen Sorption on Palladium-Doped Sepiolite-Derived Carbon Nanofibers*. J. Chem. Phys. B, 2006. **110** 16225 - 16231.
- [138]. A. Lueking, R. T. Yang, *Hydrogen Storage in Carbon Nanotubes: Residual Metal Content and Pretreatment Temperature*. AIChE J., 2003. **49** 1556-1568.
- [139]. A. J. Lachawiec Jr., G. Qi, R. T. Yang, *Hydrogen Storage in Nanostructured Carbons by Spillover: Bridge-Building Enhancement*. Langmuir, 2005. **21** 11418-11424.
- [140]. R. Zacharia, K. Y. Kim, A. K. M. F. Kibria, K. S. Nahm, *Enhancement of hydrogen storage capacity of carbon nanotubes via spill-over from vanadium and palladium nanoparticles*. Chem. Phys. Lett., 2005. **412** 369-375.
- [141]. M. Zielin'ski, R. Wojcieszak, S. Monteverdi, M. Mercy, M.M. Bettahar, *Hydrogen storage on nickel catalysts supported on amorphous activated carbon*. Cat. Comm, 2005. **6** 777-783.
- [142]. Y. Li, R. T. Yang, *Significantly Enhanced Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks via Spillover*. J. Am. Chem. Soc., 2006. **128** 726-727.
- [143]. Y. Li, R. T. Yang, *Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks by Bridged Hydrogen Spillover*. J. Am. Chem. Soc., 2006. **128** 8136-8137.

Chapitre II.
Techniques expérimentales

Chapitre II. Techniques expérimentales.

II.1 Caractérisation analytique et structurale.

Dans ce chapitre sont présentées les méthodes de caractérisation utilisées pour la détermination des propriétés structurales et d'hydrogénation des différents composés synthétisés pendant ce travail. Les techniques comme la diffraction des rayons X sur poudre, la microscopie électronique en transmission (MET), la microscopie électronique à balayage (MEB), ou encore les mesures isothermes à l'azote liquide ont été utilisées. Enfin les propriétés d'hydrogénation de chaque composé ont été étudiées par réaction solide-gaz et par spectroscopie de thermodesorption (TDS).

II.1.1. La diffraction des rayons X sur poudre (DRX).

a) Principe

La diffraction des rayons X permet d'identifier les phases présentes, d'établir la proportion des phases cristallines présentes dans l'échantillon, et de déterminer leurs structures et leurs paramètres de maille. Les périodicités de l'arrangement atomique (structure) des cristaux sont uniques d'une phase à l'autre. Ces périodicités sont dues à l'empilement de plans atomiques identiques dans un cristal et sont décrites par des longueurs correspondant aux distances entre les plans d'empilement. Cette distance est nommée distance réticulaire d_{hkl} , où les indices hkl désignent la direction considérée dans le cristal.

Selon la loi de Bragg $2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} = n\lambda$ et pour une certaine valeur de d_{hkl} , et un rayonnement X incident monochromatique (longueur d'onde λ fixe) les intensités diffractées ne peuvent être observées que sous des angles $2\theta_{hkl}$ bien définis qui représentent un cône de diffraction entre le rayon diffracté et le rayon incident. L'identification des phases présentes dans un échantillon se fait par comparaison de son diffractogramme (positions et intensités des raies diffractées) avec des diffractogrammes de phases connues. Afin de pouvoir comparer des diffractogrammes obtenus à partir de différentes radiations (λ), on utilise, au lieu des angles $2\theta_{hkl}$, les valeurs d_{hkl} , qui sont une propriété caractéristique du cristal.

La procédure d'identification des phases se présente donc comme suit:

- a. mesure des angles θ_{hkl} sous lesquels des intensités diffractées sont observées.
- b. calcul des valeurs de d_{hkl} correspondantes, d'après la loi de Bragg.
- c. comparaison des valeurs de d_{hkl} obtenues avec celles de composé ou éléments connus.
- d. comparaison des intensités relatives des pics dans les diffractogrammes donnés avec celles de substances connues.

La composition, la structure cristalline ainsi que les paramètres de maille des phases présentes dans les différents échantillon synthétisés ont été obtenus par l'affinement global du profil des raies de diffraction en utilisant la méthode de Rietveld [1]. La taille des domaines cohérents de diffraction de chaque phase a été déterminée en utilisant l'équation de Scherrer [2]

L'affinement global des diagrammes de diffraction a été réalisé par la méthode de Rietveld à l'aide de deux programmes différents : Fullprof [3] et MAUD [4]

Contrairement aux techniques d'affinements où seuls les pics de Bragg d'un diagramme de diffraction sur poudre sont analysés, la méthode de Rietveld considère le diagramme mesuré dans son intégralité. Ici l'affinement d'un modèle de structure se base sur l'ensemble du diagramme expérimental. L'optimisation du modèle prend en compte simultanément l'ensemble de tous les facteurs contribuant au diagramme soit la ou les structures cristallines, les optiques de diffraction, les facteurs instrumentaux ainsi que d'autres caractéristiques de l'échantillon (largeur de raies).

L'affinement d'une structure consiste à minimiser la valeur :

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2$$

Equation II 1

Où y_i représente l'intensité observée au point i , y_{ci} l'intensité calculée et w_i la pondération assignée à chaque intensité. La somme est effectuée sur l'ensemble de toutes les mesures i .

Il est important de noter que la méthode de Rietveld n'impose aucune condition préalable sur l'attribution d'une intensité observée à une intensité de Bragg particulière. Elle n'impose également aucune condition sur le chevauchement des intensités de Bragg. Par contre, la méthode exige qu'un modèle de structure suffisamment bon soit connu au préalable afin que l'affinement puisse se dérouler.

En général, plusieurs pics de Bragg contribuent à la mesure de l'intensité observée (y_i), à un point arbitraire i du diagramme. Les intensités calculées (y_{ci}) se composent des contributions des valeurs de $|F_K|^2$ du modèle de structure et s'obtiennent par sommation des contributions des réflexions voisines (à l'intérieur d'un domaine à spécifier) auxquelles s'ajoutent la contribution du bruit de fond :

$$y_{ci} = S \sum_K L_K |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{bi} \quad \text{Equation II 2}$$

où

- S facteur d'échelle
- K représente les indices de Miller h, k et l de la réflexion de Bragg
- L_K comprend les facteurs de Lorentz, polarisation et de multiplicité
- ϕ est une fonction de profil
- P_K exprime l'orientation préférentielle
- A Facteur d'absorption
- F_K Facteur de structure pour la réflexion de Bragg K
- y_{bi} représente le bruit de fond au point i

Le facteur d'absorption A dépend de l'échantillon et de la géométrie de l'instrument. Cependant, pour la plupart des diffractomètres à rayons X utilisés, équipés d'un échantillon qui se déplace tout en demeurant normal au vecteur de diffraction, ce facteur est constant. Il varie pour d'autres géométries. En général, le rapport des intensités des deux raies K_α est englobé, le cas échéant, dans le calcul du facteur de structure $|F_K|^2$.

La minimisation de l'équation II 1 en utilisant l'équation II 2 a lieu par la méthode des moindres carrés. Par l'intermédiaire des équations normales, on obtient la matrice normale et finalement les variations à apporter à chaque paramètre affiné dans le modèle. Ce procédé est répété jusqu'à ce qu'un modèle satisfaisant soit obtenu. Comme il s'agit

de l'optimisation d'un système non linéaire, de nombreuses précautions doivent être prises afin d'éviter de tomber dans des minima secondaires. Outre les paramètres liés à la position des atomes, la méthode de Rietveld permet d'ajuster un bon nombre de paramètres supplémentaires qui peuvent influencer la mesure. Il s'agit par exemple du bruit de fond, des paramètres cristallins, des caractéristiques optiques et géométriques de l'instrument, des aberrations liées à l'échantillon pour ne citer que quelques exemples. On peut également affiner plusieurs phases simultanément et par l'intermédiaire des facteurs d'échelles, obtenir des indications précises d'analyse quantitative.

L'affinement de la structure s'obtient en minimisant la valeur résiduelle donnée par l'équation II.1. Cette valeur dépend de l'adéquation du modèle et de l'affinement qui peut converger vers un minimum global ou secondaire (faux minimum). On utilise en général plusieurs critères d'ajustement qui indiquent si l'affinement se déroule d'une manière satisfaisante et quand l'affinement peut être considéré comme terminé :

- Le facteur R_{bragg} rend compte de la qualité du modèle structural pour chaque phase indépendamment du profil de raies.

$$R_{\text{Bragg}} = 100 \times \frac{\sum_K |I_{k_{\text{obs}}} - I_{k_{\text{calc}}}|}{\sum_K |I_{k_{\text{obs}}}|} \quad \text{Equation II 3}$$

où I_K est l'intensité intégrée de la réflexion K.

- Les facteurs R_p et R_{wp} caractérisent la qualité de l'affinement dans son ensemble, en tenant compte à la fois de la forme et des intensités de raies de diffraction ainsi que du bruit de fond.

$$R_p = 100 \times \frac{\sum_i |y_{i_{\text{obs}}} - y_{i_{\text{calc}}}|}{\sum_i |y_{i_{\text{obs}}}|} \quad \text{Equation II 4}$$

$$R_{wp} = 100 \times \left(\frac{\sum_i w_i (y_{i_{\text{obs}}} - y_{i_{\text{calc}}})^2}{\sum_i w_i (y_{i_{\text{obs}}})^2} \right)^{1/2} \quad \text{Equation II 5}$$

- Le facteur minimum attendu (en tenant compte de la statistique du diagramme expérimental)

$$R_{\text{exp}} = 100 \times \left(\frac{(N - P + C)}{\sum_i w_i (y_{i_{\text{obs}}})^2} \right)^{1/2} \quad \text{Equation II 6}$$

où N est le nombre de points mesurés dans le diagramme, P le nombre de paramètres et C le nombre de contraintes.

A partir de ces deux derniers facteurs (R_{wp} et R_{exp}), il est possible de calculer un paramètre statistique dénommé χ^2 ou “goodness of fit” qui tend vers l’unité :

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{\text{wp}}}{R_{\text{exp}}} \right)^2 \quad \text{Equation II 7}$$

Du point de vue purement mathématique, la valeur R_{wp} est la plus significative puisqu’elle contient au numérateur le résidu qui est minimisé. C’est aussi l’expression qui exprime le mieux l’évolution de l’affinement. L’autre critère qui est très souvent utilisé est la valeur χ^2 (*goodness of fit*). Une valeur de 1.3 où moins peut être considérée comme satisfaisante. Une valeur de 1.7 par exemple indique que le modèle doit sans doute être amélioré.

La diffraction des rayons X donne également accès à un autre paramètre très important pour la caractérisation des nanomatériaux, la taille des cristallites. Elle peut être calculée en utilisant l’équation de Scherrer qui a montré que lorsque une radiation monochromatique traverse un échantillon orienté aléatoirement, le faisceau diffracté s’élargit quand la taille de cristallite diminue [5, 6]. Par une méthode d’approximation, il a obtenu une expression pour la demi-largeur (B) du faisceau diffracté :

$$B = \frac{K\lambda}{\left(L \cos \frac{\chi}{2} \right)} \quad \text{Equation II 8}$$

où λ est la longueur d’onde des rayons X incidents, L la dimension linéaire du cristallite, $\chi/2$ l’angle de Bragg de la réflexion et K est un constant numérique (de 0.93 à 1.15).

L'équation de Scherrer donne des valeurs avec une erreur de moins de 10 % dans le cas des cristallites sphériques ou ellipsoïdales [2].

b) Appareillage

Deux types de diffractomètre ont été utilisés : un Bruker D8Advance (radiation Cu-K α , géométrie Bragg-Brentano, monochromateur en graphite) pour les mesures à grand angles ($5 < 2\theta < 100$) et un Philips X'pert MPD (Résolution angulaire de 2/1000ème de degré allant de 0,7 à 90°, détecteur à gaz (proportionnel) et à scintillation) pour mesures à petits angles ($0 < 2\theta < 5$).

c) Préparation des échantillons

Les échantillons synthétisés sont broyés afin d'avoir une granulométrie homogène puis déposés et compactés sur le port échantillon.

II.1.2. Microscopie électronique

L'interaction d'un faisceau d'électrons à haute énergie avec un échantillon solide génère une variété de signaux : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons Auger ou rayons X. Ces différentes particules ou rayonnements apportent différents types d'informations sur la matière dont est constitué l'échantillon (figure II 1)

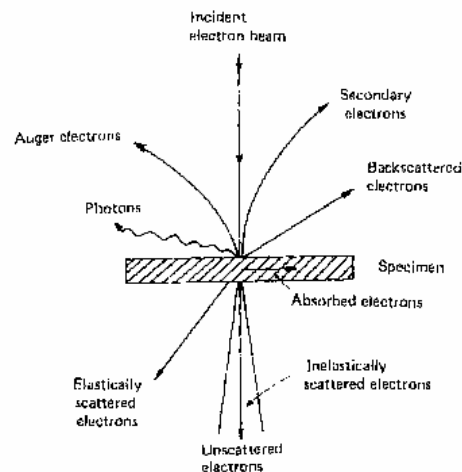


Figure II 1. Signaux générés par interaction d'un faisceau d'électrons à haute énergie à la traversée d'un échantillon solide mince.

Deux classes d'instruments peuvent être distinguées selon le type d'échantillon étudié : échantillons massifs et films transparents aux électrons.

Le microscope électronique à balayage (SEM) est spécialement adapté pour l'analyse des échantillons massifs et appartient à la première classe. Cet instrument utilise essentiellement les électrons émis de la surface d'un échantillon exposé à un faisceau incident d'électrons. Les électrons à basse énergie (électrons secondaires) permettent d'avoir un contraste topographique et donc d'étudier les reliefs de la surface. Par contre, les électrons à haute énergie (rétrodiffusés) donnent des indications sur la composition atomique à travers la surface de l'échantillon.

La microscopie électronique en transmission (TEM) par rapport au SEM appartient à la deuxième classe d'instruments. Elle analyse des échantillons préparés de façon à pouvoir être transparents aux électrons. La TEM utilise des électrons transmis (à la fois non diffusés et diffusés inélastiquement ou élastiquement) pour former des images à fort grossissement de l'échantillon.

II.1.2 a Microscopie électronique à balayage (SEM)

a) Principe

Un microscope électronique à balayage est essentiellement composé d'un canon à électrons et d'une colonne électronique dont la fonction est de produire une sonde électronique fine sur l'échantillon, d'une platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les trois directions et des détecteurs permettant de détecter et d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon (figure II 2).

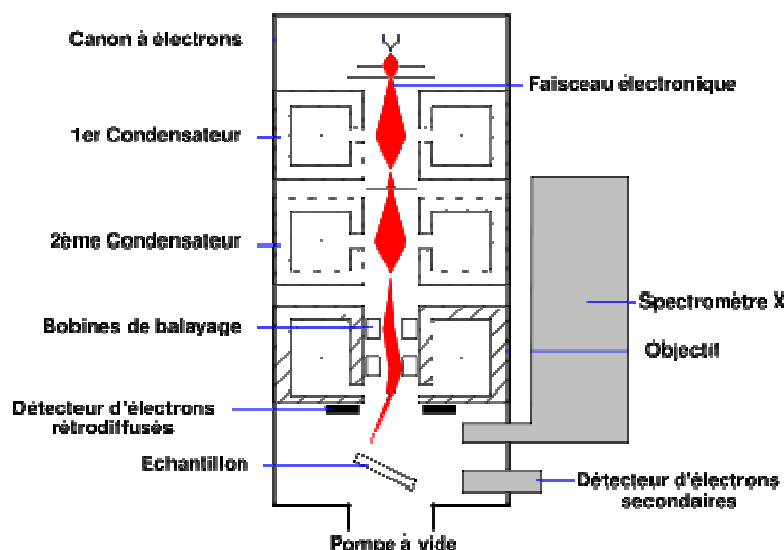


Figure II 2. Schéma d'un SEM équipé d'un détecteur de rayons X « EDX » (à dispersion d'énergie)

Dans un SEM, les électrons émis dans toutes les directions sont focalisés par le champ électrique d'une électrode de contrôle (Wehnelt) pour converger dans une région (dénommée cross-over) où se forme l'image de la source électronique. Une électrode circulaire creusée (dénommée anode), à laquelle est appliquée une tension positive, accélère les électrons avec une tension variable de 0 à 30 kV. Un système de lentilles électromagnétiques permet de fournir, dans le plan de l'échantillon, une image réduite du cross-over. La largeur du faisceau d'électrons (sonde) dans ce plan peut atteindre une valeur minimum comprise entre quelques nanomètres et des dizaines de nanomètres. Enfin, un diaphragme définit l'ouverture angulaire du faisceau sur l'échantillon. Le contrôle du balayage de la surface de l'échantillon est assuré par des bobines de

déflexion, alimentées par une source électrique délivrant un courant en dents de scie (déviation en x) et un courant en escalier (déviation en y) : le faisceau se déplace donc sur la surface de l'échantillon suivant des lignes xx' qui se décalent parallèlement à elles mêmes selon la direction y (figure II.3). L'image est produite en enregistrant l'intensité du signal en fonction de la position du faisceau sur l'échantillon. Le grossissement obtenu est le rapport des dimensions balayées sur l'échantillon et sur l'écran; il peut atteindre 900000 sur les instruments récents. On le contrôle simplement à l'aide d'une boîte de résistances qui permettent de modifier la tension appliquée aux bornes des bobines de la colonne.

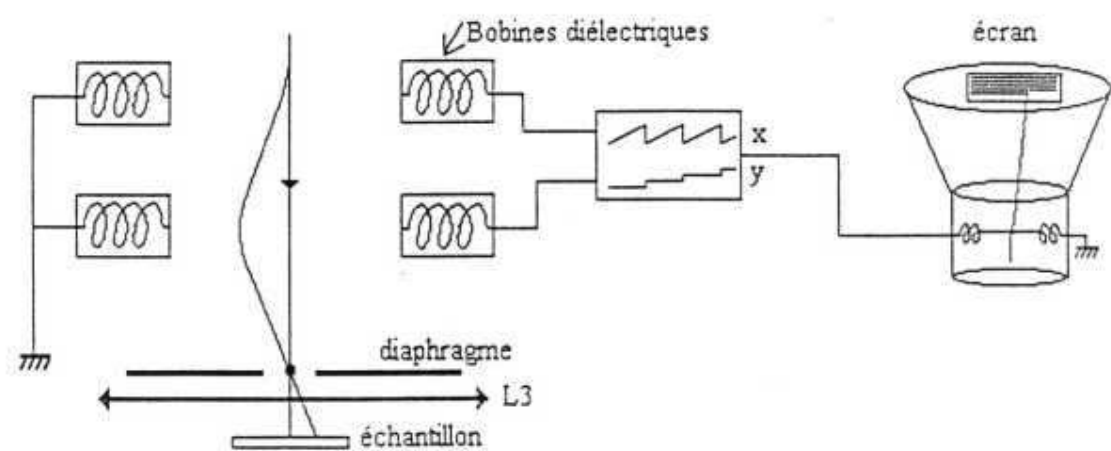


Figure II 3. Principe du balayage d'un SEM.

Différentes types d'images peuvent être obtenues avec un SEM et parmi les plus utilisées, lors de cette étude, nous avons les images en électrons secondaires (SE), les images en électrons rétrodiffusés (BSE) et les images de chimie élémentaire par spectrométrie de rayons X. La détection des électrons secondaires est le mode classique d'observation de la morphologie de la surface. Les électrons secondaires captés proviennent d'un volume étroit (environ 10 nm). De fait, la zone de réémission fait à peu près le même diamètre que le faisceau. La résolution du microscope est donc le diamètre du faisceau, soit environ 10 nm. Une grille placée devant le détecteur d'électrons, polarisée positivement (200-400 V), attire les électrons. De cette manière, la majorité des électrons secondaires sont détectés alors que les électrons rétrodiffusés, qui ont une énergie plus élevée, ne sont

quasiment pas déviés par le champ électrique produit par la grille du collecteur. La quantité d'électrons secondaires produite ne dépend pas de la nature chimique de l'échantillon, mais de l'angle d'incidence du faisceau primaire avec la surface : plus l'incidence est rasante, plus le volume excité est grand, donc plus la production d'électrons secondaires est importante, d'où un effet de contraste topographique (une pente apparaît plus « lumineuse » qu'un plat). Cet effet est renforcé par le fait que le détecteur est situé sur le côté ; les électrons provenant des faces situées « dos » au détecteur sont réfléchis par la surface et arrivent donc en plus petite quantité au détecteur, créant un effet d'ombre. Le détecteur d'électrons secondaires ou détecteur Everhart-Thornley est composé d'un scintillateur qui émet des photons sous l'impact d'électrons à haute énergie. Ces photons sont collectés par un guide de lumière et transportés vers un photomultiplicateur pour la détection. Le scintillateur est porté à une tension de plusieurs kilovolts afin de communiquer de l'énergie aux électrons secondaires détectés il s'agit en fait d'un procédé d'amplification. Pour que ce potentiel ne perturbe pas les électrons incidents, il est nécessaire de disposer une grille, sorte de cage de Faraday, pour blinder le scintillateur. Dans le fonctionnement normal, la grille est polarisée à quelque + 200 volts par rapport à l'échantillon de façon à créer à la surface de l'échantillon un champ électrique suffisant pour drainer les électrons secondaires, mais assez faible pour ne pas créer d'aberrations sur le faisceau incident.

La polarisation du scintillateur à une tension élevée et le fort champ électrique qui en résulte sont incompatibles avec un SEM à faible vide : il se produirait alors une ionisation de l'atmosphère de la chambre d'observation consécutive à l'effet Paschen. La grille, polarisée à +250 volts par rapport à l'échantillon, attire une grande partie des électrons secondaires émis par l'échantillon sous l'impact du faisceau d'électrons primaire (figure II.4 schéma de gauche). C'est parce que le champ électrique généré par la cage de Faraday est fortement dissymétrique qu'on peut obtenir un effet de relief.

Lorsque la grille est polarisée négativement, typiquement à -50 volts (figure II.4 schéma de droite), le détecteur repousse l'essentiel des électrons secondaires dont l'énergie initiale est souvent inférieure à 10 eV. Le détecteur Everhart-Thornley devient alors un détecteur d'électrons rétrodiffusés

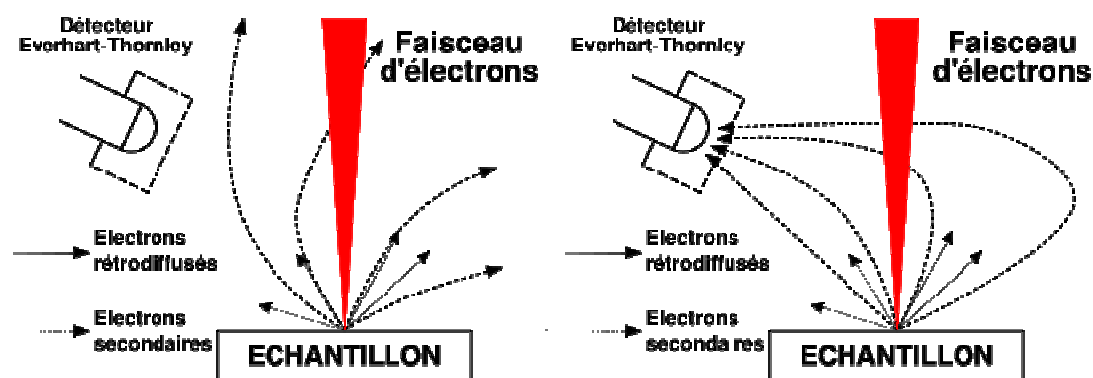


Figure II 4. Détecteur Everhart-Thornley avec une tension positive (à gauche) et avec une tension négative (à droite)

Les électrons rétrodiffusés proviennent d'un volume plus important ; le volume d'émission fait donc plusieurs fois la taille du faisceau. La résolution spatiale du microscope en électrons rétrodiffusés est d'environ 100 nm. Les électrons rétrodiffusés traversent une épaisseur importante de matière avant de ressortir (de l'ordre de 450 nm). La quantité d'électrons capturés par les atomes rencontrés et donc la quantité d'électrons rétrodiffusés qui ressortent dépend de la nature chimique des couches traversées. Le taux d'émission électronique augmente avec le numéro atomique. On obtient donc un contraste chimique, les zones contenant des atomes légers (Z faible) apparaissant en plus sombre. En revanche, le taux d'émission dépend peu du relief, l'image apparaît donc « plate ». Les détecteurs d'électrons rétrodiffusés sont placés au-dessus de l'échantillon, dans l'axe du faisceau primaire, ce qui permet de récupérer le maximum de signal.

L'énergie des rayons X émis lors de la désexcitation des atomes dépend de leur nature chimique (ce sont les raies caractéristiques). En analysant le spectre des rayons X, on peut avoir une analyse élémentaire, c'est-à-dire savoir quels types d'atomes sont présents. Le faisceau balayant l'écran, on peut même dresser une cartographie chimique, avec toutefois une résolution très inférieure à l'image en électrons secondaires (de l'ordre de 3 μm). L'analyse peut se faire par dispersion de longueur d'onde (WDS, *wavelength dispersive spectroscopy*) c'est le principe de la microsonde de Castaing, ou par dispersion d'énergie (EDS, *energy dispersive spectroscopy*). La technique utilisant les longueurs d'onde est plus précise et permet des analyses quantitatives alors que celle utilisant l'énergie est plus rapide et moins coûteuse. En dispersion d'énergie la détection des

photons X est réalisée par un détecteur constitué d'une diode de cristal de Germanium. Ce cristal est maintenu à la température de l'azote liquide pour minimiser le bruit électronique, et ainsi améliorer la résolution en énergie et donc la résolution spectrale. Le détecteur est protégé par une fenêtre en polymère pour éviter son givrage lors d'un contact avec l'air ambiant (figure II.5)

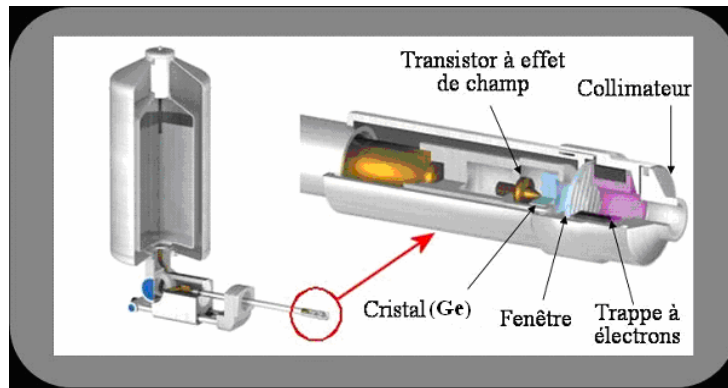


Figure II 5. Schéma des différents composants du détecteur EDS

b) Appareillage

La Microscopie électronique à balayage (SEM) qui a été utilisé pendant cette étude est un LEO 1530 avec canon à effet de champ type GEMINI avec une tension d'accélération de 200V à 30kV ayant une résolution spatiale de 3 à 1 nm et un grandissement qui varie de 20x à 900 000x. Le détecteur EDX est un détecteur PGT avec une diode en Ge et un système d'analyse IMIX.

c) Préparation des échantillons

Les échantillons, avant d'être analysés, ont été préparés en déposant une couche mince d'or pour augmenter la conductivité et pour améliorer le contraste des images.

II.1.2 b Microscopie électronique en transmission (TEM)

a) Principe

En pratique ils existent deux types de TEM: le microscope en transmission conventionnel (TEM) et le microscope en transmission à balayage (STEM) [7].

Dans le TEM (Figure II.6) la partie de l'échantillon analysé est irradiée uniformément avec un faisceau d'électrons parallèle avec une énergie de l'ordre de 100 kV. La largeur angulaire du faisceau est limitée par une ouverture (système condenseur), alors que des lentilles magnétiques permettent d'aligner le faisceau et l'angle d'incidence.

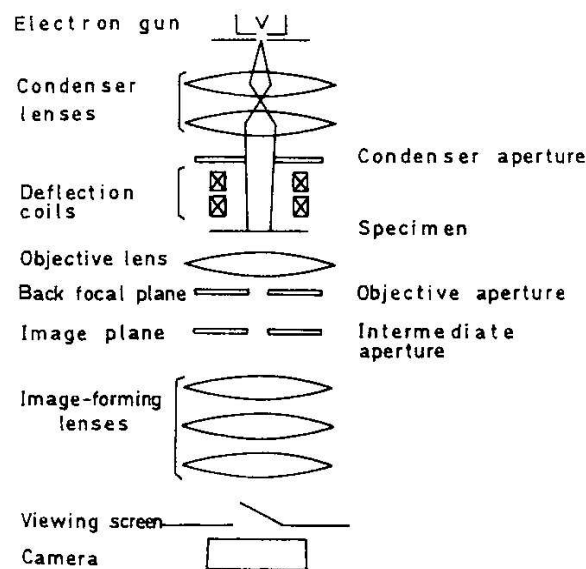


Figure II 6. Schéma d'un microscope électronique en transmission conventionnel (TEM) (image reproduite de la référence [7]).

Dans le plan focal arrière de la lentille objective se trouve le cliché de diffraction et dans le plan image, l'image agrandie de l'échantillon. On utilise un système de lentilles pour projeter sur l'écran fluorescent soit le cliché de diffraction soit l'image. Ce ci est fait en faisant varier la distance focale des lentilles de projection pour imager soit le plan focal arrière soit le plan image (figure II 7).

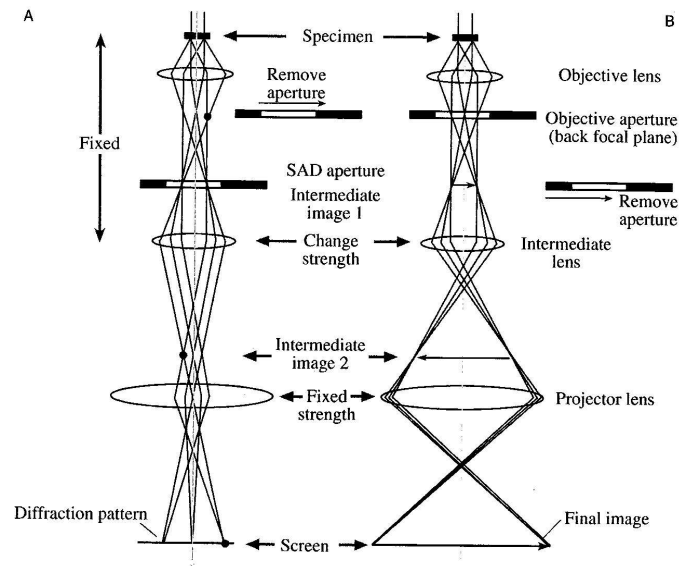


Figure II 7. Schéma de formation des images dans un TEM (Image reproduite de la référence [8]).

Afin d'obtenir une image contrastée, il est nécessaire de sélectionner soit le faisceau direct (BF), soit un faisceau diffracté (DF) (figure II 8). Ce ci est réalisé en introduisant un diaphragme dans le plan focal arrière de lentille objective (diaphragme objectif). Pour avoir le cliché de diffraction d'une zone particulière de l'échantillon on place un diaphragme au niveau du plan image, le cliché de diffraction obtenu ne proviendra pas de la zone sélectionnée (SAED) ; Le diamètre minimum qui peut être sélectionné pour la mesure SAED est d'environ 50 nm.

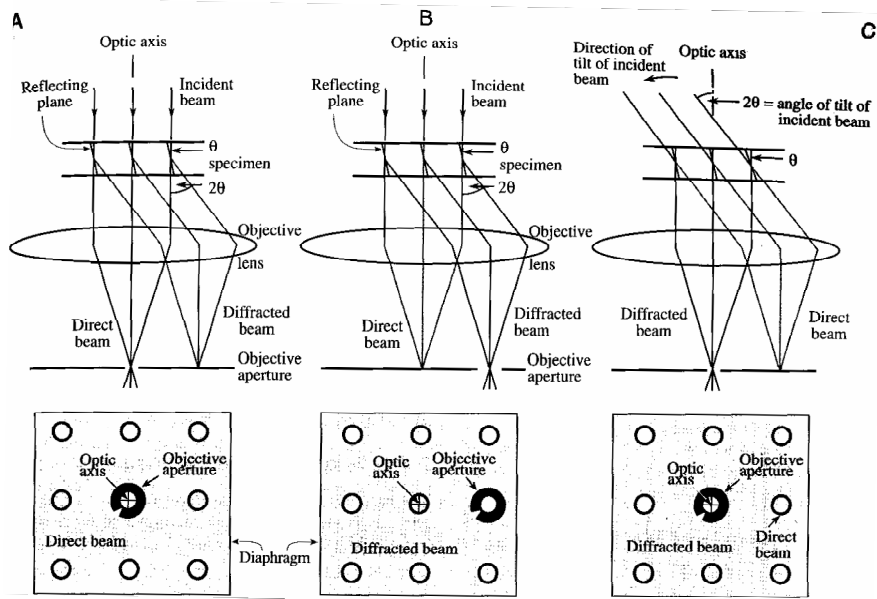


Figure II 8. Schéma de formation des images en champ clair (a) et en champ sombre (b, c) dans un TEM (Image reproduite de la référence [8]).

Dans un microscope en transmission à balayage (STEM) (figure II.9) la lentille objectif est positionnée au-dessus de l'échantillon et agit sur le faisceau incident en formant une très fine sonde qui balaye l'échantillon. Le faisceau transmis est directement acquis par différents détecteurs et le signal résultant est utilisé pour moduler l'intensité de l'image.

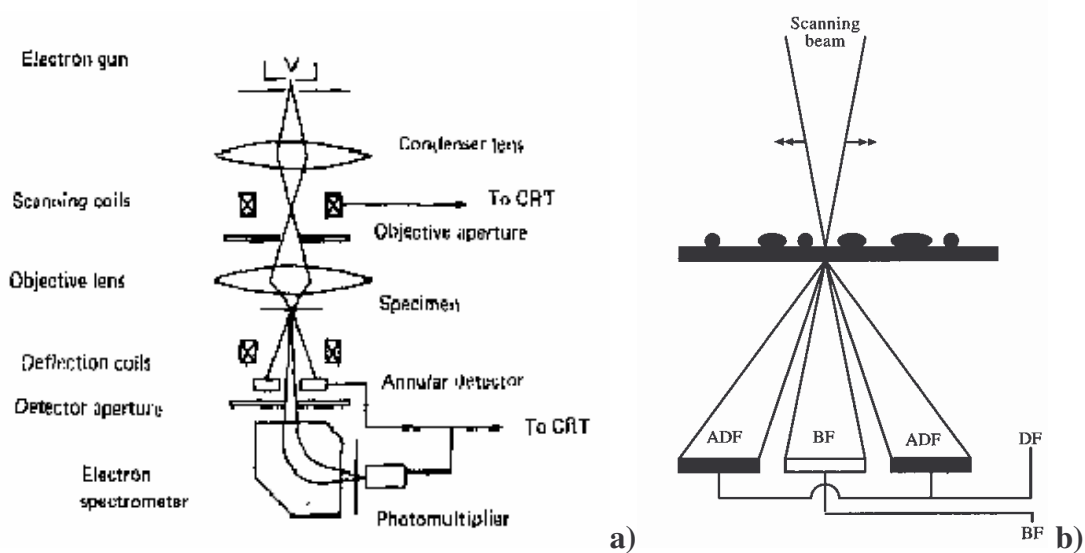


Figure II 9. Schéma d'un microscope électronique en transmission à balayage (STEM) (a). Schéma de fonctionnement des détecteurs champ clair (BF) et champ sombre (ADF) (b).

Deux types de détecteurs sont généralement utilisés. Le premier type comprend les détecteurs champ clair et champ sombre (figure II 9 b). Le deuxième type de détecteur est un détecteur annulaire qui acquière les électrons diffractés avec un certain angle 2θ .

Aujourd'hui le microscope électronique en transmission ne peut plus être considéré comme un instrument permettant d'obtenir exclusivement des images. Grâce à l'implémentation des différentes améliorations techniques qui ont été apportées, il est devenu un microscope électronique analytique (MEA) permettant une analyse à la fois structurale et chimique à l'échelle sub-micrométrique. En effet, outre l'imagerie et la diffraction électronique, la microanalyse des rayons X et la spectrométrie de perte d'énergie des électrons (EELS) sont utilisées pour la caractérisation chimique de l'échantillon.

Comme il a été décrit précédemment, lorsque des électrons à haute énergie traversent un échantillon, ils peuvent subir différents phénomènes de diffraction inélastique. En particulier il peut arriver qu'assez d'énergie soit transférée aux électrons internes d'un atome en provoquant le déplacement d'un électron de son niveau énergétique atomique. La transition d'un électron d'une couche extérieure à un site vacant peut donc provoquer l'émission d'un photon X avec une énergie égale à la différence en énergie entre l'état atomique final et celui excité. L'énergie de ce photon est donc caractéristique de l'atome qui l'a émis. La mesure de cette énergie dans un spectre de rayons X permet l'identification de la nature des atomes présents dans l'échantillon (figure II.10)

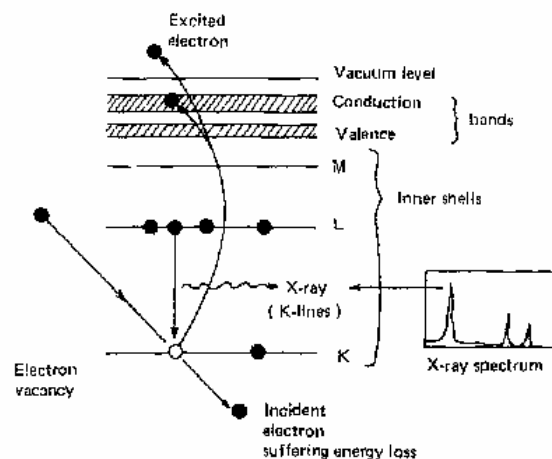


Figure II 10. Schéma représentant la formation de lacune électronique dans une couche interne, désexcitation successive et émission de radiation X.

La résolution spatiale de la microanalyse à rayons X dans un microscope électronique en transmission est contrôlée par la taille de sonde car l'échantillon est mince. Il faut cependant prendre garde aux rayonnements parasites provenant de zones de l'échantillon qui ne sont pas directement exposées. Les sources principales de ces rayonnements parasites sont : les rayons X générés par le diaphragme condensateur et les électrons rétrodiffusés par l'échantillon lui-même ainsi que la pièce polaire. La première de ces sources peut être éliminée par l'insertion d'un diaphragme très fin pour prévenir l'exposition de l'échantillon aux rayons X parasites. L'élimination de la seconde source est très difficile.

Dans une lame mince, l'intensité des rayons X caractéristiques est une fonction de l'épaisseur ainsi que de la composition. Le rapport de l'intensité des rayons X caractéristiques de deux éléments n'est pas dépendant de l'épaisseur si l'échantillon est suffisamment mince de façon que les effets d'absorption et de fluorescence des rayons X soient négligeables. Dans le cas où la condition de lame mince (Cliff-Lorimer) [9] est satisfaite, on peut écrire :

$$\frac{C_A}{C_B} = k_{AB} \frac{N_A}{N_B} \quad \text{Equation II 9}$$

Où C_A et C_B sont les concentrations des éléments A et B, N_A et N_B sont les intensités des rayons X caractéristiques, et k_{AB} est un facteur qui varie avec l'énergie des électrons incidents mais est indépendant de l'épaisseur et de la composition de l'échantillon. En pratique, la validité du critère de lame mince doit être vérifiée dans toutes les conditions expérimentales pour garantir une analyse soignée de la composition.

Un STEM peut être équipé avec un spectromètre à électrons qui permet l'analyse de l'énergie cinétique des électrons transmis. Les phénomènes de diffusion inélastique subis par les électrons lorsqu'ils passent au travers d'un échantillon mince peuvent être étudiés en acquérant l'intensité électronique I en fonction de la perte d'énergie ΔE par rapport à l'énergie incidente (figure II.11).

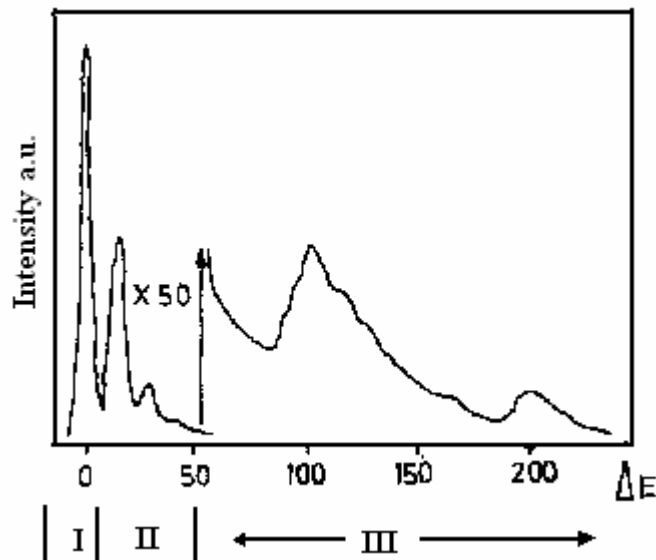


Figure II 11. Schéma représentant un spectre caractéristique de la spectroscopie électronique de perte d'énergie.

Comme montré en figure II.12, le spectre de perte d'énergie peut être divisé en trois régions.

La région I autour de $\Delta E = 0$ correspond au pic à perte zéro qui contient soit les électrons non diffractés et ceux diffractés élastiquement. Ce pic est très intense et montre une largeur de quelques électronvolts. Il est aussi la convolution de la résolution du spectromètre et celle du faisceau électronique.

La région II s'étend entre quelques eV et quelques dizaines d'eV, C'est le domaine des pertes dites "proches". Cette région est dominée par un pic intense et plus ou moins large selon le matériau concerné, correspondant à l'excitation collective de l'ensemble des électrons de valence du matériau: on parle de pic de plasmons. Sa position en énergie dépend de la densité moyenne de ce gaz d'électrons, exprimée en nombre d'électrons par unité de volume et peut varier entre 3 ou 4 eV pour les métaux alcalins peu denses (Rb ou Cs), et une trentaine d'eV pour les matériaux tétravalents très compacts comme le carbone diamant.

La région III est positionnée au-dessus de $\Delta E = 50$ eV et on observe dans le spectre, superposée à un fond continu décroissant de façon régulière, une succession de discontinuités se présentant sous forme de sauts d'intensité nets et situés à des énergies caractéristiques. Il s'agit bien de seuils car ils correspondent à la possibilité au-delà d'une

énergie critique, d'exciter les électrons d'un niveau de cœur atomique vers tous les états vacants qui lui sont offerts au-dessus du niveau de Fermi. L'apparition de ces seuils dans un spectre de pertes d'énergie est donc la signature manifeste de la présence des atomes correspondants dans le volume de matériau irradié par la sonde d'électrons primaires. La liste de tous les seuils existant entre 50 et 2000 eV, avec leur position et leur forme dans le cas de l'élément simple ou des composés les plus courants, a été compilée et est maintenant bien connue (EELS Atlas). Il est ainsi possible d'identifier quasiment tous les éléments depuis le lithium avec son seuil K (notation spectroscopique habituelle pour désigner l'excitation des électrons 1s) à 55 eV jusqu'à l'uranium par l'intermédiaire de son seuil O₄₅ (excitation des électrons 5d) à 105 eV. L'analyse EELS peut s'effectuer en deux modes : spectroscopie ou imagerie filtrée.

Très récemment une technique dénommée tomographie a été appliquée aux sciences des matériaux. Ce type de microscopie électronique permet d'obtenir des images tridimensionnelles d'un objet à partir d'une série de projections bidimensionnelles [10]. Les électrons diffractés à petits angles sont cohérents et, comme pour les images à champ sombre et à champ clair, changent rapidement le contraste en fonction de la variation d'épaisseur de l'échantillon, de l'orientation et de la défocalisation. Cependant les électrons diffusés à grands angles sont le plus souvent incohérents, et les images formées en utilisant un détecteur annulaire champ sombre à grand angle (HAADF) ne présentent pas de variations de contraste associées à la diffraction cohérente. La diffusion à grand angle dépend de l'interaction du faisceau électronique avec les électrons proches du noyau de l'atome. De ce fait le signal dépend fortement du nombre atomique Z. Une image formée avec un détecteur HAADF est très sensible à la variation de la composition de l'échantillon et donc est une méthode idéale pour visualiser des nanoparticules avec une valeur de Z moyen ou élevé et déposées sur un support avec une valeur de Z bas. Le principe de la tomographie est direct : une projection 2D d'une structure 3D est équivalente à une bande 2D à travers l'espace de Fourier [10]. Pour reconstruire une structure 3D, il est nécessaire de remplir l'espace de Fourier en acquérant un nombre suffisant de bandes de Fourier. Une fois que l'espace de Fourier est rempli, une transformée inverse génère la structure 3D complète dans l'espace réel. Le remplissage

de l'espace de Fourier est généralement obtenu en enregistrant des images en mode STEM-HAADF tous les 1-2° en tournant l'échantillon de +60° à -60° [11] (figure II.12).

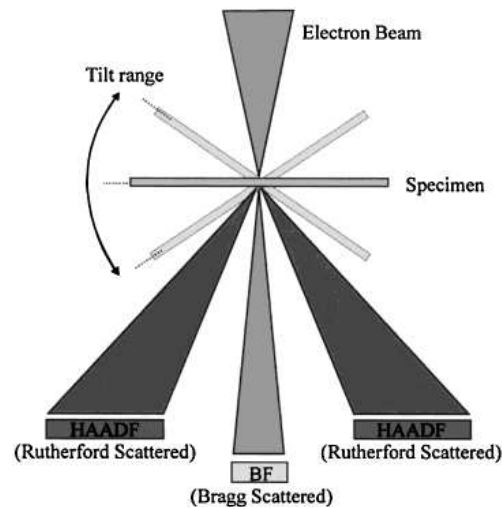


Figure II 12. Schéma général d'un détecteur dans un microscope électronique en transmission (STEM), les positions relatives des détecteurs BF et HAADF sont aussi montrées.

La reconstruction s'effectue en utilisant un logiciel adapté. Les projections sont alignées en utilisant un algorithme de cross-corrélation appliqué séquentiellement sur les images. L'axe commun de rotation est déterminé avec précision. La reconstruction est effectuée grâce à une méthode de rétroprojection pondérée (*weighted backprojection*) ou par une technique de reconstruction itérative simultanée (SIRT) utilisant de 15 à 30 itérations [12].

b) Appareillage

Le Microscope électronique en transmission qui a été utilisé dans cette étude est un Tecnai FEI F20 équipé d'un canon à émission de champ (FEG) avec une tension d'accélération de 200 kV, un système de filtrage d'énergie (GIF) pour L'EELS et un détecteur EDAX pour l'analyse EDX. La résolution point à point du microscope est de 0.24 nm.

c) Préparation des échantillons

Deux méthodes de préparation des échantillons pour les mesures de microscopie en transmission ont été suivies. Pour la première, il s'agit de disperser quelques milligrammes de poudre dans de l'éthanol et d'agiter le mélange dans un bain à ultrason pendant quelques minutes. Ensuite quelques gouttes sont prélevées avec une seringue et

déposées sur une grille en cuivre recouverte d'une membrane de carbone trouée (holey carbon). La deuxième méthode utilise la découpe par ultramicrotomie. Pour cette dernière technique de préparation on a utilisé un ultramicrotome Leica Ultracut UCT. Les éléments principaux de cet appareil sont décrits en figure II 13. Ils comprennent :

- un stéréomicroscope (a) qui permet un grossissement de la partie à couper de 10 à 60 fois avec changeur de grandissement (e), bouton de mise au point (f) et boutons de déplacement nord-sud du support de microscope (g)
- un écran antibuée (b)
- le bloc couteau (c) qui permet une rotation de 360° et un réglage d'inclinaison entre -2° et +15° par incréments de 1°
- Platine mécanique qui permet un déplacement latéral de 25 mm
- Segment arqué (h) qui permet de orienter l'échantillon avec 2 mouvements autobloquants et un réglage eucentrique entre $\pm 22^\circ$ et $+47^\circ$ et $+3^\circ$
- Volant (k) avec indication de la plage de coupe
- Levier de blocage (l) qui control le bloc du couteau
- Reflexomat II (m) qui permet de régler le remplissage du couteau et le contrôle précis du niveau d'eau.

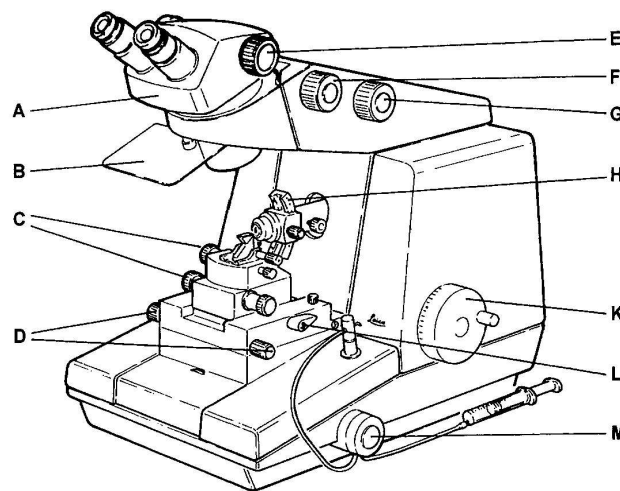


Figure II 13. Schéma de l'appareil utilisé pour la microtomie. Dans la figure sont indiqués aussi les éléments principaux du système.

Les grains de poudres de l'échantillon ont été enrobés dans une résine époxy. La coupe a été faite avec un couteau en diamant (angle de 45°) à température ambiante avec une épaisseur de 30 à 50 nm.

II.1.3 Mesures des isothermes d'adsorption d'azote

a) Principe

Les différentes procédures utilisées pour la détermination de la quantité de gaz adsorbé par un solide poreux ont été divisées en deux groupes : celles qui dépendent de la mesure de quantité de gaz enlevée de la phase gazeuse (méthode volumétrique) et celles que comportent la mesure de la capacité de stockage d'un gaz par un matériel adsorbant (méthode gravimétrique) [13].

Dans le cas de la détermination volumétrique statique, une quantité connue de gaz pur est introduite dans un volume confiné qui contient l'adsorbant, en maintenant la température constante. Lorsque l'adsorption a lieu, la pression dans le volume confiné diminue jusqu'à qu'une pression d'équilibre soit atteinte. La quantité de gaz adsorbé à la pression d'équilibre est obtenue en calculant la différence entre la quantité de gaz admise et la quantité nécessaire pour remplir l'espace autour de l'adsorbant (volume mort), à la pression d'équilibre. L'isotherme d'adsorption est construite point par point par chargements successifs de gaz dans l'adsorbant.

La plupart des isothermes de physisorption ont été regroupées en six types montrés en figure II.14 [13]. Dans la plus part des cas, pour un recouvrement superficiel suffisamment bas, les isothermes montrent une tendance linéaire souvent dénommé comme région de la loi de Henri.

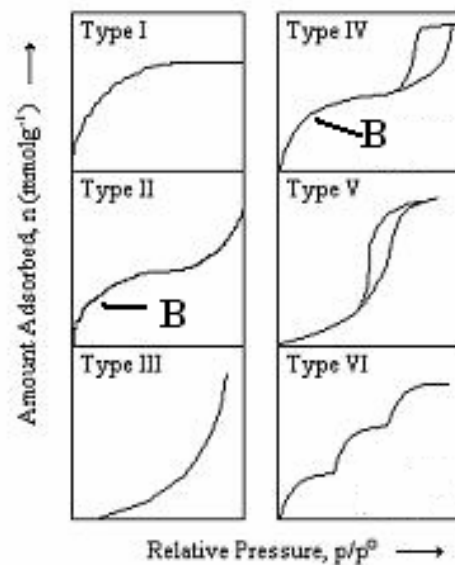


Figure II 14. Types d'isothermes de physisorption.

L'isotherme réversible de type I ou Langmuir est concave par rapport à l'axe p/p^0 (p pression relative, p^0 pression de vapeur saturante) et n^a (quantité superficielle en excès) s'approche de la valeur limite lorsque $p/p^0 \rightarrow 1$. Les isothermes de type I sont caractéristiques de solides microporeux avec une surface externe (Chapitre I) relativement petite (charbons actifs, zéolites et certains oxydes poreux). La capacité limite est réglée plutôt par le volume accessible des micropores que par l'aire superficielle interne.

Les isothermes de type II sont caractéristiques des composés non poreux ou macroporeux et représentent une adsorption de type mono-multicouche. Le point B est le début de la section linéaire de l'isotherme et est souvent considéré comme l'étape pour laquelle le recouvrement monocouche est complet et l'adsorption multicouche commence.

L'isotherme de type III est convexe par rapport à l'axe p/p^0 et ne montre pas de point B. Ces types d'isothermes ne sont pas très communes (adsorption d'eau dans le carbone).

Les isothermes de type IV présentent un cycle d'hystérésis qui est associé à la condensation capillaire qui a lieu dans les mésopores. La limite d'adsorption est atteinte à des valeurs de p/p^0 élevées. La partie initiale de l'isotherme de type IV est attribuée à l'adsorption monocouche.

Les isothermes de type V sont très rares. Elles sont en relation avec les isothermes de type III mais avec une interaction adsorbant-adsorbat faible.

Enfin les isothermes de type VI montrent différentes marches qui dépendent du système et de la température et représentent des adsorptions multicouches sur des surfaces uniformes non poreuses. La hauteur de la marche correspond à la capacité monocouche pour chaque couche adsorbée. Comme cela a été abordé précédemment, les isothermes peuvent montrer un cycle d'hystérésis. Ces cycles peuvent avoir une grande variété des formes comme représentées en figure. II.15 [13].

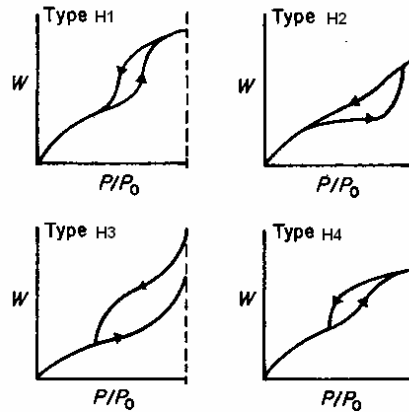


Figure II 15. Types de cycles d'hystérésis (W et p/p_0 correspondent respectivement à la quantité d'azote adsorbée et à la pression relative) (image reproduite de la référence [14]).

Le type *H1* est souvent associé aux matériaux poreux constitués par des agglomérats ou des sphères uniformes régulièrement alignés et donc avec une distribution des pores uniforme. Beaucoup d'adsorbants poreux montrent des cycles de type *H2* mais dans ce cas la distribution, ainsi que la forme des pores, ne sont pas bien définies.

Le cycle de type *H3* est observé dans des agrégats de particules en forme de lame qui génèrent des pores dits à forme de fente. De façon similaire les cycles de type *H4* sont souvent associés à des pores à forme de fentes très étroites.

La méthode d'adsorption de gaz dit Brunauer-Emmett-Teller (BET) est devenue la procédure standard, la plus largement utilisée, pour la détermination de la surface des matériaux poreux. La théorie à la base de la mesure BET peut être résumée avec la formule suivante :

$$\frac{p}{n^a \cdot (p^\circ - p)} = \frac{1}{n_m^a \cdot C} + \frac{(C-1)}{n_m^a \cdot C} \cdot \frac{p}{p^\circ} \quad \text{Equation II 10}$$

où n^a est la quantité de gaz adsorbée à une pression relative p/p° et n_m^a est la capacité de la monocouche (mol). En accord avec la théorie BET, C est une constante adimensionnelle en relation exponentielle avec l'enthalpie (chaleur) d'adsorption dans la première couche adsorbée. Cependant, aujourd'hui il est généralement accepté que C puisse être utilisé pour caractériser la forme de l'isotherme mais il ne peut pas garantir une mesure

quantitative de l'enthalpie d'adsorption. La valeur C donne une indication de la grandeur de l'énergie d'interaction adsorbant-adsorbat. A des valeurs élevées de C (≈ 100) on peut observer une inflexion de l'isotherme, cela permet d'obtenir visuellement la capacité d'adsorption du point B. Par contre si la valeur C est basse (< 20) le point B ne peut pas être identifié comme un point singulier.

L'équation BET nécessite une relation linéaire entre $p/[n^a(p^0-p)]$ et p/p^0 (graphe BET). L'intervalle de linéarité est limité à une partie de l'isotherme, habituellement au-dessous des valeurs de p/p^0 entre 0.05 et 0.3. C'est dans la région autour du recouvrement θ égal à 1 où, en effet, le graphe BET permet d'obtenir des valeurs réelles de n_m^a . Dans le cas de systèmes qui possèdent des énergies d'adsorption élevées, on observe un décalage de cet intervalle vers des valeurs de pression relative plus basses.

La seconde étape de l'application de la méthode BET est le calcul de la surface (ou surface BET) à partir de la capacité monocouche. Ça nécessite la connaissance de la surface moyenne a_m (surface de cross-corrélation moléculaire), occupée par la molécule d'adsorbat dans une monocouche complète. En effet :

$$A_s(BET) = n_m^a \cdot L \cdot a_m \quad \text{Equation II 11}$$

$$a_s(BET) = A_s(BET) / m \quad \text{Equation II 12}$$

où $A_s(BET)$ et $a_s(BET)$ sont respectivement la surface totale et spécifique de l'adsorbant et L est la constant d'Avogadro.

Actuellement l'azote est considéré comme le meilleur gaz pour la détermination de la surface spécifique et il est admis que sa monocouche BET a un empilement compacte qui donne une valeur de $a_m(N_2) = 0.162 \text{ nm}^2$ à 77 K.

Une autre caractéristique très importante pour les matériaux poreux est la texture qui est définie grâce à la géométrie des vides (interstices ou espaces entre les particules) et des pores qui sont présents à l'intérieur de ces composés. Un autre concept en relation avec la texture est la porosité ε , qui est associée à l'espace occupé par le pore dans un matériau.

Le volume total de pores V_p est souvent déterminé à partir de la quantité de vapeur adsorbée à une pression relative proche de l'unité en supposant que les pores soient ensuite remplis par condensation de la vapeur dans l'état liquide.

La dernière information qui peut être obtenue d'une analyse d'adsorption d'azote est la détermination du volume des micropores V_{N_2} qui, comme on l'a déjà expliqué dans le chapitre I, est un paramètre très important pour l'adsorption d'hydrogène dans les matériaux poreux.

Le processus d'adsorption dans les micropores est beaucoup plus fort que sur des surfaces planes de méso et macro pores. La molécule d'adsorbat dans le micropore est étroitement entourée par les murs des pores. En raison de la relation *force-distance* caractéristique des forces d'adsorption (forces dispersives d'attraction pour une molécule proche d'une surface solide plate, $F(r) \propto 1/r^3$) dans des pores petits, l'adsorbat interagit avec le plus grand nombre d'atomes présents dans le mur du solide, par rapport aux pores plus grands, où la proximité d'un mur génère des interactions beaucoup plus faibles en comparaison des autres murs. La théorie de remplissage, par adsorption de la phase gazeuse, du volume des micropores a été proposée par Dubinin-Radushkevich (DR). Elle est liée à la théorie du potentiel Eucken/Polanyi, selon laquelle le potentiel d'adsorption est défini comme :

$$A = RT \ln(p_0/p) \quad \text{Equation II 13}$$

Où p et p_0 sont respectivement la pression de la phase adsorbant et la pression de vapeur saturante.

En supposant une distribution gaussienne de la taille des pores, Dubinin et Radushkevich ont proposé la relation suivante:

$$w = w_0 \exp \left\{ -k(A/\beta)^2 \right\} \quad \text{Equation II 14}$$

où w est le volume rempli des micropores, w_0 est le volume totale de micropores, A est le potentiel d'adsorption de Polanyi, k est paramètre caractéristique de la distribution de la taille des pores et β est le coefficient d'affinité de l'adsorbat, qui permet la comparaison des courbes caractéristiques pour divers adsorbats avec un étalon de référence (benzène). Par combinaison des équations II 13 et II 14, on obtient :

$$w = w_0 \cdot \exp \left\{ - (RT / \beta)^2 \cdot [\log(p_0 / p)]^2 \right\} \quad \text{Equation II 15}$$

Si les données expérimentales obéissent à l'équation DR, un graphe de $\log(w)$ en fonction de $\log^2(p_0/p)$ devrait donner une ligne droite, dans une intervalle de pression relative entre 10^{-5} et 0.2 , avec l'intercepte à l'origine égal au volume total de micropores w_0 . La valeur de B $[(2.303R)^2k]$, connue sous le nom de la constante structurale d'adsorbant, peut être évalué à partir de la pente. Elle est une indication quantitative de la taille relative moyenne de micropores de l'adsorbant. Grâce à l'évaluation de k , on peut estimer la largeur de la distribution gaussienne des micropores. Quand la pente devient plus importante la distribution de micropores s'élargit, c'est-à-dire la taille moyenne des micropores devient plus grande. Les déviations de l'équation DR donnent une idée des différences dans la distribution des micropores par rapport à celle utilisée dans le modèle théorique. Elles sont aussi une indication du degré de remplissage des micropores. [15].

b) Appareillage

Les propriétés texturales ont été déterminées par des isothermes d'ad/désorption d'azote, mesurées avec un Quantachrome Autosorb A1-LP. La surface spécifique a été obtenue grâce à la méthode BET. Le volume total des pores a été calculé à partir de la quantité de gaz adsorbé à $P/P_0=0.95$ et le volume de micropores a été mesuré en utilisant l'équation Dubinin-Radushkevich à une pression relative entre 10^{-4} et 10^{-2} .

II.1.4 Pycnométrie

Le pycnomètre permet la mesure de la densité d'un composé. L'appareil utilisé est un Accupyc 1330 (Micrometrics). La poudre de l'échantillon (environ 200 mg) est introduite dans une enceinte hermétique dont le volume vide V_1 est parfaitement défini. Une pression P_1 d'hélium est introduite dans cette enceinte remplissant le volume inoccupé par la poudre, puis est détendue vers un second volume V_2 . La mesure de la pression P_2 permet alors de déterminer la densité du matériau à l'aide de la relation suivante :

$$d = \frac{m_e}{V_1 - \frac{P_2 V_2}{(P_2 - P_1)}} \quad \text{Equation II 16}$$

Avec d la densité de l'échantillon ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), m_e la masse de l'échantillon (g), V_1 et V_2 les volumes des deux enceintes (cm^3) et P_1 et P_2 les pressions dans le volume avant et après détente (Pa).

II.1.5 Plasma à couplage inductif avec spectroscopie d'émission optique (ICP-OES)

L'analyse de la composition chimique de tous les composés étudiés dans cette étude a été effectuée en utilisant la technique de plasma à couplage inductif par spectroscopie d'émission optique (ICP-OES). (Cyros, Spectro Genesis, Kleve) La technique ICP fait partie des méthodes d'échantillonnage dites « humides » selon laquelle les échantillons sont introduits sous forme liquide pour l'analyse. Dans la spectroscopie d'émission optique (OES), une solution de l'échantillon est introduite dans la base du plasma d'argon à couplage inductif (ICP), qui génère des températures d'environ 8000°C . À cette température, tous les éléments deviennent thermiquement excités et émettent de la lumière à leur longueur d'onde caractéristique. Cette lumière est collectée par le spectromètre et passe par un réseau de diffraction qui sert à décomposer la lumière en un spectre de longueurs d'onde de ses éléments constitutifs. Dans le spectromètre, cette lumière diffractée est alors recueillie par longueur d'onde et amplifiée pour obtenir une intensité de mesure qui peut être convertie en un élément de concentration par rapport aux étalons. La gamme de mesure de ce type d'instrument varie entre quelque picomètre et $1000\text{ }\mu\text{g/L}$.

Avant d'être analysés, afin de séparer le carbone des autres éléments, les échantillons ont été dissous dans un bécher en téflon avec une solution constituée par H_2SO_4 et HNO_3 (en rapport 1 :2) puis chauffés entre 280 et 300°C .

II.1.6 Mesures Magnétiques

Les propriétés magnétiques, comme le champ coercitif, ont été étudiées en utilisant un Magnétomètre-Résistimètre PPMS (Physical Properties Measurement System) QUANTUM DESIGN model 6000. Cet appareillage permet de mesurer le moment magnétique d'un composé en faisant varier soit la température, soit le champ appliqué. La température peut varier de 1.5 à 300 K et le champ magnétique appliqué jusqu'à 90 KOe

En science des matériaux, le champ coercitif d'un matériau ferromagnétique désigne l'intensité du champ magnétique qu'il est nécessaire d'appliquer, à un matériau ayant initialement atteint son aimantation à saturation, pour annuler l'aimantation du matériau. Le champ coercitif est usuellement noté H_c ou B_c . Lorsque le champ coercitif d'un composé ferromagnétique est très élevé, le matériau est qualifié de dur. À l'inverse, un matériau ferromagnétique possédant un champ coercitif faible est qualifié de doux. La mesure du champ coercitif peut être réalisée à l'aide d'une mesure du cycle d'hystérésis, par exemple à l'aide d'un magnétomètre à gradient de champ. Le champ coercitif est déterminé par la demi-largeur de la courbe d'hystérésis. Dans le cas où aucune phase antiferromagnétique n'est présente dans l'échantillon, le champ coercitif se mesure au point où la courbe traverse l'axe des champs. Si une phase antiferromagnétique est présente, l'effet du couplage d'échange peut induire un décalage du cycle d'hystérésis sur l'axe des champs, modifiant ainsi la procédure de mesure.

Le PPMS est équipé de différents dispositifs qui permettent de mesurer l'aimantation en courant continu (DC), la susceptibilité alternative (AC) et la résistivité électrique. Cependant les propriétés magnétiques des échantillons synthétisées dans cette étude ont été caractérisées exclusivement par des mesures d'aimantation.

Le système (figure II.16) est composé d'un réservoir refroidi à l'hélium avec une garde d'hélium liquide pour pouvoir atteindre 1.5 K, d'une bobine supraconductrice interne pour appliquer le champ, d'une tête de contrôle permettant de localiser l'échantillon que l'on place à l'intérieur du système et d'une bobine de détection. Tout ceci est relié à un contrôleur qui suit en temps réel la température du système, le champ et divers paramètres de contrôle. Le composé est placé dans une petite porte échantillon en téflon et fixé avec de la laine de silice pour éviter que la poudre ne bouge pas pendant les

mesures. Ce porte échantillon est mis dans un tube qui sera lui-même attaché à une canne. La canne avec l'échantillon fixé à son extrémité est introduite dans le réservoir par le haut de la tête de contrôle. Le composé sera alors placé au milieu de la bobine et au milieu de l'enceinte refroidie à l'hélium liquide. L'emplacement de l'échantillon est contrôlé régulièrement et rectifié via la tête de contrôle.

Les mesures magnétiques ont été effectuées en courant continu afin de mesurer l'aimantation en fonction du champ appliqué à une température spécifique ($M = M(H,T)$). Cette technique induit un mouvement sur le composé qui se déplace à l'intérieur de la bobine. Le signal induit est transformé en une valeur d'aimantation par un processeur à signal digital (DSP). Pendant la mesure d'aimantation en courant continu, le PPMS applique un champ magnétique constant à l'échantillon et la tête de contrôle fait bouger l'échantillon dans l'enceinte de mesure. Le système DSP mesure alors un courant résultant de ce déplacement qui est retranscrit en changement de flux magnétique



Figure II 16. Photo du PPMS.

II.2 Caractérisation des propriétés d'hydrogénation

Les propriétés d'hydrogénation des différents échantillons synthétisés ont été évaluées en mesurant leurs isothermes d'ad/absorption soit à 77 K soit à 298 K et à une pression comprise entre 10^{-9} et 10 MPa. Une autre technique qui a été utilisée dans cette étude est la spectroscopie de désorption thermique (TDS). La gamme de température étudiée est comprise entre 20 et 450 K.

II.2.1 Méthode manométrique

La mesure de la capacité d'hydrogène ad/absorbé est déterminée par une méthode manométrique (méthode de Sievert). Le banc d'hydrogénation (figure II.17) et le porte échantillon sont préalablement mis sous vide poussé (10^{-9} MPa) afin d'éliminer éventuellement les espèces adsorbées en surface de l'échantillon.

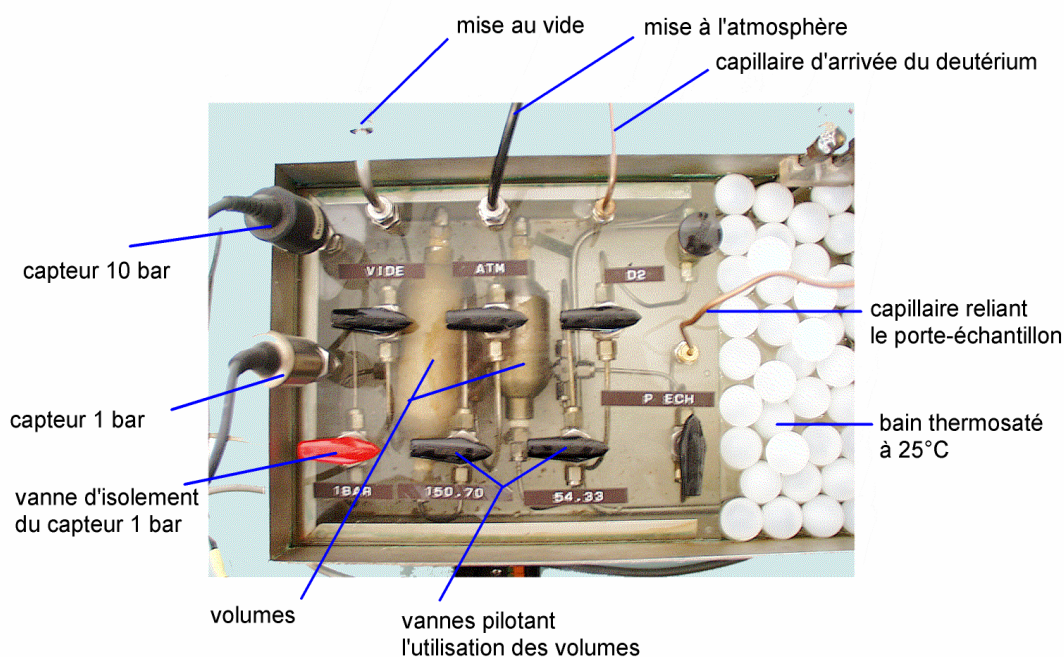


Figure II 17. Schéma de principe du banc d'hydrogénation.

Le porte échantillon est alors isolé, et une pression P_i d'hydrogène est introduite dans le banc d'hydrogénation de volume V_B ; la quantité d'hydrogène n_i dans le système est alors donnée par la loi des gaz parfait. Le gaz est ensuite détendu dans le porte échantillon,

l'échantillon absorbe l'hydrogène et quand l'équilibre est atteint, la quantité d'hydrogène gazeux n_f (non absorbée) est déterminée par la mesure de la pression d'équilibre P_f . Le nombre de moles d'hydrogène absorbées correspond alors à la différence entre n_i et n_f :

$$n = n_i - n_f = \frac{P_i V_B}{RT_B} - \frac{P_f}{R} \left(\frac{V_B}{T_B} + \frac{V_{PEc}}{T_{PE}} \right) \quad \text{Equation II 17}$$

avec n la quantité d'hydrogène gazeux absorbé ou adsorbé (mole)

n_i la quantité d'hydrogène gazeux initialement dans le volume du banc (mole)

n_f la quantité d'hydrogène gazeux à l'équilibre (mole)

P_i pression initiale dans le banc d'hydrogénation (Pa)

P_f pression à l'équilibre après l'absorption (Pa)

V_B volume du banc d'hydrogénation (m^3)

V_{PEc} volume du port échantillon corrigé du volume de l'échantillon (m^3)

T_B température du banc d'hydrogénation (298 K)

T_{PE} température du port échantillon (K)

R constant de gaz parfaits ($R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

La quantité de gaz ad/absorbée par un solide peut être exprimée sous différentes formes. Les définitions plus communément utilisées pour le stockage d'hydrogène sont la capacité gravimétrique (%en masse) et la capacité volumétrique (%en volume). La capacité en masse peut être définie soit comme le rapport entre la masse d'hydrogène absorbé et la masse totale (adsorbant + adsorbat) ou plus simplement comme le rapport entre la masse d'hydrogène absorbé et la masse de l'ad/absorbant :

$$\%masse = \frac{m_{H_2}}{m_{H_2} + m_s} \cdot 100, \quad \text{Equation II 18}$$

$$\%masse = \frac{m_{H_2}}{m_a} \cdot 100 \quad \text{Equation II 19}$$

où m_{H_2} est la masse d'hydrogène ad/absorbé et m_s est la masse du solide ad/absorbant.

La capacité volumique est définie comme la quantité d'hydrogène ad/absorbé divisé par le volume de l'échantillon :

$$vol = \frac{m_{H_2}}{V_s} = \frac{m_{H_2}}{m_s} \cdot \rho_s$$

Equation II 20

où ρ_s est la densité de l'échantillon.

Cependant, l'hydrogène n'est pas un gaz parfait dans toutes les conditions de pression et température. L'équation des gaz parfaits permet une bonne approximation à température ambiante et pour des pressions inférieures à 1 MPa. Mais pour des domaines de température et de pression plus larges, il existe un décalage important entre le comportement réel de l'hydrogène et celui d'un gaz parfait. À cet égard, on a préféré utiliser l'équation d'état de Hemmes basée sur l'équation de Van der Waals. Cette équation permet de décrire parfaitement le comportement de l'hydrogène de 100 K à 1000 K et de 1 bar à 100 bars [16].

Ainsi, pour une mole d'hydrogène:

$$\left(P + \frac{a(P)}{V_m^\alpha} \right) \cdot (V_m - b(P)) = RT$$

Equation II 21

où $a(P)$ est le terme d'interaction moléculaire dépendant de la pression ($\text{Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$)

$b(P)$ est le volume dépendant de la pression ($\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$)

α est un coefficient qui dépend de la température

V_m le volume molaire ($\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$)

Comme on l'a remarqué précédemment l'équation de Hemmes n'est plus valable au-dessous de 100 K. Pour cette raison, une autre équation développée par le NIST [17] a été utilisée pour calculer les moles d'hydrogène adsorbées à 77 K.

II.2.2 Mesures des Isothermes Pression-Composition (PCI)

L'isotherme est obtenue par une méthode d'incrémentation. A la première pression d'équilibre P_1 , la capacité C_1 est déterminée. L'échantillon est alors isolé avec la pression d'hydrogène P_1 et une petite quantité d'hydrogène est ajoutée dans le banc. La détente est réalisée et la pression d'équilibre P_2 ($P_2 > P_1$) est atteinte. La quantité d'hydrogène absorbée m_{H_2i} est additionnée à celle du premier point pour donner la

capacité C2. Et ainsi de suite jusqu'à saturer en hydrogène le composé. La capacité au point i peut alors s'écrire :

$$C_i = \frac{\sum_i m_{H_2i}}{m_s} \cdot 100$$

Equation II 22

ou comme

$$C_i = \frac{\sum_i m_{H_2i}}{m_s + \sum_i m_{H_2i}} \cdot 100$$

Equation II 23

où C_i est la capacité au point i (% en masse),
 m_s est la masse du composé dans le porte échantillon (g),
 m_{H_2i} est la quantité d'hydrogène ad/absorbé au point i (g).

II.2.3 Spectroscopie de désorption thermique.

La spectroscopie de désorption thermique (TDS) est une technique qui permet d'étudier la désorption sélective d'un gaz dans un solide. Dans le domaine de la désorption d'hydrogène, elle est communément utilisée pour étudier les hydrures métalliques et hydrures complexes [18, 19]. Puisque ces composées possèdent une énergie d'activation de désorption élevée, les expériences sont effectuées à des températures au-dessus de la température ambiante. Plus rarement, la TDS a été utilisée pour étudier le stockage d'hydrogène à basse température [20-24]. La difficulté expérimentale principale, dans ce cas, est d'effectuer la désorption à température programmée à température très basse.

La spectroscopie de thermodésorption est une technique très sensible et des échantillons de moins de 3 mg peuvent être mesurés soigneusement. Pour pouvoir utiliser la TDS comme une méthode quantitative, il est nécessaire de suivre une procédure de calibration [25]. Lorsque la réponse du spectromètre de masse est linéaire avec la pression et la vitesse de pompage constante, le signal mesuré $I(t)$, qui est un courant d'ionisation, est proportionnel à la vitesse de désorption, selon la relation suivante :

$$I(t) = \alpha \frac{dn(t)}{dt} \quad \text{Equation II 24}$$

où α est une constante de proportionnalité et $n(t)$ est le nombre de molécules désorbées au temps t . Si on intègre l'équation II 24 entre le temps initial t_i et le temps final t_0 on obtient :

$$\int_{t_0}^{t_1} I(t) dt = \alpha \int_{t_0}^{t_1} \frac{dn(t)}{dt} dt \quad \text{Equation II 25}$$

L'intégrale à gauche de l'équation II.25 correspond à l'aire A de la courbe de désorption, et l'intégrale de droite est le nombre total N de molécules désorbées d'hydrogène. L'équation II.25 peut alors être écrite sous la forme :

$$A = \alpha \cdot N \quad \text{Equation II 26}$$

Il est possible de mesurer la constante de proportionnalité α en calibrant l'appareil avec un standard connu. Dans cette étude, une poudre de Pd a été utilisée pour la calibration. L'échantillon de Pd a été chargé avec 0.07 MPa d'hydrogène à température ambiante. La quantité d'hydrogène stocké peut alors être calculée grâce à l'équation (II.26) [26].

$$\ln p_{H_2} = -A(T) + B(T) \cdot x \quad \text{Equation II 27}$$

où x est le rapport atomique H/Pd, p_{H_2} est la pression d'hydrogène et A et B sont des constantes qui dépendent de la température. L'équation II. 27 donne une valeur de $x = 0.7$ à une pression de 0.07 MPa à température ambiante, qui correspond à une capacité de stockage de 0.66 % en masse.

Après hydrogénation l'échantillon $\text{PdH}_{0.7}$ est refroidi très rapidement jusqu'à environ 20 K afin d'empêcher toute désorption pendant l'évacuation du système. La figure II 19 montre le spectre de désorption d'hydrogène du $\text{PdH}_{0.7}$ enregistré avec une vitesse de chauffe de 0.1 K s^{-1} . La pression d'hydrogène et la température de l'échantillon sont mesurées en fonction du temps. Grâce au fait que la vitesse de chauffe est constante, la pression d'hydrogène peut être tracée en fonction de la température. L'appareil a été aussi

testé dans les mêmes conditions avec une porte échantillon rempli de sable. La quantité d'hydrogène désorbé est moins de 0.01 % en masse pour un échantillon de 3 mg et est donc négligeable.

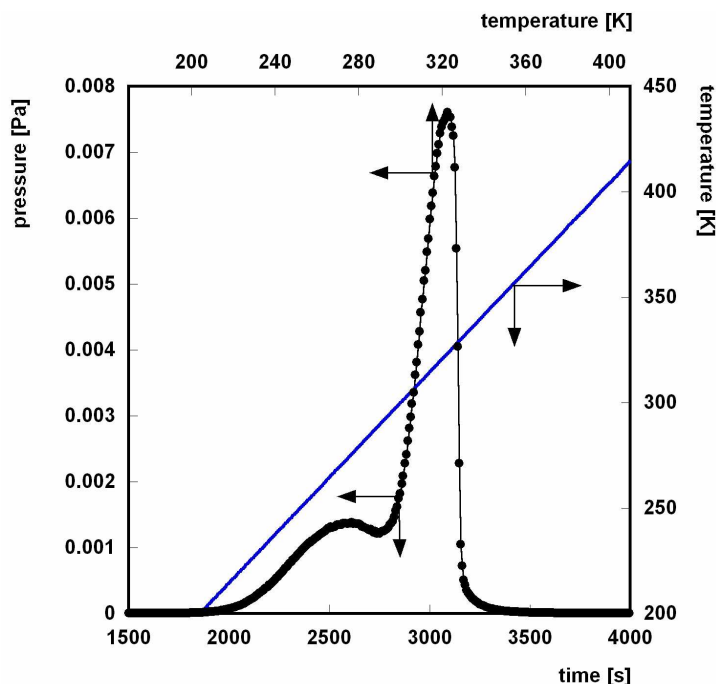


Figure II 18. Spectre de thermodésorption de l'hydrogène pour le Pd obtenu avec une vitesse de chauffage de 0.1 K s^{-1} . La courbe noire représente la pression d'hydrogène en fonction du temps. La droite bleue représente la température en fonction du temps.

La spectroscopie thermique de désorption n'est pas seulement une technique pour mesurer la quantité d'hydrogène adsorbé par un échantillon. Plus communément, elle est appliquée pour obtenir des informations sur l'interaction entre les molécules adsorbées et l'adsorbant.

Des températures de désorption élevées sont en effet caractéristiques d'interactions fortes entre l'hydrogène et les sites d'adsorption. Au contraire, l'hydrogène adsorbé faiblement est désorbé à des températures proches de la température critique de l'hydrogène. Un spectre de désorption qui présente plusieurs pics à des températures différentes indique l'existence de divers sites d'adsorption ayant des potentiels d'adsorption différents.

La TDS est souvent utilisée pour calculer l'énergie d'activation d'adsorption à partir de la température du sommet d'un pic. Deux méthodes basées sur la mesure du sommet de pic peuvent être utilisées. Dans le cas où les paramètres de désorption sont indépendants du

recouvrement et la cinétique d'adsorption est de premier ordre, l'énergie d'activation de désorption est corrélée à la température du sommet du pic T_m et à la vitesse d'échauffement β en accord avec la méthode du sommet du pic proposé par Redhead [27]:

$$E = RT_m \left[\ln \left(\frac{\nu T_m}{\beta} \right) - 3.64 \right] \quad \text{Equation II 28}$$

où ν est le facteur pré exponentiel de désorption qui décrit la fréquence de vibration de la molécule d'hydrogène dans la phase adsorbée. Cette équation est utilisée pour déterminer E à partir d'un seul spectre, cependant une valeur de ν doit être choisie. Habituellement on utilise 10^{13} s^{-1} ($KT/h \sim$ fréquence de vibration atomique). La deuxième méthode se base sur la variation de la vitesse de chauffage. Il nécessite un nombre de spectres qui correspondent au même recouvrement mais qui sont enregistrés à différentes vitesses de chauffage.

$$\ln \frac{T_m^2}{\beta} = \frac{E}{RT_m} + \ln \frac{R}{\nu R} \quad \text{Equation II 29}$$

La pente du graphe $\ln(T_m^2/\beta)$ vers $1/T_m$ pour différentes vitesses de chauffe donne l'énergie d'activation de désorption. Cette méthode nécessite une variation d'un ordre de grandeur de β afin d'obtenir des valeurs de E correctes.

La figure II.20 montre le système qui a été développé au Max Planck Institut à Stuttgart, pour la mesure des spectres d'hydrogène physisorbé dans le domaine de température 20-450 K. Le porte échantillon en cuivre (1) et le thermocouple (2) sont placés dans un bloc en cuivre (3) afin d'assurer un bon contact thermique entre l'échantillon et le thermocouple. Le bloc en cuivre est entouré par une résistance chauffante (5) et il peut être mis en contact avec le doigt froid d'un cryostat à flux d'hélium (4) qui permet de refroidir l'échantillon jusqu'à 20 K. Grâce à un régulateur de chaleur, on peut contrôler la température ainsi que la vitesse de chauffage. Les gaz désorbés sont analysés par un spectromètre de masse à quadripôle qui détecte des masses entre 1 et 100 amu et avec une sensibilité de $2 \cdot 10^{-14} \text{ MPa}$. Avant d'être mesurés, les échantillons sont chauffés sous vide

poussé (10^{-10} MPa) afin d'enlever tous types d'impuretés. L'échantillon est ensuite chargé en hydrogène à température ambiante sous une pression d'environ 0.1 MPa, puis le porte échantillon est refroidi jusqu'à 20 K et maintenu à cette température pendant 30 minutes. Ensuite, le système est évacué pour éliminer les molécules d'hydrogène non adsorbées par l'échantillon. Grâce à la basse température, les molécules d'hydrogène adsorbées restent piégées sur la surface de l'adsorbant même sous vide alors que les molécules libres peuvent être facilement dégazées. Enfin le programme de température est lancé avec une vitesse de chauffage de 0.1 K s^{-1} . Les masses 2 et 18 correspondant à l'hydrogène et à l'eau moléculaire sont enregistrées pendant la mesure.

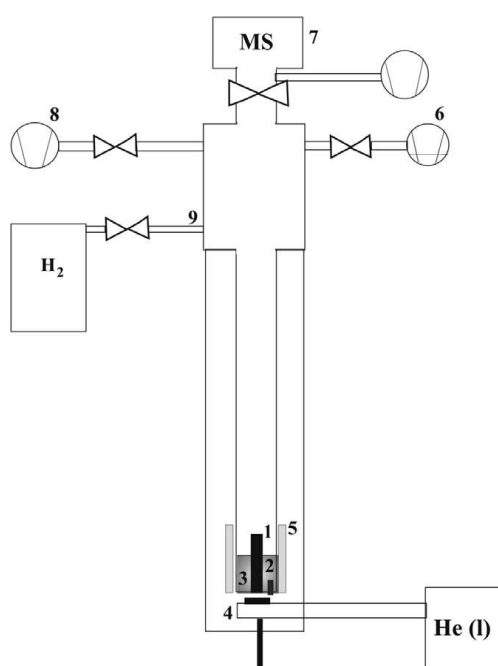


Figure II 19. Schéma de l'appareil TDS1. Les nombres représentent: porte échantillon (1), thermocouple (2), bloc de cuivre (3), cryostat (4), élément chauffant (5), capteur de pression (6), spectromètre de masse (7), pompe turbomoléculaire (8), entrée d'hydrogène (9).

Références Chapitre II.

- [1] R. A Young *The Rietveld Method*, ed. Crystallography, International Union Of. 1995: Oxford University Press.
- [2] A. L. Patterson *The Scherrer Formula for X-ray Particle Size Determinatin*. Phys. Rev. **1939**, 15 978-982.
- [3] J. Rodríguez-Carvajal. in *XV Congress of Int. Union of Crystallography, Satellite Meeting on Powder Diffraction*. 1990. Toulouse.
- [4] L. Lutterotti, S. Matthies, H. R. Wenk *MAUD: a friendly Java program for material analysis using diffraction*. IUCr: Newsletter of the CPD **1999**, 21 14-15.
- [5] T. Ino *X-ray Diffraction by Small Crystals*. Acta. Cryst. **1979**, A35 163-170.
- [6] T. Ino *Intensity Profile of Debye-Scherrer Line from Small Crystallites*. Acta. Cryst. **1984**, A40 538-544.
- [7] F. Delannay, *Transmission Electron Microscopy and Related Microanalytical Techniques*, in *Characterization of heterogeneous catalysts*, Inc., Marcel Dekker, Editor. 1984: New York.
- [8] D. B. Williams, C. B. Carter *Transmission Electron Microscopy*. 1996, New York: Springer.
- [9] P. E. Champness, G. Cliff, G. W. Lorimer *Quantitative analytical electron microscopy of metals and minerals*. Ultramicroscopy **1982**, 8 121-131.
- [10] P. A. Midgley, M. Weyland *3D electron microscopy in the physical sciences: the development of Z-contrast and EFTEM tomography*. Ultramicroscopy **2003**, 96 413-431.
- [11] M. Weyland, P. A. Midgley, and J. M. Thomas *Electron Tomography of Nanoparticle Catalysts on Porous Supports: A New Technique Based on Rutherford Scattering*. J. Phys. Chem. B **2001**, 105 7882-7886.
- [12] L. Laffont, M. Weyland, J. M. Thomas, and P. Midgley. in *Colloque SFu*. 2007. Grenoble.
- [13] K. S. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniewska *Reporting Physorption Data for Gas/Solid Systems*. Pure & Appl. Chem. **1985**, 57 603-619.
- [14] S. Lowell, J. E. Shields *Powder Surface Area and Porosity*. 3rd ed. 1991, London: Chapman & Hall.
- [15] E. A. Ustinov, N. S. Polyakov, G. A. Petukhova *Statistical interpretation of the Dubinin--Radushkevich equation*. Russian Chemical Bulletin **1999**, 48 261-265.
- [16] H. Hemmes, A. Driessen, R. Griessen *Thermodynamic properties of hydrogen at pressures up to 1 Mbar and temperatures between 100 and 1000K*. J. Phys. C: Solid State Phys **1986**, 19 3571-3585.
- [17] E. W. Lemmon, A. P. Peskin, M. O. Mclinden, D. G. Friend, *NIST12 Thermodynamic and Transport Properties of Pure Fluids*. V. 5.0. NIST **2000**, V. 5.0.
- [18] F. Von Zeppelin, H. Reule, M. Hirscher *Hydrogen desorption kinetics of nanostructured MgH₂ composite materials*. J. Alloy. Compd **2002**, 330-332 723-726.
- [19] D. Blanchard, H. W. Brinks, B. C. Hauback, P. Norby *Desorption of LiAlH₄ with Ti- and V-based additives*. Mater. Sci. Eng. B **2004**, 108 54-59.

- [20] A. Stern , A. Resnik , D. Shaltiel *Thermal desorption spectra of the PdHx system in a powder form*. J. Phys. F: Met. Phys. **1984**, 14 1625–1639.
- [21] L. Znak, J. Zielinski *Interaction of Hydrogen with Unsupported and Supported Nickel*. Langmuir **2006**, 22 8758-8763.
- [22] F. Cuevas, M. Hirscher *The hydrogen desorption kinetics of Pd-coated LaNi5-type films*. J. Alloy. Compd **2000**, 313 269-275.
- [23] F. Cuevas, M. Hirscher *Hydrogen solubility and diffusivity in amorphous La14Ni86 films*. Acta. Mater. **2003**, 51 701-712.
- [24] B. Panella, M. Hirscher, B. Ludescher *Low-temperature thermal-desorption mass spectroscopy applied to investigate the hydrogen adsorption on porous materials*. Micro. Meso. Mater. **2007**, 103 230-234.
- [25] F. Von Zeppelin, M. Haluska, M. Hirscher *Thermal desorption spectroscopy as a quantitative tool to determine the hydrogen content in solids*. Therm. Acta. **2003**, 404 251-258.
- [26] E. Wicke, G. H. Nernst *Berichte der Bunsengesellschaft* **1964**, 68 224.
- [27] A. M. Jong, J. W. Niemantsverdriet *Thermal Desorption Analysis: Comparative Test of Ten Commonly Applied Procedures*. Surf. Sci **1990**, 233 355-365.

Chapitre III.
Caractérisation et propriétés
d'hydrogénation des matériaux
poreux

Chapitre III. Caractérisation et propriétés d'hydrogénation des matériaux poreux.

III.1 Répliques de Carbone

Comme il a été mentionné dans le paragraphe I.2.1, les répliques de carbone (CT) sont des composés poreux avec une structure de pores bien définie dont la taille peut être modulée selon les conditions de synthèse et surtout en fonction de la matrice de silice utilisée.

III.1.1 Synthèse de SBA15/CT

Dans cette étude, la réplique de carbone a été préparée à partir d'une matrice de silice dénommée SBA-15 (figure I 7) [1-3]. La synthèse de la SBA-15 a été réalisée, à l'ICSI à Mulhouse, à 383 K, condition qui permet d'obtenir un composé avec des pores cylindriques dont la taille est d'environ 7 nm et une épaisseur moyenne des parois de 4 nm. La déposition de carbone à l'intérieur de la SBA-15 a été réalisée par déposition en phase vapeur (CVD) à l'aide d'un mélange d'argon et propylène (3 % en volume) à 1023 K. Pour obtenir la réplique carbonée, le composite CT/SBA-15 a été immergé dans de l'acide fluorhydrique (40 % en volume) pendant une nuit sous agitation. La solution a ensuite été filtrée et lavée avec de l'eau distillée. La poudre obtenue a été enfin séchée dans une étuve à 80° C pendant une nuit. Afin de vérifier si la dissolution de la matrice silicique était complète, la composition chimique de l'échantillon a été déterminée par analyse ICP-OES. Le tableau III.1 montre que l'élément majoritaire est bien le carbone (99.9 % en masse) et que le silicium est présent à l'état de traces (< 0.1 % en masse).

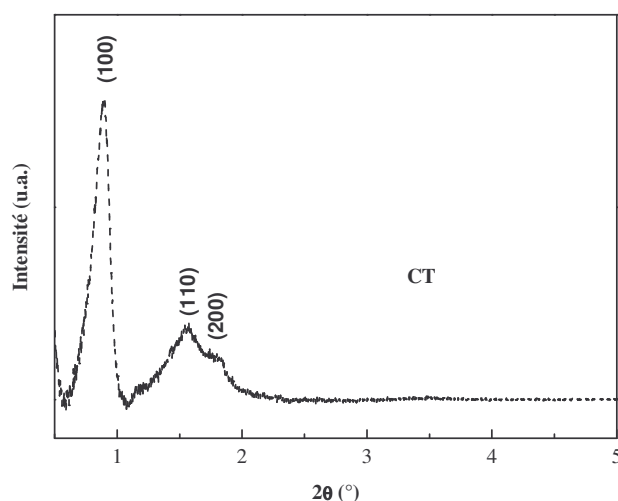
Composé	C (% en masse)	Si (% en masse)
Réplique de carbone	99.9	< 0.1

Tableau III 1. Composition chimique obtenue par analyse ICP-OES, de la réplique carbonée de la SBA-15.

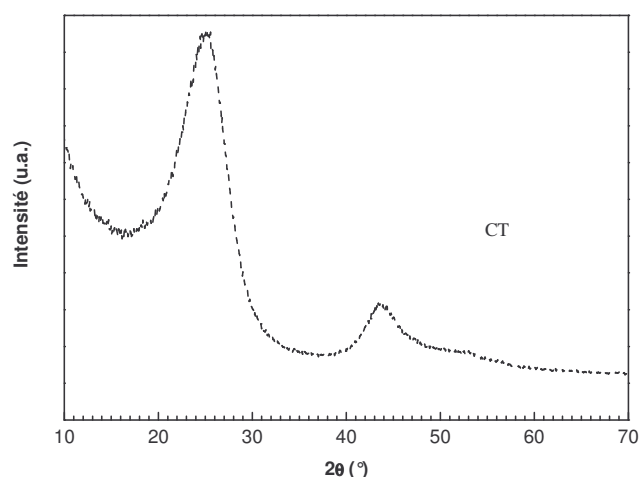
III.1.2 Caractérisation structurale

La caractérisation structurale de la réplique de carbone a été réalisée à l'aide de la diffraction des rayons X et de la microscopie électronique en transmission. Dans la figure III.1a, le diffractogramme DRX à petits angles montre trois pics centrés respectivement à $2\theta = 0.89^\circ$, 1.56° et 1.83° , qui correspondent aux réflexions (100), (110) et (200) de la réplique de carbone. Ces trois pics sont caractéristiques d'une symétrie hexagonale et confirment que la réplique de carbone a une structure tridimensionnelle périodique très organisée [4-7]. La distance interplanaire peut être estimée à partir de la position de la réflexion à $2\theta = 0.89^\circ$ en utilisant l'équation de Bragg et en tenant compte de la symétrie hexagonale. La valeur obtenue est 10.9 nm qui est très proche de celle de la SBA-15 (11.6 nm). La légère diminution de la distance interplanaire est en accord avec les valeurs communément rapportées pour des répliques de carbone et elle est due au processus de synthèse de la réplique même.

La figure III. 1b montre le diffractogramme à grands angles du CT. On peut observer la présence de deux pics larges respectivement à $2\theta = 25.1^\circ$ et 43.7° qui sont caractéristiques de composés carbonés avec une organisation structurale faible. En particulier, le pic à $2\theta = 25.1^\circ$ correspond au carbone ayant une structure turbostratifiée [8].



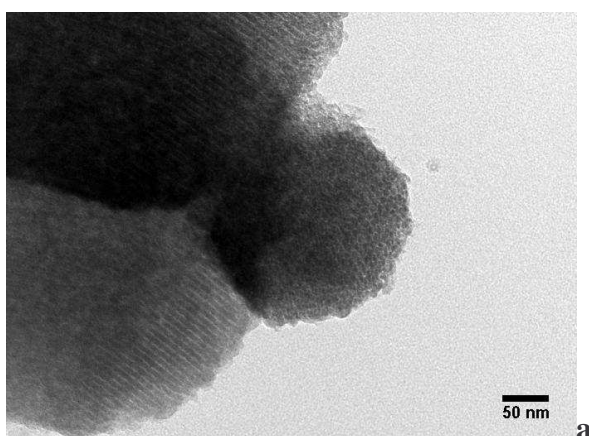
a



b

Figure III 1. Diagrammes DRX de la réplique de carbone (CT), à petits angles ($0-5^\circ$ 2θ) (a) et à grands angles ($5-90^\circ$ 2θ) (b). Radiation Cu- K_α .

Dans la figure III. 2, les images TEM en champ clair à énergie filtrée de la réplique de carbone confirment l'organisation du réseau de pores. En particulier, on peut observer les pores soit sous forme de canaux (raies blanches) perpendiculaires au faisceau incident, soit sous forme de ruche ($d \sim 8.2 \pm 0.8$ nm), soit des pores qui se trouvent parallèlement au faisceau incident (figure III 2a). La figure III 2b montre un agrandissement des pores du CT, qui ont une forme hexagonale et une largeur de 10.7 ± 1 nm confirmant les résultats des mesures de rayons X.



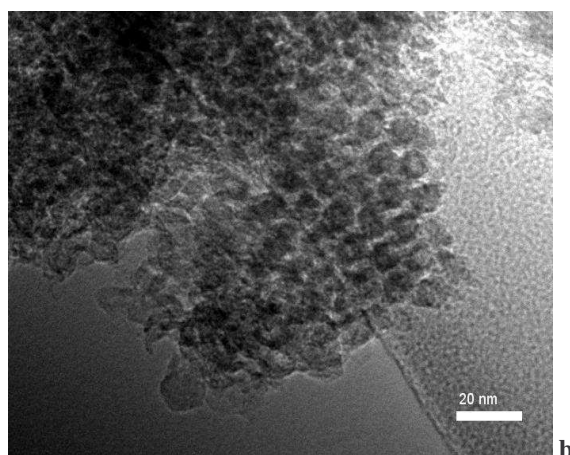


Figure III 2. Images TEM en champ clair à énergie filtrée de la réplique de carbone (CT). La figure a) montre les pores cylindriques (canaux) (raies blanches) perpendiculaires au faisceau incident et l'entrée des pores, en forme de ruche, pour les canaux qui se trouvent parallèlement au faisceau incident. La figure b, montre un agrandissement de l'entrée des pores du CT

Les propriétés texturales de la réplique de carbone ont été analysées par mesures d'adsorption d'azote à 77 K. La figure III 3 montre les isothermes d'ad/desorption dont la forme (type IV, Chapitre II 2) est typique des composés qui présentent des micro et mésopores. Les paramètres texturaux obtenus sont regroupés dans le tableau III. 2. En particulier, on peut noter que l'aire superficielle spécifique, calculée avec la méthode BET, du CT ($847 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) ainsi que le volume total des pores (1.12 cc/g) sont proches des valeurs de la SBA-15, comme rapporté dans la littérature [8-10].

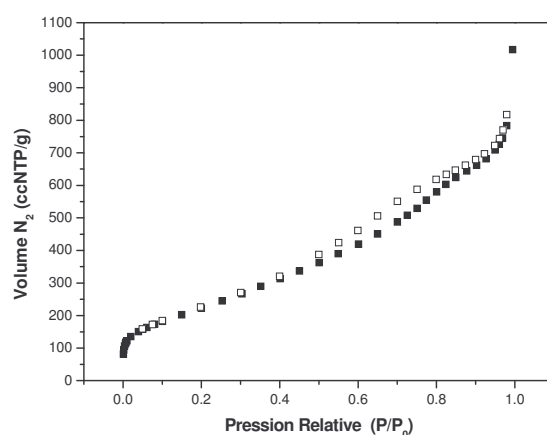


Figure III 3. Isothermes d'adsorption (carrés pleins) et de désorption (carrés vides) d'azote du CT mesurées à 0.6 MPa et 298 K.

Composé	B _{SS} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	V _{N2} (cm ³ /g)
Réplique de carbone	847	1.12	0.29
SBA-15 ^a	800	0.95	
B _{SS} surface spécifique (méthode BET), V _p volume total des pores, V _{N2} volume des micropores, ^a référence [8]			

Tableau III 2. Propriétés texturales du CT et du SBA-15 déterminées à partir de l'isotherme d'ad/désorption d'azote.

III.1.3 Propriétés d'hydrogénation

Tout d'abord, les propriétés d'hydrogénation de la réplique de carbone ont été étudiées en mesurant des isothermes d'adsorption à 77 et 298 K à l'aide de la méthode manométrique décrite dans le Chapitre II. Avant de mesurer les courbes PCI, l'échantillon a été dégazé et chauffé pendant deux heures à 473 K sous vide (10^{-9} MPa).

À 77 K, l'isotherme (figure III.4) présente une forme typique d'une adsorption monocouche de type Langmuir. La capacité massique atteint 1.4 % en masse à 1.9 MPa. À cette température, la capacité de stockage d'hydrogène ne change pas en fonction du nombre de cycles d'adsorption confirmant les résultats de la littérature [9, 10]. La valeur mesurée est en accord avec celles obtenues pour d'autres composés carbonés nanostructurés similaires [9, 11]. A température ambiante la courbe PCI (figure III 4) a une tendance linéaire typique de l'adsorption de type Henry, qui est très commune pour de composés poreux carbonés [12]. La capacité massique à 298 K est beaucoup plus faible par rapport à celle atteinte à 77 K. La valeur de 0.01 % en masse à 0.5 MPa est proche des capacités de stockage d'hydrogène d'autres matériaux carbonés comme les nanotubes de carbone [13, 14] ou les charbons actifs et les nanofibres de carbone [15, 16].

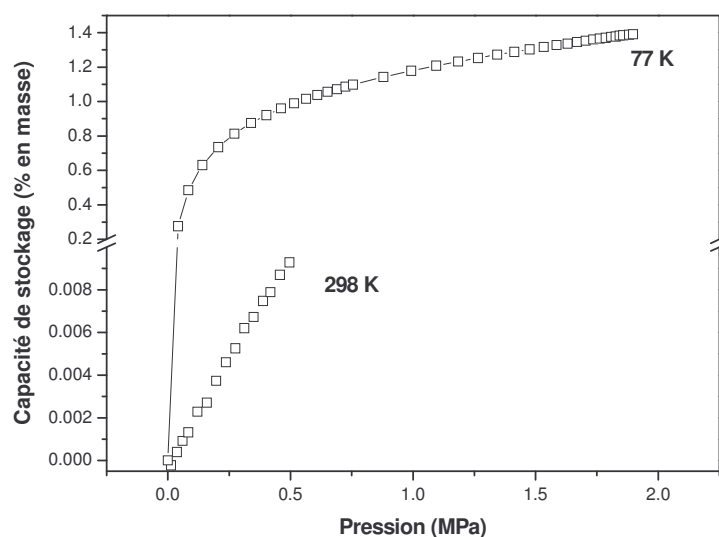


Figure III 4. Courbes PCI de sorption d'hydrogène à 77 K (en haut) et à 298 K (en bas) de la réplique de carbone (CT).

Les propriétés de désorption d'hydrogène de la réplique de carbone ont été étudiées à l'aide d'un équipement pour des mesures de spectroscopie de thermodésorption, décrites dans le Chapitre II. L'étude a été effectuée entre 20 et 450 K avec une vitesse de chauffage de 0.1 K s^{-1} . Avant de lancer la rampe de chauffage, l'échantillon a été hydrogéné sous une pression de 0.075 MPa à 298 K pendant 30 min. Il a été ensuite refroidi rapidement, à l'aide d'un cryostat à hélium, jusqu'à atteindre une température d'environ 20 K. Enfin la chambre d'hydrogénation a été évacuée jusqu'à obtenir une pression résiduelle d'hydrogène de 10^{-10} MPa.

La figure III 5 montre le spectre TDS de la réplique de carbone entre 20 et 100 K. Il présente un pic large et intense centré à 30 K et un autre, plus petit, à environ 50 K. Ces deux pics peuvent correspondre à de l'hydrogène désorbé dans deux sites de différente énergie et en particulier ils peuvent être attribués respectivement à des mésopores (30 K) et des micropores (50 K). Ces résultats confirmant donc la présence de deux tailles typiques de pores en accord avec les mesures BET. Ils correspondent à environ 1 % en masse d'hydrogène physisorbé dans le CT. Cette valeur est en accord avec les mesures

PCI d'adsorption d'hydrogène effectuées à 77 K en tenant compte que, pour les mesures TDS, l'échantillon a été chargé avec une pression d'hydrogène de 0.075 MPa.

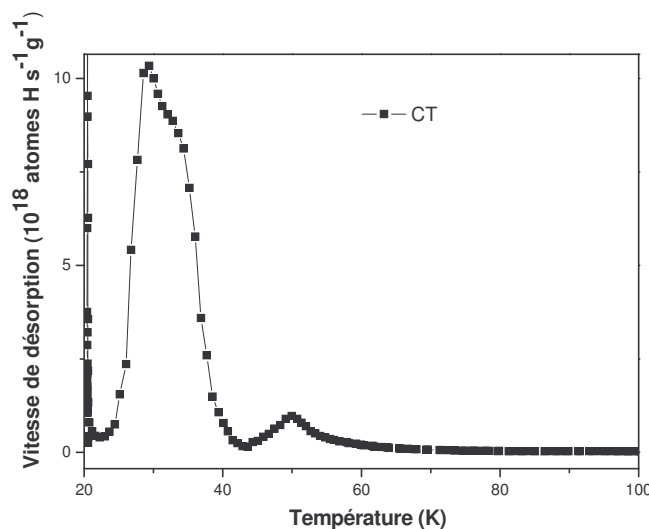


Figure III 5. Courbe de thermodésorption entre 20 et 100 K de la réplique de carbone après hydrogénation à 0.075 MPa et 298 K.

III.1.4 Conclusion

La réplique de carbone que nous avons synthétisée a montré des capacités de stockage d'hydrogène de 1.4 % et 0.01 % en masse respectivement à 77 K et 298 K. Cette importante différence peut s'expliquer en rappelant que le mécanisme de physisorption de l'hydrogène dans les composés nanostructurés carbonés consiste en de faibles interactions entre les molécules d'hydrogène et les pores du carbone et est donc fortement dépendante de la température.

En particulier, la mesure de thermodésorption à basse température a permis de mettre en évidence la présence de deux pics à 30 K et 50 K qui correspondent donc à deux sites d'adsorption. Les énergies d'activation d'adsorption de ces pics ont été calculées à l'aide de l'analyse de Redhead (équation II 25, Chapitre II). Les valeurs obtenues correspondent respectivement à $8 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $13.5 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ces deux pics pourraient donc être attribués à de l'hydrogène adsorbé dans des mésopores (pic à 30 K) et dans des micropores (pic à 50 K). Une confirmation partielle de cette hypothèse dérive des mesures de diffraction de neutrons, conduites par Roussel et coll. [17], sur une réplique de carbone similaire à celle synthétisée dans cette étude.

III.2 MOF-5

Comme cela a été décrit dans le Chapitre I, les composés organométalliques (MOF) sont des composés poreux avec une structure tridimensionnelle constituée par des unités polyédriques à base d'oxydes de différents métaux, qui s'interconnectent par des ligands organiques.

III.2.1 Synthèse et caractérisation structurale

En particulier, nous avons étudié un composé dénommé MOF-5 dont le réseau est constitué par quatre clusters octaédriques de Zn_4O qui s'interconnectent par des groupes téréphtaliques en formant ainsi des canaux avec une diamètre d'environ 12 Å [18].

Le MOF-5 a été synthétisé par la société BASF en utilisant une procédure optimisée, à partir d'acide téréphtalique, de nitrate de zinc et diethylformamide comme solvant [19]. Cette synthèse produit des cristaux larges et uniformes qui sont lavés avec de l'acétone et ensuite activés à 313 K sous vide afin de sécher et enlever le solvant.

La caractérisation structurale du MOF-5 a été réalisée à l'aide de la diffraction des rayons X et de la microscopie électronique à balayage (SEM). Le diffractogramme de la figure III 6 montre de nombreux pics qui peuvent être attribués à une structure cubique comme cela a été rapporté par des études de diffraction sur monocristaux [20]. L'image SEM (figure III 7) montre que le MOF-5 est constitué par des cristaux cubiques très bien définis confirmant les résultats obtenus par rayons X. La taille des ces cubes varie entre 30 et 80 µm.

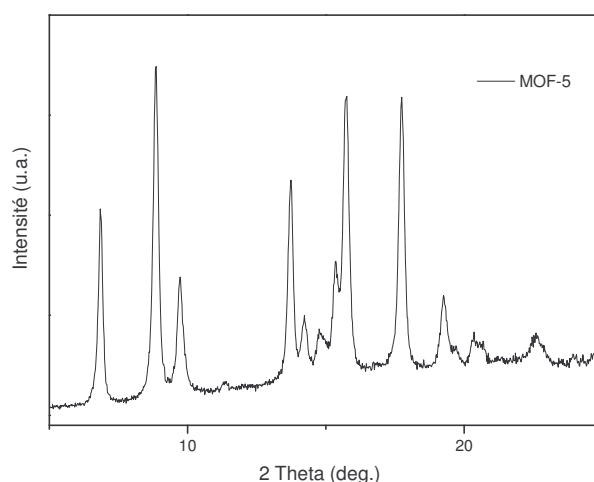


Figure III 6. Diagramme de diffraction des rayons X du MOF-5; radiation Cu-K α .

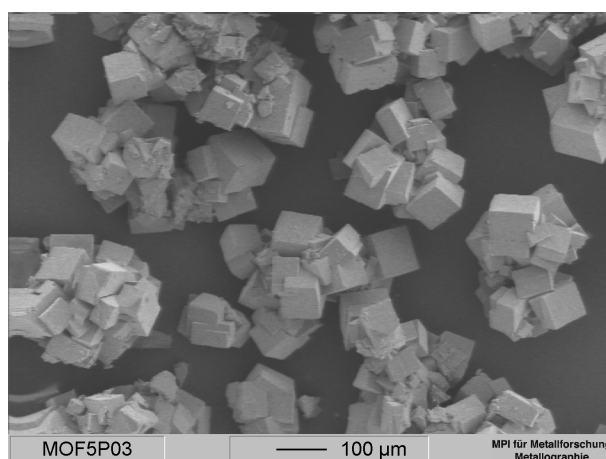


Figure III 7. Image SEM des cristaux de MOF-5

Les propriétés texturales du MOF-5 ont été analysées par mesures d'adsorption d'azote à 77 K. La figure III 8 montre les isothermes d'ad/désorption dont la forme (type I, Chapitre II 2) est typique des composés qui présentent des micropores. Les paramètres texturaux obtenus sont regroupés dans le tableau III. 3. En particulier, on peut noter que l'aire superficielle spécifique du MOF-5, mesurée par la méthode BET, est $2296 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ alors que le volume des micropores est égal à $1.163 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$. Ces valeurs sont faiblement plus élevées que celles rapportées dans la littérature [21] mais elles sont quatre fois plus importantes par rapport aux MOF-5 synthétisés à l'échelle semi industrielle [22, 23].

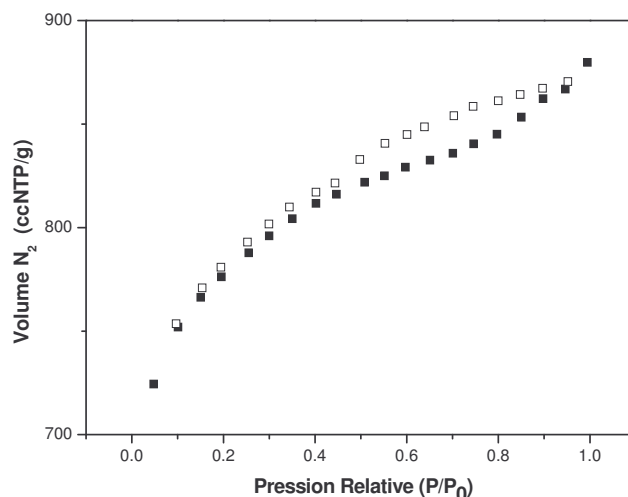


Figure III 8. Isothermes d'adsorption (carrés pleins) et de désorption (carrés vides) d'azote du MOF-5.

Composé	B _{SS} (m ² /g)	L _{SS} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	V _{N2} (cm ³ /g)
MOF-5	2296	3840	1.243	1.163
B _{SS} surface spécifique (méthode BET), L _{SS} surface spécifique (méthode Langmuir), V _p volume total des pores, V _{N2} volume des micropores				

Tableau III 3. Propriétés texturales du MOF-5 déterminées à partir des isothermes d'ad/désorption d'azote.

III.2.2 Propriétés d'hydrogénation

Les propriétés d'hydrogénation du MOF-5 ont été étudiées, au Max Planck Institute à Stuttgart, à l'aide d'un système manométrique de type Sievert. Avant d'être mesuré, l'échantillon a été activé sous vide (10^{-10} MPa) à une température de 473 K. Cette procédure permet d'enlever complètement les molécules de solvant et d'eau adsorbées pendant la synthèse. Les isothermes d'adsorption d'hydrogène ont été mesurées à 77 K et 298 K, à une pression entre 0.001 et 3.5 MPa. Chaque point de l'isotherme a été mesuré indépendamment en dégazant l'échantillon sous vide et à haute température entre chaque mesure. La figure III. 9 montre l'isotherme d'adsorption du MOF-5 à 77 K qui présente un profil de type I avec un incrément initial de la capacité de stockage d'hydrogène suivi d'un plateau à haute pression. La capacité massique atteint environ 4.5 % en masse à 2

MPa. À 298 K (figure III 9) l'isotherme présente une tendance linéaire de type Henry et montre une capacité de 0.3% en masse à 8 MPa. Plusieurs cycles d'ad/désorption ont été effectués, soit à 77 K, soit à 298 K, en montrant que le MOF-5 adsorbe l'hydrogène réversiblement au premier cycle.

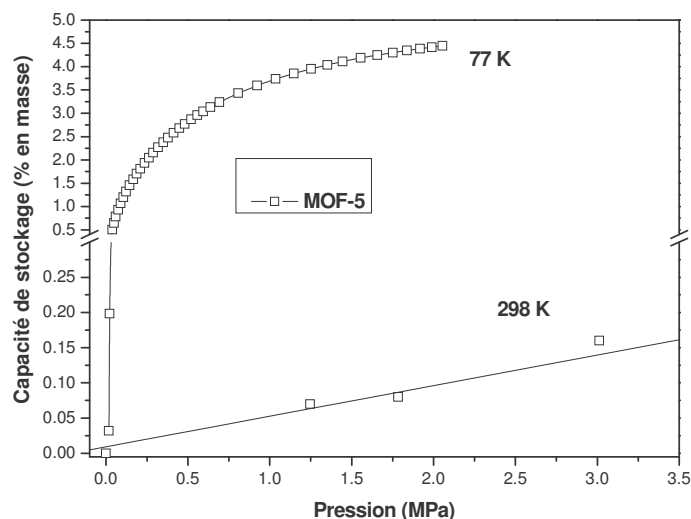


Figure III 9. Courbes PCT de sorption d'hydrogène à 77 K (en haut) et à 298 K (en bas) de MOF-5.

III.2.3 Conclusion

La capacité de stockage d'hydrogène de 4.5 % en masse à 77 K, mesurée pour le MOF-5 est une valeurs élevée pour des réseaux organométalliques, mais elle est aussi comparable avec les charbons actifs ayant une surface spécifique élevée de $2500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ [24]. A température ambiante et 3 MPa, la capacité de stockage du MOF-5 atteint environ 0.15 % en masse, valeur qui est en accord avec des simulations Monte Carlo [25] et d'autres composés carbonés comparables [24].

III.3 Discussion

Les composés poreux étudiés montrent à 77 K des isothermes d'adsorption dont la forme est typique des isothermes de Langmuir (figure III 10). Cela, avec la réversibilité de la capacité stockage d'hydrogène, est une indication que le mécanisme prédominant à très basse température est la physisorption pour tous les matériaux étudiés. Dans la figure III 11, on peut observer qu'à 77 K, la capacité massique entre le CT et le MOF-5 croît avec la surface spécifique. On peut également observer que les résultats obtenus dans cette étude sont en accord avec les mesures, présentes dans la littérature, pour d'autres composés poreux (charbons actifs, nanotubes, MIL, répliques de carbone). On voit donc qu'il est possible de comparer les capacités de stockage d'hydrogène des différents types de matériaux poreux, à 77 K, en utilisant la relation entre la surface spécifique et la capacité de stockage d'hydrogène.

À température ambiante, les isothermes peuvent être décrites avec une équation linéaire en accord avec la loi d'Henry (figure III 12). Celle-ci est une indication qu'à cette température les interactions entre les molécules d'hydrogène et les pores sont très faibles et les isothermes n'atteignent pas la saturation même à pression élevée. Comme cela a été déjà noté pour les mesures à 77 K, dans la figure III 13, on peut observer que la capacité de stockage entre le CT (0.01 % en masse) et le MOF-5 (0.15 % en masse) croît avec l'augmentation de la surface spécifique. Cependant on peut constater qu'à température ambiante (figure III 13), les propriétés d'hydrogénation des différents composés poreux sont très éloignées les uns des autres. On ne peut pas donc utiliser exclusivement la relation entre la capacité de stockage et l'aire superficielle spécifique pour comparer les propriétés d'hydrogénation des composés poreux ayant une composition chimique très différente.

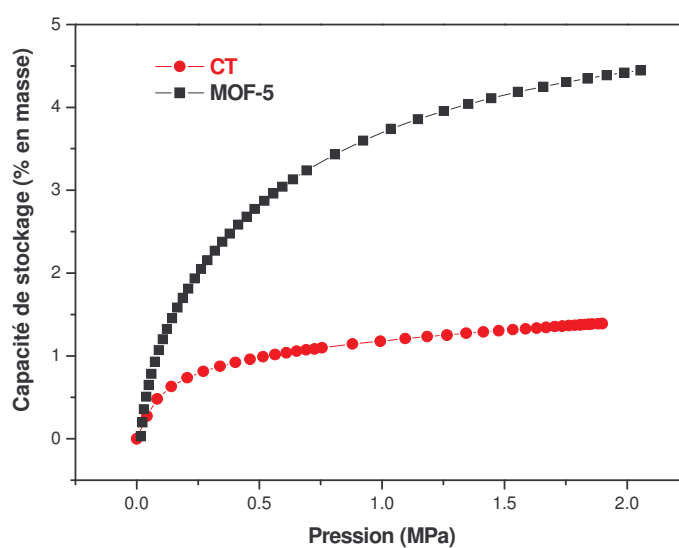


Figure III 10. Courbes PCT de sorption d'hydrogène de MOF-5 (carrés noirs), et du CT (cercles rouges) à 77 K.

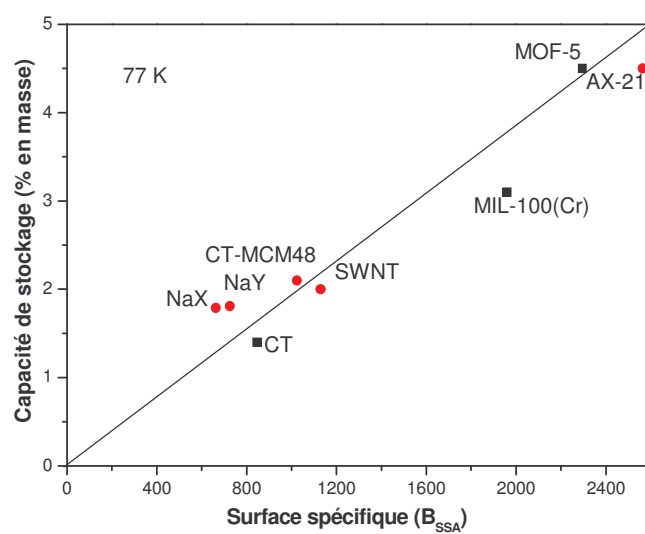


Figure III 11. Capacités de stockages d'hydrogène à 77 K des différents composés poreux. Les carrés noirs et les cercles rouges correspondent respectivement aux composés synthétisés dans cette étude et aux références prises dans la littérature.

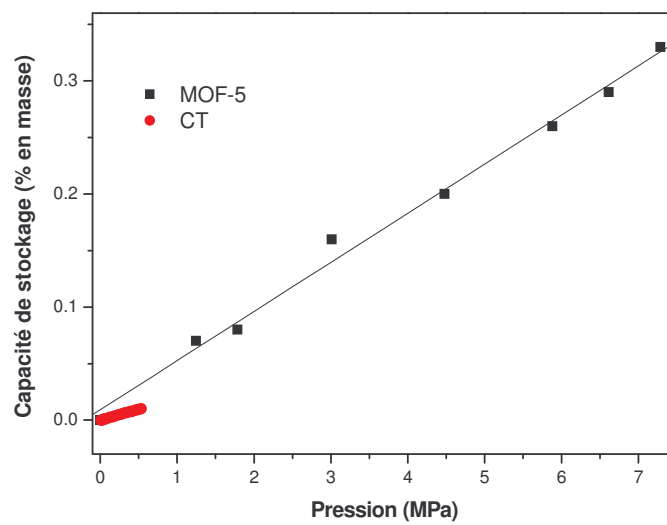


Figure III 12. Courbes PCT de sorption d'hydrogène de MOF-5 (carrés noirs), et du CT (cercles rouges) à 298 K.

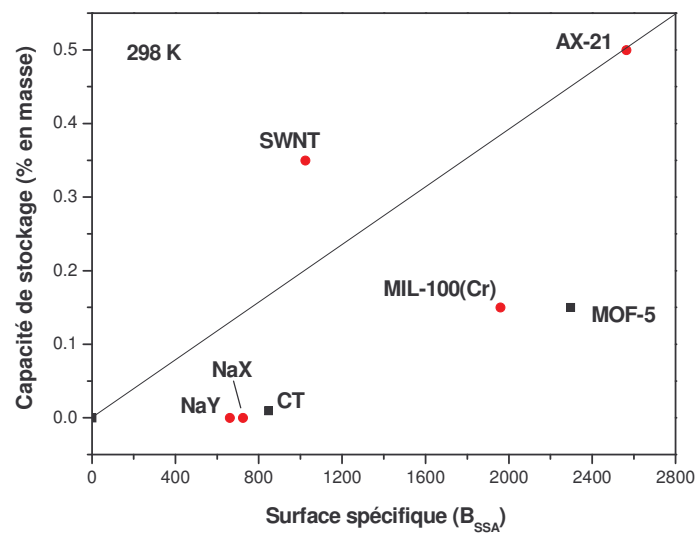
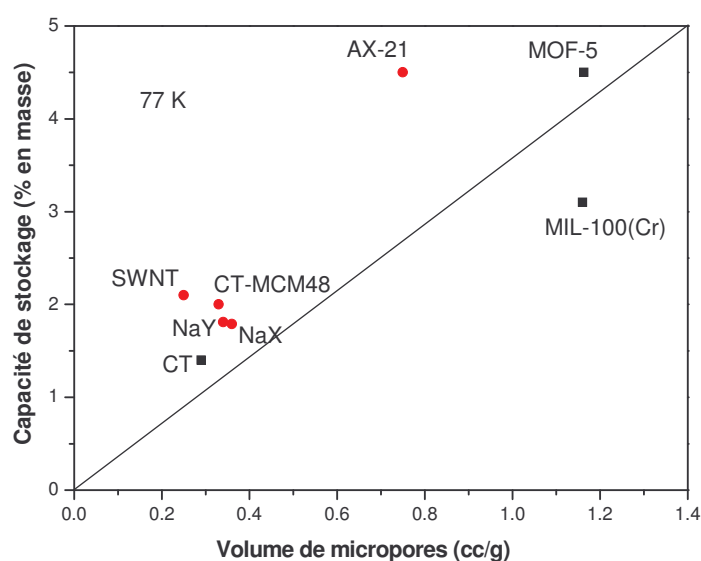
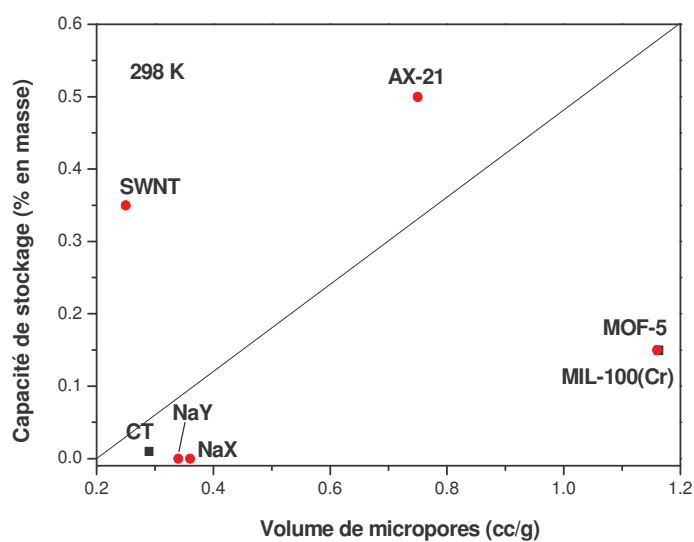


Figure III 13. Capacités de stockage d'hydrogène à 298 K des différents composés poreux. Les carrés noirs et les cercles rouges correspondent respectivement aux composés synthétisés dans cette étude et aux références prises dans la littérature.

Un autre paramètre considéré comme très important en relation avec la capacité de stockage des matériaux poreux est le volume des micropores. Les micropores (taille < 2 nm) en effet permettent l'interaction la plus élevée entre les molécules d'hydrogène et les parois de pores dans les matériaux poreux. À cet égard, nous avons comparé les capacités de stockage de différents composés étudiés en fonction du volume de micropores soit à 77 K soit à 298 K. En particulier, on peut observer qu'à très basse température la capacité de stockage d'hydrogène entre le CT et le MOF-5 croît presque linéairement avec l'augmentation du volume de micropores (figure III 14a, carrés noirs). Une explication à la capacité de stockage différente pourrait être le fait que le MOF-5 présente un volume de micropores 4 fois plus important par rapport au CT. On peut constater aussi que les résultats obtenus pour les composés synthétisés dans cette étude sont en bon accord avec ceux présentés dans la littérature pour d'autres composés poreux (figure III 14a, cercles rouges). À température ambiante (figure III 14b, carrés noirs), la dispersion des données du CT et du MOF-5 par rapport à la linéarité est plus importante en comparaison des résultats obtenus à 77 K. À ce propos, il faut prendre en compte aussi que le CT présente un volume de mésopores plus important par rapport au MOF-5. Dans les mésopores, en effet, l'interaction entre les molécules d'hydrogène et les parois des pores est faible et à température ambiante cette force devient moins importante qu'à 77 K. Comme cela a été déjà observé pour l'aire superficielle spécifique, on voit que même dans le cas du volume des micropores, il n'existe pas une relation linéaire avec la capacité de stockage pour des composés poreux ayant une composition complètement différente. On peut conclure qu'à basse température la surface spécifique joue un rôle important pendant le processus d'adsorption d'hydrogène dans les composés poreux. Mais il faut tenir aussi compte de l'influence des micropores ainsi que le rapport entre volume total de pores et les micropores. Une opinion bien ancrée, c'est que l'adsorption d'hydrogène a lieu d'abord dans les micropores et que, en présence des mésopores, elle continue par condensation capillaire. À température ambiante, c'est peut-être la combinaison entre le volume des micropores ainsi que la nature chimique des éléments qui constituent les composés poreux qui influencent davantage le processus de physisorption d'hydrogène.



a



b

Figure III 14. Capacités de stockage d'hydrogène à 77 K (a) et à 298 K (b) en fonction du volume de micropores pour différents composés poreux. Les carrés noirs et les cercles rouges correspondent respectivement aux composés synthétisés dans cette étude et aux références prises dans la littérature.

Références Chapitre III.

- [1]. D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores*. Science, 1998. **279** 548-552.
- [2]. A. Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo, F. Fajula, *True Microporosity and Surface Area of Mesoporous SBA-15 Silicas as a Function of Synthesis Temperature*. Langmuir, 2001. **17** 8328-8335.
- [3]. M. Kruk, M. Jaroniec, C. H. Ko, R. Ryoo, *Characterization of Porous Structure of SBA-15*. Chem. Mater., 2000. **12** 1961-1968.
- [4]. R. Ryoo, S. H. Joo, S. Jun, *Synthesis of Highly Ordered Carbon Molecular Sieves via Template-Mediated Structural Transformation*. J. Phys. Chem. B, 1999. **103** 7743-7746.
- [5]. J. Lee, S. Han, T. Hyeon, *Synthesis of new nanoporous carbon materials using nanostructured silica materials as templates*. J. Mater. Chem., 2004. **14** 478-486.
- [6]. A.-H. Lu, F. Schüth, *Nanocasting: A Versatile Strategy for Creating Nanostructured Porous Materials*. Adv. Mater., 2006. **18** 1793-1805.
- [7]. F. Ehrburger-Dolle, I. Morfin, E. Geissler, F. Bley, F. Livet, C. Vix-Guterl, S. Saadallah, J. Parmentier, M. Reda, J. Patarin, M. Iliescu, J. Werckmann, *Small-Angle X-ray Scattering and Electron Microscopy Investigation of Silica and Carbon Replicas with Ordered Porosity*. Langmuir, 2003. **19** 4303-4308.
- [8]. J. Parmentier, S. Saadallah, M. Reda, P. Gibot, M. Roux, L. Vidal, C. Vix-Guterl, J. Patarin, *New carbons with controlled nanoporosity obtained by nanocasting using a SBA-15 mesoporous silica host matrix and different preparation routes*. J. Phys. Chem. Solids, 2004. **65** 139-146.
- [9]. R. Gadiou, C. Vix-Guterl, *Properties of carbon materials synthesized inside a confined medium*. Annales des Chimie, 2005. **30** 425-439.
- [10]. C. Vix-Guterl, S. Saadallah, L. Vidal, M. Reda, J. Parmentier, J. Patarin, *Template synthesis of a new type of ordered carbon structure from pitch*. J. Mater. Chem., 2003. **13** 2535-2539.
- [11]. R. Gadiou, N. Texier, T. Piquero, S. E. Saadallah, J. Parmentier, J. Patarin, P. David, C. Vix-Guterl, *The Influence of Microporosity on the hydrogen Storage Capacity of Ordered Mesoporous Carbons*. Adsorption, 2005. **11** 823-827.
- [12]. A. Züttel, P. Sudan, Ph. Mauron, T. Kiyobayashi, Ch. Emmenegger, L. Schlapbach, *Hydrogen storage in carbon nanostructures*. Int. J. Hydro. Energy, 2002. **27** 203-212.
- [13]. A. Ansón, M. A. Callejas, A. M. Benito, W. K. Maser, M. T. Izquierdo, B. Rubio, J. Jagiello, M. Thommes, J. B. Parra, M. T. Martínez, *Hydrogen adsorption studies on single wall carbon nanotubes*. Carbon, 2004. **42** 1243-1248.
- [14]. A. Ansón, J. Jagiello, J. B. Parra, M. L. Sanjuán, A. M. Benito, W. K. Maser, M. T. Martínez, *Porosity, surface area, surface energy, and hydrogen adsorption in nanostructured carbons*. J. Phys. Chem. B, 2005. **108** 15820-15826.
- [15]. B. Panella, M. Hirscher, S. Roth, *Hydrogen adsorption in different carbon nanostructures*. Carbon, 2005. **43** 2209-2214.

- [16]. H. Takagi, H. Hatori, Y. Yamada, S. Matsuo, M. Shiraishi, *Hydrogen adsorption properties of activated carbons with modified surfaces*. J. Alloy. Compd, 2004. **385** 257–263.
- [17]. T. Roussel, R. J.-M. Pellenq, M. Bienfait, C. Vix-Guterl, R. Gadiou, F. Béguin, M. Johnson, *Thermodynamic and Neutron Scattering Study of Hydrogen Adsorption in Two Mesoporous Ordered Carbons*. Langmuir, 2006. **22** 4614–4619.
- [18]. O. M. Yaghi, M. O’Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Reticular synthesis and the design of new materials*. Nature, 2003. **423** 705–714.
- [19]. U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, J. Pastre, *Metal–organic frameworks—prospective industrial applications*. J. Mater. Chem., 2006. **16** 626–636.
- [20]. H. Li, M. Eddaoudi, M. O’keeffe, O. M. Yaghi, *Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework*. Nature, 1999. **402** 276–279.
- [21]. J. L. C. Rowsell, A. R. Millward, K. S. Park, O. M. Yaghi, *Hydrogen Sorption in Functionalized Metal-Organic Frameworks*. J. Am. Chem. Soc., 2004. **126** 5666–5667.
- [22]. B. Panella, M. Hirscher, *Hydrogen Physisorption in Metal-Organic Porous Crystals*. Adv. Mater., 2005. **17** 538–541.
- [23]. L. Huang, H. Wang, J. Chen, Z. Wang, J. Sun, D. Zhao, Y. Yan, *Synthesis, morphology control, and properties of porous metal–organic coordination polymers*. Micro. Meso. Mater., 2003. **58** 105–114.
- [24]. M. Jordá-Beneyto, F. Suárez-García, D. Lozano-Castelló, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, *Hydrogen storage on chemically activated carbons and carbon nanomaterials at high pressures*. Carbon, 2007. **45** 293–303.
- [25]. D. H. Jung, D. Kim, T. B. Lee, J. Kim, S. H. Choi, *Grand Canonical Monte Carlo Simulations for the Prediction of Adsorption Capacity of Hydrogen in MOFs*. Sol. State Phenom., 2007. **124-126** 1693–1696.

Chapitre IV.
Caractérisation et propriétés
d'hydrogénation des matériaux
hybrides

Chapitre IV. Caractérisation et propriétés d'hydrogénation des matériaux hybrides.

Comme cela a été rappelé dans le Chapitre I, une classe de composés qui attire de plus en plus l'attention dans le domaine du stockage d'hydrogène est représentée par les composites. Ces matériaux sont constitués par la combinaison de composés poreux et de métaux ou d'intermétalliques, les deux étant capables respectivement d'adsorber et absorber l'hydrogène. L'intérêt principal est donc la possibilité d'avoir une synergie entre adsorption et absorption pour améliorer les capacités d'hydrogénation de chaque composant de l'hybride, pris séparément. Un autre aspect très important est la possibilité d'exploiter les pores des composés poreux pour déposer des clusters métalliques (<10 nm) qui présentent des propriétés d'hydrogénation particulières par rapport aux composés cristallisés [1, 2]. Un des problèmes majeurs pour la synthèse de ces clusters est lié à l'instabilité des nanoparticules à haute température ainsi que leur tendance à accroître leur taille, surtout en présence d'hydrogène [3]. Pour cette raison un matériau de support est nécessaire afin de stabiliser les nanoparticules et d'empêcher leur coalescence. Parmi les nombreux matériaux existants, les plus envisagés pour le stockage d'hydrogène sont représentés par les composés poreux carbonés (CNT, GNF, AC etc.) et plus récemment, les composés organométalliques microporeux (MOF et MIL).

IV.1 Réplique de Carbone/Pd

Grâce au fait de posséder une structure de pores très bien organisée, les répliques de carbone (CT) sont des candidats excellents pour l'insertion de nanoparticules métalliques. Dans ce contexte, nous avons décidé de synthétiser des hybrides en déposant un précurseur de Pd dans le réseau des pores de la réplique de carbone à l'aide d'une technique d'imprégnation par voie liquide. Nous avons aussi étudié l'influence du taux de Pd sur les propriétés structurales et texturales des matériaux hybrides ainsi que sur les propriétés d'hydrogénation.

IV.1.1 Synthèse des composites CT/Pd (10, 20% en masse de Pd)

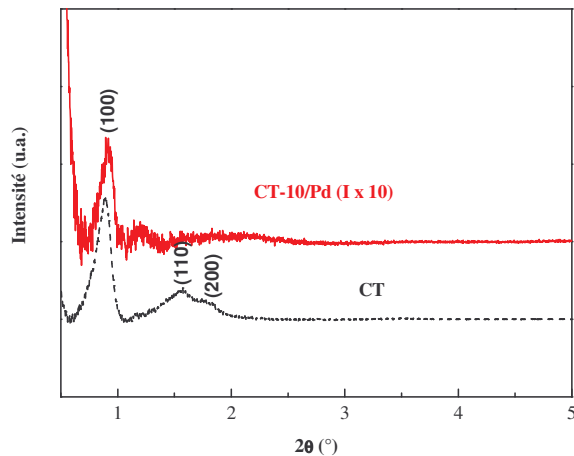
Pour disperser les nanoparticules de Pd dans la réplique de carbone, nous avons suivi une procédure similaire à celle décrite par Joo et coll. [4]. Deux solutions d'acide tétrachloropalladinique (H_2PdCl_4 , 10 et 20 % en masse) ont été préparées en ajoutant respectivement 0.3353 g et 0.6706 g de PdCl_2 dans 20 ml d'une solution aqueuse de HCl (10 % en volume), sous agitation à 308 K jusqu'à dissolution complète. Les répliques de carbone (0.5 g) ont été imprégnées avec 2.5 ml de solution d'acide tétrachloropalladinique et 0.7 ml d'acétone. Les mélanges ont été agités pendant plusieurs heures et séchés dans une étuve à 330 K pendant une nuit. Ensuite, les ions PdCl_4^{2-} ont été réduits en chauffant le CT imprégné à 573 K sous un flux (0.5 l/min) de Ar/H_2 (10 % vol H_2), pendant 8 heures. Enfin, les échantillons ont été dégazés à 573 K sous vide primaire pendant une nuit. Afin de vérifier le taux de déposition du Pd dans les répliques de carbone, la composition chimique des deux échantillons a été déterminée par analyse ICP-OES. Le tableau IV1 montre que l'élément majoritaire est le carbone et que la concentration de Pd est en accord avec la composition nominale des solutions d'acide tétrachloropalladinique utilisées pour l'imprégnation du CT. On constate aussi que le silicium est présent à l'état de traces (< 0.1 % en masse) en confirmant donc que la matrice de silice a bien été complètement dissoute dans l'étape de préparation du CT (Chapitre III). Par simplicité, dans la suite du manuscrit, les CT contenant du Pd seront dénommés CT/10Pd et CT/20Pd, où 10 et 20 correspondent respectivement au contenu en pourcent de masse de Pd

Composé	C (% en masse)	Pd(% en masse)	Si (% en masse)
CT/10Pd	90	9.68 ± 0.35	< 0.1
CT/20Pd	80.7	18.8 ± 0.4	< 0.1

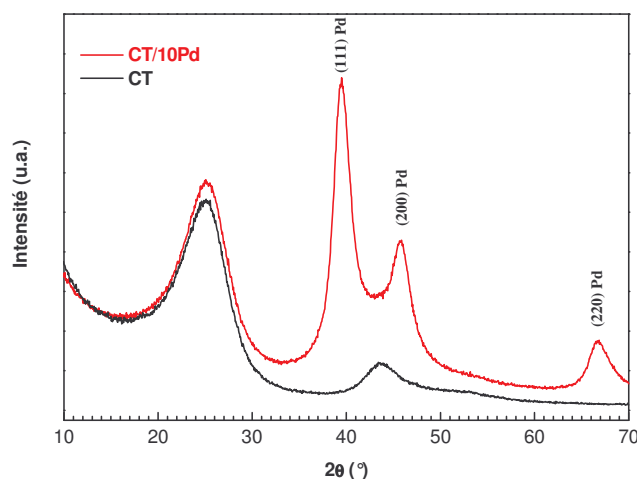
Tableau IV 1. Compositions chimiques obtenues par analyse ICP-OES des composites CT/10Pd et CT/20Pd.

IV.1.2 Caractérisation structurale du composite CT/10Pd.

Le premier composite que nous avons synthétisé est une réplique de carbone contenant 10 % en masse de Pd. La caractérisation structurale de ce composite a été réalisée à l'aide de la diffraction des rayons X (DRX) et de la microscopie électronique en transmission (TEM). Dans la figure IV1a (trait rouge), le diffractogramme DRX à petits angles montre trois pics centrés respectivement à $2\theta = 0.92^\circ$, 1.22° et 2° . La distance interplanaire a été calculée à partir de la raie (100) et elle est égale à 8.6 nm. On voit donc que le diffractogramme du CT/10Pd diffère légèrement du celui de la réplique de carbone (figure IV1a, trait noir). Cet aspect, ainsi que la diminution d'intensité du pic à $2\theta = 0.89$ (le diagramme du CT/10Pd a été agrandi dix fois), représente une évidence d'une certaine perte d'organisation à longue distance due à l'insertion du Pd dans les pores de la réplique de carbone. À grands angles, le diffractogramme du CT/10Pd (figure IV1b, ligne rouge) présente un pic large à $2\theta = 25.1^\circ$ qui correspond au CT (figure IV1b, ligne noire) et trois pics centrés respectivement à : $2\theta = 39.5^\circ$, 45.7° et 66.7° . L'affinement global des raies à l'aide de la méthode de Rietveld (Chapitre II) a permis d'établir que ces trois pics peuvent être indexés avec les réflexions (111), (200) et (220) de la maille cubique du palladium appartenant au groupe d'espace $Fm-3m$ dont le paramètre de maille est égal à $a = 3.958 \text{ \AA}$. La taille des particules de Pd dans la réplique de carbone a été calculée en utilisant l'équation de Scherrer (équation II 8, Chapitre II) et elle est d'environ 2 nm.



a



b

Figure IV 1. Diagrammes DRX du composite CT (trait noir) et du CT/10Pd (trait rouge) à petits angles (0.5° - 5° 2θ) (a) et à grands angles (10° - 70° 2θ) (b) ; radiation Cu- K_{α} . Les pics du Pd ($Fm-3m$) ont été indexés directement dans le graphe (b).

La dispersion et la taille des nanoparticules de Pd dans la réplique de carbone a été étudiée par TEM. La figure IV-2 montre les parois des canaux (raies blanches) du CT perpendiculaires au faisceau incident. Une confirmation de la dispersion de ces nanoparticules dans l'ensemble de la réplique de carbone est représentée par l'image en transmission à balayage à champ sombre (STEM) dans la figure IV-3. La taille de particules est d'environ 2 nm confirmant les résultats obtenus par diffraction de rayons X. De plus, une analyse par microscopie en transmission à énergie filtrée, conduite en enregistrant les cartes élémentaires du carbone et du Pd en utilisant les seuils C-K et Pd- $M_{4,5}$ avec la méthode des trois fenêtres [5, 6], a permis de confirmer sans équivoque la présence du Pd dans les canaux de la réplique de carbone. Dans les figures IV-4a, b on peut, en effet, observer une bonne complémentarité entre la cartographie du carbone et celle du Pd. Le graphe de la figure IV-4 montre les intensités du carbone et du palladium, correspondant aux zones encadrées dans les figures IV-4a, b. On observe, qu'à chaque maximum de l'intensité du carbone, correspond un minimum du Pd confirmant la dispersion du Pd à l'intérieur des canaux du CT. De plus, la distance entre les pics du signal du carbone est d'environ 9 nm et elle est proche de la distance interplanaire du CT confirmant ainsi les résultats obtenus par les mesures de diffraction des rayons X.

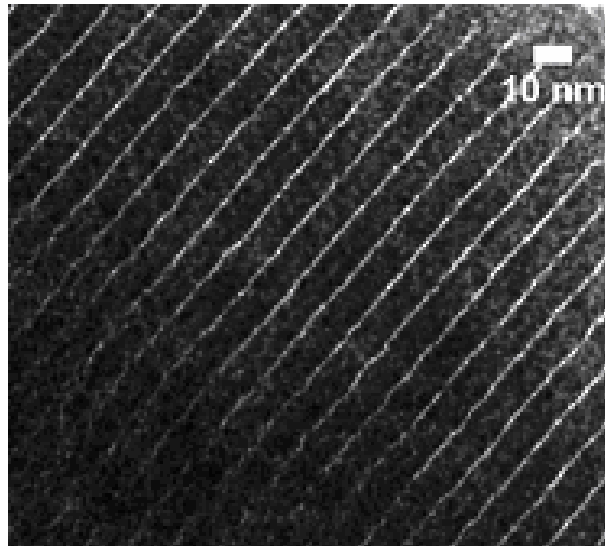


Figure IV 2. Image haute résolution (HRTEM) des canaux (raies blanches) du CT perpendiculaires au faisceau incident.

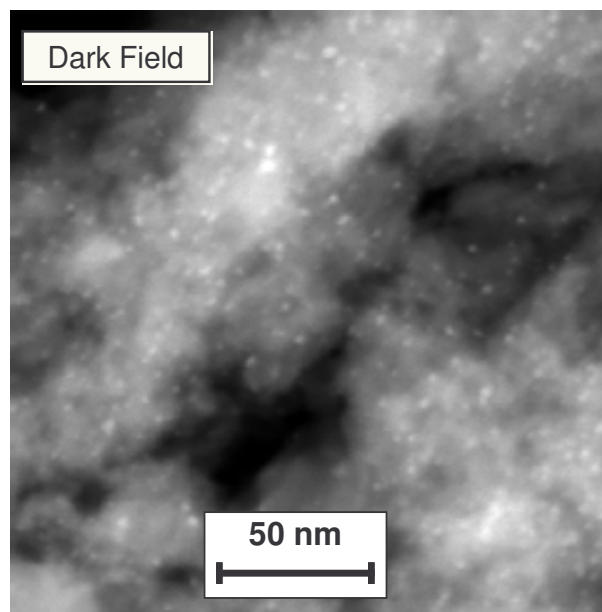


Figure IV 3. Image en transmission à balayage (STEM) à champ sombre des nanoparticules de Pd (taches blanches) dispersées dans la réplique de carbone.

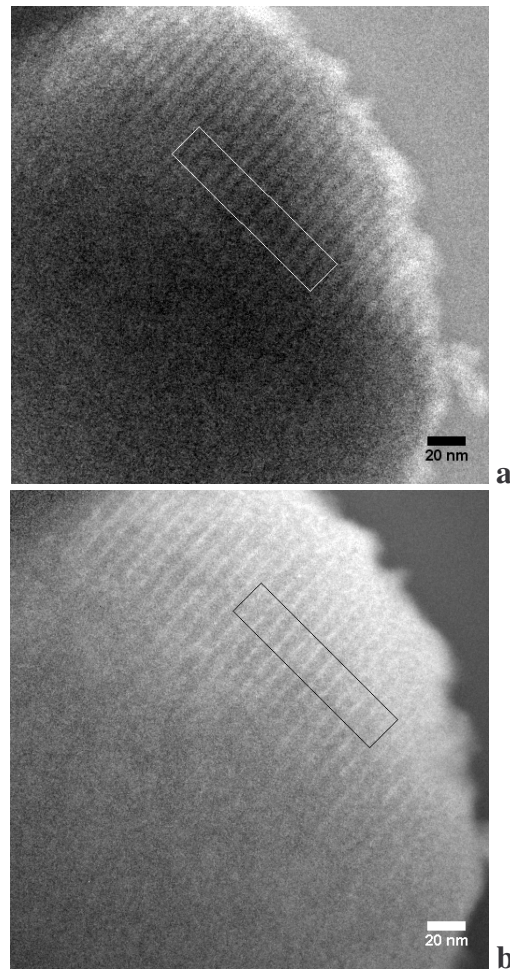


Figure IV 4. Images à énergie filtrée (EFTEM) du CT/10Pd, représentant les cartographies chimiques du C-K (a, carbone en sombre) et du Pd-M_{4,5} (b, palladium en sombre). La détection de l'élément est proportionnelle à l'intensité

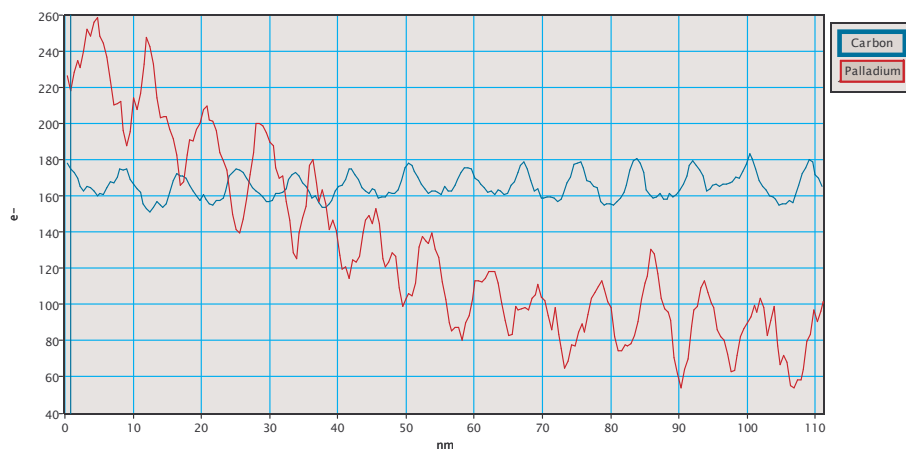


Figure IV 5. Graphe montrant l'évolution de l'intensité (électrons transmis) du C (ligne bleue) et du Pd (ligne rouge), en fonction de la distance, dans les zones encadrées des figures IV 4 a, b.

Les propriétés texturales du composite CT/10Pd ont été analysées par mesures d'ad/désorption d'azote à 0.6 MPa et 298 K. La figure IV 6 montre les isothermes d'ad/désorption de CT/10Pd qui ont été normalisées à la masse de carbone. La forme de la courbe, dans la région de basse pression ($P/P_0 < 0.3$), est similaire à celle du CT confirmant que le volume des micropores est pratiquement inchangé par l'insertion du Pd. Les paramètres obtenus sont regroupés dans le tableau III. 2. En particulier, on peut noter que la surface spécifique du CT/10Pd ($712 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), ainsi que le volume total des pores ($0.84 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$) et le volume de micropores ($0.24 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$) sont plus petits par rapport aux valeurs du CT ($847 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, $1.12 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, $0.29 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$). On constate que même après l'insertion du Pd, la surface spécifique reste assez élevée.

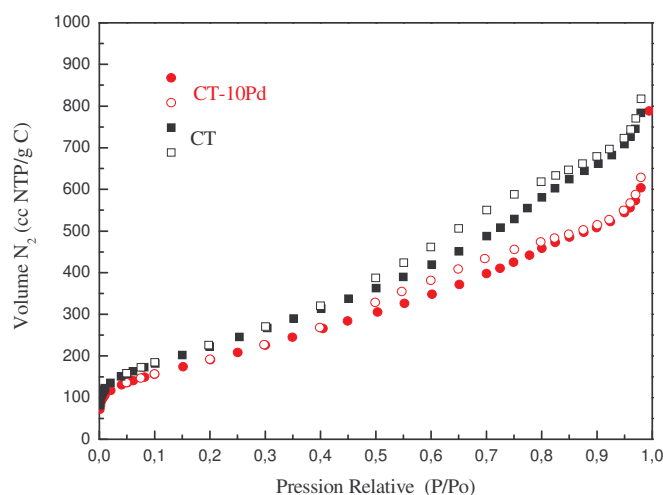


Figure IV 6. Isothermes d'ad/désorption d'azote du CT (carrés noirs) et CT/10Pd (cercles rouges) mesurées à 0.6 MPa et 298 K. La courbe du CT/10Pd a été normalisée à la masse de carbone. Les symboles vides et pleins correspondent respectivement à l'adsorption et à la désorption.

Composé	B _{SS} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	V _{N₂} (cm ³ /g)
CT	847	1.12	0.29
CT/10Pd	712(782)	0.84 (0.92)	0.24 (0.26)
B _{SS} surface spécifique (méthode BET), V _p volume total des pores, V _{N₂} volume de micropores. (Entre parenthèses les valeurs sont normalisées aux grammes de carbone)			

Tableau IV 2. Propriétés texturales du CT et du CT/10Pd déterminées à partir des isothermes d'ad/désorption d'azote.

IV.1.3 Propriétés d'hydrogénation du composite CT/10Pd

Les propriétés d'hydrogénation du composite CT/10Pd ont été étudiées en mesurant des isothermes de sorption à 77 et 298 K à l'aide de la méthode manométrique décrite dans le Chapitre II. Avant de mesurer les courbes PCT, l'échantillon a été dégazé et chauffé pendant deux heures à 473 K et 10^{-9} MPa.

A 77 K, l'isotherme d'adsorption (figure IV.7, en haut) présente une forme de type Langmuir et la capacité massique atteint 1.1 % à 1.9 MPa. Cette valeur est plus petite que celle du CT (1.4 % en masse). Cependant la capacité reste constante après plusieurs cycles d'adsorption. À température ambiante (figure IV.7, en bas), l'isotherme montre une augmentation importante de la capacité à basse pression (0-0.05 MPa) qui décroît jusqu'à devenir une droite à pression plus élevée (>0.1 MPa). La capacité atteint 0.08 % en masse à 0.5 MPa, c'est à dire 8 fois plus élevée que celle du CT (0.01 % en masse). En tenant compte que l'hydruure de palladium se forme à une pression d'environ 0.02 MPa, le sorption d'hydrogène à basse pression (0-0.05 MPa) est attribuée à la présence des nanoparticules de Pd. On observe aussi que la capacité de stockage d'hydrogène diminue après le deuxième cycle (0.06 % en masse) mais reste presque constante après le troisième (0.053 % en masse).

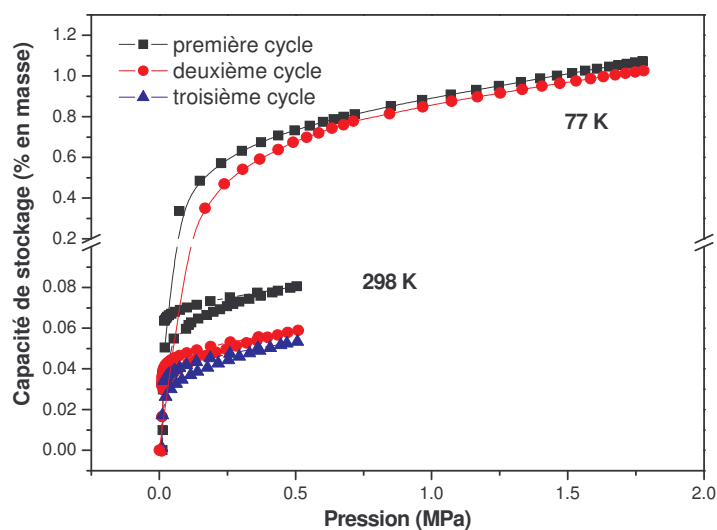
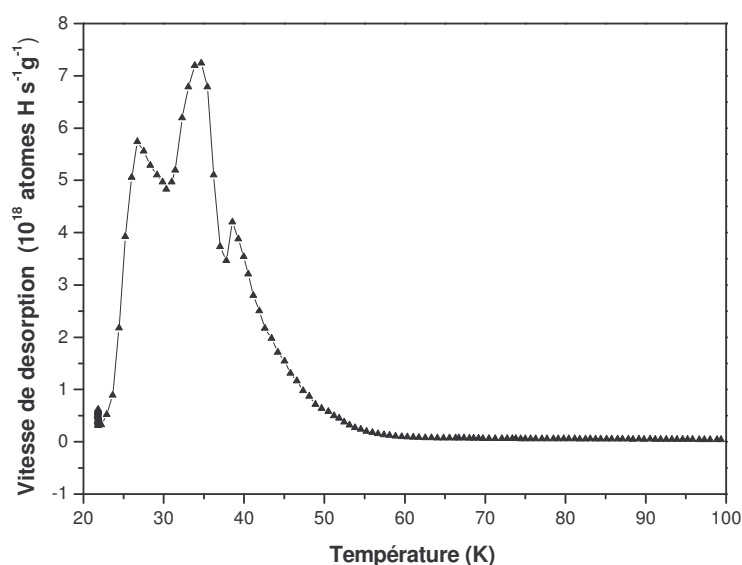


Figure IV 7. Courbe PCI de sorption d'H₂, à 77 K (en haut) à 298 K (en bas) du composite CT/10Pd (carrés, cercles et triangles correspondent au premier, deuxième et troisième cycle).

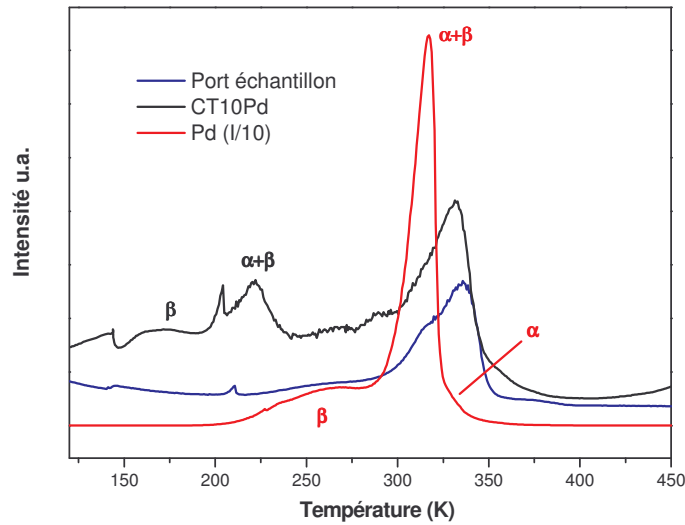
Les propriétés de désorption de l'hydrogène du composite CT/10Pd ont été étudiées à l'aide d'un équipement pour des mesures de spectroscopie de thermodesorption, décrite dans le Chapitre II. La mesure a été effectuée avec entre 20 et 450 K avec une vitesse de chauffage de $0.1 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$. Avant de lancer la rampe de chauffage, l'échantillon a été hydrogéné sous une pression de 0.1 MPa à 298 K pendant 30 min. Il a été ensuite refroidi rapidement, à l'aide d'un cryostat à hélium, jusqu'à atteindre une température d'environ 20 K. Enfin, la chambre d'hydrogénation a été dégazée jusqu'à obtenir une pression résiduelle d'hydrogène de 10^{-10} MPa.

La figure IV 8a montre le spectre TDS du composite CT/10Pd entre 20 K et 100 K. Il présente trois pics centrés respectivement à 27, 35 et 39 K qui correspondent à environ 1.0 % en masse d'hydrogène physisorbé par l'échantillon. On observe aussi que dans l'intervalle de température entre 160 et 400 K (figure IV 8b) le spectre du CT/10Pd montre trois pics additionnels centrés à 160, 220 et 330 K. Afin de comprendre la nature de ces pics et aussi pour calibrer l'instrument, une poudre (60 μm) de palladium microcristallin a aussi été analysée. Le spectre de la poudre de Pd (figure IV 8b, trait rouge) présente deux pics qui correspondent à de l'hydrogène désorbé de la phase β (pic à

260 K) puis de la transformation $\alpha + \beta$ (pic à 310 K) et un épaulement (330 K) correspondant à la phase α [7]. En comparant les spectres du CT/10Pd à celui-ci du Pd microcristallin, les pics à 160 et 220 K peuvent être attribués à de l'hydrogène désorbé par les nanoparticules de Pd dispersées dans les pores de la réplique de carbone. Les pics observés pour le Pd nanocristallin sont décalés vers une température plus basse d'environ 100 K par rapport au Pd microcristallin. Ils correspondent à une capacité de stockage d'hydrogène de 0.045 % en masse. Le pic à 330 K ne peut pas être attribué à de l'hydrogène désorbé par l'échantillon, compte tenu que même le porte échantillon vide présente ce pic (ligne bleue).



a



b

Figure IV 8. Courbes de désorption TDS entre 20-100 K (a) et entre 150-420 K (b) du CT/10Pd, après hydrogénation. Le spectre TDS d'une poudre de Pd (ligne rouge, le signal a été réduit 10 fois) et du porte échantillon vide (ligne bleue) sont aussi montrés pour comparaison (b).

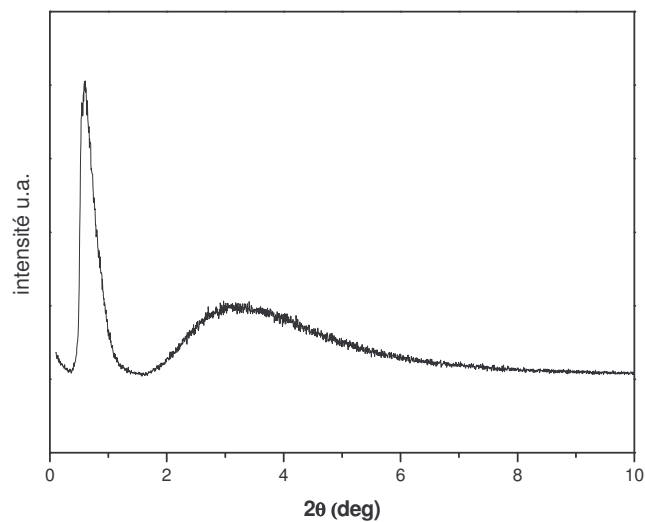
IV.1.4 Caractérisation structurale de CT/20Pd

Comme cela a été rappelé précédemment, nous avons synthétisé un deuxième hybride constitué par la réplique de carbone et 20% en masse de Pd.

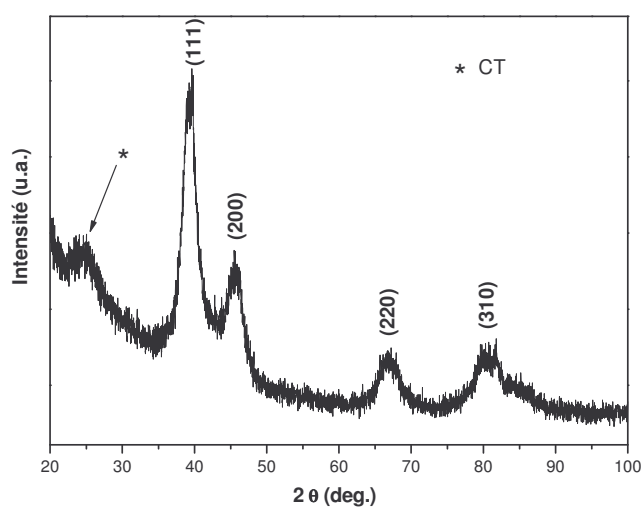
La caractérisation structurale de ce composé a été réalisée par DRX et MET. Dans la figure IV 9a le diffractogramme à petits angles montre un pic bien défini centré à $2\theta = 0.89^\circ$ et un autre beaucoup plus large à environ $2\theta = 3^\circ$. Ces deux pics confirment que la structure du CT est légèrement influencée par la présence du Pd comme cela a été déjà noté pour le composite CT/10Pd (figure IV 1a). À grands angles (figure IV 9b) le diffractogramme DRX du CT/20Pd présente un pic large à $2\theta = 25.1^\circ$ qui correspond au CT (figure III 1b) et quatre pics centrés respectivement à : $2\theta = 39.5^\circ$, 45.7° , 66.7° et 80.5° qui peuvent être indexés avec les réflexions principales du Pd. Le paramètre de maille ($3.958 \text{ \AA}$) ainsi que la taille des particules de Pd (2 nm) dans la réplique de carbone sont proches des valeurs obtenues pour le composite CT/10Pd.

La dispersion du Pd dans la réplique de carbone a été étudiée à l'aide du microscope en transmission. L'image en transmission à balayage en champ clair (figure IV 10) montre

que des nanoparticules (taches noires) sont bien dispersées dans l'ensemble de la réplique de carbone. La taille des particules est d'environ 2 nm confirmant les résultats obtenus par diffraction de rayons X.



a



b

Figure IV 9. Diagramme de diffraction des rayons X du composite CT/20Pd à petits angles ($0-5^\circ$ 2θ) (a) et à grands angles ($20^\circ-100^\circ$ 2θ) (b) ; radiation Cu- K_α . Les pics du Pd ont été indexés directement dans le graphe.

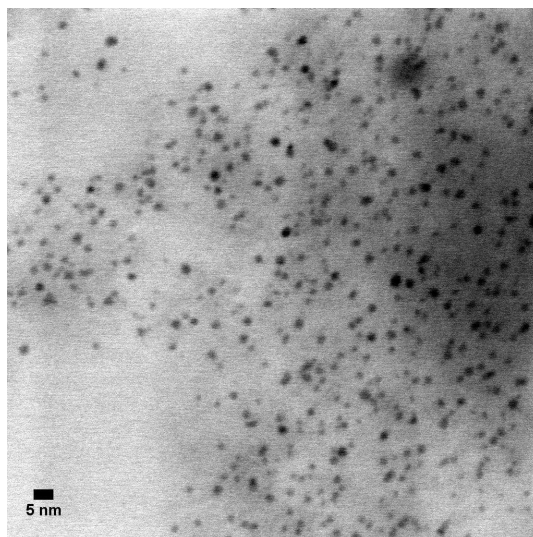


Figure IV 10. Image en transmission à balayage (STEM) en champ clair des nanoparticules de Pd (taches noires) dispersées dans la réplique de carbone.

Les propriétés texturales du composite CT/20Pd ont été analysées par mesures d'ad/désorption d'azote à 298 K et 0.6 MPa. La figure IV.11 montre les isothermes qui ont été normalisées pour prendre en compte la masse de carbone. La forme de la courbe est similaire à celle du CT/10Pd (cercles rouges) même si on observe une diminution du volume total adsorbé ainsi qu'un rétrécissement du cycle d'hystérésis. Les paramètres obtenus sont regroupés dans le tableau IV.3. En particulier, on peut noter que la surface spécifique du CT/20Pd ($595 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), ainsi que le volume total des pores ($0.48 \text{ m}^3\text{g}^{-1}$) sont plus petits par rapport aux valeurs du CT et du CT/10Pd. On constate donc que, en augmentant la quantité de nanoparticules de Pd présentes dans les pores de la réplique de carbone, on influence progressivement les propriétés texturales de la réplique elle-même.

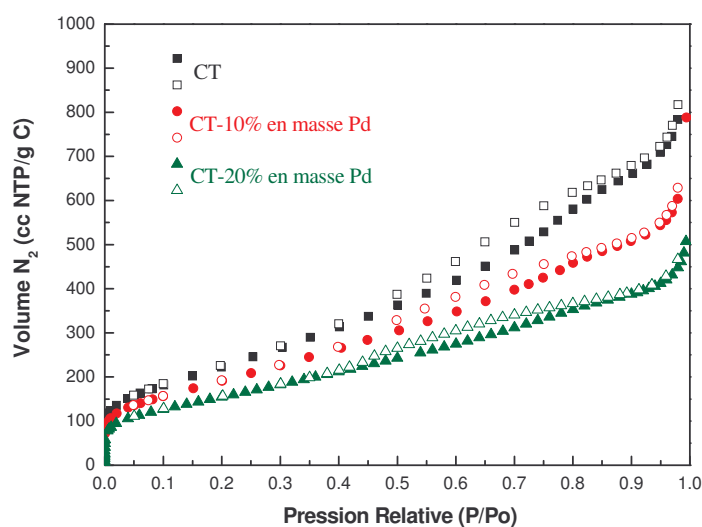


Figure IV 11. Isothermes d'ad/désorption d'azote du CT (carrés noirs), CT/10Pd (cercles rouges) et CT/10Pd (triangles verts) mesurées à 0.6 MPa et 298 K. Les courbes du CT/10Pd et du CT/20Pd ont été normalisées pour prendre en compte la masse de carbone. Les symboles vides et pleins correspondent respectivement à l'adsorption et à la désorption.

Composé	B_{SS} (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)	V_{N_2} (cm ³ /g)
CT	847	1.12	0.29
CT/10Pd	712(782)	0.84 (0.92)	0.24 (0.26)
CT/20Pd	595(732)	0.48 (0.59)	0.19 (0.22)
B_{SS} surface spécifique, V_p volume total des pores, V_{N_2} volume de micropores. (Entre parenthèse les valeurs sont rapportées aux grammes de carbone)			

Tableau IV 3. Propriétés texturales du CT, CT/10Pd CT/20Pd, déterminées par l'isotherme d'ad/désorption d'azote.

IV.1.5 Propriétés d'hydrogénation du composite CT/20Pd

Les propriétés d'hydrogénation du composite CT/20Pd ont été étudiées en mesurant des isothermes d'adsorption à 77 K et 298 K à l'aide de la méthode manométrique de Sievert en suivant la même procédure utilisée pour les mesures du composite CT/10Pd.

À 77 K l'isotherme d'adsorption (figure IV 12, en haut) présente une forme de type Langmuir et la capacité massique atteint environ 1% à 2.0 MPa. Cette valeur est plus petite que celle du CT (1.4 % en masse) et celle du CT/10Pd (1.1 % en masse). Elle reste constante après plusieurs cycles d'adsorption. À température ambiante l'isotherme (figure IV 12, en bas) a une tendance similaire à celle observée pour le composite CT/10Pd et la capacité d'adsorption atteint 0.18 % en masse à 2.2 MPa, c'est à dire 2 fois plus élevée que celle du CT/10Pd (0.08 % en masse). À la différence du phénomène observé pour le composite CT/10Pd, le CT/20Pd maintient la même capacité de stockage après plusieurs cycles d'absorption.

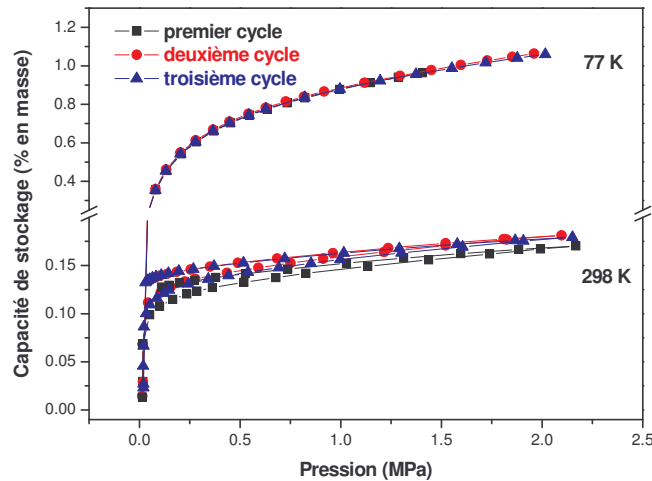
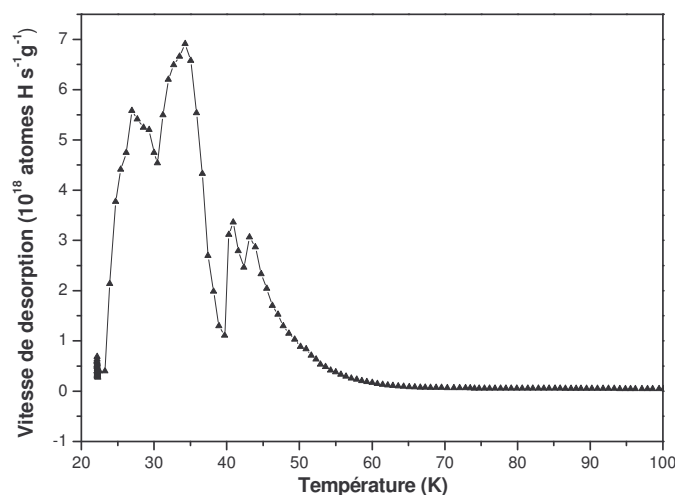


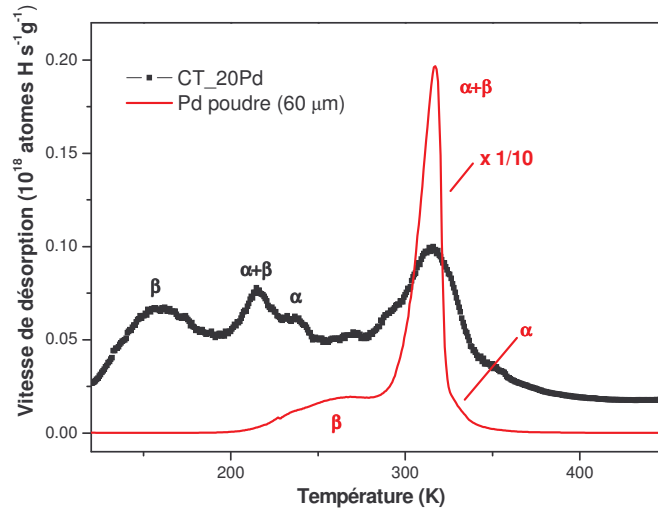
Figure IV 12. Courbes PCI de sorption d'H₂, à 77 K (en haut) et à 298 K (en bas), du composite CT/20Pd (carrés, cercles et triangles correspondent au premier, deuxième et troisième cycle de sorption).

Les propriétés de désorption d'hydrogène du composite CT/20Pd ont été étudiées en suivant la même procédure utilisée pour le composite CT/10Pd. La figure IV 13a montre le spectre TDS du composite CT/20Pd entre 20 K et 100 K. Il présente quatre pics centrés respectivement à 27, 34, 41 et 43 K qui correspondent à une quantité d'hydrogène

physisorbé par l'échantillon d'environ 1.1 % en masse. En particulier, le pic à 27 K peut être attribué à de l'hydrogène condensé ou faiblement adsorbé sur la surface en considérant que l'échantillon a été refroidi au-dessous de la température critique de l'hydrogène [8-10] alors que les trois autres pics peuvent correspondre à de l'hydrogène désorbé par des sites d'adsorption ayant différentes énergies d'activation (mésopores et micropores). Dans le spectre TDS, entre 100 et 450 K, du CT/20Pd (figure IV 13b) les pics centrés à 160, 215 et 230 K peuvent être attribués à de l'hydrogène désorbé par les nanoparticules de Pd dispersées dans les pores de la réplique de carbone comme on l'a déjà observé pour le composite CT/10Pd. En particulier, le pic à 230 K peut être attribué à de l'hydrogène désorbé de la phase α . Ces pics correspondent à une capacité de stockage de 0.08 % en masse.



a



b

Figure IV 13. Courbes de désorption TDS, entre 20-100 K (a) et entre 100-450 K (b), du CT/20Pd, après hydrogénation. Le spectre TDS d'une poudre de Pd est aussi montré pour comparaison (b) (trait rouge, le signal a été réduit 10 fois).

IV.1.6 Conclusion

Sur la base des résultats acquis, on peut constater que la synthèse, mise au point dans cette étude, permet de préparer des composites constitués par l'insertion de nanoparticules de Pd dans les pores d'une réplique de carbone. On observe aussi que la présence de ces nanoparticules modifie faiblement les propriétés structurales et texturales de la réplique de carbone. Les mesures de rayons X, les analyses TEM ainsi que l'analyse BET montrent en effet une perte limitée de l'ordre à longue distance qui correspond à une légère diminution du volume de pores pour les composites contenant les nanoparticules de Pd. Cependant le volume de micropores, qui est un paramètre très important pour le stockage d'hydrogène dans les matériaux poreux, reste presque inchangé suite à l'insertion du Pd (voir tableau IV 4). On constate aussi que la taille des nanoparticules (environ 2 nm) ainsi que leur dispersion n'est pas affectée par le taux de Pd.

Composé	Pd (% en masse)	B _{SS} (m ² /g)	V _{N2} (cm ³ /g)	Capacité H ₂ (% en masse)	
				77 K	298 K
CT	-	847	0.29	1.4	0.010
CT/10Pd	9.68 ± 0.35	712 (782)	0.24 (0.26)	1.1	0.080
CT/20Pd	18.8 ± 0.4	595 (711)	0.19 (0.23)	1.0	0.180
B _{SS} surface spécifique (méthode BET), V _{N2} volume de micropores. (Entre parenthèse les valeurs sont rapportées aux grammes de carbone)					

Tableau IV 4. Compositions chimiques, propriétés texturales et capacités de stockage d'hydrogène des composés CT, CT/10Pd et CT/20Pd.

En particulier, on peut noter qu'à température ambiante, l'ajout de 10% en masse de Pd entraîne, dans le premier cycle d'hydrogénation, une augmentation de la capacité de stockage d'environ 8 fois par rapport à celle de la réplique de carbone seule. Si on admet que cet accroissement est exclusivement dû à de l'hydrogène absorbé par les nanoparticules de Pd, on peut estimer que le rapport H:Pd pour le premier cycle atteint 0.78 H/M. Cette valeur est comparable à celle rapportée par Frieske et coll. pour le Pd microcristallin [11]. Pour les cycles successifs, on observe une diminution de la capacité de stockage et les rapports H:Pd obtenus correspondent à 0.55 et 0.49, respectivement pour le deuxième et le troisième cycle. Ces deux dernières valeurs sont en accord avec celles rapportées pour le Pd nanocristallin [12-16]. Enfin, on peut conclure que la capacité supplémentaire, mesurée après le premier cycle d'hydrogénation, ne peut pas être stockée réversiblement à température ambiante. Il est possible que de l'hydrogène puisse être transféré à la réplique de carbone grâce à un effet coopératif (*spillover*) entre les nanoparticules de Pd et le réseau de pores du CT. Pour ce qui concerne, le composite CT/20Pd, on observe que la capacité de stockage d'hydrogène à 298 K est environ 20 fois plus importante par rapport à celle de la réplique de carbone. Nous avons calculé que le rapport H:Pd atteint 0.75 pour cet échantillon. À 77 K, les capacités de stockage des composites CT/10Pd et CT/20Pd sont plus petites que celle de la réplique de carbone (voir tableau IV 4). À cette température, en effet, les nanoparticules de Pd n'absorbent pas l'hydrogène, surtout pour des raisons cinétiques. Cette réduction de la capacité est

donc principalement due au fait que l'insertion de nanoparticules métalliques entraîne une augmentation de la masse du CT et une diminution du volume de micropores comme cela a été montré par les mesures BET. Ce dernier paramètre influence la capacité d'adsorption des matériaux poreux.

Les mesures de thermodésorption à très basses températures ont permis de mettre en évidence que l'insertion des nanoparticules de Pd dans les pores de la réplique de carbone modifiait faiblement sa texture, comme cela a été déjà observé par les mesures BET. En particulier, l'apparition d'un pic à 27 K, le décalage du pic principal de 30 K à 34 K ainsi que celui du pic à 50 K vers les températures plus basses, dans le cas des composites CT/10Pd et CT/20Pd (figure IV 14), sont une évidence de la formation de différents sites d'adsorption par rapport au CT. À l'appui de cette affirmation, nous avons calculé les énergies d'activation de chaque pic pour les composés CT, CT/10Pd et CT/20Pd, dont les valeurs sont données dans le tableau IV 5. On observe que le pic à plus basse température (30 K) du CT, ayant une énergie d'activation de 8.0 kJ mol^{-1} , se dédouble en deux pics (27 et 34 K) dans le cas des composites CT/10Pd et CT/20Pd. Les énergies d'activation de ces deux pics correspondent respectivement à 7.0 et 9.0 kJ mol^{-1} . Au contraire, le pic à plus haute température (50 K) que le CT a une énergie de 13.5 kJ mol^{-1} alors que pour le CT/10Pd on observe un pic à 38 K dont l'énergie atteint environ 10.3 kJ mol^{-1} . Le CT/20Pd présente deux pics à 41 et 43 K ayant des énergies d'activation, respectivement de 11 et 11.6 kJ mol^{-1} . En conclusion, le pic à 27 K pourrait être attribué à de l'hydrogène faiblement adsorbé [8] ou liquéfié sur la surface du CT. Puis, les pics entre 30 et 34 K pourraient correspondre à de l'hydrogène adsorbé dans des mésopores et ceux à 38 et 50 K dans des micropores. Une confirmation partielle de cette hypothèse vient des mesures de diffraction de neutrons conduites par Roussel et al [17], sur une réplique de carbone similaire à celle synthétisée dans cette étude. Des énergies d'activation entre 5 et 11 kJ mol^{-1} ont été également mesurées expérimentalement et calculées théoriquement pour des nanotubes de carbone [18-20].

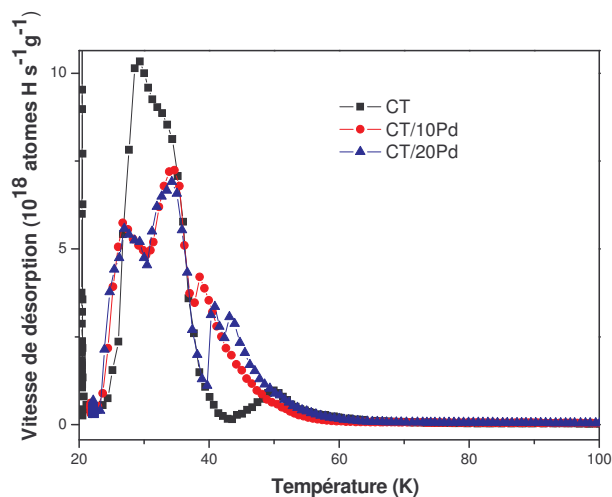


Figure IV 14. Courbes de désorption TDS des composés CT (carrés noirs), CT/10Pd (cercles rouges) et CT/20Pd (triangles bleus), après hydrogénation, entre 20-100 K.

Composé	Température du pic						
	27 K	30 K	34 K	38 K	41 K	43 K	50 K
CT		8.0	-	-	-	-	13.5
CT/10Pd	7.0	-	9.3	10.3	-	-	-
CT/20Pd	7.0	-	9.1	-	11.0	11.6	-
Les valeurs sont exprimées en kJ/mol H ₂							

Tableau IV 5. Energies d’activation de désorption des pics observés à basse température (pour les courbes de thermodésorption de la figure IV 14)

En ce qui concerne la thermodésorption à plus haute température, un autre paramètre qui confirme la modification de la structure de pores de la réplique de carbone par la suite de l’insertion de nanoparticules de Pd, est la capacité de désorption mesurée par TDS. On constate, en effet, que la quantité d’hydrogène adsorbée atteint environ 1.2 % en masse pour le CT et elle diminue à une valeur d’environ 1.0 % en masse pour les composites CT/10Pd et CT/20Pd. Ces résultats confirment les mesures PCT. Un autre aspect très intéressant concerne la présence de deux pics centrés respectivement à 160 et 220 K dans les courbes de désorption des composites CT/10Pd et CT/20Pd (figure IV 15). Comme on l’a déjà supposé précédemment, ces deux pics peuvent être attribués, respectivement à de

l'hydrogène désorbé de la phase β (pic à 260 K dans Pd microcristallin) et de la transformation $\alpha + \beta$ (pic à 310 K dans Pd microcristallin) [7]. En particulier, on peut observer que l'intensité des deux pics croît en augmentant le taux de Pd mais surtout que la température des deux sommets est décalée d'environ 100 K par rapport au signal de la poudre microcristalline de Pd (60 μm), utilisée pour la calibration. Cette diminution de la température de désorption peut s'expliquer en tenant compte du fait que la taille des nanoparticules de Pd est d'environ 2 nm. La quantité d'hydrogène désorbé par les nanoparticules correspond à 0.045 et 0.08% en masse, respectivement pour le composite CT/10Pd et CT/20Pd. Ces valeurs sont en accord avec les résultats obtenus avec les mesures d'isothermes de sorption d'hydrogène à température ambiante.

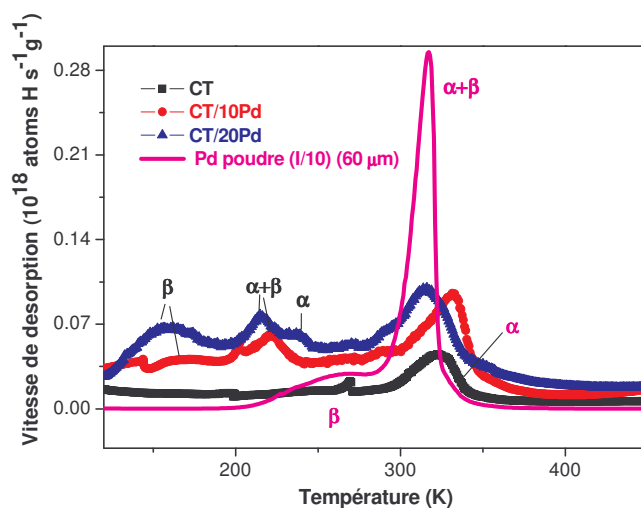


Figure IV 15. Courbes de désorption TDS entre 100-450 K des composés CT (carrés noirs), CT/10Pd (cercles rouges) et CT/20Pd (triangles bleus), après hydrogénation. Le spectre TDS d'une poudre microcristalline de Pd est aussi montré pour comparaison (ligne fuchsia, le signal a été réduit 10 fois).

IV.2 Réplique de Carbone /Ni

Le troisième composé hybride que nous avons préparé a été synthétisé à partir d'une réplique de carbone (la même que celle utilisée précédemment) et un précurseur de Ni en utilisant la même procédure suivie pour la synthèse des composites CT/10Pd et CT/20Pd.

IV.2.1 Synthèse et caractérisation structurale

Une solution aqueuse de nitrate de nickel hexahydrate $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ a été préparée en ajoutant 1.08 g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans 10 ml d'eau distillée, sous agitation à 298 K jusqu'à dissolution complète. La réplique de carbone (0.6 g) a été imprégnée avec 2 ml de solution aqueuse contenant le Ni et 2 ml d'acétone, agitée pendant plusieurs heures et séchées dans une étuve à 373 K pendant une nuit. Ensuite, les ions Ni^{2+} ont été réduits en chauffant le CT imprégné, à 573 K sous un flux (0.5 l/min) de Ar/H₂ (10 % vol H₂), pendant 8 heures. Enfin, l'échantillon a été dégazé à 673 K sous vide primaire pendant une nuit. Afin de vérifier les taux de déposition du Ni dans la réplique de carbone, la composition chimique de l'échantillon a été déterminée par analyse ICP-OES. Le tableau IV 6 montre que l'élément majoritaire est le carbone et que la concentration de Ni est en accord avec la composition nominale de la solution de nitrate de nickel hexahydrate utilisée pour l'imprégnation du CT. On constate aussi que le silicium est présent à l'état de traces (< 0.1 % en masse)

Composé	C (% en masse)	Ni(% en masse)	Si (% en masse)
CT/12Ni	88	11.7 ± 0.3	< 0.1

Tableau IV 6. Composition chimique obtenue par analyse ICP-OES, du composite CT/12Ni.

La caractérisation structurale du composite CT/12Ni a été réalisée à l'aide de la diffraction des rayons X et de la microscopie électronique en transmission. Dans la figure IV 16, le diffractogramme à grands angles du CT/12Ni présente un pic large à $2\theta = 25.1^\circ$ que correspond au CT (figure III 1b) et quatre pics centrés respectivement à : $2\theta = 44.22, 51.64, 76.06$ et 92.54° . L'affinement global des raies à l'aide de la méthode Rietveld (Chapitre II) a permis d'établir que ces quatre pics peuvent être indexés avec les

réflexions (111), (200), (220) et (310) d'une maille cubique de Ni appartenant au groupe d'espace $Fm-3m$ dont le paramètre de maille est égal à $a = 3.530 \text{ \AA}$. On peut aussi noter la présence d'une phase cubique ($Fm-3m$) d'oxyde de nickel. À partir de l'intensité des pics des deux phases relatives on a pu estimer que le rapport entre NiO et Ni est d'environ un quart. La taille des particules de Ni dans la réplique de carbone est d'environ 13 nm. La taille et la dispersion des nanoparticules de Ni ont été aussi vérifiées par microscopie en transmission à balayage (STEM). L'image à champ claire, dans la figure IV 17, montre des taches noires qui correspondent à des nanoparticules de Ni dont la taille a été estimée être d'environ 10 nm en confirmant ainsi les résultats obtenus par les mesures de rayons X.

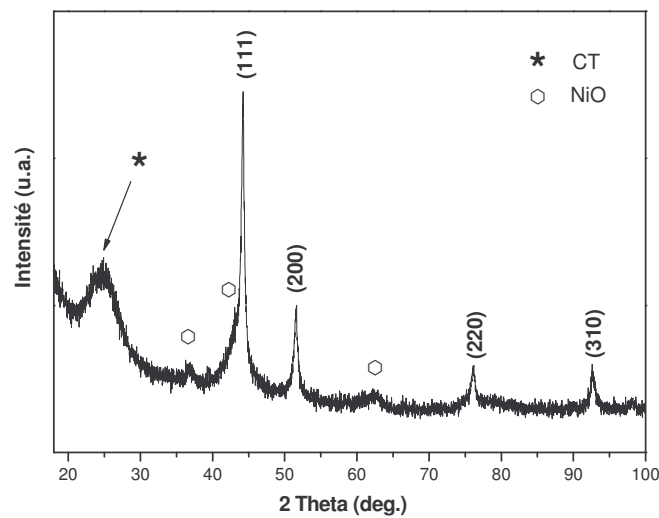


Figure IV 16. Diagramme de diffraction des rayons X du composite CT/12Ni à petits angles ($0-5^\circ 2\theta$) (a) et à grands angles ($10^\circ-70^\circ 2\theta$) (b); radiation Cu- K_α . Les pics du Ni ont été indexés directement dans le graphe.

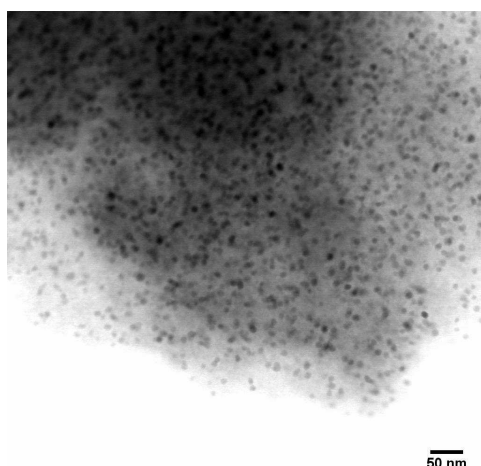


Figure IV 17. Image en transmission à balayage (STEM) en champ clair des nanoparticules de Ni (taches noires) dispersées dans la réplique de carbone.

L'état d'oxydation des nanoparticules de Ni a été étudié à l'aide des mesures de spectroscopie de perte d'énergie (EELS) (Chapitre II). Un certain nombre de particules de Ni ont été analysées. On peut constater dans la figure IV 18 que le spectre EELS présente deux pics centrés respectivement à 849.5 eV et 867.5 eV. Ces deux pics sont caractéristiques du seuil L_3 du Ni (figure IV 18, trait rouge). Au contraire, on peut observer que le spectre dans la figure IV 19 présente deux pics supplémentaires dans la région 500-650 eV qui peuvent être attribués à la présence d'oxyde de nickel. Le seuil du spectre d'oxyde de nickel pur présente en effet deux pics dans le même intervalle d'énergie (figure IV 19, trait rouge). On peut donc conclure que les nanoparticules de Ni, dispersées dans la réplique de carbone, existent soit à l'état métallique soit sous forme oxydée en confirmant ainsi les résultats obtenus par diffraction des rayons X.

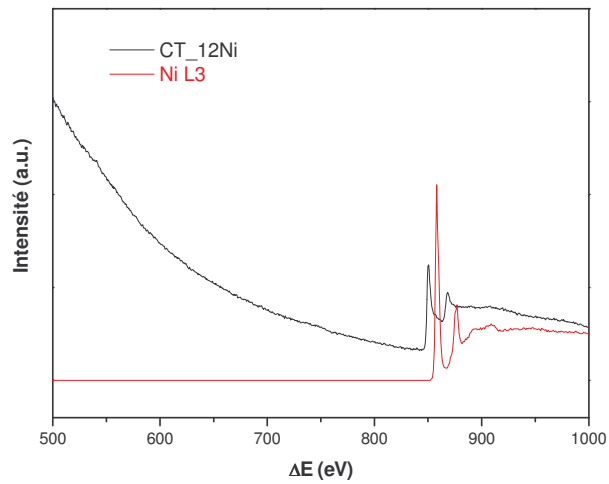


Figure IV 18. Spectre de pertes d'énergie d'une nanoparticule de Ni dispersée dans la réplique de carbone (trait noir). Le spectre du seuil L_3 du Ni (trait rouge) est aussi montré pour comparaison.

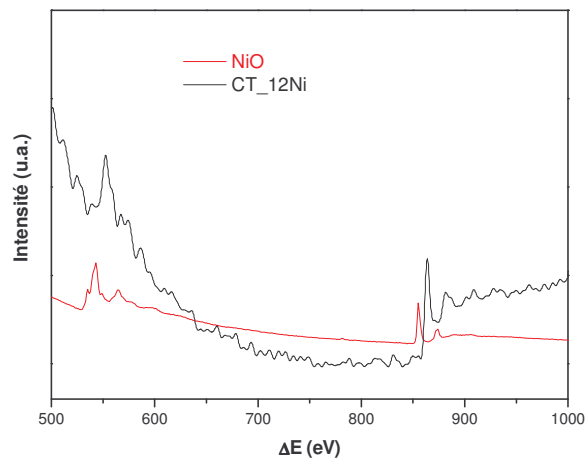
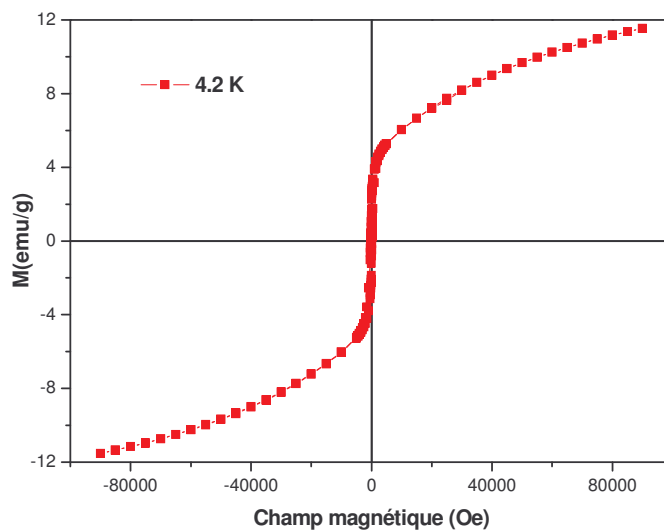


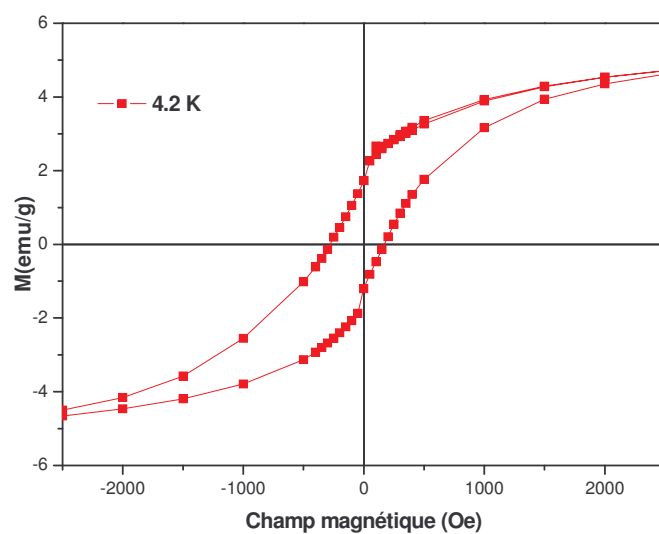
Figure IV 19. Spectre de pertes d'énergie d'une nanoparticule de Ni, dispersée dans la réplique de carbone, présentant un couche d'oxyde (trait noir). Le spectre de l'oxyde de nickel pur (NiO) (trait rouge) est aussi montré pour comparaison.

Compte tenu que le nickel est un élément ferromagnétique, nous avons aussi étudié les propriétés magnétiques du composite CT/12Ni, en utilisant un Magnétomètre-Résistimètre PPMS (Physical properties measurement system) (Chapitre II). La figure IV 20a montre le cycle d'hystérésis (courbe aimantation -champ appliqué) du composite

CT/12Ni obtenu en appliquant un champ magnétique jusqu'à 90 kOe à une température de 4.2 K. On observe que, à cette température l'aimantation atteint une valeur de 12 emu/g qui est environ 5 fois plus faible que celle du Ni pur (58.9 emu/g). On constate aussi que l'échantillon n'a pas été complètement aimanté. En effet, la courbe n'atteint pas la saturation. Cet effet peut être attribué à la présence de deux composantes : une ferromagnétique (nanoparticules de Ni) et une autre paramagnétique (nanoparticules de NiO). Il peut y avoir aussi une contribution superparamagnétique pour les nanoparticules de Ni. La coercivité des nanoparticules de Ni a été estimée entre -276 et 160 Oe selon que l'on considère respectivement la moitié gauche ou droite du cycle (figure IV 20b). Cette légère asymétrie pourrait être attribuée à la présence de l'oxyde de nickel. Le décalage du cycle vers des valeurs négatives du champ magnétique est dénommé 'exchange bias' [21]. Cependant, les valeurs mesurées sont proches de celles obtenues par Jeon et coll. [22] pour des nanoparticules de Ni ayant une taille d'environ 4 nm. À température ambiante (figure IV21a), on observe que l'échantillon est complètement saturé à 90 kOe avec une valeur d'aimantation de 4 emu/g. La coercivité varie entre -18 et 15 Oe, confirmant donc la légère asymétrie (figure IV21b) du cycle d'hystérésis comme cela a été déjà montré pour la courbe à 4.2 K (figure IV20b).

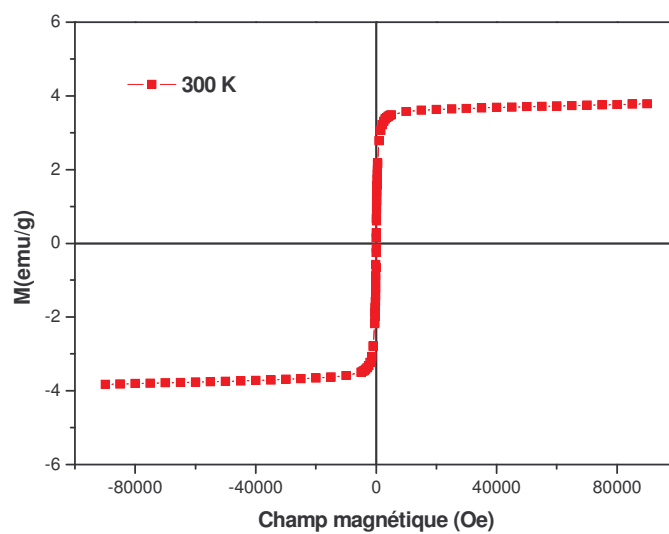


a

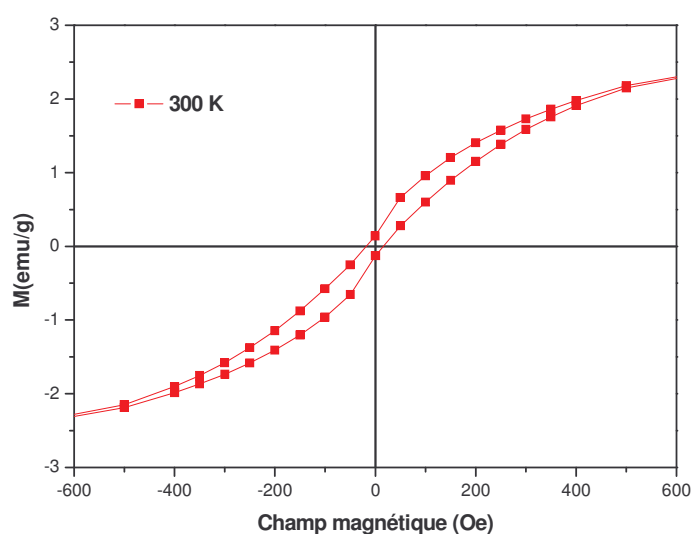


b

Figure IV 20. Courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué, à 4.2 K (a) et élargissement du cycle d'hystérésis autour du zéro (b), du composite CT/12Ni.



a



b

Figure IV 21. Courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué à 298 K (a) et élargissement du cycle d'hystérésis autour du zéro (b), du composite CT/12Ni.

Les propriétés texturales du composite CT/12Ni ont été analysées par mesures d'ad/désorption d'azote à 298 K et 0.6 MPa. La figure IV 22 montre les isothermes d'ad/désorption qui ont été normalisées à la masse de C. La forme de la courbe est de type IV et elle est similaire à celle du CT confirmant ainsi la présence de micro et mésopores. Les paramètres texturaux obtenus sont regroupés dans le tableau IV 7. En particulier, on peut noter que la surface spécifique du CT/12Ni ($648 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), ainsi que le volume de micropores ($0.22 \text{ cm}^3/\text{g}$) sont plus petits par rapport aux valeurs du CT. On constate donc que l'insertion de nanoparticules de Ni dans les pores influence les propriétés texturales de la réplique de carbone comme cela a été déjà observé pour les composites CT/10Pd et CT/20Pd.

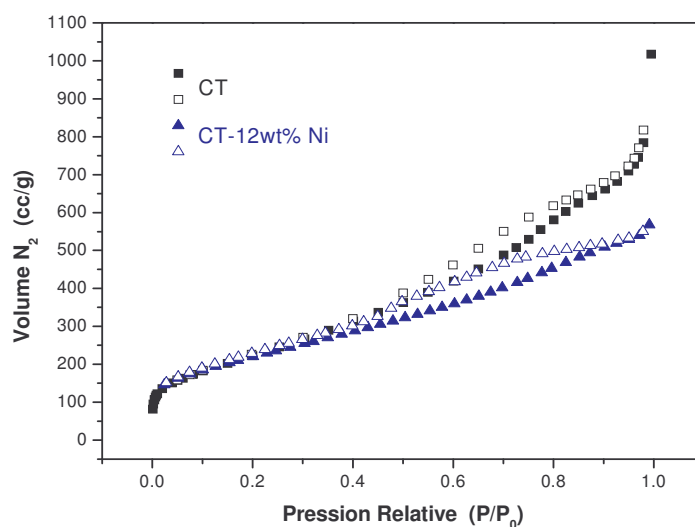


Figure IV 22. Isothermes d'ad/désorption d'azote du CT (carrés noirs) et du CT/12Ni (triangles bleus) mesurées à 298 K et 0.6 MPa. La courbe du CT/12Ni a été normalisée à la masse de carbone. Les symboles vides et pleins correspondent respectivement à l'adsorption et à la désorption.

Composé	Ni (% en masse)	B _{SS} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	V _{N2} (cm ³ /g)
CT	-	847	1.12	0.29
CT/12Ni	11.7 ± 0.3	595 (711)	0.55 (0.62)	0.22 (0.25)
B _{SS} surface spécifique (méthode BET), V _p volume total de pores, V _{N2} volume de micropores. (Entre parenthèse les valeurs sont rapportées aux grammes de carbone)				

Tableau IV 7. Propriétés texturales du CT et CT/12Ni, déterminées à partir de l'isotherme d'ad/désorption d'azote.

IV.2.2 Propriétés d'hydrogénation du composite CT/12Ni

Les propriétés d'hydrogénation du composite CT/12Ni ont été étudiées en mesurant des isothermes de sorption à 77 K et 298 K en suivant la même procédure utilisée pour les autres composites étudiés précédemment.

À 77 K l'isotherme d'adsorption présente une forme de type Langmuir et la capacité massique atteint environ 1.2% à 2.0 MPa (figure IV 23, en haut). Cette valeur est plus petite que celle du CT (1.4 % en masse) et la capacité reste constante après plusieurs cycles d'adsorption. À température ambiante, l'isotherme a une tendance linéaire similaire à celle observée pour la réplique de carbone (figure IV 23, en bas) et la capacité de stockage atteint 0.045% en masse à 2 MPa. Si on compare la quantité d'hydrogène absorbé à 0.5 MPa par le composite CT/12Ni (0.017% en masse) à celle du CT (0.01% en masse), on constate que l'insertion de nanoparticules de Ni dans les pores de la réplique de carbone améliore faiblement les propriétés d'hydrogénation. Il faut considérer en effet qu'à la pression à laquelle les isothermes ont été mesurées, le Ni est capable d'adsorber une très faible quantité d'hydrogène ($H:M \approx 0.1$) [23].

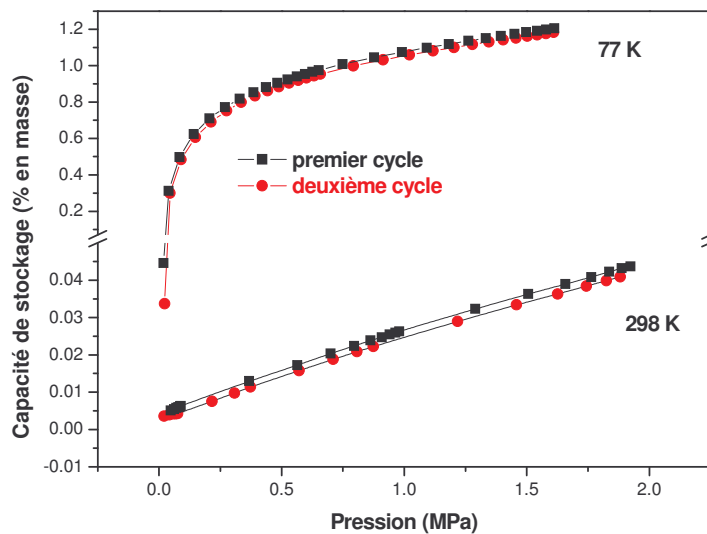


Figure IV 23. Courbes PCI de sorption d'H₂, à 77 K (en haut) et à 298 K (en bas), du composite CT/12Ni. Carrés et cercles correspondent, respectivement, au premier et au deuxième cycle.

Les propriétés de désorption d'hydrogène du composite CT/12Ni ont été étudiées à l'aide d'un équipement de thermodésorption en suivant la même procédure utilisée pour les composites CT/10Pd et CT/20Pd.

La figure IV 24 montre le spectre TDS du composite CT/12Ni entre 20 K et 100 K. Il présente trois pics centrés respectivement à 30, 41 et 44 K qui correspondent à environ 0.9 % en masse d'hydrogène physisorbé par l'échantillon. Le pic à 30 K peut être attribué à de l'hydrogène adsorbé dans les mésopores alors que les deux autres pics peuvent correspondre à la physisorption d'hydrogène dans les micropores. Par rapport à la réplique de carbone qui montre un pic à 50 K (figure III 6), le spectre du CT/12Ni présente deux pics à plus basse température. Cet effet peut être relié à la présence de nanoparticules de Ni qui modifient la structure des pores de la réplique de carbone comme cela a été observé dans le cas des composites CT/10Pd et CT/20Pd et confirmant ainsi les mesures BET.

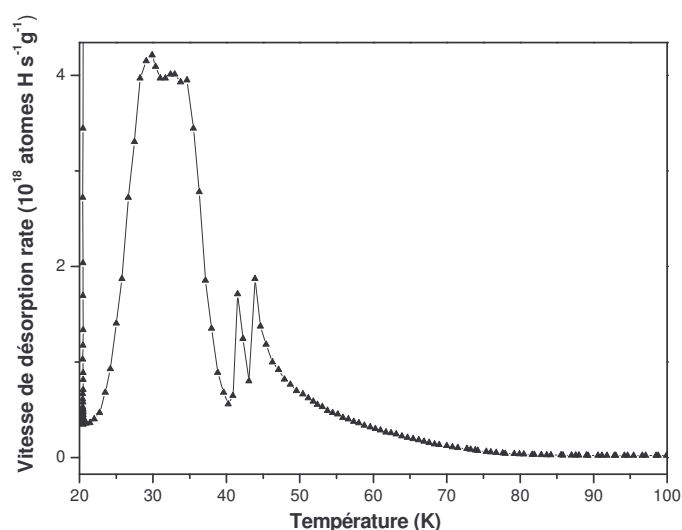


Figure IV 24. Courbe de thermodésorption entre 20 et 100 K du composite CT/12Ni, après hydrogénation à 0.1 MPa et 298K.

IV.2.3 Conclusion

On a pu constater que la méthode de synthèse mise au point pour la préparation de composites de palladium peut être aussi utilisée pour la déposition de nanoparticules de Ni dans la réplique de carbone. Comme cela a été observé déjà dans le cas des composites CT/10Pd et CT/20Pd, l'insertion de nanoparticules de Ni modifie légèrement les propriétés texturales de la réplique de carbone (tableau IV 8). En particulier, on constate que l'effet de la masse molaire du Ni plutôt que la surface spécifique ou le volume de micropores permet au composite CT/12Ni d'atteindre, à 77 K, une capacité de stockage légèrement plus importante que celles des composites CT/10Pd et CT/20Pd comme cela est montré dans le tableau IV 8. Au contraire, à température ambiante, on observe que l'insertion de nanoparticules de Ni n'augmente que faiblement la capacité de stockage de la réplique de carbone alors que les nanoparticules de Pd ont un effet beaucoup plus important (tableau IV 8). Ces différences peuvent être expliquées en tenant compte qu'à 298 K et dans le domaine de pression auquel les échantillons ont été hydrogénés, le Pd est capable de former une phase hydrure alors que le Ni ne peut absorber qu'une faible quantité d'hydrogène car la phase hydrure ne peut se former qu'à une pression d'environ 340 MPa et l'hydrure stœchiométrique (NiH) à 600 MPa [23].

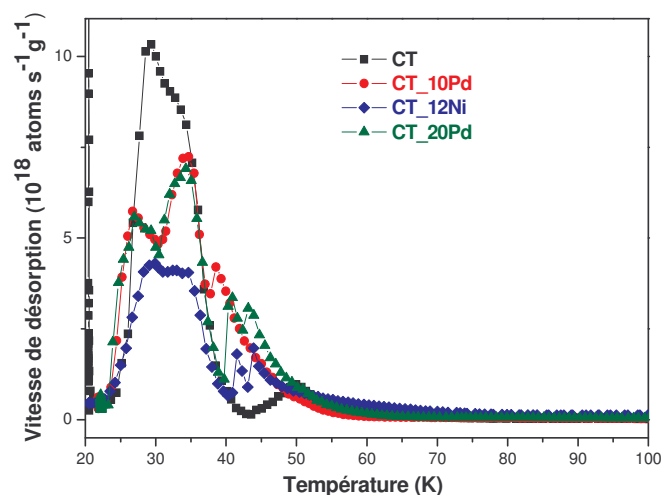
Composé	B _{SS} (m ² /g)	V _{N₂} (cc/g)	Capacité H ₂ (% en masse)	
			77 K (2 MPa)	298 K (0.5 MPa)
CT	847	0.29	1.4	0.010
CT/10Pd	712 (782)	0.24 (0.26)	1.1	0.080
CT/20Pd	595 (711)	0.19 (0.23)	1.0	0.143
CT/12Ni	648 (736)	0.22 (0.25)	1.2	0.014
B _{SS} surface spécifique (méthode BET), V _{N₂} volume de micropores. (Entre parenthèse les valeurs sont rapportées aux grammes de carbone)				

Tableau IV 8. Compositions chimiques, propriétés texturales et capacités de stockage d'hydrogène des composés CT, CT/10Pd, CT/20Pd et CT/12Ni.

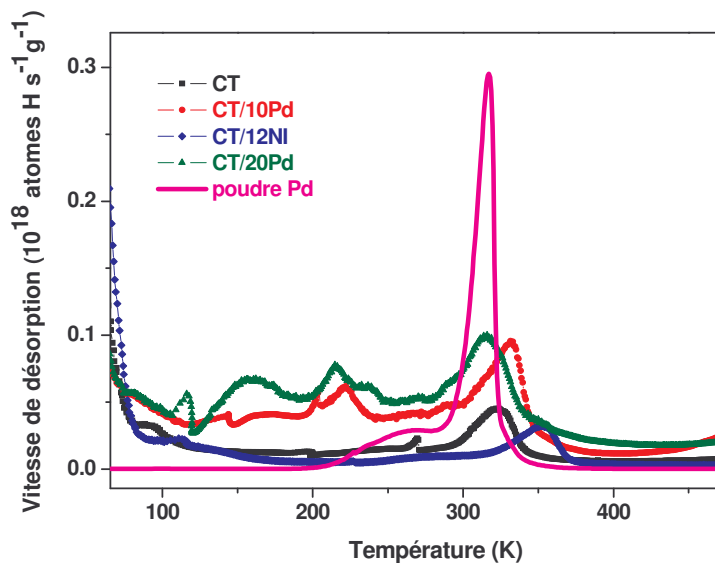
Les mesures de thermodésorption à basse température (figure IV 25a) montrent que l'insertion de nanoparticules de Ni modifie légèrement la distribution des sites

d'adsorption par rapport à la réplique de carbone comme cela a été déjà observé pour les composites CT/10Pd et CT/20Pd. Cependant, on peut constater que la nature chimique des nanoparticules n'a aucune influence sur les propriétés d'adsorption des composites à 77 K. La capacité de stockage, mesurée à partir des spectres de thermodésorption, atteint en effet environ 0.65% en masse pour le composite CT/10Pd, CT/20Pd et CT/12Ni. Ce comportement est une confirmation que le processus de physisorption, à basse température, entraîne seulement l'interaction entre les molécules d'hydrogène et les pores de la réplique de carbone et il dépend donc exclusivement des propriétés texturales.

Au contraire, à température ambiante, c'est la nature chimique des nanoparticules qui jouent un rôle fondamental sur les propriétés d'hydrogénation des différents composites. Les mesures de thermodésorption entre 100 et 470 K montrent en effet que le spectre du composite CT/12Ni (figure IV 25b, ligne bleue) présente deux pics entre 200 et 400 K qui ne peuvent être associés à de l'hydrogène désorbé par l'échantillon car les spectres soit du CT soit du porte échantillon montrent aussi deux pics (figure IV 8) même si dans le cas du CT/12Ni ils sont décalés vers des températures plus élevées. Au contraire, les spectres des composites CT/Pd montrent plusieurs pics entre 100 et 300 K (figure IV 25b, lignes rouge et bleue) qui correspondent à de l'hydrogène désorbé par les nanoparticules d'hydrogène. Ces différences entre les composites pourraient être expliquées en tenant compte que les nanoparticules de Ni présentent de pics de désorption à des températures plus élevées [24, 25] par rapport aux nanoparticules de Pd.



a



b

Figure IV 25. Courbes de désorption TDS, entre 20-100 K (a) et entre 100-470 K (b), des composés CT (carrés noirs), CT/10Pd (cercles rouges), CT/20Pd (triangles verts) et CT/12Ni (losanges bleus) après hydrogénation à 0.1 MPa et 298 K. La courbe d'une poudre de Pd (ligne rose) est aussi montrée pour comparaison.

IV.3 Réplique de Carbone /Pd_{0.60}Ni_{0.40}

Afin d'adapter les propriétés thermodynamiques pour le stockage d'hydrogène dans des composites metal-carbone, la possibilité de synthétiser des composés intermétalliques dans des milieux carbonés ayant une structure de pores bien définie est un défi majeur et toujours ouvert. Jusqu'à maintenant, seulement quelques tentatives ont été faites pour synthétiser *in situ* des alliages dans des supports carbonés avec une structure de pores bien définie [26]. Comme cela a été décrit dans les paragraphes précédents, nous avons mis au point une méthode de synthèse qui permet l'insertion de nanoparticules de Pd et de Ni dans un composé carboné mésoporeux. En utilisant la même technique, nous avons essayé de synthétiser *in situ* un alliage PdNi dans les pores d'une réplique de carbone.

IV.3.1 Synthèse et caractérisation structurale

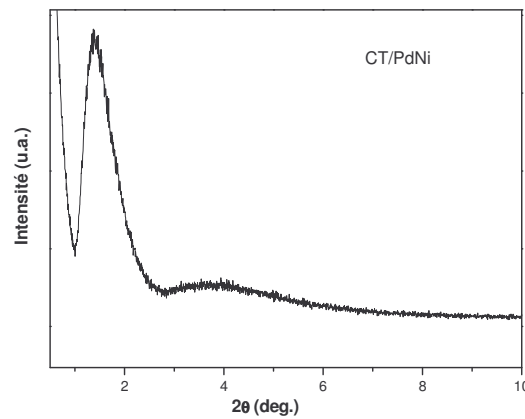
Pour synthétiser l'alliage $\text{Pd}_{0.60}\text{Ni}_{0.40}$, nous avons préparé deux solutions contenant respectivement de l'acide tétrachloropalladinique (H_2PdCl_4 , 0.16 mol Pd) et du nitrate de nickel [$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, 0.37 mol Ni] qui ont été ajoutées à la réplique de carbone (0.28 g) avec de l'acétone (9 ml). Le mélange a été agité pendant plusieurs heures et séché dans une étuve à 373 K pendant une nuit. Ensuite, les ions PdCl_4^{2-} et Ni^{2+} ont été réduits en chauffant le CT imprégné à 673 K sous un flux (0.5 l/min) de Ar/H_2 (10 % vol H_2), pendant 8 heures. Enfin, l'échantillon a été dégazé à 673 K sous vide primaire pendant une nuit. Afin de vérifier le taux de déposition de l'alliage PdNi dans la réplique de carbone, la composition chimique de l'échantillon a été déterminée par analyse ICP-OES. Le tableau IV 9 montre que l'élément majoritaire est le carbone et que la concentration de Pd et Ni est en accord avec la composition nominale (60/40) des solutions d'acide tétrachloropalladinique et de nitrate de nickel utilisées pour l'imprégnation du CT. On constate aussi que le silicium est présente à l'état de traces (< 0.1 % en masse)

Composé	C (% en masse)	Pd(% en masse)	Ni(% en masse)	Si (% en masse)
CT/PdNi	82.6	10.2 ± 0.3	6.5 ± 0.2	< 0.1

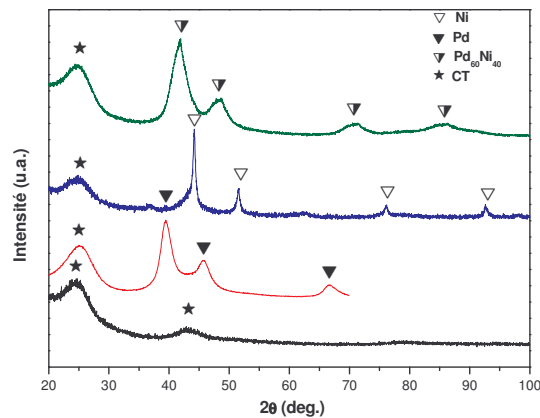
Tableau IV 9. Composition chimique, obtenue par analyse ICP-OES, du composite CT/PdNi.

La caractérisation structurale de ce composé a été réalisée à l'aide de la diffraction des rayons X et de la microscopie électronique en transmission. Dans la figure IV 26a le diffractogramme à petits angles montre un pic bien défini centré à $2\theta = 1.4^\circ$ et un autre beaucoup plus large à environ $2\theta = 4^\circ$. Ces deux pics confirment que la structure du CT (figure III 1a) est influencée légèrement par l'insertion des nanoparticules métalliques. À grands angles (figure IV 26b), le diffractogramme du CT/PdNi présente un pic large à $2\theta = 25.1^\circ$ que correspond au CT (figure III 1b) et quatre pics centrés respectivement à : $2\theta = 42^\circ$, 48° , 71° et 86° . L'affinement global des raies a permis d'établir que ces quatre pics peuvent être indexés avec les réflexions (111), (200), (220) et (310) d'une maille cubique appartenant au groupe d'espace $Fm-3m$ dont le paramètre de maille est égal à $a = 3.781 \text{ \AA}$. Cette valeur se trouve entre celles du Pd ($a = 3.891 \text{ \AA}$) et du Ni ($a = 3.524 \text{ \AA}$) confirmant donc qu'un alliage a été formé. Si on considère que les alliages de type PdNi

respectent la loi de Vegard, comme cela a été rapporté par Bidwell [27], nous avons calculé que la composition atomique serait proche d'un alliage $\text{Pd}_{0.60}\text{Ni}_{0.40}$. La taille des particules de $\text{Pd}_{0.60}\text{Ni}_{0.40}$ dans la réplique de carbone est d'environ 5 nm en utilisant l'équation de Scherrer. Dans la figure IV 26b le diffractogramme du composite $\text{CT}/\text{Pd}_{0.60}\text{Ni}_{0.40}$ a été comparé à ceux du CT, CT/10Pd et CT/12Ni. On peut observer que la raie principale du CT reste inchangée alors que les raies appartenant à l'alliage $\text{Pd}_{0.60}\text{Ni}_{0.40}$ sont positionnées entre celles des deux composites CT/Pd et CT/Ni.



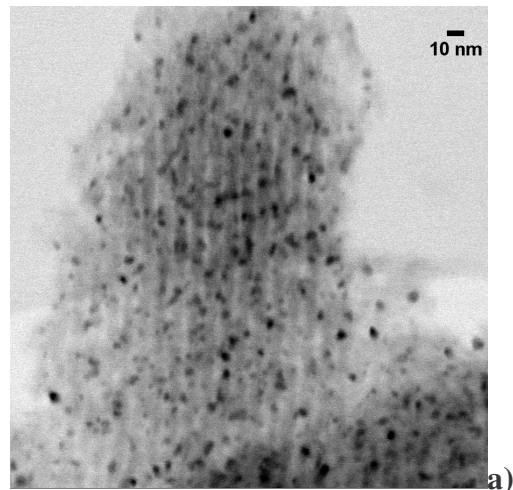
a



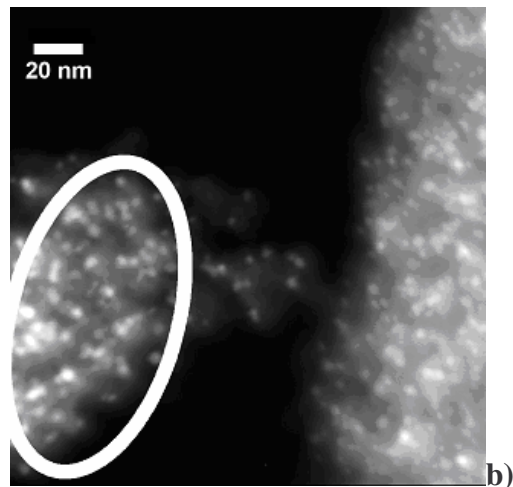
b

Figure IV 26. Diagrammes de diffraction de rayons X (radiation $\text{CuK}\alpha$) du $\text{CT}/\text{Pd}_{0.60}\text{Ni}_{0.40}$ à bas angles (a) et diagrammes à grand angles (b) du composite CT (ligne noire), du CT (traite noire), CT/10Pd (traite rouge), CT/12Ni (traite bleue) et du $\text{CT}/\text{Pd}_{0.60}\text{Ni}_{0.40}$ (traite verte). Les symboles correspondent respectivement à CT (étoile), Pd (triangles vides), Ni (triangles pleins) et $\text{Pd}_{0.60}\text{Ni}_{0.40}$ (triangles semi remplis).

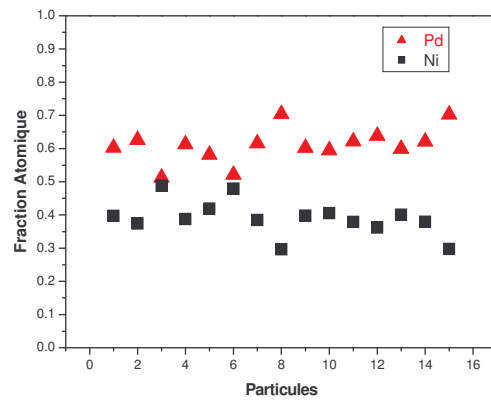
La structure et la dispersion de l'alliage $\text{Pd}_{0.60}\text{Ni}_{0.40}$ dans la porosité de la réplique de carbone ont été étudiées par microscopie en transmission. L'image en transmission à balayage en champ clair (STEM) de la figure IV 27a montre l'arrangement des canaux du CT (raies blanches) et au milieu les taches noires correspondant aux nanoparticules de $\text{Pd}_{0.60}\text{Ni}_{0.40}$. Au contraire, l'image à champ sombre en figure IV 27b montre une région de la réplique de carbone où les taches blanches correspondent aux nanoparticules de l'alliage $\text{Pd}_{0.60}\text{Ni}_{0.40}$. La composition atomique des particules à l'intérieur de la zone ovale dans la figure IV 27b a été déterminée par spectroscopie de dispersion d'énergie (EDX) (figure IV 27c) et elle correspond à un alliage ayant une composition égale à $\text{Pd}_{0.61\pm0.05}\text{Ni}_{0.40\pm0.05}$. Cette valeur est en bon accord avec celles obtenues par les analyses ICP et DRX. L'image haute résolution (HRTEM), dans la figure IV 28a, montre des nanoparticules de $\text{Pd}_{0.60}\text{Ni}_{0.40}$ incluses entre des feuilles de graphène du CT. La taille des particules varie entre 2 et 5 nm. Ces valeurs sont très proches de la longueur de diffraction cohérente déterminée par rayons X. En particulier, l'agrandissement de la particule marquée dans la figure IV 28b montre des raies périodiques qui correspondent aux plans cristallins dans la nanoparticule. Afin d'étudier plus en détail la structure cristalline des nanoparticules de $\text{Pd}_{0.60}\text{Ni}_{0.40}$, nous avons effectué une transformée de Fourier rapide (FFT) de la figure IV 28b. Les taches blanches dans le cliché de diffraction (figure IV 28c) correspondent aux plans de diffraction (-200) , (200) , (020) et $(0-20)$ d'une nanoparticule de $\text{Pd}_{0.60}\text{Ni}_{0.40}$ orientée perpendiculairement à la direction $[001]$. La distance d est égale à 1.89 ± 0.18 Å et elle est en accord avec la formation d'un alliage $\text{Pd}_{0.60}\text{Ni}_{0.40}$.



a)



b)



c)

Figure IV 27. Image STEM en champ clair (a) et en champ sombre (b) du composite CT/Pd_{0.60}Ni_{0.40}. Composition atomique (c) de quelques nanoparticules de PdNi mesurée dans la zone ovale de la figure (b). Les carrés noirs et les triangles rouges correspondent respectivement à la fraction atomique de Ni et de Pd.

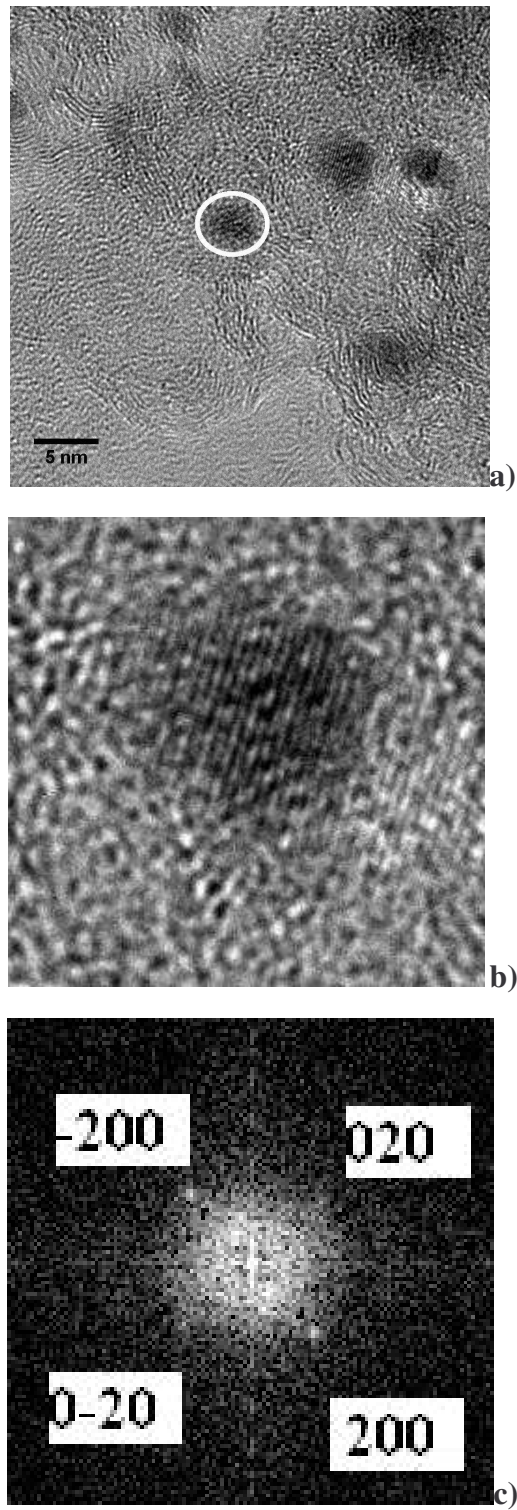
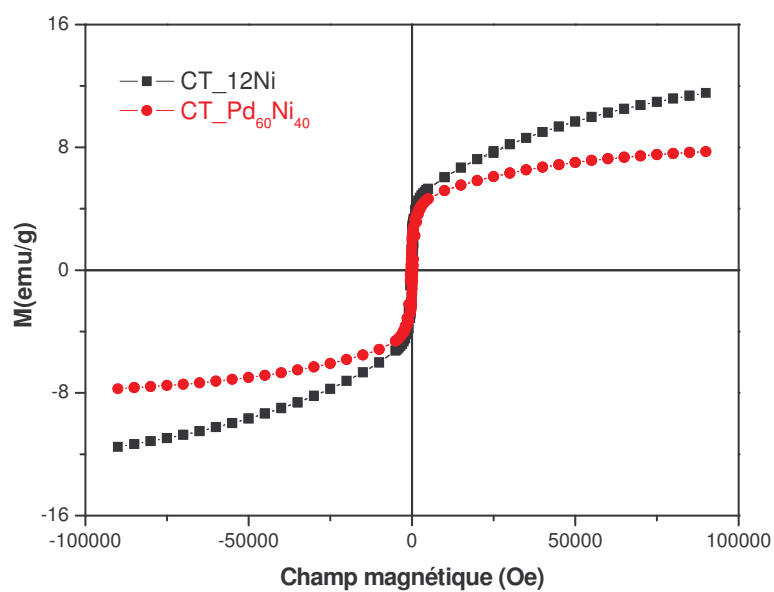
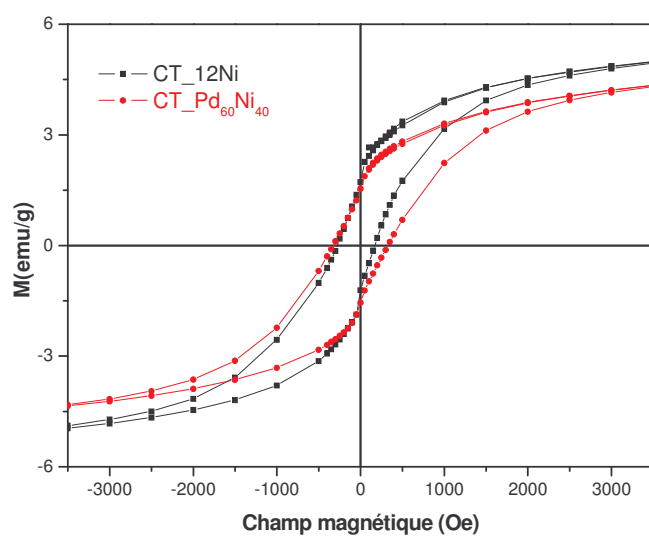


Figure IV 28. Images haute résolution (HRTEM) de nanoparticules de $\text{Pd}_{0.60}\text{Ni}_{0.40}$ dispersées dans des feuillets de graphene du CT (a), (b) image agrandie de la particule marquée dans la figure (a) et image FFT TEM (c) de la figure (b).

Afin d'évaluer l'effet d'alliage sur les nanoparticules $\text{Pd}_{0.60}\text{Ni}_{0.40}$ par rapport à celles de Ni, nous avons étudié les propriétés magnétiques du composite CT/ $\text{Pd}_{0.60}\text{Ni}_{0.40}$. Dans la figure IV 29a sont montrées les courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique, mesurées à 4 K, des composites CT/ $\text{Pd}_{0.60}\text{Ni}_{0.40}$ (ligne rouge) et CT/12Ni (ligne noire). On peut observer que le CT/ $\text{Pd}_{0.60}\text{Ni}_{0.40}$ atteint une valeur d'aimantation de 7.7 emu/g à 90 kOe qui est proche des résultats rapportés dans la littérature pour des alliages PdNi ayant une composition atomique similaire [28, 29]. On constate aussi que la courbe atteint pratiquement la saturation à fort champ alors que celle du CT/12Ni n'arrive pas à saturation. Cet effet avait été attribué à la présence soit d'oxyde de Nickel soit du Ni métallique superparamagnétique dans le composite CT/12Ni. On peut donc affirmer que le Ni allié avec le Pd est moins sujet à oxydation. De plus, la formation de l'alliage peut aussi être confirmée en regardant le cycle d'hystérésis autour du champ zéro (figure IV 29b). On observe que les nanoparticules de l'alliage $\text{Pd}_{0.60}\text{Ni}_{0.40}$ ont une valeur de coercivité (324 Oe) plus large que celle du Ni (-276, 160 Oe) et surtout que le cycle est symétrique (courbe rouge) alors que celui du composite CT/12Ni présente une légère asymétrie (courbe noire). L'élargissement du cycle indique qu'il faut plus d'énergie pour retourner les domaines magnétiques dans l'alliage PdNi que dans le nickel. À température ambiante (figure IV 30a), on observe que les courbes des composites CT/ $\text{Pd}_{0.60}\text{Ni}_{0.40}$ et CT/12Ni atteignent la saturation et que le CT/12Ni a une valeur d'aimantation (3.6 emu/g) plus grande que celle de CT/ $\text{Pd}_{0.60}\text{Ni}_{0.40}$ (2.9 emu/g) comme cela a déjà été observé à 4.2 K. Autour du champ zéro (figure IV 30b), on voit que le cycle d'hystérésis du composite CT/ $\text{Pd}_{0.60}\text{Ni}_{0.40}$ (courbe rouge) est beaucoup plus étroit (38 Oe) qu'à 4.2 K et il est toujours légèrement plus large que celle du composite CT/12Ni.



a)



b)

Figure IV 29. (a) Courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué, à 4 K et (b) élargissement du cycle d'hystérésis autour du zéro du composite CT/12Ni (ligne noire) et du CT/Pd_{0.60}Ni_{0.40} (ligne rouge).

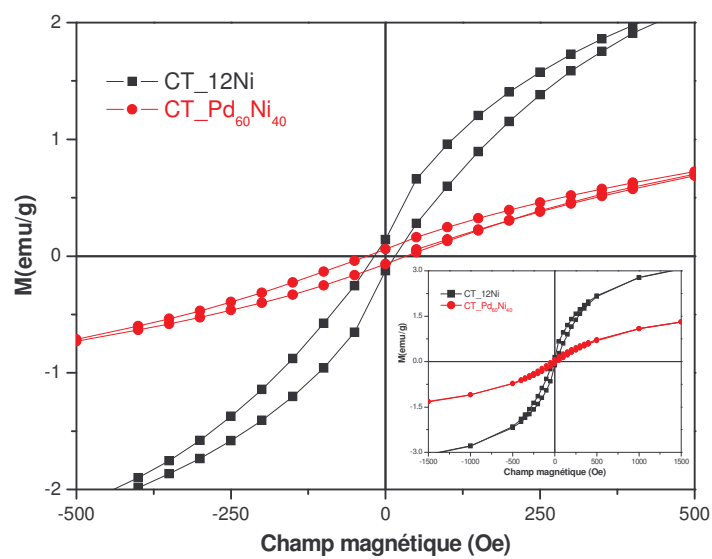
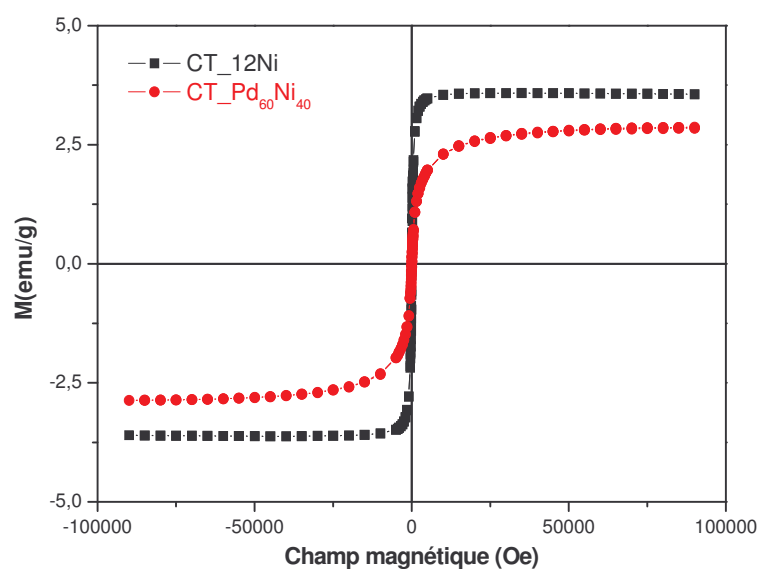


Figure IV 30. Courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué, à 300 K (a) et élargissement du cycle d'hystérésis autour du zéro (b) du composite CT/12Ni (ligne noire) et du CT/Pd_{0.60}Ni_{0.40} (ligne rouge).

Les propriétés texturales du composite CT/Pd_{0.60}Ni_{0.40} ont été analysées par mesures d'ad/désorption d'azote. La figure IV 31 montre les isothermes d'ad/désorption qui ont été normalisées à la masse de carbone. La forme de la courbe est similaire à celle du CT confirmant ainsi la présence de micro et mésopores. Les paramètres texturales obtenus sont regroupés dans le tableau IV 10. En particulier, on peut noter que la surface spécifique du CT/Pd_{0.60}Ni_{0.40} (469 m²g⁻¹), ainsi que le volume de micropores (0.16 cm³/g) sont plus petits par rapport aux valeurs du CT, comme cela a été déjà observé pour le composites CT/Pd et CT/Ni.

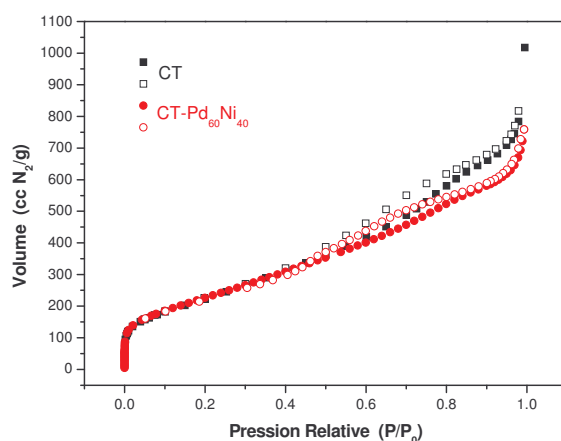


Figure IV 31. Isothermes d'ad/désorption d'azote du CT (carrés noirs) et CT/PdNi (cercles rouges) mesurées à 0.6 MPa et 298 K. La courbe du CT/Pd_{0.60}Ni_{0.40} a été normalisée à la masse de C Les symboles vides et pleins correspondent respectivement à l'adsorption et à la désorption.

Composé	B _{SS} (m ² /g)	V _p (cc/g)	V _{N2} (cc/g)
CT	847	1.12	0.29
CT/Pd _{0.60} Ni _{0.40}	469 (568)	0.42 (0.51)	0.16 (0.19)
B _{SS} surface spécifique (méthode BET), V _p volume total de pores, V _{N2} volume de micropores. (Entre parenthèse, les valeurs sont rapportées aux grammes de carbone)			

Tableau IV 10. Propriétés texturales du CT et CT/Pd_{0.60}Ni_{0.40} déterminées par l'isotherme d'ad/désorption d'azote.

IV.3.2 Propriétés d'hydrogénation

Les propriétés d'hydrogénation du composite CT/Pd_{0.60}Ni_{0.40} ont été étudiées en mesurant des isothermes d'adsorption à 77 K et 298 K à l'aide de la méthode volumétrique en suivant la même procédure décrites précédemment pour les autres composés.

À 77 K l'isotherme d'adsorption présente une forme de type Langmuir et la capacité massique atteint environ 0.9% en masse à 2.0 MPa (figure IV 32, en haut). Cette valeur est plus petite que celle du CT (1.4 % en masse) et elle reste constante après plusieurs cycles d'adsorption. La diminution de la capacité de stockage peut être attribuée principalement à l'insertion des nanoparticules de l'alliage Pd_{0.60}Ni_{0.40} qui entraîne l'augmentation de la masse totale du composite ainsi que la diminution de l'aire superficielle spécifique et du volume des micropores. À température ambiante (figure IV 32, en bas), la capacité de stockage est beaucoup plus basse que celle à 77 K atteignant une valeur d'environ 0.037% en masse à 1.5 MPa. En particulier, on voit que, à 0.5 MPa, le CT/Pd_{0.60}Ni_{0.40} absorbe une quantité d'hydrogène (0.03% en masse) trois fois plus importante que celle de la réplique de carbone seule (0.01% en masse). Compte tenu du fait que les alliages de type PdNi absorbent l'hydrogène, au moins sous forme de solution solide, dans ce domaine de pression [30-34], la hausse de la capacité de stockage pour le CT/Pd_{0.60}Ni_{0.40} par rapport au CT est attribuée aux nanoparticules de Pd_{0.60}Ni_{0.40} présentes dans les pores de la réplique de carbone. Plusieurs cycles de sorption/désorption ont été effectués et la capacité reste constante confirmant que le processus de stockage d'hydrogène est totalement réversible à température ambiante.

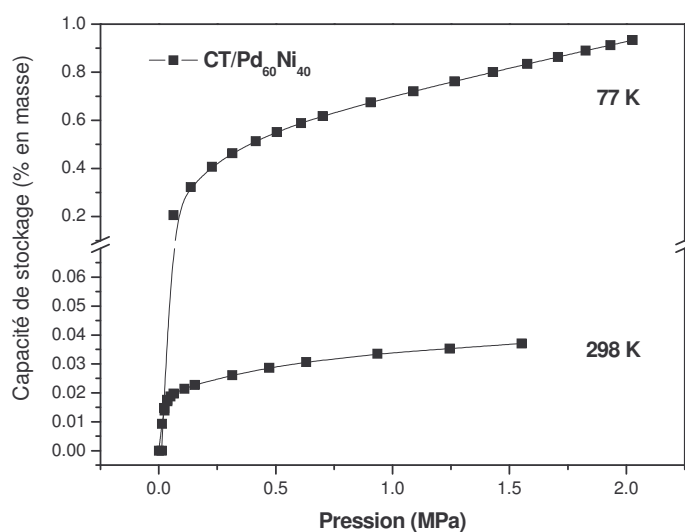


Figure IV 32. Courbes PCI de sorption d'H₂, à 77 K (en haute) et à 298 K (en bas), du composite CT/Pd_{0.60}Ni_{0.40}.

Les propriétés de désorption du composite CT/Pd_{0.60}Ni_{0.40} ont été étudiées par spectroscopie de thermodésorption en suivant la même procédure que celle utilisée pour tous les autres composés. La figure IV 33a montre le spectre de désorption d'hydrogène entre 20 et 100 K. On peut observer la présence de trois pics centrés respectivement à 28, 33 et 37 K qui correspondent à environ 0.7 % en masse. Comme cela a été déjà observé pour les autres composites, ces trois pics peuvent être attribués à de l'hydrogène faiblement adsorbé ou liquéfié sur la surface du CT (pic à 28 K) ou à de l'hydrogène désorbé par les méso (pic à 33 K) et micropores (pic à 37 K).

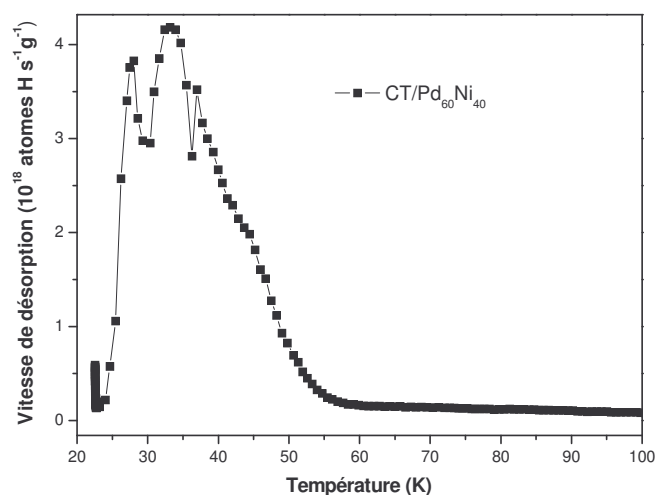


Figure IV 33. Courbe de désorption TDS, entre 20-100 K, du composé CT/Pd_{0.60}Ni_{0.40}.

IV.3.3 Conclusion

Nous avons montré que la méthode de synthèse mise au point dans cette étude permet de réaliser des alliages dans un milieu confiné. En particulier, un alliage ayant une composition atomique Pd_{0.60}Ni_{0.40} et une taille de particules de 2 à 5 nm a été dispersé dans les pores de la réplique de carbone. Comme cela a été déjà observé pour les autres composites contenant Pd et Ni, l'insertion de nanoparticules de Pd_{0.60}Ni_{0.40} modifie les propriétés texturales de la réplique de carbone et donc influence négativement la capacité d'hydrogénation à 77 K comme montré dans le tableau IV 11.

Au contraire, à température ambiante et environ 0.5 MPa, l'insertion de nanoparticules de Pd_{0.60}Ni_{0.40} augmente la capacité de stockage de la réplique de carbone d'environ 3 fois (tableau IV 11). Cependant, on observe aussi que le composite CT/Pd_{0.60}Ni_{0.40} montre une capacité inférieure à celles des composites contenant les nanoparticules de Pd (tableau IV 11). Cette différence peut s'expliquer en tenant compte que la substitution de Pd par le Ni entraîne une diminution du volume de la maille (54.05 Å³) par rapport au Pd pur (58.89 Å³) et donc il déstabilise la formation de la phase hydrure. Ce phénomène, dénommé *effet d'alliage*, est assez commun pour des alliages à base de Pd [34]. À la pression d'hydrogène à laquelle l'échantillon a été chargé, en effet, le système PdNi-H se

trouve encore dans la phase α comme rapporté par Hara et coll. [34] alors que le Pd, à la même pression, forme déjà une phase hydrure β ($\text{PdH}_{0.7}$).

Composé	B_{SSA} (m^2/g)	V_{N_2} (cm^3/g)	Capacité H_2 (% en masse)	
			77 K (2 MPa)	298 K (0.5 MPa)
CT	847	0.29	1.4	0.010
CT/10Pd	712 (782)	0.24 (0.26)	1.1	0.080
CT/20Pd	595 (711)	0.19 (0.23)	1.0	0.143
CT/12Ni	648 (736)	0.22 (0.25)	1.2	0.014
CT/ $\text{Pd}_{0.60}\text{Ni}_{0.40}$	469 (568)	0.16 (0.19)	0.9	0.028
B_{SSA} aire superficielle spécifique (méthode BET), V_{N_2} volume de micropores. (Entre parentes, les valeurs sont rapportées aux grammes de carbone)				

Tableau IV 11. Propriétés texturales et capacités de stockage d'hydrogène à 77 et 298 K, des composés CT, CT/10Pd, CT/20Pd, CT/12Ni et CT/ $\text{Pd}_{0.60}\text{Ni}_{0.40}$.

IV.4 Discussion

On a pu montrer que les répliques de carbone, grâce à leur réseau des pores, sont d'excellents candidats comme structure hôte pour la synthèse de nanoparticules métalliques ainsi que des alliages.

La méthode d'imprégnation par voie chimique de précurseurs sous forme de sels de différents métaux est une technique relativement simple pour la synthèse des clusters métalliques dans un milieu confiné. C'est sans doute la combinaison entre la taille des pores de la réplique de carbone ainsi que la nature chimique des métaux qui jouent un rôle important sur la taille finale des nanoparticules. Les mesures de diffraction des rayons X et la microscopie en transmission (MET) montrent en effet que la taille des clusters est égal à 2 nm pour le Pd, 5 nm pour l'alliage $\text{Pd}_{0.60}\text{Ni}_{0.40}$ et 12 nm pour le Ni. Le fait que la taille des particules de Ni soit plus grande de celles du Pd est un phénomène commun pour les particules métalliques dispersée dans des composés poreux carbonés [35, 36]. Cette différence peut être reliée au fait que la tension superficielle du

Ni est plus élevée que celle du Pd et donc les atomes de Ni ont une majeure tendance à coalescer [37-39].

On voit aussi que la structure de la réplique de carbone est très stable mais que l'insertion des nanoparticules métalliques entraîne une légère diminution de la surface spécifique ainsi que du volume des micropores (tableau IV 11). Ces paramètres en effet sont considérés comme les plus importants pour caractériser les matériaux poreux et leurs propriétés d'hydrogénation, surtout à basse température. À cet égard, les figures IV 34 et IV 35 montrent les graphes des capacités de stockage d'hydrogène, à 77 K, en fonction respectivement de la surface spécifique et du volume des micropores pour la réplique de carbone et les composites respectifs contenant du Pd (10 et 20% en masse), du Ni et l'alliage $\text{Pd}_{0.60}\text{Ni}_{0.40}$. On peut donc observer que la capacité de stockage augmente presque linéairement avec soit la surface spécifique, soit le volume des micropores. Il n'est donc pas possible d'identifier lequel de ceux deux paramètres est le plus pertinent pour expliquer la capacité de stockage car il existe une relation de proportionnalité directe entre le volume des micropores et la surface spécifique (figure IV 36). On peut donc constater que le mécanisme de physisorption, à très basse température, ne dépend pas de la nature chimique du métal ou de l'alliage mais exclusivement des propriétés texturales de la réplique de carbone.

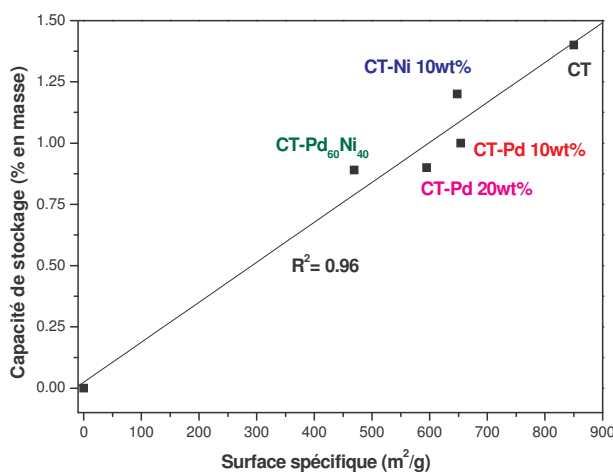


Figure IV 34. Courbe représentant la capacité de stockage à 77 K en fonction de la surface spécifique pour les différents échantillons étudiés. Le trait continu est un affinement linéaire des données expérimentales.

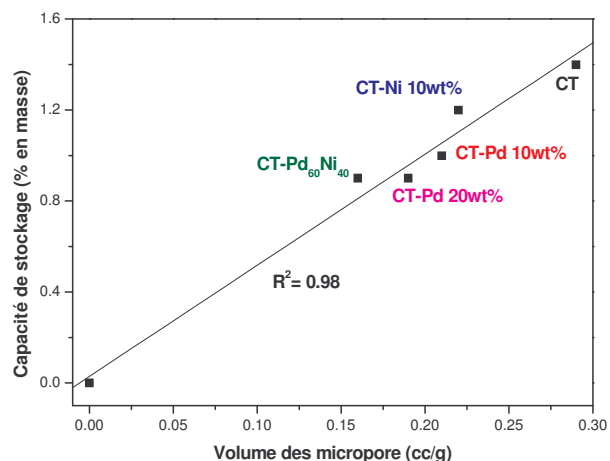


Figure IV 35. Courbe représentant la capacité de stockage à 77 K en fonction du volume de micropores pour les différents échantillons étudiés. Le trait continu est un affinement linéaire des données expérimentales.

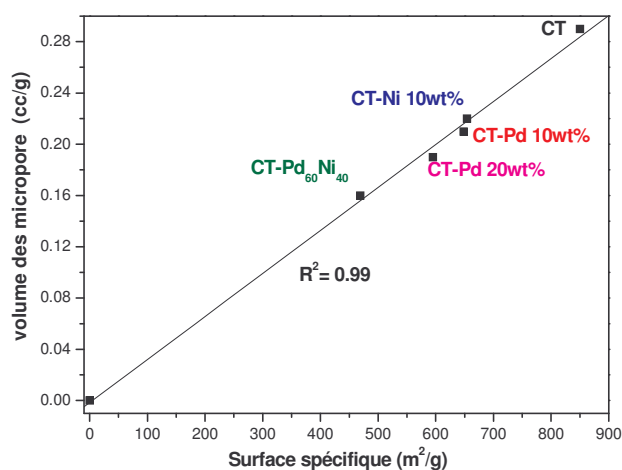


Figure IV 36. Courbe représentant le volume de micropores en fonction de la surface spécifique pour les différents échantillons étudiés. Le trait continu est un affinement linéaire des données expérimental.

Parmi les nombreuses propriétés physicochimiques qui rendent les clusters métalliques très différents par rapport aux composés microcristallins, la modification des propriétés d'hydrogénation est un aspect qui a attiré l'attention depuis longtemps mais qui n'a pas été encore complètement interprété. Une des raisons les plus souvent invoquées pour expliquer la différence d'absorption d'hydrogène entre les clusters et les métaux

cristallins, c'est la diminution du rapport entre le nombre d'atomes de surface et les atomes internes ainsi que l'absence de joints de grain dans les premiers. Cela entraîne une solubilité de l'hydrogène plus élevée dans la phase α mais aussi une réduction de la capacité de la phase hydrure β (rétrécissement du plateau) et donc une diminution de la capacité totale de stockage. Dans le cas du palladium, en effet, il a été observé que, à une pression donnée, la concentration minimale de la phase hydrure ($\beta_{\min}$) diminue lorsque la taille des particules décroît [13, 14, 40-43]. En particulier, il a été rapporté que, à température ambiante, $\beta_{\min}$ décroît de 0.6 H/Pd pour le Pd microcristallin jusqu'à 0.44 et 0.28 H/Pd pour le Pd ayant une taille respectivement de 10 et 3 nm [12, 14].

La plupart des clusters métalliques sont synthétisés dans des matrices organiques ou inorganiques (polyamides, polyimides, etc) afin d'empêcher les nanoparticules de coalescer. Il faut aussi prendre en compte que ces matrices n'interagissent pas avec l'hydrogène. Au contraire, dans notre étude les nanoparticules métallique sont dispersées dans un réseau de pores de la réplique de carbone qui adsorbe l'hydrogène même si c'est en faible quantité. Dans ces conditions, les propriétés d'hydrogénation des différents composites que nous avons synthétisés peuvent être influencées par l'interaction entre les nanoparticules métalliques et le support carboné selon un mécanisme coopératif dénommé *spillover* (Chapitre II). Le *spillover* de l'hydrogène peut être quantifié en évaluant la valeur H: M_t (M_t nombre total d'atomes métalliques) qui, dans le cas des métaux qui forment des hydrures, excède la valeur de la capacité de la phase hydrure [44]. Dans le tableau IV 13 sont rapportées les valeurs des capacités massiques de stockage d'hydrogène et les rapports atomiques H/ M_t , calculés à 0.5 MPa et 298 K, pour les différents composites synthétisés. En particulier, on peut observer que les composites contenant 10 et 20% en masse de Pd montrent les capacités de stockage les plus importantes. Les valeurs mesurées correspondent à 0.08 et 0.14 % en masse respectivement pour les composites CT/10Pd et CT/20Pd. Ces résultats sont 8 et 14 fois plus importants par rapport à la capacité de la réplique de carbone seule (0.01 % en masse). Si on suppose que le CT et les nanoparticules de Pd interagissent indépendamment avec l'hydrogène, les rapports H/ M_t que nous avons calculés correspondent donc à 0.81 et 0.75, respectivement pour les composites CT/10Pd et CT/20Pd. Ces valeurs sont proches de celle du Pd microcristallin ($\text{PdH}_{0.7}$) [11, 45].

Cependant on constate que les nanoparticules de Pd dispersées dans la réplique de carbone montrent une valeur H/Pd de 2.7 à 2.8 fois plus importantes que celles rapportées dans la littérature pour des nanoparticules de Pd dont la taille est d'environ 3 nm (0.28 H/M_t) [14]. Cette différence pourrait être attribuée à deux mécanismes coopératifs : le premier entraîne la migration des molécules ou atomes d'hydrogène ad/désorbés par les nanoparticules de Pd vers la réplique de carbone (*spillover direct*). Le deuxième concerne un processus inverse où les atomes d'hydrogène adsorbés par le CT peuvent diffuser à l'intérieur du réseau cristallin en facilitant donc la formation de la phase hydrure. Ce phénomène est souvent dénommé *spillover inverse* [44]. Une possible preuve expérimentale qui démontre que la formation de la phase hydrure dans les nanoparticules de Pd est favorisée par la présence de la réplique de carbone est donnée par les mesures de thermodésorption. En particulier, on peut observer que le pic relatif à la phase β est plus prononcé alors que celui de la transformation $\alpha + \beta$ est réduit pour les nanoparticules de Pd par rapport au Pd microcristallin (figure IV 13). On constate aussi le déplacement des pics vers les températures plus basses. Étant donné que la température d'un pic dans un spectre de thermodésorption est en relation avec l'énergie d'activation, le déplacement des pics de désorption des nanoparticules vers les températures plus basses confirme que la dissolution de l'hydrogène dans la phase α ainsi que la formation de la phase hydrure (β) sont favorisées dans les nanoparticules de Pd dispersées dans le CT par rapport au Pd microcristallin. On peut donc conclure qu'il y a une interaction entre les nanoparticules de Pd et la réplique de carbone qui favorise la formation de la phase hydrure ainsi qu'un effet de taille sur les propriétés d'hydrogénation par rapport au Pd microcristallin. Afin de vérifier si le fait de confiner les nanoparticules de Pd dans les pores a un effet sur les propriétés d'hydrogénation des composites CT/Pd, nous avons mélangé mécaniquement une poudre de Pd (la même que celle utilisée pour la calibration de l'appareil de thermodésorption) avec la réplique de carbone dans un rapport massique 1 à 20 (dans la suite il sera dénommé CTmix20Pd). Dans la figure IV 37 sont montrées les isothermes de sorption d'hydrogène, mesurées à 298 K, des composites CT/20Pd (cercles rouges) et CTmix20Pd (carrés noirs). En particulier on peut observer que la capacité de stockage du composite CT/20Pd (0.17% en masse) est environ deux fois plus élevée de celle du CTmix20Pd (0.09% en masse, H/M_t 0.5). Cette différence peut être attribuée au

phénomène du spillover en confirmant ainsi que l'effet de confiner des nanoparticules de Pd dans les pores de la réplique de carbone et l'interaction du processus d'absorption et de physisorption peuvent être exploitée pour améliorer les capacités d'hydrogénation du Pd et du CT pris indépendamment.

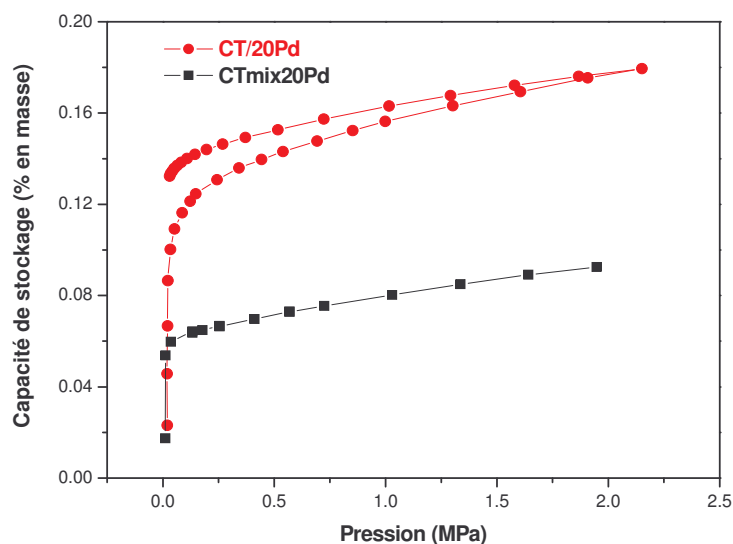


Figure IV 37. Courbes PCI de sorption d'H₂, à 298 K, des composites CT/20Pd (cercles rouges) et CTmix20Pd (carrés noirs).

Composé	Capacité H ₂ (% en masse) 298 K (0.5 MPa)	H/M _t
CT	0.010	0.0012 (H/C)
CT/10Pd	0.080	0.81
CT/20Pd	0.143	0.75
CT/12Ni	0.014	0.03
CT/Pd _{0.60} Ni _{0.40}	0.027	0.07
B _{SSA} aire superficielle spécifique (méthode BET), V _{N2} volume de micropores. (Entre parenthèse, les valeurs sont rapportées aux grammes de carbone)		

Tableau IV 12. Capacité de stockage d'hydrogène (% en masse) et rapport H/M_t pour le CT (H/C) et les composites CT/10Pd, CT/20Pd, CT/12Ni et CT/Pd_{0.60}Ni_{0.40}.

Pour ce qui concerne le composite CT/12Ni, on observe que l'insertion de nanoparticules dont la taille est d'environ 10 nm ne modifie pas significativement les propriétés de stockage de la réplique de carbone à température ambiante. On observe en effet que la quantité d'hydrogène absorbée par le CT/12Ni correspond à 0.014% en masse ou à 0.03 H/Mt. Ces différences par rapport aux composites contenant les nanoparticules de Pd pourraient être attribuées au fait que le Ni forme une phase hydrure exclusivement à très haute pression ($P > 340$ MPa). À la pression à laquelle les isothermes ont été mesurées, les nanoparticules de Ni ne peuvent absorber donc qu'une faible quantité d'hydrogène sous forme de solution solide (phase α). Légèrement différent est le comportement du composite CT/Pd_{0.60}Ni_{0.40} qui montre une capacité de stockage de 0.027% en masse, à 0.5 MPa, c'est-à-dire environ 3 fois plus importante que celle de la réplique de carbone. La valeur de H/Mt pour les nanoparticules de Pd_{0.60}Ni_{0.40}, est égale à 0.07. Cette valeur est deux fois plus importante que celle calculée pour les nanoparticules de Ni. Toutefois, elle est environ dix fois plus faible que les valeurs mesurées pour les nanoparticules de Pd. Cependant, on peut observer que l'isotherme à 298 K du composite contenant les nanoparticules de Pd_{0.60}Ni_{0.40} présente une courbure importante à basse pression et qu'elle atteint presque la saturation à 0.5 MPa (figure IV 32, en bas). Cela pourrait être une indication que, du à un effet de la taille, les nanoparticules de Pd_{0.60}Ni_{0.40}, à la différence des alliages PdNi microcristallins, dissolvent plus d'hydrogène dans la phase α . Cela pourrait aussi être attribué à une diminution du domaine d'existence de la solution solide comme cela a été montré pour des clusters de Pd. Compte tenu que les propriétés d'hydrogénation des alliages PdNi, à l'échelle nanométrique, n'ont été jamais étudiées, on ne peut pas donc exclure que la présence de la réplique ait aussi un effet pendant le processus de stockage d'hydrogène. À ce propos, des mesures préliminaires (pas montré dans ce travail) de thermodésorption ont montré que le composite CT/Pd_{0.60}Ni_{0.40} peut absorber de l'hydrogène qu'il ne peut pas être stocké réversiblement à température ambiante. Cet hydrogène pourrait être piégé dans des sites soit sur la surface des nanoparticules soit sur celle du CT et pour cette raison il nécessite de beaucoup d'énergie pour pouvoir être désorbé. Un autre aspect qu'on peut mettre en évidence, c'est que la capacité de stockage d'hydrogène à température ambiante est proportionnelle au taux de Pd (% en masse) pour les différents composites hybrides que nous avons synthétisés

comme cela est montré dans la figure IV 38. On voit donc que les nanoparticules de Pd ont l'effet le plus important sur les propriétés d'hydrogénation de la réplique de carbone par rapport aux nanoparticules de Ni et de l'alliage $\text{Pd}_{0.60}\text{Ni}_{0.40}$.

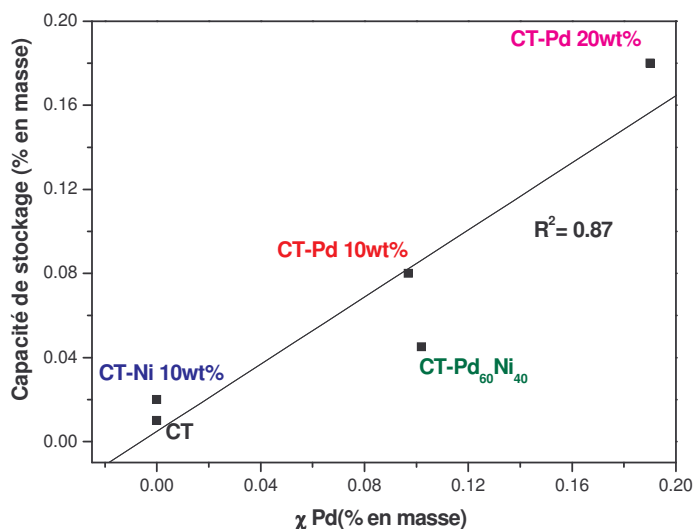


Figure IV 38. Courbe représentant les capacités de stockage en fonction de la concentration en masse de Pd pour le CT et les composite CT/10Pd, CT/20Pd, CT/12Ni et CT/Pd_{0.60}Ni_{0.40}.

IV.5 MOF-5 bridge/non-bridge

Comme cela a été montré pour la réplique de carbone, la possibilité d'avoir une structure de pores rigide et organisée, dont la distribution de la taille est homogène, est un aspect très intéressant pour la synthèse de nanoparticules métalliques et donc pour la réalisation de composés hybrides. À ce propos, les réseaux organométalliques (MOF), du fait d'avoir une surface spécifique ainsi qu'un volume de micropores très important, pourraient donc être d'excellents candidats. Très récemment, des essais ont été faits en utilisant le MOF 5 pour la synthèse des composés hybrides [46, 47]. En particulier, nous avons utilisé le MOF 5 dont la caractérisation structurale ainsi que les propriétés texturales ont été décrites dans le paragraphe III. 2. Comme cela a été mentionné précédemment, la technique qui a été suivie pour la synthèse du MOF 5 permet d'obtenir

un composé avec une surface spécifique d'environ $2300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Cette valeur est beaucoup plus élevée par rapport aux MOF-5 préparés par des méthodes conventionnelles. Dans ce paragraphe sera décrite la possibilité de synthétiser des composés hybrides par broyage mécanique. Par rapport aux hybrides constitués par l'insertion de nanoparticules métalliques dans les pores d'une réplique de carbone, décrit précédemment, dans les hybrides obtenus par broyage les nanoparticules métalliques sont dispersées sur la surface du composé poreux.

IV.5.1 Synthèse et caractérisation structurale

La préparation de deux composites hybrides, dénommés MOF-5/non bridge et MOF-5/bridge, a été réalisée par broyage mécanique en suivant une procédure similaire à celle décrite par Li et al. [46, 47]. En particulier, le composite MOF-5/non bridge a été synthétisé à partir d'un catalyseur à base de charbon actif contenant 5% en masse de Pt et de MOF 5 dans le rapport massique 9 à 1. Ce mélange a été broyé pendant une heure dans un broyeur à vibration. Le composite MOF-5/bridge a été synthétisé en utilisant le catalyseur contenant du Pt, le MOF-5 et du saccharose dans le rapport massique 1 :8 :6. Le mélange a été d'abord broyé pendant une heure, ensuite transféré dans un four et chauffé sous un flux d'argon (100 ml min^{-1}) à une vitesse de chauffage de 1 K min^{-1} jusqu'à 473 K pendant 3 heures. Ensuite, la température a été augmentée, toujours à la même vitesse de chauffage, jusqu'à 523 K et elle a été maintenue constante pour 12 heures. Enfin, l'échantillon a été refroidi jusqu'à température ambiante avec une vitesse de refroidissement de 1 K min^{-1} .

La caractérisation structurale des composites MOF-5/non bridge et MOF-5/bridge a été réalisée à l'aide de la diffraction des rayons X. Dans la figure IV 39 sont montrés les diffractogrammes des composites MOF-5/non bridge (ligne rouge) et MOF-5/bridge (ligne bleue) ainsi que celui du MOF-5 (ligne noire). On peut observer que les diffractogrammes des composites présentent une diminution générale de l'intensité des pics par rapport au MOF-5 seul. En particulier, on voit aussi que le broyage mécanique suivi par le traitement de recuit dans le cas du MOF-5/bridge montre une meilleure cristallisation par rapport au composite MOF-5/non bridge.

La morphologie des composites a été étudiée par microscopie électronique à balayage (SEM). Les images SEM (figure IV 40a,b) montrent que le composite MOF-5/non bridge présente des agglomérats fortement désorganisés (figure IV 40a) ainsi que des cristaux cubiques. On peut observer que même les cubes présentent beaucoup de fissures (figure IV 40b) alors que dans le cas du MOF-5 les parois sont complètement lisses (figure III. 7). On voit donc que l'effet du broyage mécanique entraîne la modification de la structure du MOF 5 confirmant ainsi les mesures de diffraction des rayons X. La morphologie du composite MOF-5/bridge (figure IV 41a,b) est légèrement différente par rapport au MOF-5/non bridge (figure IV 40a,b). On voit en effet une diminution des particules totalement désorganisées (figure IV 41a) et surtout qu'ils existent des cristaux qui gardent une parfaite structure cubique (figure IV 41b). Ces différences pourraient être attribuées soit au traitement de recuit auquel le composite MOF-5/bridge a été soumis soit au fait que le saccharose, pendant le broyage, peut de quelque façon agir comme agent lubrifiant en limitant la modification des cristaux du MOF-5. Ces aspects peuvent aussi expliquer l'augmentation de l'intensité des pics dans le diffractogramme de rayons X.

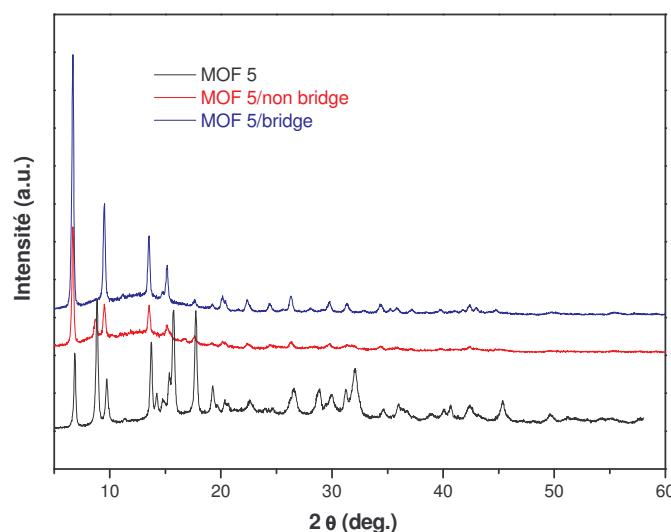


Figure IV 39. Diagrammes de diffraction des rayons X des composites MOF-5/non bridge (ligne rouge), MOF-5/bridge (ligne bleue) et du MOF-5 (ligne noire); radiation Cu-K α .

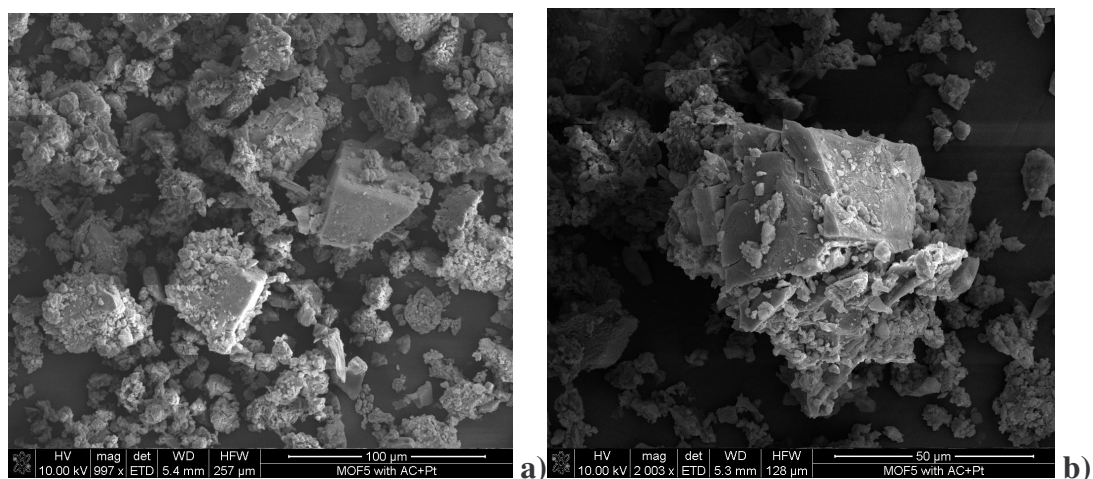


Figure IV 40a, b. Images SEM des cristaux du composite MOF-5/non bridge.

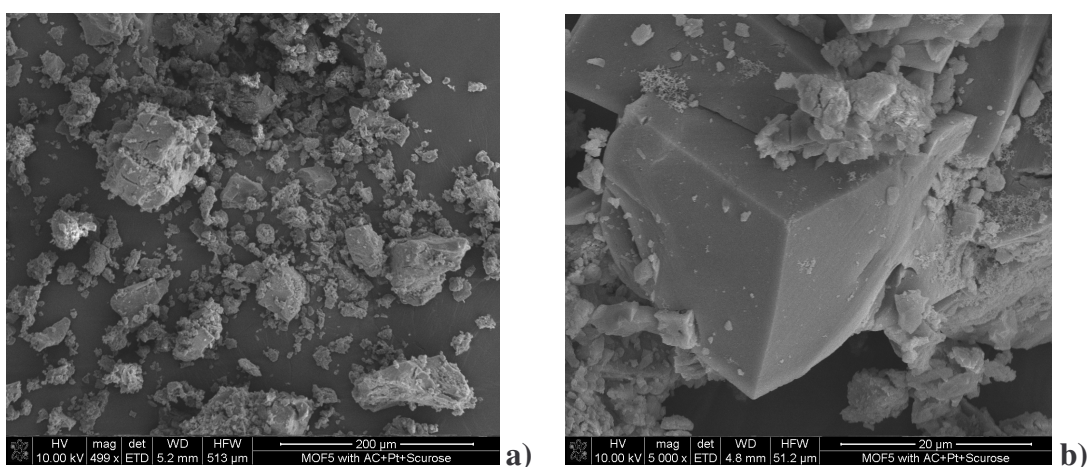


Figure IV 41a, b. Images SEM des cristaux du composite MOF-5/bridge.

Les propriétés texturales des composites MOF-5/non bridge (cercles rouges) et MOF-5/bridge (triangles bleus) ont été analysées par mesure d'adsorption d'azote. La figure IV 42 montre les isothermes d'ad/désorption dont la forme (type I, Chapitre II 2) est typique des composés qui présentent des micropores. Les paramètres texturaux obtenus sont regroupés dans le tableau IV 13. En particulier, on peut noter que la surface spécifique, mesurée par la méthode BET, des composites MOF-5/non bridge et MOF-5/bridge, sont respectivement de 479 et 1235 m^2g^{-1} alors que celle du MOF-5 est de 2296 m^2g^{-1} . On peut constater aussi que le volume des micropores décroît entre le MOF-5 (1.163 cm^3g^{-1}) et les composites 'bridge' (0.71 m^3g^{-1}) et 'non bridge' (0.18 cm^3g^{-1}). Ces résultats sont en accord avec les mesures de diffraction des rayons X et de la microscopie à balayage et ils

confirment que le broyage mécanique entraîne une modification importante de la structure du MOF et donc du réseau des pores.

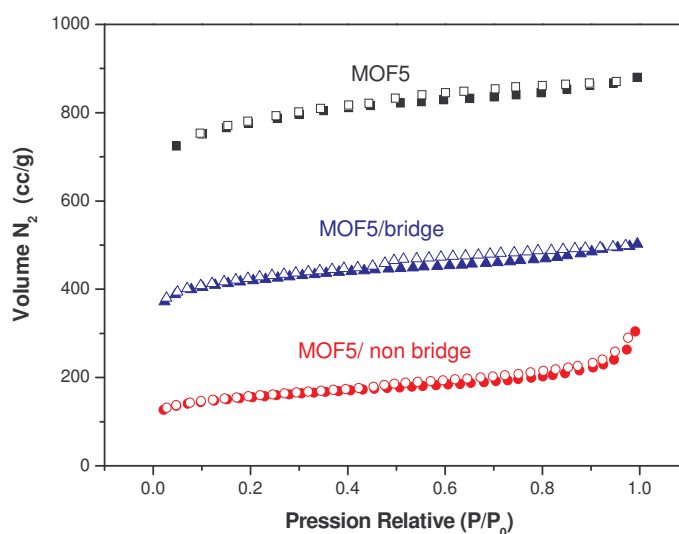


Figure IV 42. Isothermes d'adsorption (symboles pleins) et de désorption (symboles vides) d'azote des composite MOF-5/non bridge (cercles rouges) et MOF-5/bridge (triangles bleus) et MOF-5 (carrés noirs).

Composé	B_{SS} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	V_{N_2} (cm^3/g)
MOF5	2296	1.243	1.163
MOF-5/non bridge	479	0.43	0.18
MOF-5/bridge	1235	0.61	0.71
B_{SS} surface spécifique (méthode BET), V_p volume total de pores, V_{N_2} volume de micropores.			

Tableau IV 13. Propriétés texturales des composites MOF-5/non bridge et MOF-5/bridge et du MOF-5, déterminées par l'isotherme d'ad/desorption d'azote.

IV.5.2 Propriétés d'hydrogénation

Les propriétés d'hydrogénation des composites MOF-5/non bridge et MOF-5/bridge ont été étudiées, au Max Planck Institute à Stuttgart, à l'aide d'un système manométrique de type Sievert. Avant d'être mesurés, les échantillons ont été dégazés sous vide (10^{-10} MPa) à une température de 473 K. Les isothermes d'adsorption d'hydrogène ont été mesurées à 298 K, à une pression comprise entre 1 et 7.5 MPa. Chaque point de l'isotherme a été mesuré indépendamment en dégazant l'échantillon sous vide (10^{-10} MPa) et à 473 K entre chaque mesure. La figure IV 43 montre les isothermes de sorption d'hydrogène des composites MOF-5/non bridge et MOF-5/bridge, mesurées à 298 K, qui présentent un profil linéaire de type Henry. Les capacités de stockage d'hydrogène atteignent environ 0.15 et 0.25 % en masse respectivement pour les composites MOF-5/non bridge et MOF-5/bridge. Ces valeurs sont en total désaccord avec les résultats rapportés (1.6 et 1.8 % en masse respectivement) par Li et coll. [46, 47] pour des composites similaires.

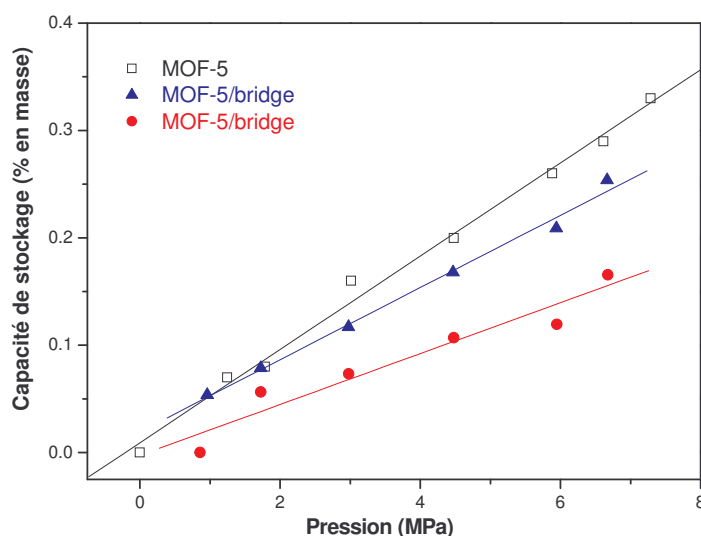


Figure IV 43. Courbes PCT de sorption d'H₂ à 298 K des composites MOF-5/non bridge (cercles rouges), MOF-5/bridge (triangles bleus) et du MOF-5 (carrés noirs). Les lignes correspondent aux régressions linéaires des données expérimentales.

IV.5.3 Conclusion

On peut conclure que la synthèse des composites hybrides par broyage mécanique du MOF-5 et d'un catalyseur à base de Pt n'apporte aucune amélioration des propriétés d'hydrogénation à température ambiante. Les capacités de stockage des composites MOF-5/non bridge (0.15% en masse) et MOF-5/bridge (0.25% en masse) sont en effet plus basses que celles du MOF-5 (0.32% en masse) ainsi que du catalyseur (0.32% en masse), comme cela est montré en figure IV 44. On voit donc que le broyage mécanique a le seul effet d'influer négativement sur les propriétés texturales du MOF-5 ainsi que sur les propriétés d'hydrogénation. Comme cela a été rappelé précédemment, les valeurs obtenues dans cette étude sont d'environ un ordre de grandeur plus petites par rapport à ceux rapportées par Li et coll. [46, 47] même si les composites que nous avons synthétisés ont une surface spécifique plus importante (tableau IV 14). Li et coll. expliquent leurs résultats (l'augmentation de la capacité de stockage de 4 à 7.5 fois par rapport au MOF-5) en supposant un mécanisme de spillover où le catalyseur agit comme accepteur primaire d'hydrogène et le MOF-5 comme accepteur secondaire dans le cas du composite MOF-5/non bridge. Ils supposent aussi qu'une amélioration ultérieure de la capacité de stockage ait lieu dans la composite MOF-5/bridge grâce au fait que l'ajout de saccharose et le traitement thermique créent un meilleur contact entre le catalyseur et le MOF-5 et donc favorisent l'effet de spillover. Nos résultats ne peuvent pas confirmer ceux de Li et coll.

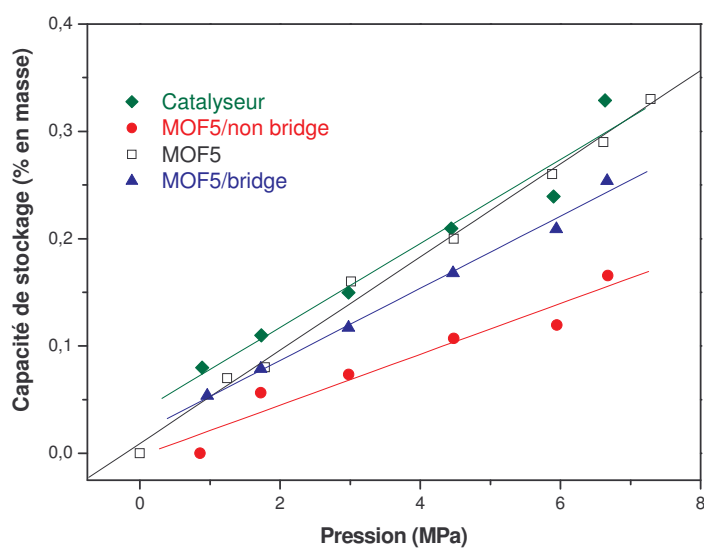


Figure IV 44. Courbes PCT de sorption d'H₂ à 298 K des composites MOF-5/non bridge (cercles rouges), MOF-5/bridge (triangles bleus), MOF-5 (carrés noirs) et du catalyseur à base de Pt (losanges verts).

Composé	B _{SS} (m ² /g)	V _p (cc/g)	V _{N₂} (cc/g)	Capacité H ₂ (% en masse)
				298 K
MOF-5	2296	1.24	1.16	0.32
MOF-5/non bridge	479	0.43	0.18	0.15
MOF-5/bridge	1235	0.71	0.61	0.25
MOF-5 ^a	1021	0.39	-	-
MOF-5/bridge ^a	890	-	-	1.8

B_{SS} surface spécifique (méthode BET), V_{N₂} volume de micropores.
^a Li

Tableau IV 14. Propriétés texturales et capacités de stockage d'hydrogène à 298 K, des composites MOF-5/non bridge et MOF-5/bridge, MOF-5 et du catalyseur à base de Pt.

Références Chapitre IV.

- [1]. R. W. P. Wagemans, J. H. Van Lenthe, P. E. De Jongh, A. Jos Van Dillen, K. P. De Jong, *Hydrogen Storage in Magnesium Clusters: Quantum Chemical Study*. J. Am. Chem. Soc., 2005. **127** 16675-16680.
- [2]. A. Pundt, R. Kirchheim, *Hydrogen in Metals: Microstructural Aspects*. Annu. Rev. Mater. Res., 2006. **36** 555-608.
- [3]. F. Winter, G. L. Bezemer, C. Van Der Spek, J. D. Meeldijk, A. Jos Van Dillen, J. W. Geus, K. P. De Jong, *TEM and XPS studies to reveal the presence of cobalt and palladium particles in the inner core of carbon nanofibers*. Carbon, 2005. **43** 327-332.
- [4]. S. H. Joo, S. J. Choi, I. Oh, J. Kwak, Z. Liu, O. Terasaki, *Ordered nanoporous arrays of carbon supporting high dispersions of platinum nanoparticles*. Nature, 2001. **6843** 169-172.
- [5]. S. Lozano-Perez, J. M. Titchmarsh, M. L. Jenkins, *Determination of the Fe content of embedded Cu-rich particles in ferritic alloys using energy-filtered TEM*. Ultramicroscopy, 2006. **106** 75-91.
- [6]. B. Schaffer, G. Kothleitner, W. Grogger, *EFTEM spectrum imaging at high-energy resolution*. Ultramicroscopy, 2006. **106** 1129-1138.
- [7]. A. Stern, A. Resnik, D. Shaltiel, *Thermal desorption spectra of the PdH_x system in a powder form*. J. Phys. F: Met. Phys., 1984. **14** 1625-1639.
- [8]. B. Panella, M. Hirscher, B. Ludescher, *Low-temperature thermal-desorption mass spectroscopy applied to investigate the hydrogen adsorption on porous materials*. Micro. Meso. Mater., 2007. **103** 230-234.
- [9]. B. Panella, K. Hönes, U. Müller, N. Trukhan, M. Schubert, H. Pütter, M. Hirscher, *Desorption Studies of Hydrogen in Metal-Organic Frameworks*. Angew. Chem. Int. Ed, 2008. **48** 2138-2142.
- [10]. B. Panella, *Hydrogen Storage by Physisorption on Porous Materials*. Stuttgart (MPI-MF), 2006. **Universität Stuttgart**.
- [11]. H. Frieske, E. Wicke, *Magnetic Susceptibility and Equilibrium Diagram of PdH_n*. Berichte der Bunsen-Gesellschaft, 1973. **77** 48-52.
- [12]. R. Kirchheim, T. Mütschele, W. Kieninger, *hydrogen in amorphous and nanocrystalline metals*. Mater. Sci. Eng., 1988. **99** 457-462.
- [13]. J. A. Eastman, L. J. Thompson, B. J. Kestel, *Narrowing of the palladium-hydrogen miscibility gap in nanocrystalline palladium*. Phys. Rev. B, 1993. **48** 84-92.
- [14]. A. Pundt, C. Sachs, M. Winter, M. T. Reetz, D. Fritsch, R. Kirchheim, *Hydrogen sorption in elastically soft stabilized Pd-clusters*. J. Alloy. Compd, 1999. **293-295** 480-483.
- [15]. T. Kuji, Y. Matsumura, H. Uchida, T. Aizawa, *Hydrogen absorption of nanocrystalline palladium*. J. Alloy. Compd., 2002. **330-332** 718-722.
- [16]. M. Yamauchi, H. Kitagawa, *Hydrogen absorption of the polymer-coated Pd nanoparticle*. Synth. Met, 2005. **353-356** 353-356.
- [17]. T. Roussel, R. J.-M. Pellenq, M. Bienfait, C. Vix-Guterl, R. Gadiou, F. Béguin, M. Johnson, *Thermodynamic and Neutron Scattering Study of Hydrogen*

- Adsorption in Two Mesoporous Ordered Carbons*. Langmuir, 2006. **22** 4614-4619.
- [18]. T. Wilson, A. Tyburski, M. R. Depies, O. E. Vilches, D. Becquet, M. Bienfait, *Adsorption of H₂ and D₂ on Carbon Nanotube Bundles*. J. Low. Temp. Phys., 2002. **126** 403-408.
- [19]. P.A. Georgiev, D.K. Ross, A. De Monte, U. Montaretto-Marullo, R.A.H. Edwards, A.J. Ramirez-Cuesta, M.A. Adams, and D. Colognesi, *In situ inelastic neutron scattering studies of the rotational and translational dynamics of molecular hydrogen adsorbed in single-wall carbon nanotubes (SWNTs)*. Carbon, 2005. **43** 895-906.
- [20]. K.A. Williams, and P.C. Eklund, *Monte Carlo simulations of H₂ physisorption in finite-diameter carbon nanotube ropes*. Chem. Phys. Lett., 2000. **320** 352-358.
- [21]. L. Del Bianco, F. Boscherini, A. L. Fiorini, M. Tamisari, F. Spizzo, M. Vittori Antisari, E. Piscopiello, *Exchange bias and structural disorder in the nanogranular Ni/NiO system produced by ball milling and hydrogen reduction*. Phys. Rev. B, 2008. **77** 094408.
- [22]. Y. Jeon, G. H. Lee, J. Park, B. Kim, Y. Chang, *Magnetic Properties of Monodisperse NiH_x Nanoparticles and Comparison to Those of Monodisperse Ni Nanoparticles*. J. Phys. Chem. B, 2005. **109** 12257 - 12260.
- [23]. B. Baranowski, *Metal-Hydride Systems at High Hydrogen Pressure*, in *Hydrogen in Metals II*, G. A. A. J. Völkl, Editor. 1978, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York.
- [24]. A. G. Boudjahem, S. Monteverdi, M. Mercy, D. Ghanbaja, M. M. Bettahar, *Nickel nanoparticles supported on silica of low surface area, Hydrogen chemisorption and TPD and catalytic properties*. Cat. Lett, 2002. **84** 115-123.
- [25]. L. Znak, J. Zielinski, *Interaction of Hydrogen with Unsupported and Supported Nickel*. Langmuir, 2006. **22** 8758-8763.
- [26]. J. Ding, K. Y. Chan, J. W. Ren, F. S. Xiao, *Platinum and platinum-ruthenium nanoparticles supported on ordered mesoporous carbon and their electrocatalytic performance for fuel cell reactions*. Electr. Acta, 2005. **50** 3131-3141.
- [27]. L. R. Bidwell, *Unit-cell dimensions of Ni-Pd alloys at 25 and 900 °C*. Acta. Cryst., 1964. **17** 1473-1474.
- [28]. N. Nunomura, H. Hori, T. Teranishi, M. Miyake, S. Yamada, *Magnetic properties of nanoparticles in Pd/Ni alloys*. Phys. Lett. A., 1998. **249** 524-530.
- [29]. N. Nunomura, T. Teranishi, M. Miyake, A. Oki, S. Yamada, N. Toshima, H. Hori, *Magnetization of nano-fine particles of Pd/Ni alloys*. J. Magn. Magn. Mater., 1998. **177-181** 947-948.
- [30]. S. S. M. Tavares, J. M. Pardal, T. Gurova, J. R. R. Bernardo, J. M. Neto, *X-ray diffraction, scanning electron microscopy and magnetic characterization of hydrogenated Ni-Pd alloys*. J. Alloy. Compd, 2004. **384** 152-156.
- [31]. S. Luo, C. N. Park, T. B. Flanagan, *Analysis of sloping plateaux in alloys and intermetallic hydrides: II. Real systems*. J. Alloy. Compd., 2004. **384** 208-216.
- [32]. T. B. Flanagan, H. Noh, J. D. Clewley, J. G. Barker, *Evidence from SANS and H₂ solubilities for H-enhanced metal atom diffusion in Pd-Ni alloys*. Scr. Mater, 1998. **39** 1607-1611.

- [33]. Z. Gavra, J. R. Johnson, J. J. Reilly,, *Decomposition kinetics of palladium nickel hydride*. J. Less-Common. Met, 1991. **172-174** 107-115.
- [34]. M. Hara, L. Wan, M. Matsuyama, K. Watanabe, *Alloying effect on heat of hydride and deuteride formation for Pd-based binary alloys*. J. Alloy. Compd, 2007. **428** 252-255.
- [35]. A. Ansón, E. Lafuente, E. Urriolabeitia, R. Navarro, A. M. Benito, W. K. Maser, M. T. Martínez, *Hydrogen Capacity of Palladium-Loaded Carbon Materials*. J. Chem. Phys. B, 2006. **110** 6643 - 6648.
- [36]. M. Zielin'ski, R. Wojcieszak, S. Monteverdi, M. Mercy, M. M. Bettahar, *Hydrogen storage in nickel catalysts supported on activated carbon*. Int.J.Hydro.Energy, 2007. **32** 1024-1032.
- [37]. K. F. Wojciechowski, *Surface energy of metals: theory and experiment*. Surf. Sci, 1999. **437** 285-288.
- [38]. S. Y. Davydov, *Calculation of the activation energy for surface self-diffusion of transition-metal atoms*. Phys. Solid State, 1999. **41** 8-10.
- [39]. S. Y. Davydov, S. K. Tikhonov, *On the cohesive approach to the calculation of d-metal adsorption properties*. Surf. Sci, 1997. **371** 157-167.
- [40]. T. Kuji, H. Uchida, M. Sato, W. Cui, *Thermodynamic properties of hydrogen in fine Pd powders*. J. Alloy. Compd, 1999. **293-295** 19-22.
- [41]. M. Suleiman, J. Faupel, C. Borchers, H.-U. Krebs, R. Kirchheim, A. Pundt, *Hydrogen absorption behaviour in nonometer sized palladium samples stabilised in soft and hard matrix*. J. Alloy.Comp., 2005. **404-406** 523-528.
- [42]. A. Pundt, M. Suleiman, C. Bähz, M. T. Reetz, R. Kirchheim, N. M. Jisrawi, *Hydrogen and Pd-clusters*. Mater. Sci. Eng. B, 2004. **108** 19-23.
- [43]. M. Yamauchi, R. Ikeda, H. Kitagawa, M. Takata, *Nanosize Effects on Hydrogen Storage in Palladium*. J. Phys. Chem. C, 2008. **112** 3294-3299.
- [44]. W. C. Conner Jr., J. L. Falconer, *Spillover in Heterogeneous Catalysis*. Chem. Rev., 1995. **95** 759-788.
- [45]. J. A. Eastman, L. J. Thompson, B. J. Kestel,, *Narrowing of the palladium–hydrogen miscibility gap in nanocrystalline palladium*. Phys. Rev. B, 1993. **48** 84–92.
- [46]. Y. Li, R. T. Yang, *Significantly Enhanced Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks via Spillover*. J. Am. Chem. Soc., 2006. **128** 726-727.
- [47]. Y. Li, R. T. Yang, *Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks by Bridged Hydrogen Spillover*. J. Am. Chem. Soc., 2006. **128** 8136-8137.

Conclusion et perspectives

Conclusions et perspectives.

La possibilité de synthétiser des composés hybrides obtenus par la combinaison de matériaux poreux et de nanoparticules métalliques a été largement étudiée dans ce travail. Les avantages principaux de ce type de composés consistent à pouvoir utiliser le réseau des pores pour l'insertion des nanoparticules métalliques mais aussi de combiner les différentes propriétés d'hydrogénation des constituants de l'hybride. Les matériaux poreux, en effet, physisorbent l'hydrogène alors que les métaux et les composés intermétalliques absorbent l'hydrogène. L'autre aspect que nous avons étudié c'est l'effet du confinement ainsi que l'effet de la taille sur les propriétés d'hydrogénation des clusters métalliques. Nous avons aussi étudié l'influence de la composition chimique des différents matériaux poreux sur l'interaction avec les clusters métalliques et donc l'effet sur les propriétés d'hydrogénation des composés hybrides. En particulier, deux types de matériaux poreux ont été étudiés : une réplique de carbone (CT) et un réseau organométallique (MOF-5). La caractéristique principale de ces matériaux est d'avoir un réseau tridimensionnel de pores très bien défini dont la taille est de quelques nanomètres. La structure de ces composés a été caractérisée à l'aide de la diffraction des rayons X, de la microscopie en transmission (TEM) et à balayage (SEM) et des mesures d'ad/désorption d'azote (BET). Une fois déterminée la structure, les propriétés d'hydrogénation de chaque matériau poreux ont été mesurées à l'aide d'une méthode volumétrique de type Sievert, soit à 77 K soit à température ambiante. Enfin, la spectroscopie de thermodésorption a été utilisée pour caractériser les propriétés de désorption d'hydrogène entre 20 K et 450 K et aussi pour déterminer les sites d'adsorption à partir des pics des spectres de désorption.

On a montré que, à 77 K, les isothermes d'adsorption présentent la forme typique des isothermes de Langmuir. Cela, combinée à la réversibilité de la capacité de stockage d'hydrogène, est une indication que le mécanisme de sorption prédominant à très basse température est la physisorption pour tous les matériaux poreux étudiés. On a pu observer qu'à 77 K la capacité massique croît presque linéairement avec la surface spécifique et le volume de micropores. Les valeurs mesurées varient entre 1.4 (CT) et 4.5 % en masse (MOF-5). Les résultats obtenus dans cette étude sont en accord avec les mesures

présentées dans la littérature pour d'autres matériaux poreux tels que les charbons actifs, les nanotubes, les MIL et d'autres types de réplique de carbone. On voit donc qu'il est possible de comparer les capacités de stockage d'hydrogène des différents types de matériaux poreux, à 77 K, en utilisant la relation entre la capacité de stockage d'hydrogène et la surface spécifique ou le volume de micropores.

Au contraire, à température ambiante, les isothermes peuvent être décrites avec une équation linéaire en accord avec la loi d'Henry. Celle-ci est une indication de que, à cette température, les interactions entre les molécules d'hydrogène et les pores sont très faibles et que la saturation n'est pas atteinte même à pression élevée. Comme cela a été déjà noté pour les mesures à 77 K, on a observé que la capacité de stockage croît avec la surface spécifique et le volume de micropores. Les valeurs mesurées varient entre 0.01 (CT) et 0.15 % en masse (MOF-5).

De plus, les mesures de thermodésorption de la réplique de carbone, à basse température, ont permis de mettre en évidence la présence de deux pics entre 20 K et 50 K. Ces deux pics ont été attribués à de l'hydrogène adsorbé dans des mésopores et dans des micropores, respectivement.

On a aussi montré qu'à partir des précurseurs sous forme de sels de Pd et Ni et en utilisant une méthode d'imprégnation, il est possible d'introduire des nanoparticules métalliques (Pd et Ni) ainsi que des alliages (PdNi) dans les pores d'une réplique de carbone. Les mesures de diffraction des rayons X et la microscopie en transmission (MET) ont montré que les clusters métalliques ont une taille de 2 nm pour le Pd, 5 nm pour l'alliage $\text{Pd}_{0.60}\text{Ni}_{0.40}$ et 12 nm pour le Ni. On a vu que la structure de la réplique de carbone est assez rigide. L'insertion des nanoparticules métalliques entraîne seulement une légère diminution de la surface spécifique ainsi que du volume des micropores. L'effet de la modification des propriétés texturales sur les propriétés d'hydrogénation implique une réduction de la capacité de stockage d'hydrogène à 77 K. Les valeurs mesurées en effet décroissent de 1.4 % en masse pour le CT à environ 1 % en masse pour le CT contenant les clusters métalliques. On a pu constater que le mécanisme de physisorption, à très basse température, ne dépend pas de la nature chimique du métal ou de l'alliage mais exclusivement des propriétés texturales de la réplique de carbone.

Au contraire, à température ambiante, les composites contenant 10 et 20% en masse de nanoparticules de Pd ont montré les capacités de stockage d'hydrogène les plus importantes par rapport aux autres composites contenant le Ni ou l'alliage PdNi. Les valeurs mesurées pour les composites CT/10Pd et CT/20Pd sont respectivement 8 et 14 fois plus importantes que la capacité de la réplique de carbone. Le rapport H/M_t que nous avons calculé sont proches de ceux du Pd microcristallin ($PdH_{0.7}$) [1-3]. Cependant, on a constaté que il est environ 2.5 fois plus important que celui publié pour des nanoparticules de Pd dont la taille est d'environ 3 nm ($0.28 H/M_t$) [3]. Cette différence a été attribuée à un mécanisme coopératif qui comporte soit la migration des molécules ou atomes d'hydrogène depuis les nanoparticules de Pd vers la réplique de carbone (*spillover direct*), soit au processus inverse qui facilite la formation de la phase hydrure (*spillover inverse*) [4]. Grace aux mesures de thermodésorption, on a observé en effet que le pic relatif à la phase β est plus prononcé alors que celui de la transformation $\alpha + \beta$ est plus petit pour les nanoparticules de Pd par rapport au Pd microcristallin. On a constaté aussi le déplacement des pics vers des températures plus basses. De plus, on a montré que l'effet de confinement améliore les propriétés de stockage par rapport aux hybrides obtenus par simple mélange d'une poudre de Pd et de CT. On peut donc conclure qu'il y a une interaction entre les nanoparticules de Pd et la réplique de carbone qui améliore les propriétés d'hydrogénation par rapport au Pd microcristallin et à la réplique seule. Légèrement différent est le comportement du composite CT/ $Pd_{0.60}Ni_{0.40}$ qui montre, à température ambiante, une capacité de stockage d'hydrogène d'environ 3 fois plus importante que celle de la réplique de carbone mais plus petite que celles des composites CT/Pd. On a vu aussi que pour les nanoparticules de $Pd_{60}Ni_{40}$, la valeur de H/M_t est deux fois plus importante que celle des nanoparticules de Ni. Cependant, on a constaté que du à un effet de taille, les nanoparticules de $Pd_{0.60}Ni_{0.40}$ à la différence des alliages $Pd_{1-x}Ni_x$ microcristallins, dissolvent plus d'hydrogène dans la phase α . Compte tenu que les propriétés d'hydrogénation des alliages $Pd_{1-x}Ni_x$, à l'échelle nanométrique n'ont été jamais étudiées, on ne peut donc pas exclure que la présence de la réplique ait aussi un effet pendant le processus de stockage d'hydrogène, surtout si on considère que les mesures de thermodésorption préliminaires ont montré que les nanoparticules de

$\text{Pd}_{0.60}\text{Ni}_{0.40}$ désorbent de l'hydrogène plus importante que celle des nanoparticules de Pd même si a température relativement élevée (330-350 K).

Les résultats présentés dans cette étude fournissent une des premières investigations sur les propriétés d'hydrogénation des clusters métalliques ainsi que des alliages dans des milieux confinés. La méthode de synthèse utilisée ouvre la possibilité de préparer, en choisissant des précurseurs adaptés, un grand nombre des composés hybrides. Un autre aspect qui pourrait être pris en compte c'est l'existence d'une relation entre la taille des clusters et la taille de pores des composés poreux utilisés.

Les composés hybrides que nous avons synthétisés pourraient être aussi exploités comme catalyseurs dans des réactions d'hydrogénation d'un grand nombre de composés organiques [5] mais aussi pour des applications dans le domaine de la biologie [6].

L'étude des propriétés d'hydrogénation présentée dans ce travail constitue des résultats préliminaires qui montrent comment l'effet de la taille ainsi que l'effet de confinement peuvent influencer le processus de sorption d'hydrogène. Des recherches supplémentaires seront nécessaires pour éclaircir le mécanisme exact qui règle l'interaction entre la matrice poreuse et les clusters métalliques. Des mesures d'absorption des rayons X, par exemple, pourraient donner en effet des informations concernant l'état électronique (XANES) ainsi que l'ordre local (EXAFS) des clusters métalliques et aussi de la réplique de carbone. De cette façon, on pourrait établir la force d'interaction entre les constituants du composé hybride. Des mesures de diffraction des neutrons in situ pourraient également être très utiles pour localiser les différents sites où l'hydrogène est absorbé dans les clusters métalliques et aussi établir les transformations de phase qui interviennent pendant le processus d'hydrogénation.

Références

- [1]. H. Frieske, E. Wicke, *Magnetic Susceptibility and Equilibrium Diagram of PdH_n*. Berichte der Bunsen-Gesellschaft, 1973. **77** 48-52.
- [2]. J. A. Eastman , L. J. Thompson , B. J. Kestel, *Narrowing of the palladium–hydrogen miscibility gap in nanocrystalline palladium*. Phys. Rev. B, 1993. **48** 84–92.
- [3]. A. Pundt, C. Sachs, M. Winter , M. T. Reetz , D. Fritsch , R. Kirchheim, *Hydrogen sorption in elastically soft stabilized Pd-clusters*. J. Alloy. Compd, 1999. **293–295** 480–483.
- [4]. W. C. Conner Jr., J. L. Falconer, *Spillover in Heterogeneous Catalysis*. Chem. Rev., 1995. **95** 759-788.
- [5]. S. Takenaka, Y. Shigeta, E. Tanabe, K. Otsuka, *Methane Decomposition into Hydrogen and Carbon Nanofibers over Supported Pd-Ni Catalysts: Characterization of the Catalysts during the Reaction*. J. Phys. Chem. B, 2004. **108** 7665 - 7673.
- [6]. T. Sen, A. Sebastianelli, I. J. Bruce, *Mesoporous Silica-Magnetite Nanocomposite: Fabrication and Applications in Magnetic Bioseparations*. J. Am. Chem. Soc., 2006. **128** 7130 - 7131.

Résumé

Plusieurs verrous scientifiques et technologiques empêchent aujourd'hui de développer une technique et/ou un matériau qui permette de stocker une quantité importante d'hydrogène à pression et température ambiante dans un volume et un poids acceptable pour des applications embarquées. Une possible solution consiste à synthétiser des matériaux hybrides (matériaux poreux/métaux ou alliages) où les processus d'adsorption et d'absorption pourraient coopérer pour obtenir une capacité de stockage d'hydrogène en adéquation avec les besoins des applications. Notre travail a consisté à identifier et caractériser différents matériaux poreux ayant une organisation de pores bien définie et une taille de l'ordre de quelques nanomètres. Parmi eux, ont été choisis : une réplique de carbone (CT) et un réseau organométallique (MOF-5). De plus, plusieurs métaux nobles (Ni, Pd et Pt) ont été choisis pour leur facilité à dissocier l'hydrogène et à former des alliages (Pd-Ni) avec différentes compositions en milieu aqueux (oxydant). Une méthode d'imprégnation par voie chimique ainsi que le broyage mécanique ont été utilisés pour la synthèse des hybrides. L'étude des propriétés structurales, texturales et thermodynamiques (hydrogénation) des composites CT/Pd a montré qu'un effet coopératif existe entre les pores du CT et les nanoparticules métalliques pendant le processus d'ad/absorption d'hydrogène. Cette interaction entraîne une amélioration de la capacité d'hydrogénation par rapport à chacun des constituants de l'hybride.

Mots clés : composés poreux, composites matériaux poreux/métaux, alliages métalliques, stockage d'hydrogène.

Abstract

Nowadays many technological and scientific constraints have limited the finding of a suitable system and/or material able to reversibly store hydrogen at room temperature and ambient pressure for automotive application. An interesting way to overcome such limits could be the synthesis of hybrid materials (porous materials/metals or alloys composites) for which the adsorption and absorption processes can be combined in order to get higher hydrogen storage capacity. In this work, several porous materials displaying a well defined nanometric pore structure have been investigated. Among them a carbon template (CT) and a metal organic framework (MOF-5) have been chosen. In addition, several noble metals (Ni, Pd and Pt) have been used due to their ability to dissociate hydrogen and to form alloys. Two synthesis routes have been followed in order to synthesize hybrid composites: metal salts infiltration and mechanical grinding. In particular, the investigation of the structural, textural and hydrogen storage properties of the CT/metal composites has proven that a synergic mechanism between the CT pores and the metallic nanoparticles takes place during the hydrogen ad/absorption process. This interaction leads to an enhancement of the hydrogen storage capacity of each hybrid component taken separately.

Keywords: porous materials, porous compounds/metals composites, metal alloy, hydrogen storage