Etude de la solubilité de l'hydrogène dans des liquides confinés

Stéphanie Clauzier

▶ **To cite this version:**

Stéphanie Clauzier. Etude de la solubilité de l'hydrogène dans des liquides confinés. Autre. Université Claude Bernard - Lyon I, 2012. Français. NNT : 2012LYO10285 . tel-00996409

HAL Id: tel-00996409

https://theses.hal.science/tel-00996409

Submitted on 26 May 2014

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.

N° d'ordre Année 2012

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

ECOLE DOCTORALE

DIPLOME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006)

Soutenue publiquement le 18/12/2012

par

M^{elle} CLAUZIER Stéphanie

Etude de la solubilité de l'hydrogène dans des liquides confinés

Directeur de thèse : David FARRUSSENG

JURY :

M. J.P BELLAT	DR, CNRS, Université de Dijon	Rapporteur
M. B.COASNE	CR, CNRS, Université de Montpellier	Examinateur
M. P.FONGARLAND	Professeur, Université Claude Bernard Lyon 1	Examinateur
M^{me}. S.MINTOVA	DR, CNRS, Université de Caen	Examinatrice
M. A.METHIVIER	Dr, IFP Energies Nouvelles, Solaize	Rapporteur
M. M.PERA-TITUS	CR, CNRS, Université de Lyon	Invité

Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon IRCELYON

Sommaire

Remerciements 4

Nomenclature 8

Introduction générale 9

Références 13

Chapitre I. Étude bibliographique 16

1.1. Solubilité des gaz dans les liquides : Loi de Henry 17

1.2 Adsorption des gaz dans des solides 22

1.2.1 Le modèle de Langmuir 24

1.3. Solubilité des gaz dans des systèmes triphasiques : 27

1.3.1. Les systèmes hybride 27

1.4. état de l'art : Historique des systèmes triphasiques 29

1.4.1. Simulation moléculaire sur des systèmes mésoconfinés 29

1.4.2 : Solubilité des gaz dans les liquides nanométriques 30

1.5. Objectifs et positionnement de ce travail : 34

Glossaire 36

Références 37

Chapitre II. Méthodes Expérimentales 40

2.1 Préparation des systèmes hybrides solvant/solide 41

2.1.1 Matériaux 41

2.1.1.1 Gaz 41

2.1.1.2 Solvants 41

2.1.1.3 Matériaux mésoporeux 42

2.2 Mesure de l'adsorption/solubilité des gaz par micro-volumétrie 46

2.2.1 Banc de solubilité à faibles pressions 47

2.2.1.1 Description des unités 50

2.2.1.2 Mesure de la solubilité 51

2.2.1.3 Mesures à haute pression : PCTPro 2000 53

2.2.1.4. Mode opératoire 54

2.2.2 Calcul de la quantité d'hydrogène adsorbée / solubilisée 56

2.2.3 Validation du procédé 58

2.3 Techniques de caractérisation physico-chimiques 60

2.3.1 Physisorption d'azote et mesure de surface spécifique 60

2.3.2 Diffraction de Rayon-X (DRX) 61

Références 62

Chapitre III. Enhanced H_2 uptake in solvents confined in mesoporous Metal-Organic Framework 63

Introduction 64

3.1 Results and discussion 64

Conclusion 67

References 68

Chapitre IV. Enhanced H_2 uptake in n-alkane confined in mesoporous materials 69

Introduction 70

4.1 Experimental section 71

4.2 Preparation of hybrid sorbents and H_2 uptake measurements 72

4.3 Results and discussion 73

4.4 Enhanced H_2 solubility in hybrid sorbent at high pressure 73

4.5 Effect of temperature 74

4.6 Influence of alkane chain length on H_2 solubility 77

Conclusions 81

References 83

Chapitre V. Optimization hybrid adsorbent 84

Introduction 85

5.1 Experimental section ... 86
5.1.1 Materials ... 86
5.1.2 Hybrid sorbent preparation and H_2 uptake measurements. ... 86
5.2 Results and discussions ... 87
5.2.1. effect of the nature of confined solvent ... 88
5.2.2 Effect of temperature ... 91
5.2.3. Effect of solvent loading ... 92
Conclusion ... 93
References ... 94

Chapitre VI: Gas "Oversolubility" in Solvents Nanoconfined in Mesoporous Silica: Adsorption-driven versus bulk-like solubility mechanisms ... 95
6.1 Experimental and molecular simulation methods ... 98
6.1.1 Experimental techniques ... 98
6.1.2 Computational détails ... 98
6.2 Molecular simulation of CO_2 and H_2 solubility in OMCTS confined in MCM-41. ... 100
6.3 Grand Canonical Monte Carlo simulations. ... 102
6.4 Results and discussion ... 103
6.4.1. Validation of the simulation data against experiments ... 103
6.4.2 Comparison of different systems : bare porous solid, bulk solvent, and hybrid sorbent. ... 104
6.4.3 Adsorption mechanisms of H_2 and CO_2 on bare MCM-41. ... 106
6.4.4 Adsorption Behavior of H_2 and CO_2 on hybrid MCM-41. ... 107
Conclusions ... 114
References ... 116

Chapitre VII. Conclusion Générale ... 118

Annexes ... 123
Liste des publications et communications relatives à ces travaux ... 137
Publications ... 137
Communications orales en congrès ... 137
Posters ... 137

Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de LYON (IRCELYON), UMR 5256 Université Lyon 1 – CNRS. Il a été financé par la Région Rhône-Alpes au travers du **Cluster de Recherche Energies** que je remercie.

Je tiens à remercier **M. Michel Lacroix**, Directeur de l'IRCELYON, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire et pour avoir mis à ma disposition les services scientifiques et administratifs nécessaires à ce travail.

J'exprime ma profonde gratitude à **M. Bellat et M. Méthivier** pour avoir accepté de juger mon travail et de participer à mon jury de thèse.

Ma profonde reconnaissance va à l'encontre de **David Farrusseng**, Chargé de Recherche à l'IRCELYON, pour avoir malgré lui assumé la direction de ce travail. Il a su se rendre disponible, me conseiller et me guider scientifiquement avec tout le recul nécessaire. Ses qualités humaine et scientifique ont permis l'aboutissement de ce doctorat.

J'adresse mes sincères remerciements à **M. Marc Pera-Titus**, Chargé de Recherche à l'IRCELYON. Pour m'avoir permis d'intégrer cette thèse, pour ses conseils théoriques et sa culture qui ont contribué à mener à bien ce projet.

J'exprime mes profonds remerciements à **M. Benoit Coasne** et **M^{me}. Linh Ho** pour leur disponibilité, leur gentillesse et pour leur apport scientifique qui mon permis de mener à bien ce projet, j'ai beaucoup appris à leurs cotés.

Au delà de ces remerciements, j'ai une pensé particulière pour **M. Sylvain Miachon**, Chargé de Recherche à l'IRCELYON, qui est l'investigateur de ce projet. Je ne l'ai malheureusement que très peu connu puisse qu'il nous a quitté peu de temps avant le début de cette aventure. Ce travail restera marqué de son empreinte.

Je remercie tous les membres des services scientifiques de l'IRCELYON pour les analyses présentes dans ce manuscrit ainsi que les personnes qui travaillent à l'atelier pour leur travail réalisé sur les différents réacteurs.

Enfin, je ne pourrai oublier **Adnane et Mehdi** « l'équipe de chic et de choc ». Adnane avec qui j'ai commencé cette aventure, merci pour ton soutien et pour ton application dans cette thèse. Merci les garçons pour votre aide technique, vos muscles, votre disponibilité et

pour votre patience. Je remercie **Jérôme Canivet**, **Cécile Daniel** et **Emmanuel Landrivon** pour leur disponibilité et leurs conseils ; ainsi que tous les permanents de l'équipe Ingénierie.

Je tiens à remercier chaleureusement tous les non permanents de l'équipe Ingénierie que j'ai côtoyé au cours de ces 3 ans et demi pour la bonne ambiance que tous ont contribué à créer. En particulier les anciens : Julie Sublet, Gabriella Fogassy, Hodna Kassab, Charles-Henri Nicolas, Nicolas Thégarid, Louis Olivier, Muriel Fridmann pour mon intégration dans le laboratoire, Shiwen Li, Cindy Aquino et Linh Ho pour m'avoir supporté dans le bureau et les plus jeunes : Thomas, Tristan, Fabien, Nano-Marie, Lamia et Yumin.

Je remercie du fond du cœur les filles **Julie, Ma chrichri (Christine), Gabi, Anne-Marie, Hodna, Lamia, Marie, Mary et Gina**. Pour leurs soutien, pour tous ces bons moments partagés mais surtout pour avoir fait de ces trois ans et demi, un souvenir inoubliable. Plus particulièrement **Julie et Gabi** qui ayant traversé la même épreuve que moi comprennent le plus les joies et les souffrances que peuvent être un doctorat elles m'ont toujours soutenue dans les bons comme dans les mauvais moments.

Je tiens à remercier **mes amis** qui m'ont permis de garder le recul nécessaire sur ces travaux, en particulier **Cindy** pour ses conseils, son aide et son amitié inconditionnelle. **Ma famille** pour son soutien durant ses trois années en particulier **ma tante Marie-Noëlle** sans qui mes jours à Lyon auraient été plus maigres. **Mes grands parents** et plus particulièrement **mon pépé** qui a contribué pour une grande partie à faire de moi ce qui je suis aujourd'hui. Merci.

Pour finir, j'adresse ma plus grande gratitude à **ma sœur** et à **mes parents** qui m'ont toujours soutenu dans ce que j'entreprenais et sans qui je n'en serais pas là aujourd'hui. Sans eux cela aurait été impossible.

Je dédie ces travaux :

à celui et à celle qui m'ont appris à gravir

les marches de la vie avec patience et sagesse,

A mes parents.

« Il faut toujours viser la lune parce que au pire on tombe la tête dans les étoiles.» Oscar WILDE

«Tout ce que je sais, c'est que je ne sais rien. » Socrate

Nomenclature

Symboles latins

C_S : concentration du gaz dissous dans le liquide (mol m^{-3})

H : constante de Henri (mol m^{-3} Pa^{-1})

ℓ_g : Solubilité (%)

n : numéro de moles de gaz

P : pression (Pa)

R: constante des gaz parfaits (8.314 $Pa.m^3.mol^{-1}.K^{-1}$)

T : température (K)

V : volume molaire de l'adsorbat sous forme liquide ($m^3.mol^{-1}$)

Symboles grecs

ΔG: énergie de Gibbs ($kJ.mol^{-1}.K^{-1}$)

ΔP: variation de la pression totale (mbar)

γ : Tension de surface du liquide (ici le gaz adsorbé et condensé) sur la surface

μ : potentiel chimique ($J.mol^{-1}$)

θ : angle de contact liquide/surface

Exposants

0 : état standard ou valeur initiale

Indices

c : croix

g : gaz

Introduction générale

Si l'on prend un mètre et qu'on le découpe en 1000 portions, on obtient des millimètres (1 mm = 10^{-3} m). Si on le découpe en un million de sections, on obtient les micromètres (1 μm = 10^{-6} m). Et, par l'imagination, divisé en un milliard de sections, on obtient des nanomètres, soit 10^{-9} m. On est donc au cœur des nanosystèmes [(1)].

Les nanosciences ont brisé les frontières traditionnelles entre les disciplines en concernant tout à la fois la chimie, la physique, l'informatique, la santé et d'autres encore. Elles apporteront certainement une réponse aux enjeux de la biotechnologie, de l'électronique, de l'instrumentation et de beaucoup d'autres domaines en cours de développement technologique [(1)]. Pour élaborer ces systèmes de dimensionnalité réduite au nanomètre, il est nécessaire de maîtriser l'échelle nanométrique dans le domaine des matériaux. A titre d'exemple, de nombreuses équipes ont déjà montré des hautes capacités d'adsorption de gaz par les nanotubes de carbone et même envisagé des possibilités de stockage de l'hydrogène, ce qui montre l'avancée des nanosystèmes dans le domaine du stockage, de la conversion et de la production d'énergie [(2)]**.** Le développement de ces systèmes soulève cependant un certain nombre d'interrogations et de limites à cause de la complexité intrinsèque de ses aspects fondamentaux. Nous allons essayer, dans cette thèse, d'apporter un peu de lumière sur un cas d'étude tout particulier : la sursolubilité des gaz dans les nanoliquides.

L'échelle d'un système peut jouer un rôle majeur sur ses propriétés thermodynamiques. Particulièrement à l'échelle nanométrique, le comportement de la matière condensée (structure [(3)], dynamique [(3-5)] et propriétés physiques) peut différer de celui observé à l'échelle macroscopique [(2)]. Cependant, peu de résultats sont disponibles, dans la bibliographie, sur le comportement des systèmes biphasiques et triphasiques, à l'échelle du nanomètre [(6-7)]. Ces derniers systèmes, étant constitués d'un solide poreux, d'un liquide et d'un gaz, ont une très grande importance de par leurs applications industrielles en catalyse hétérogène (par exemple, les *trickle beds*).

Dans ces systèmes, l'interface gaz/liquide se trouve dans un environnement nanoconfiné, et intervient dans de nombreux processus naturels et industriels, par exemple dans les cavités mésoporeuses. Parmi ses applications, il faudrait citer des phénomènes géologiques, comme la formation des hydrocarbures fossiles, l'extraction et le stockage du gaz naturel et du pétrole, l'analyse chromatographique, quelques procédés membranaires et des réactions catalytiques hétérogènes [(3-8)]. Des études cinétiques effectuées à IRCELYON dans les années 90, portant sur des réacteurs catalytiques membranaires gaz/liquide (hydrogénation du nitrobenzène), ont souligné qu'il existe des effets surprenants quand le solvant (éthanol) est confiné dans des mésopores. La membrane est alimentée d'un côté par le gaz et de l'autre par le liquide (voir le schéma descriptif dans la Figure 1). Contrairement à ce qui est attendu, quand l'hydrogène et le nitrobenzène sont mis en contact en utilisant une membrane catalytique au lieu d'un réacteur conventionnel de type « slurry », un ordre zéro est observé par rapport au réactif gazeux[(9)]. Ces résultats inattendus peuvent être interprétés comme une surconcentration ou sursolubilité de l'hydrogène dans le liquide mésoconfiné, dans lequel le catalyseur pourrait bénéficier d'une concentration plus importante en réactif gazeux. Il faudrait souligner que cette surconcentration apparente intervient quand l'interface gaz/liquide se situe au niveau des mésopores. En effet, dans des réacteurs plus conventionnels, l'interface gaz/liquide se situe, en général, en milieu non confiné. Cette efficacité améliorée a aussi été évoquée, même si elle n'a pas été observée expérimentalement, dans d'autres applications concernant les contacteurs membranaires gaz/liquide, par exemple dans l'oxydation par voie humide de l'acide formique.

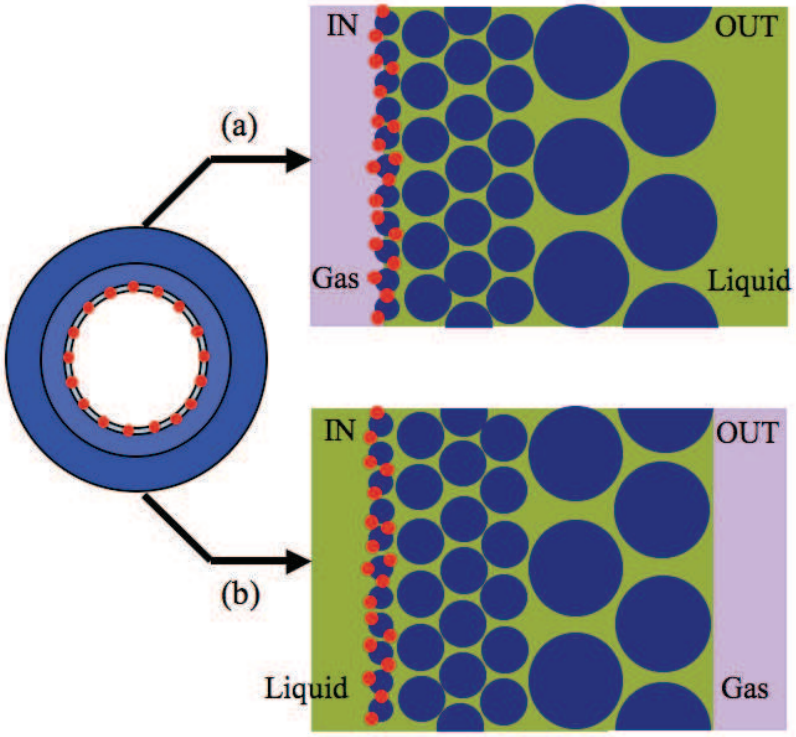


Figure 1. Configuration gaz-liquide dans un contacteur catalytique membranaire multicouches de type interfacial : (a) gaz IN, liquide OUT; (b) gaz OUT, liquide IN. Les cercles petits et larges indiquent, respectivement, les grains de catalyseur et d'alumine dans le matériau membranaire (10).

Afin d'apporter des observations directes sur le phénomène de sursolubilité des gaz, deux études plus récentes ont été réalisées, sur ce domaine, en 2007 et 2009 à IRCELYON, la première utilisant la ^{1}H-RMN liquide comme moyen pour mesurer la solubilité dans des nano liquides aprotiques **(12)** et la deuxième utilisant la micro-volumétrie **(11)**, pour étendre les mesures de solubilité à une vaste gamme de solvants. Ces études ont montré une augmentation de la solubilité par rapport à la valeur prédite par la Loi de Henry. Quand un solvant se retrouve confiné dans les cavités des matériaux mésoporeux tels que la MCM-41, l'alumine-γ et l'aérogel de silice, les valeurs de solubilité observées sont de l'ordre de deux à dix fois plus élevées que les valeurs macroscopiques.

Ce travail de thèse s'inscrit dans la continuité de ces études, en basant notre réflexion sur une hypothèse qui en découle : la présence d'interfaces gaz/liquide confinées permet une meilleure solubilité. Ainsi, à l'échelle nanoscopique, l'interface gaz/liquide générée aurait un volume non négligeable par rapport au volume du nano liquide, ce qui entraînerait une augmentation de l'adsorption d'hydrogène dans l'interface gaz/liquide confinée par rapport à la solubilisation au sein du liquide. Ce phénomène serait en effet contraire à celui observé pour des

liquides à l'échelle macroscopique, où l'interface gaz/liquide a un volume négligeable par rapport au volume total du liquide.

Ces travaux sont financés par le programme de recherche pluridisciplinaire régional ARCEnergie 4, qui mêle Sciences Sociales et Sciences Expérimentales. Nous avons choisi de compléter les études précédentes en analysant la solubilité de l'hydrogène à haute pression dans des systèmes triphasiques, et en utilisant toujours la micro-volumétrie comme méthode de mesure. Tout d'abord, nous avons axé nos efforts sur l'étude de l'impact des propriétés du solide de confinement et sur l'effet de la température sur des alcanes linéaires confinés dans un aérogel de silice. Puis, nous avons cherché à optimiser le système hybride solide/liquide confiné, dans le but d'augmenter la solubilité d'hydrogène. Enfin, nous avons réalisé une étude de simulation moléculaire, afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu dans la solubilisation de l'hydrogène dans des systèmes mesoconfinés. Cette étude a été menée en vue d'une application potentielle dans le stockage de l'hydrogène ou dans le domaine de la catalyse.

Références

(1). http://www.france.science.org/photos/1010573313_rapport_nano-enviro.doc.

(2). Staufer U, Akiyama T, Gullo MR, Han A, Imer R, De roou NF, et al. Micro and nanosystems for biology and medecine : proceedings of the 32nd international conference on micro- and nano- engineering. Microelectronic engineering, **2007** Jan ; 84 ; 1681-4.

(3). Crupi V, Ficarra R, Guardo M, Majlino D, Stancanelli R, Venuti V. UV-vis and FTIR-ATR spectroscopic techniques to study the inclusion complexes of genistein with [beta]-cyclodextrins. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, **2007** May ; 44 ; 110-117.

(4). Korb J-P, Malier L, Cros F. Quenched molecular reorientation and angular velocity in naopores ; proceedings of the third international meeting on recent advances in MR applications to porous media, magnetic resonance imaging, **1996** ; 14 ; 727-730.

(5). Azuah RT, Stirling WG, Gibbs MR, Sokol PE, Mayers J. Density dependence of the single particle kinetic energy in $_3He_4He$, Physica B : Condensed Matter, **1995** Aug ; 213-214 ; 459-461.

(6). Rallabandi PS, Ford DM. Steric hindrance at the entances to small pores. Journal of membrane science, **2000**; 171 ; 239-252.

(7). Wild G, Charpentier J-C. Solubilité des gaz dans les liquides, p 165 1-10.

(8). Uzio D, Peureux J, Giroir-Fendler A, Torres M, Ramsay J, Dalmon J-A. Platinum/[gamma]-Al_2O_3 catalytic membrane : preparation, morphorogical and catalytic characterizations, Applied catalysis A : General; **1993** Mar ; 96 ; 83-97.

(9). Peureux, J. ; Torres, M. ; Mozzanega, H. ; Giroir-Fendler A. ; Dalmon J-A. Nitobenzene liquid-phase hydrogenation in a membrane reactor, Catalysis Today. **1995**, 409-415.

(10). Pera-Titus, M. ; MIachon, S. ; Dalmon, J-A. ; Willey InterScience. **2008**, 10.1002.11656.

(11). Rakotovao, V.; Ammar, R.; Miachon, S.; Pera-Titus, M. Chem. Phys. Lett. **2010**, 485, 299-303

(12). Miachon S, Sakayev, Rakhmatullin, Pera-Titus M, Caldarelli, Dalmon J-A, ChemPhysChem, **2008**, 9,78-82.

Chapitre I. Étude bibliographique

1.1. Solubilité des gaz dans les liquides : Loi de Henry

La solubilité d'un gaz dans un liquide ou *absorption physique* est définie classiquement comme étant la quantité de matière de ce gaz dissoute dans ce liquide [10]. Le gaz suit toujours la Loi formulée par William HENRY en 1803, qui établit que la solubilité d'un gaz *i* dans un liquide $C_{L,i}$ en condition de dilution idéale (basse pression et à température fixe), évolue linéairement avec la pression partielle du gaz, P_i. Cette Loi est basée sur la formule [11] suivante :

$$C_{S,i} = H_i P_i \qquad \text{Eq. I.1}$$

ou $C_{S,i}$ est la solubilité et H_i est la constante de Henry. La Figure I.**1** : Relation linéaire de la solubilité de l'hydrogène dans le toluène en fonction de la pression appliquée et cela à des températures différentes [12].

La solubilité dépend de la température, de la pression partielle et de la nature du solvant et du gaz. De même, la constante de Henry est différente pour chaque gaz et solvant. La concentration du gaz dépend donc de sa pression partielle qui, à son tour, contrôle le nombre de collisions avec la surface de la solution [10,14]. La Loi de Henry prédit que, par exemple, si on double la pression du gaz en contact avec le solvant, le nombre de collisions du gaz avec celui-ci va également être doublé, ce qui entraîne, à son tour, la solubilisation du double de molécules (Figure I.2). Bien sûr, si le gaz dissout présente une interaction avec un réactif dissout dans le solvant, la solubilité de celui-ci est renforcée. Dans ce cas, on parle d'*absorption chimique*.

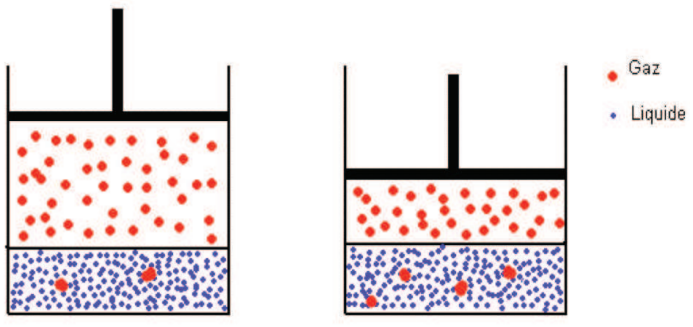


Figure I.2 : Relation entre la pression appliquée et la concentration, en violet le gaz et en bleu le liquide [12].

Intéressons-nous maintenant à l'interprétation thermodynamique de la solubilité. Cette interprétation est surtout utilisée [15] pour montrer que la constante de Henry, H_i, peut être considérée comme étant la constante d'équilibre de la réaction de dissolution du gaz dans le liquide : i (g) ↔ i (dissout).

Cette réaction possède une variation d'énergie notée :

$$\Delta G_i^o = \bar{G}_i^o - \bar{G}_{i,v}^o = \mu_i^o - \mu_{i,v}^o \qquad \text{Eq. I.2}$$

Si l'on relie l'énergie de Gibbs de l'état normal à la constante d'équilibre de dissolution du gaz dans le solvant, on obtient l'équation 3 :

$$\Delta G_i^o = -RT \ln\left(H_i / P^o\right) \qquad \text{Eq. I.3}$$

Cette équation est semblable à celle rendant compte de l'équilibre des gaz parfaits

$$\Delta G_i^o = -RT \ln\left(K_p^o\right) \qquad \text{Eq. I.4}$$

où la constante d'équilibre K serait remplacée par le rapport de la constante de Henry sur la pression.

Dans cette sous-partie, nous allons voir les facteurs qui peuvent affecter la solubilité. Plusieurs facteurs peuvent agir sur la solubilité des gaz dans les liquides. Ils doivent alors être étudiés pour s'assurer du choix des conditions de travail, afin d'avoir une bonne compréhension des propriétés de la solubilité. Ces facteurs sont les suivants :

1. Température

La variation de la solubilité d'un gaz avec la température appliquée dépend du système gaz/liquide considéré. Pour la majorité des gaz, la solubilité diminue avec la température : c'est le cas de l'oxygène et du dioxyde de carbone représenté dans la Figure I.3 [13].

Un solide se dissolvant dans un liquide présente un changement de son état physique par chauffage : les liaisons entre les molécules du solide se cassent, de nouvelles liaisons entre solutés et solvants se créent.

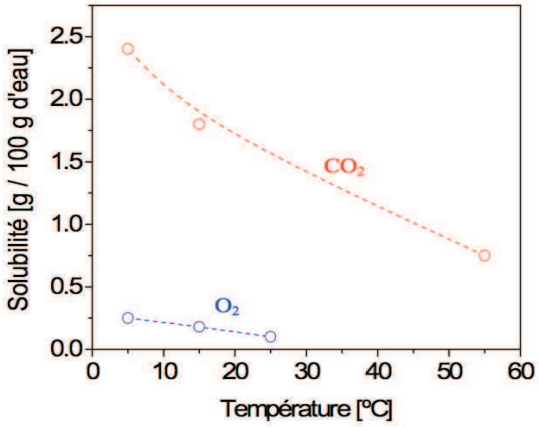


Figure I.3 : Variation de la solubilité avec la température.

Par simple explication, l'augmentation de la température entraîne une augmentation de l'énergie cinétique des molécules, ce qui aboutit à la cassure des liaisons intermoléculaires du gaz permettant la séparation partielle des molécules de gaz. Si la réaction de dissolution est exothermique (libère de l'énergie) et si la température augmente, l'inhibition de la réaction de dissolution aura lieu tant que de nouvelles liaisons se formeront. Alors la solubilité **diminue**.

En revanche, si la réaction de dissolution est endothermique (absorbe de l'énergie) et si la température augmente, on facilite le processus de dissolution en donnant de l'énergie pour casser les liaisons dans un soluté. Dans ce cas, la solubilité **augmente** [(13-16)].

Dans le cas des gaz nobles, comme l'hélium, le néon et autres, dissouts dans l'eau, la solubilité présente une valeur minimale à une température spécifique (He : 35°C et à 1atm). Dans le cas des solvants organiques, la solubilité de nombreux gaz augmente avec la température.

2. Pression du gaz

Les gaz augmentent en solubilité par augmentation de la pression appliquée. Cela est montré par la Loi de Henry, à basse pression et en l'absence de réaction chimique, tout en maintenant la température constante [(13)].

3. Poids moléculaire

La solubilité varie avec la taille des molécules. Les molécules larges interagissent difficilement avec les molécules du solvant, ce qui se traduit par une diminution de la solubilité. Dans le cas des molécules organiques, la quantité des carbones ramifiés va augmenter la

solubilité. En effet, les ramifications ont pour effet de réduire le volume de la molécule, qui se solubilise alors plus facilement dans le solvant [16].

4. Polarité

La polarité du solvant et du soluté a tendance à affecter la solubilité. D'une façon générale, le soluté polaire se dissout dans le solvant polaire, et le soluté apolaire dans le solvant apolaire. Le soluté polaire possède deux extrémités : la première extrémité présente une charge partielle positive et l'autre extrémité porte une charge partielle négative. Si la molécule du solvant est aussi polaire, alors l'extrémité positive de cette molécule attaquera l'extrémité négative du soluté. Cette interaction est ce que l'on nomme interaction dipôle-dipôle. Plus le moment dipolaire de la molécule sera élevé et plus cette molécule sera polaire. La Figure I.4 représente les moments dipolaires de certains solvants utilisés dans ce travail.

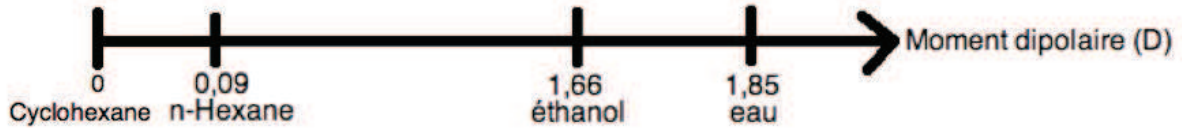


Figure I.4 : Représentation des moments dipolaires exprimés en debye pour l'eau, l'éthanol et le n-hexane et le cyclohexane.

La détermination de la solubilité des gaz dans un liquide revient à mesurer la composition des deux phases, gazeuse et liquide, qui sont en équilibre thermodynamique entre elles dans des conditions de pression et de température bien définies. Il existe plusieurs méthodes permettant de réaliser ces mesures, à savoir la micro-volumétrie, la gravimétrie, la chromatographie en phase gazeuse ou encore la RMN. Toutes ces méthodes sont recensées dans le Tableau I.2. Afin de choisir la méthode de mesure de solubilité à utiliser, il est important de tenir compte des avantages et des inconvénients de chacune d'entre elles.

Tableau I.1 : Les différentes méthodes de mesure de la solubilité

Technique	***Principe***	***Avantages***	***Inconvénients***	***Phase mesurée***
Micro-volumétrie (7)	Analyser la variation de la pression suite à l'absorption des molécules du gaz par le solvant	- Technique absolue, rapide et reproductible - Très précise tant que la présence du gaz dissous ne change pas la tension du vapeur saturante du solvant	- Les analyses du gaz sont difficiles à haute pression. - Non applicable à l'analyse des mélanges.	Liquide
Gravimétrie (9)	Le poids de l'échantillon dépend de la quantité du gaz absorbé	Mesure directe du gaz dissous dans le solvant	Détection difficile des gaz de bas poids moléculaire	Liquide
GC ou MS (17)	Analyser le gaz dissous dans le liquide	- Mesure directe du gaz dissous dans le solvant - Application à l'analyse de mélanges	- Vaporisation du solvant avant la mesure - Complexité élevée	Liquide
RMN (18)	Visualiser la nature des protons du gaz adsorbés dans le liquide confiné ou le solide	Obtenir des informations qualitatives et quantitatives	Nécessité d'utiliser des solvants non protonés	Liquide

Il existe plusieurs causes d'erreur qui peuvent affecter la mesure de la solubilité. Parmi elles, on trouve [7] :

- La température doit être précise et constante car sa variation entraîne à la fois un effet sur la pression de la vapeur saturante et sur le volume du solvant.
- La détermination et la régulation de la pression totale.
- Bien s'assurer que nous avons atteint l'équilibre : soit par une bonne agitation, ou par des réglages des temps de stabilisation qui doivent être suffisamment longs.

1.2 Adsorption des gaz dans des solides

Dans cette sous-partie nous définirons tout d'abord l'adsorption de gaz dans des solides, puis nous verrons les différents types d'isothermes d'adsorption que l'on peut trouver. Enfin, nous présenterons, de façon succincte, les modèles permettant de décrire ces isothermes.

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de la concentration à l'interface de deux phases non miscibles. Dans notre cas, l'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène de concentration des molécules d'une phase liquide sur la surface de l'adsorbant. Le terme de surface doit s'étendre à la totalité de la surface du solide, surfaces, externe et interne, engendrées par les pores et les fissures [14]. Par conséquent, pour caractériser l'adsorption d'un composé sur un adsorbant, il est nécessaire de connaître la surface spécifique de l'adsorbant, c'est-à-dire la surface accessible par l'adsorbat par gramme d'adsorbant (dans notre cas, les solides mésoporeux utilisés possèdent des surfaces spécifiques comprises entre 800 et 2900 m^2/g).
On peut distinguer deux types d'adsorption. L'adsorption physique qui est réversible, non spécifique et qui a une enthalpie d'environ 8 à 10 kcal/mol. La vitesse de physisorption est grande et la substance adsorbée peut être totalement désorbée à la même température. Ne s'agissant que d'interactions électrostatiques, il est possible d'observer une adsorption mono ou multicouches.

L'isotherme d'adsorption est ainsi le reflet des interactions entre un solide et un adsorbat. Il existe 6 types d'isotherme d'adsorption, ils sont tous représentés sur la Figure I.5 [24] :

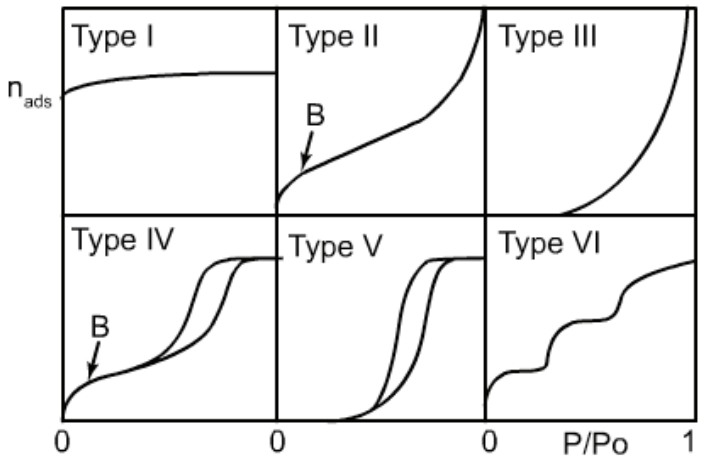


Figure I.5 : Classification généralement admise des isothermes d'adsorption/désorption (sous N_2 à 77K).

Type I : présence d'un plateau horizontal jusqu'à saturation P/Po=1. Ce type d'isotherme est caractéristique du remplissage de micropores (de dimension moléculaire, Ia, ou de dimension plus élevée, Ib) à faible pression relative souvent décrit par une isotherme de Langmuir. Ici, il peut y avoir de fortes interactions en jeu (éventuellement chimisorption). C'est une adsorption essentiellement mono moléculaire.

Type II : ces isothermes sont très répandues, pour des solides non poreux ou macroporeux. Le fait qu'il n'y a pas de point B clairement identifiable (correspondant au remplissage d'une monocouche) associé à l'augmentation continue de la quantité adsorbée, sont le signe d'une hétérogénéité énergétique de la surface vis-à-vis des interactions adsorbat/adsorbant. Contrairement au cas où un point B est identifiable, ici il y a superposition de l'adsorption monocouche et multicouches. On distingue le type IIa, qui est une isotherme réversible sur une surface externe stable, et le type IIb, qui peut être obtenu pour des agrégats ou des particules en feuillets présentant des pores en fentes non stables.

Type III : ces isothermes correspondent à des solides non poreux ou macroporeux, caractéristiques de faibles interactions adsorbat/adsorbant, comparées aux interactions adsorbant/adsorbant (surface/surface). L'adsorption est plus facile sur la première couche adsorbée que sur la surface. La constante C de la théorie BET reste inférieure à 2.

Type IV : Ici il y a remplissage de mésopores et condensation capillaire dans les pores. On verra que ce type d'isotherme peut présenter différents types d'hystérèse : H1 (type

IVa) où les branches d'adsorption et de désorption sont quasiment parallèles, H_2 (type IVb)

où la branche de désorption présente une plus grande pente que la branche d'adsorption. Le type IVc, peu fréquent, ne présente pas d'hystérèse et est complètement réversible ; il serait dû à des pores cylindriques, mono dispersés.

Type V : Ici il y a remplissage de mésopores et condensation capillaire dans les pores, comme pour le type IV, mais les interactions adsorbat/adsorbant sont plus faibles.

Type VI : Ce type d'isotherme en « marches » est très rare : il ne se rencontre que pour des surfaces très homogènes.

L'isotherme d'adsorption est le fruit des mesures expérimentales et, en tant que tel, elle est le résultat de l'estimation que l'on aura faite de l'approche à l'équilibre thermodynamique. Cette estimation dépend fortement des possibilités de l'appareillage utilisé. L'isotherme d'adsorption peut donc dépendre de la méthode expérimentale avec laquelle elle a été obtenue. Diverses équations ont été proposées pour décrire les isothermes d'adsorption, dont la plus classique est l'équation de Langmuir [(14)].

1.2.1 Le modèle de Langmuir

Plusieurs modèles permettant de décrire les isothermes d'adsorption, ou au moins une portion, sont présents dans la littérature. Les plus connus et utilisés sont les modèles corrélatifs de type adsorption, par exemple le modèle de Langmuir qui est à la base du modèle BET. Ce modèle, établi en 1916, permet de décrire la plupart des réactions d'absorption. Il permet également de calculer la quantité adsorbée maximale et la constante d'adsorption. De plus, la facilité d'application de ce modèle a contribué à en faire un outil courant dans l'approche des phénomènes d'adsorption [(17,18)].

Le modèle de Langmuir a été développé initialement pour interpréter l'adsorption des gaz sur une surface homogène. On peut écrire la réaction d'adsorption d'un gaz A sur un site superficiel S sous la forme :

$$A + S \leftrightarrow A - S \qquad \text{Eq.I.5}$$

L'équation qui régit le modèle de Langmuir est donc :

$$Q_e = Q_{\max} \frac{K C_e}{1 + K C_e} \qquad \text{Eq. I.6}$$

où Q_e est la quantité absorbée, Q_{max} est la quantité maximale correspondant au plateau de l'isotherme, K est la constante d'adsorption qui est fonction de la température et du couple adsorbat/adsorbant et C_e est la concentration en équilibre du gaz (elle peut être substituée par une pression partielle).

L'Eq. I.6 peut être linéarisée sous la forme suivante

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max} K} + \frac{C_e}{Q_{\max}} \qquad \text{Eq. I.7}$$

Pour appliquer le modèle de Langmuir, il faut réunir les conditions suivantes :

- le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité
- un site ne peut adsorber qu'une seule molécule
- la surface est recouverte au maximum par une couche
- la réaction d'adsorption est réversible
- la surface est énergétiquement homogène
- il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées

En général, cet ensemble de conditions n'est pas rempli, à plus forte raison dans les systèmes contenant des surfaces électroniquement chargées. Dans ces conditions, l'équation de Langmuir ne rend pas compte des mécanismes d'adsorption, mais elle présente une bonne relation empirique car elle décrit mathématiquement les courbes expérimentales obtenues.

1.2.2 Simulation moléculaire

- Grand Canonical Monte Carlo

Les techniques de Monte-Carlo (MC) sont une classe largement utilisée des algorithmes de calcul pour simuler le comportement de différents systèmes physiques et mathématiques ainsi que pour les autres calculs. Elles sont distinguées des autres méthodes de simulation (telles que la simulation moléculaire dynamique) de façon stochastique, ce sont les algorithmes non déterministes. En outre, les techniques de simulation de MC sont spécialement utilisées dans l'étude des systèmes avec un grand nombre de couples de degré de liberté, comme les liquides,

les matériaux désordonnés et les structures cellulaires. Plus largement, les techniques de MC sont utilisées pour modéliser les phénomènes avec une grande incertitude sur les apports. Une utilisation classique permet l'évaluation des intégrales définies, notamment des intégrales multidimensionnelles avec des conditions aux limites complexes. Ces techniques s'appuient sur des méthodes stochastiques et utilisent une chaîne de Markov process, qui transforme le système d'une configuration à l'autre. Selon une transition donnée, on fixe un ensemble ou le nombre de particules, le volume et la température. Pour tous les systèmes, cet ensemble est appelé l'ensemble canonique. Selon les propriétés qui sont maintenues constantes, d'autres ensembles peuvent être définis, on peut citer l'ensemble (micro-canonique) NVE et l'ensemble (grand-canonique) mVT. La Figure I.6 représente un régime des ensembles statistiques communs.

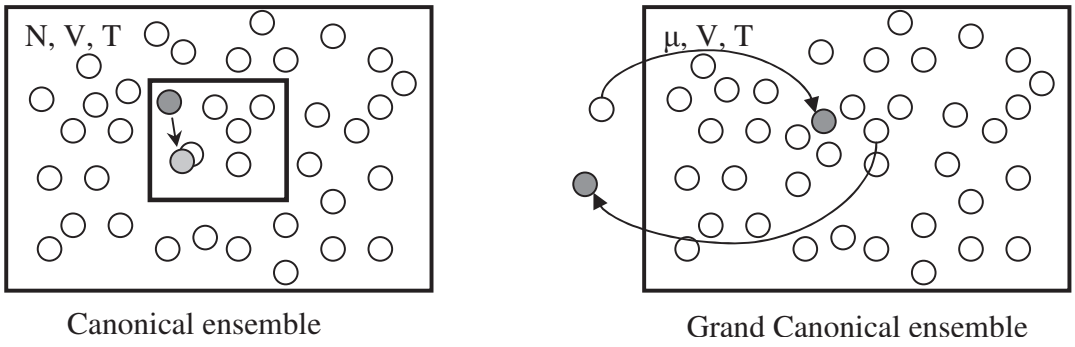


Figure I.6 : Schémas des ensembles Canonical (à gauche) et Grand Canonical (à droite) [(33)].

Le principe de base de MC comprend deux étapes : tout d'abord, une nouvelle configuration est générée par un changement aléatoire (par exemple une rotation aléatoire ou une translation aléatoire) ; puis la nouvelle configuration est acceptée selon un critère conçu afin de générer la probabilité de distribution souhaitée. Les points dans l'espace de configuration sont générés avec une probabilité relative proportionnelle au facteur de Boltzmann, P_{Boltz}, obtenu par l'application du plan de Metropolis [(33)].

- <u>Méthodologie utilisée dans cette étude</u>

Dans ce travail, nous utilisons la méthode de simulation Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) dans le but de calculer l'adsorption de l'hydrogène dans des pores modélisés d'un matériau hybride (une MCM-41). Pour l'adsorption, la phase adsorbée sur le solide poreux est à l'équilibre avec le réservoir, le potentiel chimique reste donc inchangé à température et pression constantes. Tout au long du processus de simulation, on fixe trois paramètres, à savoir : la

température T, le volume de la cellule de simulation V et le potentiel chimique M. Notre système se compose essentiellement de deux adsorbats différents (H_2 et solvant) confinés dans un solide poreux. Un modèle simple est réalisé dans cette étude. Des informations plus spécifiques sur la méthode de simulation moléculaire et sur la construction du modèle sont données dans le chapitre VI.

1.3. Solubilité des gaz dans des systèmes triphasiques :

1.3.1. Les systèmes hybride

Comme on l'a déjà souligné, l'échelle nanométrique est celle qui concerne des tailles de quelques nanomètres (1 nm = 10^{-9} m). Plusieurs matériaux poreux possèdent des pores de taille nanométrique. Parmi ces matériaux, on trouve les matériaux amorphes, comme les aérogels de silice, qui ne sont pas structurés et se présentent sous forme d'éponge. On trouve également des matériaux poreux structurés qui présentent une structure cristalline. Les zéolithes, les SBA et les MOF font partie de cette famille. Les matériaux poreux de type MCM n'appartiennent à aucune de ces deux familles puisqu'ils ne sont pas cristallins, mais ils présentent des tailles de pores organisés.

Selon la taille de ces pores, l'IUPAC a classifié ces matériaux en 3 familles. Le Tableau I.3 récapitule les principaux matériaux appartenant à ces familles avec leurs principales caractéristiques :

Tableau I.2 : les différentes familles des matériaux poreux

Matériaux	**Taille de pore (nm)**	**Exemple de matériaux**
Macroporeux	50	Les polymères
Mésoporeux	2 à 50	Matériaux à base de silice : aérogel, MCM, SBA. L'alumine, Les MOF
Microporeux	2	Les Zéolithes

Dans les études faites précédemment, des matériaux mésoporeux ont été choisis pour régler la taille des liquides confinés dans l'intervalle 2-50 nm. La stratégie consiste à confiner des liquides dans des mésopores de taille bien connue et à étudier la solubilisation des gaz dans ceux-ci ; ce confinement est atteint lorsque la quantité du liquide est inférieure à son volume poreux. La Figure I.7 gauche montre l'état d'un liquide condensé dans un mésopore. Puisque ce liquide présente des tailles nanométriques, nous avons décidé de le nommer « nano liquide ». Nous utiliserons la dénomination de « matériau hybride » proposée par Porcheron et Pellencq [29] pour l'ensemble du système solide/nano liquide.

La taille équivalente de ces nano liquides peut être calculée à l'aide de la Loi de Kelvin (Eq.I.8). Cette Loi fait intervenir plusieurs paramètres qui sont liés à la nature du liquide de confinement. La taille du nano liquide va donc être directement reliée à la nature du solvant. Ce qui induit que si nous modifions le liquide de confinement nous changeons la taille du nano liquide. De même, si l'on fait varier le taux de remplissage du liquide à l'intérieur de notre pore, la taille du nano liquide sera modifiée. Pour appliquer cette loi, on émet les deux hypothèses suivantes : (1) le pore doit avoir une taille d'au moins 3 nm, et (2) il doit être cylindrique.

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{2\gamma V}{r_k RT}\cos\theta \qquad \text{Eq. I.8}$$

où r_k est le rayon de Kelvin, r_p est le rayon du pore et θ est l'angle de mouillage.

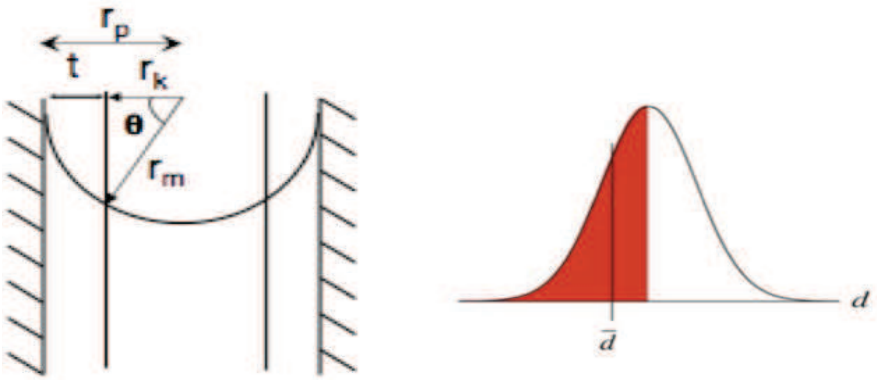


Figure I.7. Schéma d'un nano liquide confiné dans un mésopore (à gauche) et taille moyenne des pores remplis par le nano liquide selon le taux de remplissage du volume poreux (à droite).

En considérant que l'action du vide primaire libère premièrement les pores les plus grands et ensuite les plus petits (d'après la Loi de Kelvin), on peut affirmer que la taille moyenne des pores remplis par le liquide peut être contrôlée par le taux de remplissage des pores, ce taux de remplissage étant obtenu à partir du volume du liquide et de celui du solide se trouvant dans la cellule d'analyse. La Figure I.7 droite illustre l'action du taux de remplissage des pores dans la

taille moyenne des pores dans le cas d'une distribution normale. Ces deux paramètres peuvent être liés par l'équation 6 en symbolisant la taille moyenne $\bar{d}$ en nm et f le taux de remplissage **(18)**.

$$\bar{d} = \left[\frac{1}{V(f)} \int_0^{V(f)} (d - 2t)^3 \, \delta V \right]^{1/3} \qquad \text{Eq. I.9}$$

où $\bar{d}$ et f représentent, respectivement, la taille moyenne des pores remplis et le taux de remplissage du volume poreux, t indique l'épaisseur statistique d'une monocouche de liquide et $V(f)$ est le volume poreux rempli par le liquide selon le taux de remplissage f.

1.4. état de l'art : Historique des systèmes triphasiques

1.4.1. Simulation moléculaire sur des systèmes mésoconfinés

LUZAR et BRAKO en 2005 et 2008 **(34)-(35)** ont montré, à l'aide des outils de dynamique moléculaire, une augmentation linéaire de la solubilité de l'azote, de l'oxygène et du CO_2 dans de l'eau mésoconfinée dans des pores de silice, et cela pour une gamme de pression très large. Ces études ont mis en évidence que cet effet de sursolubilité n'était observable que pour des liquides confinés dans des solides mésoporeux. Les Figures I.8 et I.9 illustrent, respectivement, l'évolution de la concentration d'azote et du CO_2 dans l'eau mésoconfinée avec la taille de pore du solide (silice), et la distribution des molécules de chaque gaz dans les pores par rapport à celle des molécules d'eau.

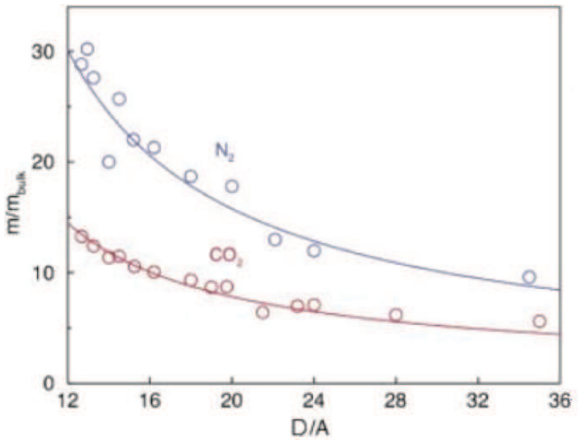


Figure I.8 : Quantité d'azote et de CO_2 solubilisé en fonction de la taille de pore **(34)**.

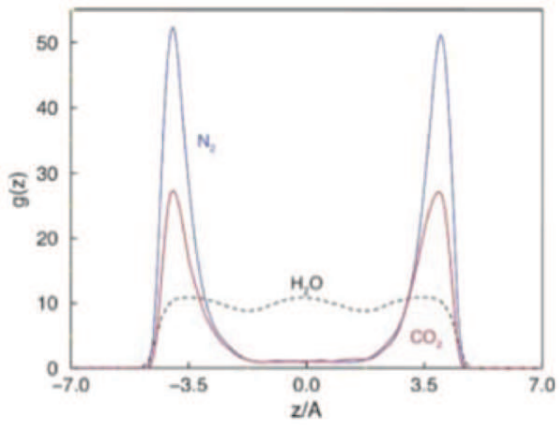


Figure I.9 : Distribution des molécules de gaz par rapport au liquide de confinement [34].

1.4.2 : Solubilité des gaz dans les liquides nanométriques

Pour étudier l'effet de la taille du liquide dans la solubilité des gaz, trois études ont été menées à l'IRECELYON. La solubilité des gaz dans des liquides nanométriques a été mesurée par deux méthodes différentes (RMN de proton et micro-volumétrie). Ces travaux ont mis en évidence l'effet de l'échelle nanométrique dans la solubilité des gaz dans des liquides.

Une première étude réalisée en 2007 [18] utilise la résonance magnétique nucléaire comme moyen pour mesurer la solubilité. Cette méthode a montré d'une part qu'elle permettait de reproduire les valeurs expérimentales de solubilité des gaz mesurée dans le solvant macroscopique seul, ainsi que dans le solvant macroscopique contenant le solide poreux. D'autre part, lorsque le liquide se trouve confiné dans les pores du solide poreux, la solubilité est améliorée d'un facteur de **3** à **6**. Cette étude a permis de démontrer que la solubilité de solvants confinés ou nano liquides augmentait par rapport à la valeur macroscopique, principalement quand le volume du solvant était inférieur à 1000 $nm^{3.}$ La Figure I.10 rend compte de cette observation.

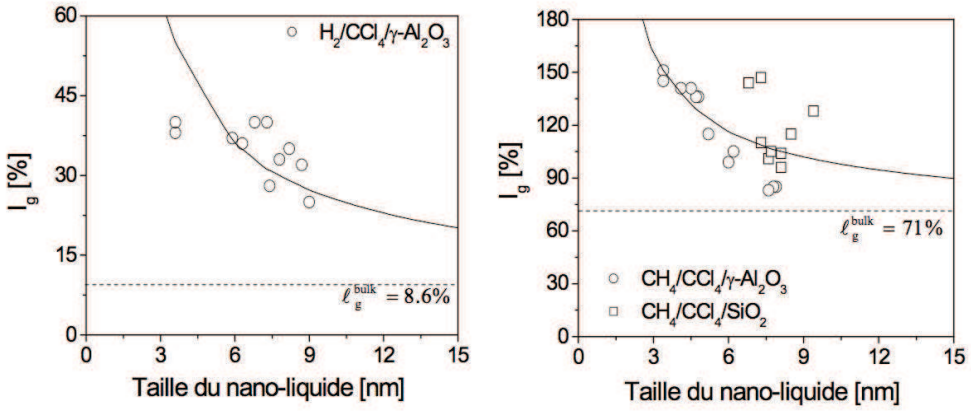


Figure I.10 : Evolution de la solubilité de l'hydrogène et du méthane avec la taille moyenne du nano liquide pour les systèmes hybrides alumine-γ/CCl_4 et silice/CCl_4. La courbe solide indique des tendances simulées utilisant l'Eq. I.9, tandis que la ligne rayée indique la solubilité macroscopique d'après la Loi de Henry [(18)].

Les auteurs ont interprété cette augmentation de la solubilité comme étant due au fait que l'interface gaz/liquide se trouvait localisée dans les pores du matériau mésoporeux. Ceci leur a permis de suggérer que la cause principale responsable de l'augmentation de la solubilité des gaz dans les liquides nanométriques est directement liée à « l'interface confinée ».

Malgré les résultats encourageants obtenus avec la résonance magnétique nucléaire, la mise en place de cette méthode est délicate et ne permet pas l'utilisation de solvant protoné. Une seconde recherche menée en 2007 [(9)] s'est basée sur l'utilisation de la micro-volumétrie à basse pression (0-5 bars) au lieu de la résonance magnétique nucléaire. Elle a permis de montrer l'applicabilité de la loi de Henry. En effet, les auteurs ont observé une linéarité de la concentration du gaz dissoust en fonction de la pression, tout en notant une augmentation de la solubilité (ou pente des droites) avec la diminution de la taille du nano liquide pour des interfaces gaz/liquide confinées. L'augmentation de la solubilité des gaz dans les nano liquides permet d'envisager des applications potentielles pour le stockage de l'hydrogène. Dans ce domaine, une étude [(19)] réalisée a permis de fabriquer la silice mésoporeuse de type SBA-15, préparée pour stocker l'hydrogène. Ces matériaux se distinguent des MCM par des diamètres de pore plus élevés (5-10 nm) et des parois plus épaisses.

Au vu de ces résultats, des applications potentielles des systèmes hybrides pour le stockage de l'hydrogène ont été proposées. Dans cette perspective, une étude publiée en 2010 [(26)], toujours réalisée à basse pression entre 0 et 5 bars, a comparé les propriétés de solubilisation de

l'hydrogène dans plusieurs systèmes hybrides constitués du *n*-hexane et de l'éthanol confinés dans une gamme de solides mésoporeux avec une taille de pore moyenne, variable entre 5 et 15 nm. Dans ce but, des silices mésostructurées, du type MCM-41, SBA-15, et des aérogels de silice ont été considérés. La Figure I.11 montre une image résumant les résultats obtenus les plus marquants. Cette étude a montré que, lorsque l'on confine du *n*-hexane dans des aérogels de silice, la solubilité de l'hydrogène peut être augmentée d'un facteur 57 par rapport à la valeur macroscopique.

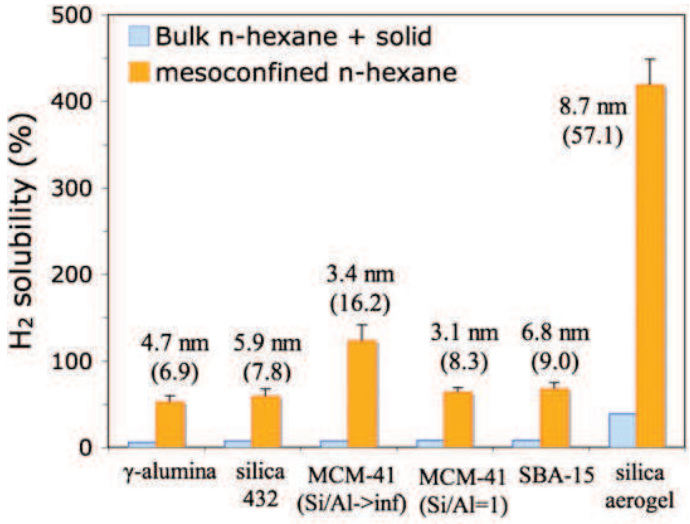


Figure I.11 : Histogramme comparant la solubilité de l'hydrogène en phase bulk avec celle mesurée en présence de n-hexane confiné dans plusieurs solides mésoporeux avec une taille de pore et une chimie de surface variables [(26)].

Les aérogels de silice font aujourd'hui l'objet de nombreuses recherches dans le domaine de l'adsorption, de la filtration et de la catalyse. Par ailleurs, la solubilisation des gaz dans les nano liquides offre l'avantage d'être réversible grâce à la grande surface de contact gaz/liquide, ce qui permet à l'hydrogène d'être stocké ou libéré en refroidissant, en chauffant le système ou tout simplement par abaissement de la pression.

Des études plus récentes, réalisées entre 2010 et 2012, sur la solubilité du CO_2 à basse pression (0-5 bars) dans des solvants physiques mésoconfinés [(29)], en vue d'une application industrielle permettant le captage du CO_2, ont montré une augmentation plus marquée de la solubilité du CO_2 pour du N-methyl-2-pyrrolyolone (NMP) confiné à un taux de remplissage de 100% dans une MCM-41 (3,2 nm). Cette étude menée sur l'optimisation du système hybride a permis de montrer que dans le cas du CO_2 le confinement à des taux inférieurs à 100% ne

permettait pas d'augmenter la solubilité du CO_2 dans les solvants confinés. Une simulation moléculaire a également été réalisée sur le système triphasique MCM-41/OMCTs/CO_2, et elle a permis de démontrer que l'adsorption était le phénomène mis en jeu dans la sorption du CO_2. En effet, des molécules de CO_2 viennent s'adsorber sur la paroi du solide, suivies par des molécules de solvant [27,28]. Le mécanisme est représenté sur la Figure I.12. Ce phénomène nous permet de conclure que ce sont les propriétés du solide et non celles du solvant qui sont déterminantes dans la sorption du CO_2.

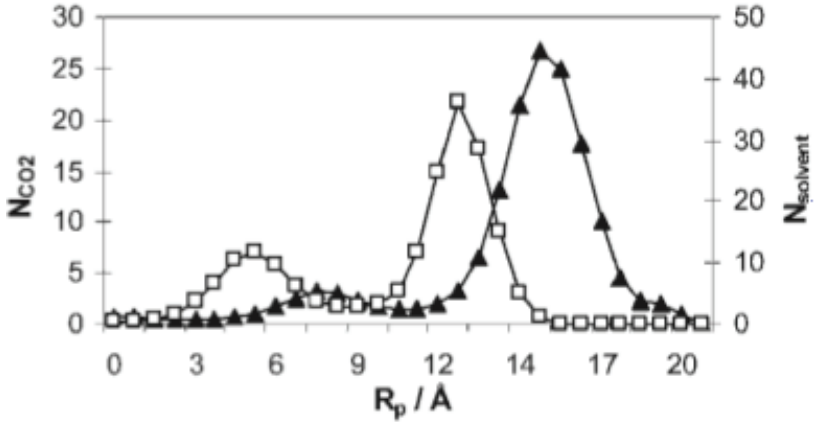


Figure I.12 : Profil de distribution moléculaire pour le solvant (❑) et le CO2 (▲) pour k_A = 0,33 à P_{CO2} = 3 bars et T = 40°C [29].

Dernièrement (2012), Soubeyrand-lenoir [25] a étudié la solubilité du CO_2 dans un Matériaux Organique Framework (MOF), le Fe-Mil-100. Ce solide possède une taille de pore moyenne, comprise entre 2,5 et 2,9 nm, avec une ouverture de 0,47*0,55 et 0,86 nm. Cette étude a montré que, pour le système triphasique Fe-Mil-100/H_2O/CO_2, on observait une augmentation de la masse de CO_2 adsorbée dès 0,2 bar.

Cette étude bibliographique nous permet de soulever plusieurs questions, à savoir :

- Les systèmes triphasiques Gaz/Liquide/Solide sont-ils de bons candidats pour le stockage de l'hydrogène ?

- Le phénomène de sursolubilité est-il dû à la taille des pores du solide de confinement ou aux différentes interfaces mises en jeu ?

- Les mécanismes mis en jeu lors de la sorption du CO_2 sont-ils les mêmes pour l'hydrogène ?

- Quel impact la nature et la structure du solvant vont-elles avoir sur la sursolubilité de l'hydrogène ?

1.5. Objectifs et positionnement de ce travail :

Ce travail a pour objectif de répondre aux différentes questions qui découlent de la partie bibliographique. Les objectifs vont s'articuler en trois axes, qui sont :

1. La mise en place et le paramétrage d'un appareil de micro-volumétrie (PCTPro 2000) permettant d'effectuer des isothermes d'adsorption d'hydrogène à haute pression (0-60 bars) dans des systèmes triphasiques, en s'assurant que ces expériences soient, reproductibles et en adéquation avec les données de la littérature.
2. Nous allons ensuite réaliser une étude portant sur l'optimisation du couple solide/liquide confiné, en analysant dans un premier temps, l'impact de la taille moyenne des pores du solide de confinement mésoporeux. Dans un second temps, nous observerons l'effet de la température sur des alcanes linéaires confinés dans un aérogel de silice. Puis, dans un troisième temps, nous nous intéresserons aux propriétés du solvant confiné. Pour cela, nous confinerons, dans un aérogel de silice, des solvants hydrophobes, hydrophiles, présentant des structures linéaires et cycliques.
3. Enfin, nous réaliserons une simulation moléculaire, en utilisant la méthode Grand Canonical Monte Carlo, dans le but d'expliquer et de comprendre les mécanismes mis en jeu dans la sorption de l'hydrogène en milieu triphasique et les comparer avec ceux observés pour le CO_2.

Nous avons tout d'abord réalisé la mise en place et le démarrage d'un appareil de micro-volumétrie appelé PCTPro 2000. Nous avons mis au point un protocole expérimental qui nous a permis de réaliser des isothermes d'adsorption sur des systèmes triphasiques Gaz/Liquide/Solide mésoporeux à haute pression (0-60 bars), mais aussi des cycles d'adsorption/désorption, tout en s'assurant que ces expériences sont reproductibles et en adéquation avec les données de la littérature. Cette partie sera développée dans le **chapitre II**, méthodologie expérimentale.

Après avoir mis au point un protocole expérimental nous permettant de réaliser des isothermes d'adsorption entre 0 et 60 bars, nous avons cherché à optimiser le solide de confinement. Pour cela, nous avons étudié l'impact de la taille moyenne des pores, du volume poreux, ainsi que de la surface spécifique de ces solides (aérogel de silice, MCM-41, Cr-MIL-101, FAU), sur la solubilité de l'hydrogène. Cette partie sera développée à travers le **chapitre III**.

Nous avons vu, dans la partie bibliographie, que la température était l'un des facteurs pouvant affecter la solubilité. Nous avons donc décidé d'étudier l'impact de la température sur la solubilité de l'hydrogène, en présence d'une série d'alcanes linéaires confinés dans une matrice d'aérogel de silice. Cette partie sera exposée dans le **chapitre IV**.

Le **chapitre V** présente une étude portant sur l'optimisation du couple solide/liquide, en augmentant la quantité d'hydrogène solubilisé dans les systèmes triphasiques. Pour cela, nous avons confiné une série de solvants hydrophobes, hydrophiles, ayant des structures linéaires et cycliques, dans un aérogel de silice. Nous avons fait varier le taux de confinement de ces solvants ainsi que la température afin d'optimiser les quantités d'hydrogène stockées à l'intérieur de ces systèmes.

Enfin, nous avons réalisé une simulation moléculaire à l'aide de la méthode Grand Canonical Monte Carlo, afin de mieux comprendre les mécanismes dominants dans la sorption de l'hydrogène dans des milieux triphasiques et nous les avons comparés avec ceux présentés dans la partie bibliographique pour le CO_2. Le **chapitre VI** de cette thèse sera consacré à cette étude.

Glossaire

$C_{S,i}$: Concentration d'un gaz i dans un liquide L (mol m^{-3})

H_i : Constante de Henry (mol m^{-3} Pa^{-1})

ΔG: Energie de Gibbs (kJ $mol^{-1}K^{-1}$)

μ : potentiel chimique (J mol^{-1})

R: Constante des gaz parfaits (atm L/$mol^{-1}K^{-1}$)

T : Température (K)

ℓ_g : Solubilité (%)

ΔP: Variation de la pression totale (mbar)

r_k : Rayon de Kelvin

t : Epaisseur statistique de la monocouche

r_p : Rayon du pore

γ : Tension de surface du solvant

θ : Angle de mouillage

$\bar{d}$: Taille moyenne

f : Taux de remplissage

Références

(1). http://www.france.science.org/photos/1010573313_rapport_nano-enviro.doc.

(2). Staufer U, Akiyama T, Gullo MR, Han A, Imer R, De roou NF, et al. Micro and nanosystems for biology and medecine: proceedings of the 32nd international conference on micro- and nano- engineering. Microelectronic engineering, **2007** Jan; 84 ; 1681-4.

(3). Crupi V, Ficarra R, Guardo M, Majlino D, Stancanelli R, Venuti V. UV-vis and FTIR-ATR spectroscopic techniques to study the inclusion complexes of genistein with [beta]-cyclodextrins. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, **2007** May; 44 ; 110-117.

(4). Korb J-P, Malier L, Cros F. Quenched molecular reorientation and angular velocity in naopores ; proceedings of the third international meeting on recent advances in MR applications to porous media, magnetic resonance imaging, **1996** ; 14 ; 727-730.

(5). Azuah RT, Stirling WG, Gibbs MR, Sokol PE, Mayers J. Density dependence of the single particle kinetic energy in $_3He_4He$, Physica B : Condensed Matter, **1995** Aug ; 213-214 ; 459-461.

(6). Rallabandi PS, Ford DM. Steric hindrance at the entances to small pores. Journal of membrane science, **2000**; 171 ; 239-252.

(7). Wild G, Charpentier J-C. Solubilité des gaz dans les liquides, p 165 1-10.

(8). Uzio D, Peureux J, Giroir-Fendler A, Torres M, Ramsay J, Dalmon J-A. Platinum/[gamma]-Al_2O_3 catalytic membrane: preparation, morphorogical and catalytic characterizations, Applied catalysis A: General; **1993** Mar; 96; 83-97.

(9). Alchahal R ; Sursolubilité des gaz de l'hydrogène dans les liquides nanométriques, Juin **2007**.

(10). Koros WJ, Fleming GK. Membrane-based gas separations, Journal of membrane science; **1993** Aug; 83(1); 1-80.

(11). Alexander Stern S. Polymers for gas separations: the next decade. Journal of membrane science; **1994** Sep; 94(1); 1-65.

(12). Yin J, Tan C. Solubility of hydrogen in toluene for the ternary system H_2+CO_2+toluenefrom 305 to 343K and 1.2 to 10.5 MPa. Fluid phase equilibria, **2006** Apr ; 242 (2) ; 111-117.

(13). H. Lawrence Clever, *Setchenov salt-effect parameter*, J. Chem. Eng. Data, 1983, vol. 28(3), pp. 340–343.

(14). http://www.800mainstreet.com/9/0009-006-henry.html.

(15). Atkins P. Physical Chemistry; sixth edition.

(16). http:// elmhurst.edu/~chm/vchembook/174temppres.html.

(17). Meininghaus CKW, Prins R. Sorption of volatile organic compounds on Hydrophobic zeolites. Microporous and mesoporous materials; **2000** Apr ; 35-36 ; 349-365.

(18). Miachon S, Sakayev, Rakhmatullin, Pera-Titus M, Caldarelli, Dalmon J-A, Higher gas solubilty in nanoliquids? ChemPhysChem, **2008**, 9,78-82.

(19). Pera-titus, M. ; El-Chahal, R . ; Rakotovao, V. ; Daniel, C. ; Miachon, S. ; Dalmon, J-A. ; Direct Volumetric Measurement of Gas Oversolubility in Nanoliquids: Beyond Henry's law. ChemPhysChem, **2009**.

(20). Lowell S., *Shields J. E.*, Powder Surface Area and Porosity, *Chapman & Hall Ltd.*, London, 3rd edition **1991**.

(21). Nicholson D., Pellenq R.J.-M., Advances of Colloids and Interface Science, Vol. 76 and 77, **1998**, p. 76.

(22). Steele W.A., Bojan M.J., Advance of Colloids and Interface Science, vol. 76 and 77 **1997**, p. 153.

(23). Gubbins K. E., Fraissard J., Connor C. W., Physical Adsorption: Experiment.

(24). WWW.science et technologie des poudres.

(25). Soubeyrand-Lenoir, E.; Vagner, C.; Yoon, J. W.; Bazin, P.; Ragon, F.; Hwang, Y. K.; Serre, C.; Chang, J-S.; Llewellyn, P. L. J. Am. Chem. Soc. **2012**, 134, 10174-10181.

(26). Rakotovao, V.; Ammar, R.; Miachon, S.; Pera-Titus, M. Chem. Phys. Lett. **2010**, 485, 299-303.

(27). Ho, L. N. ; Porcheron, F. Pellenq, R. J.-M., Langmuir **2010**, 26, 13287-13296.

(28). Ho, L. N.; Porcheron, F.; Pellenq, R. J. M.; Perez-Pellitero, J. Langmuir **2011**, 27, 8187-8197.

(29). Ho, L. N.; Porcheron, F.; Pellenq, R. J. M. J. Phys. Chem. C, 2012, 3600-3607.

(30). Rapport Rachid AMMAR, Solubilité de l'hydrogène et du méthane dans les nanoliquides, **2008**.

(31). F. Rouquerol, J. Rouqueroul & K. Sing, Adsorption by powders & porous solids **1999**.

(32). A. Arumugam, Bachelor of Technology **1999**.

(33). Frenkel, D. ; and Smit, B. **2001**, Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Aplication, Academic Press, San Francisco.

(34). Luzar, A.; Bratko, D. J. Phys. Chem. B **2005**, 109, 22545-22552.

(35). Bratko, D.; Luzar, A. Langmuir **2008**, 24, 1247-12.

Chapitre II. Méthodes Expérimentales

Dans ce chapitre, nous présentons les différentes étapes qui constituent la préparation de systèmes mésoconfinés ou hybrides (solides mésoporeux + solvant confiné), c'est-à-dire la synthèse des matériaux mésoporeux, puis nous énumérons les différents solvants utilisés et leurs méthodes d'imprégnation. Nous détaillons ensuite les différentes méthodes d'analyse utilisées pour caractériser les matériaux bruts et les hybrides solvant/solide. Enfin, nous décrivons les différents appareillages mis à notre disposition pour la mesure des propriétés d'adsorption de nos matériaux hybrides, ainsi que les différents protocoles expérimentaux développés à cette fin.

2.1 Préparation des systèmes hybrides solvant/solide

2.1.1 Matériaux

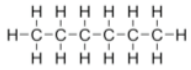
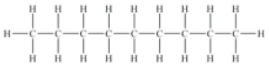
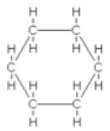
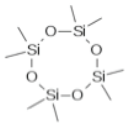
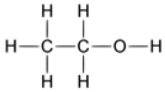
2.1.1.1 Gaz

Les gaz utilisés dans cette étude sont l'hydrogène et le CO_2, les deux fournis par Air Liquide (France) avec une pureté >99.99%.

2.1.1.2 Solvants

Le Tableau II.1 collecte les propriétés des différents solvants utilisés dans ce travail. Un grand nombre d'expériences ont été réalisées en utilisant des alcanes linéaires (*n*-hexane, *n*-nonane et *n*-decane), ainsi que le cyclohexane comme exemple d'alcane cyclique, afin d'évaluer l'effet de la taille de la chaîne carbonée et de sa flexibilité sur la solubilité de l'hydrogène. D'autre part, l'éthanol a été utilisé comme exemple de solvant polaire, afin d'estimer l'effet de la polarité du solvant vis-à-vis des alcanes sur la solubilité de l'hydrogène. Enfin, un solvant dit « physique », le méthycyclotetrasiloxane (OCTMS), a été utilisé pour réaliser des études de simulation.

Tableau II.1. Liste des solvants utilisés dans ce travail

Solvant	Formule linéaire	Forme de la molécule	Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	Bp (°C)	d ($g.ml^{-1}$) à 25°C
n-hexane	C_6H_{14}		86,18	68,73	0,6594
Nonane	C_9H_{20}		128,26	150,81	0,7
Dodecane	$C_{12}H_{26}$		170,33	216,32	0,7455
Cyclohexane	C_6H_{12}		84,16	80,75	0,7786
ıethylcyclotetrasiloxan (OMCTs)	$C_8H_{24}O_4Si_4$		296,62	175	0,956
Ethanol	C_2H_6O		46,0684	79	0,789

2.1.1.3 Matériaux mésoporeux

Nous décrivons ci-dessous les différents solides de confinement utilisés dans ce travail, ainsi que les méthodes respectives de synthèse. Le Tableau II.2 collecte les propriétés texturales des différents solides utilisés par adsorption/désorption d'azote à 77 K et picnométrie d'He. La Figure II.1 montre des exemples de distribution de tailles de pore obtenues par les méthodes Barret-Joyner-Halenda (BJH) et Broekoff-de-Boer (BDB) en fonction de la forme des pores (cylindrique pour BJH et en fente pour la BDB). Le chapitre 2.2 collecte plus de détails sur les méthodes d'estimation des distributions de tailles de pore, ainsi que sur les généralités des méthodes texturales fondées sur l'adsorption de l'azote.

- **MCM-41**

On prépare une solution A contenant 8 grammes d'un polymère triblock (Pluronic P123) qui sont dissouts dans 256 mL d'eau et 37 mL d'acide chlorhydrique à 37%. On ajoute ensuite 18.2 mL de TEOS. Ce mélange est chauffé à 40°C pendant 20 heures, sous agitation, puis on introduit la solution dans un insert en téflon puis dans un autoclave. L'autoclave est placé dans un four préchauffé à 130°C pendant 12 heures. La solution contenue dans l'autoclave est ensuite refroidie puis filtrée sur Buchner et lavée à l'eau chaude (entre chaque lavage, le filtre est rincé à l'éthanol). On récupère le solide et on le met dans l'étuve pendant 24 heures. Ensuite, on prépare une solution B, sous agitation, on dissout 8.64 g de NaOH dans 18 mL d'eau, auxquels on ajoute 10.2125 g de $Al(O_2Pr)_3$. Dès que le mélange est bien dissous, on rajoute 1 L d'eau. On laisse le mélange sous agitation pendant 30 minutes jusqu'à ce que la solution devienne claire. Ensuite, on additionne 38.815 g de CTABr (le pH devient basique, pH≈13) et on élève la température de la solution à environ 25°C. Puis, toujours sous agitation, on introduit 11 mL de TEOS au mélange. On ajoute la solution A dans la solution B. La solution finale (solution A+B) est laissée sous agitation pendant 24 heures. Au bout de ce laps de temps, on filtre et on lave le mélange, puis on récupère le solide qu'on laisse sécher à l'étuve pendant 12 heures.

- **Aérogel de silice[4]**

On pèse 76.11 g de TMOS (tétraméthylorthosilicate, 98%), 31.11 g de méthanol et 36.72 g de NH_4OH (hydroxyde d'ammonium). On place la solution (pH neutre) dans un autoclave en acier. On met ensuite la solution sous agitation pendant 10 minutes et on laisse hydrolyser la silice pendant 24 heures à température ambiante. Puis, à l'aide d'un collier chauffant, on applique une température de 30°C à la solution pendant 7 jours. Ce temps écoulé, on monte la température et la pression de l'autoclave à, respectivement, 240°C et 82 bars, en appliquant une rampe de 10°C/min, ce qui correspond aux conditions du méthanol supercritique, puis on laisse le système dans ces conditions pendant 1 heure. On récupère le méthanol, on applique un balayage à l'azote pendant 10 minutes et on récupère finalement le solide.

➢ **Cr-MIL101 (d'après Férey et al. [2] avec la collaboration d'E. KOCKRIK)**

On dissout 0.748 g d'acide téréphtalique (H_2BDC) et 1.2 g de $Cr(NO_3)_3.9H_2O$ dans 15 ml d'eau déminéralisée, en incorporant 0.15 ml d'acide fluorhydrique (HF, 30%). La solution est agitée à température ambiante pendant quelques minutes et ensuite soumise à une synthèse hydrothermale à 493 K pendant 8 heures, en utilisant une rampe de 9 heures. Le produit final de réaction est un téréphtalate de chrome de haute cristallinité, se présentant sous la forme d'une poudre verte. Après la réaction, le solide est filtré, lavé trois fois avec de l'eau distillée et séché pendant la nuit sous vide à température ambiante.

Tableau II.2. Caractérisation texturale des solides utilisés dans ce travail par adsorption d'azote à 77 K.

Propriété	alumine-γ (GFS)	silice (432)	MCM-41 (Si/Al→∞)	silice aérogel‡	FAU (NaX) (Si/Al=1.1) (NaX)	Cr-MIL101ƒ
Mass volumique (charpente) ($g.cm^{-3}$)	3.5	2.1	2.3	0.0055	1.4	1.4
Surface BET ($m^2.g^{-1}$)	235	309	1065	799	530	2612
Volume poreux ($cm^3.g^{-1}$)	0.619*	1.12*	1.086†	1.93†	0.17	1.29
Taille de pore moyenne (nm)	10.9*	13.0*	3.4†	9.4†	1.2 (cavité) 0.74 (fenêtre)	2.9-3.4 (cavité) 1.6x1.5 nm + 1.2 nm (fenêtre)

* BDB: Broekhoff-de-Boer
† BJH: Barrer-Joyner-Halenda
‡ Ecrasée avant les tests de caractérisation
ƒ Données reprises d'après Férey et al.

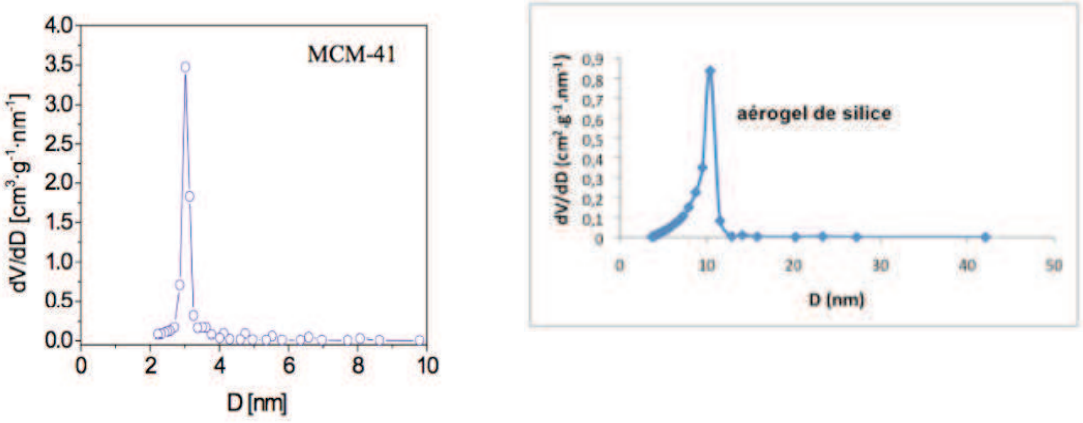


Figure II.1. Distribution des tailles de pore des solides utilisés dans ce travail tirées des isothermes d'adsorption d'azote à 77.4 K.

D'après le Tableau II.2, on peut remarquer la faible masse volumique de la silice aérogel par rapport aux autres solides utilisés dans ce travail, ce qui rend ce solide intéressant pour des applications potentielles de stockage. Tous les solides, sauf la FAU et le Cr-MIL101, présentent un seul type de pore avec une polydispersité plus ou moins élevée. Néanmoins, ces derniers solides possèdent une porosité plus riche, comprenant des cavités, de nature microporeuse pour la FAU (1.2 nm) et mésoporeuse pour le Cr-MIL101 (2.9-3.4 nm), accessibles à travers des fenêtres (0.74 nm pour la FAU et 1.6x1.5 nm + 1.2 nm pour le Cr-MIL101). L'imprégnation du solvant dans le volume poreux entraîne la formation des systèmes hybrides solide/solvant.

Parmi les différentes techniques d'imprégnation des liquides sur des matrices poreuses (imprégnation humide ou sèche), nous avons choisi, dans ce travail, une méthodologie d'imprégnation « humide » afin de maîtriser la quantité de solvant incorporée dans les pores des solides, ainsi que la fraction de la porosité remplie pour des solides avec des distributions de tailles de pores polydispersés. La méthode retenue a été adaptée des travaux précédents (voir le chapitre I paragraphe 1.3.1). Brièvement, la méthode d'imprégnation se déroule selon les étapes suivantes :

1. Dans un bécher, on trempe le solide, préalablement dégazé, dans un volume de solvant comptant au moins 10 fois le volume poreux. On place l'ensemble solide/solvant dans un bain d'ultrasons (15-30 min) afin d'éliminer l'air adsorbé.
2. Le système solvant/solide est placé dans la cellule volumétrique et dégazé sous vide primaire à température ambiante afin d'éliminer l'air dissout
3. On contrôle le taux de remplissage du volume poreux par aspiration sous vide primaire, toujours à température ambiante. La quantité de solvant imprégnant le solide est mesurée par pesées après chaque étape d'aspiration, avec la cellule bien étanche, afin d'éviter la solubilisation d'air dans le solvant. On considère que le solvant est confiné quand la pression de solvant dans le ciel de la cellule est inférieure à la pression de vapeur saturante à la température de travail, d'après la Loi de Kelvin (Eq.6). Dans cette situation, on considère la genèse d'un hybride solide/solvant.
4. Une fois que le degré de confinement du solvant souhaité est atteint, on commence les expériences d'adsorption/solubilisation des gaz.

2.2 Mesure de l'adsorption/solubilité des gaz par micro-volumétrie

La micro-volumétrie consiste à analyser la variation de la pression totale (ΔP) dans une cellule liée à l'adsorption des molécules du gaz par un solvant, soit en milieu macroscopique (milieu *bulk*), soit confiné dans les mésopores du solide (matériaux hybrides). Afin d'améliorer la précision de la mesure de la variation de pression, on utilise le plus souvent des capteurs de pression différentielle, permettant de réduire la pleine échelle et donc l'incertitude de mesure. Dans ce travail, nous avons utilisé deux bancs de mesure : (1) un banc maison non automatisé qui permet de réaliser des expériences d'adsorption jusqu'à 5 bars, et (2) un banc PCT-Pro 2000 de Setaram automatisé permettant d'atteindre de hautes pressions (200 bars). Nous décrivons dans les chapitres suivants les spécificités de ces deux bancs, ainsi que les protocoles développés pour la mesure de la solubilité des gaz dans les matériaux hybrides. Dans les grandes lignes, les étapes basiques pour la réalisation de mesures de solubilité des gaz dans des solvants par micro-volumétrie sont les suivantes :

1. Séchage de la cellule, pesée après évacuation de l'atmosphère sous vide primaire et introduction de la masse du solide sec.
2. Mesure du volume mort par expansion d'He à température ambiante, qui permet, après calcul, l'estimation de la masse volumique de la charpente du solide.
3. Evacuation de l'He et introduction des doses parfaitement connues du gaz étudié (H_2 ou CO_2) à la température souhaitée et enfin, mesure de l'isotherme d'adsorption sur le solide sec. On prend comme volume du solide celui mesuré à partir de l'expansion d'He.
4. Dépressurisation du système et refroidissement à température ambiante si nécessaire, ouverture de la cellule (sous air) et introduction du solvant suivant la méthode d'imprégnation décrite dans le chapitre I partie 1.3.1.
5. La cellule est fermée et connectée à nouveau au banc micro-volumétrique. On réalise un nouveau dégazage *in situ,* on fixe le taux de remplissage du solvant par évacuation, puis on pèse. Entre chaque pesée, on veille à l'étanchéité de la cellule pour éviter toute contamination d'air. Le poids final de la cellule est indicatif de la fraction de pores remplis et de la taille moyenne du solvant pour des solides avec des distributions de tailles de pores polydispersés. Un exemple de feuille de calcul utilisée dans cette étape est montré dans la Figure 2.

6. Après avoir atteint le degré de confinement souhaité, on procède à l'équilibration de la pression de vapeur saturante, ce qui peut durer plusieurs minutes, voire quelques heures, en fonction du système solide/solvant.
7. On réalise un nouveau test d'expansion d'He pour mesurer le nouveau volume mort. On prend comme hypothèse que la solubilité de l'He dans le solvant est suffisamment faible pour ne pas affecter la mesure du volume mort.
8. On évacue l'He et on stabilise à nouveau la pression de vapeur saturante du solvant.
9. Après stabilisation, on règle à nouveau la température de la cellule et on procède à la mesure de l'isotherme d'adsorption du gaz (H_2 ou CO_2) dans le matériau hybride par doses de pression du gaz à partir d'un volume de référence parfaitement calibré.

Température	°C	K
T =	25	298

Gaz : **H_2**

Solvant : **Ethanol**

Solide : **Cr-Mil 101**

Solvant	
Poids (g) =	**0,12245**
Densité (g.cm-3) =	**0,7726**
Vol (mL) =	**0,16**
M (g.mol-1) =	**46,07**

Solide	
Poids (g) =	**0,2055**
Vol poreux (cm3.g-1) =	**1,2900**
Vol dispo manip (mL) =	**0,1468**
Tx remplissage (%) =	**59,79%**
Densité apparente (g/cm3) =	**1,4**

Poids cell vide (g) =	**42,7709**
Poids cell init (g) =	**43,1415**
Poids cell final (g) =	**43,0562**

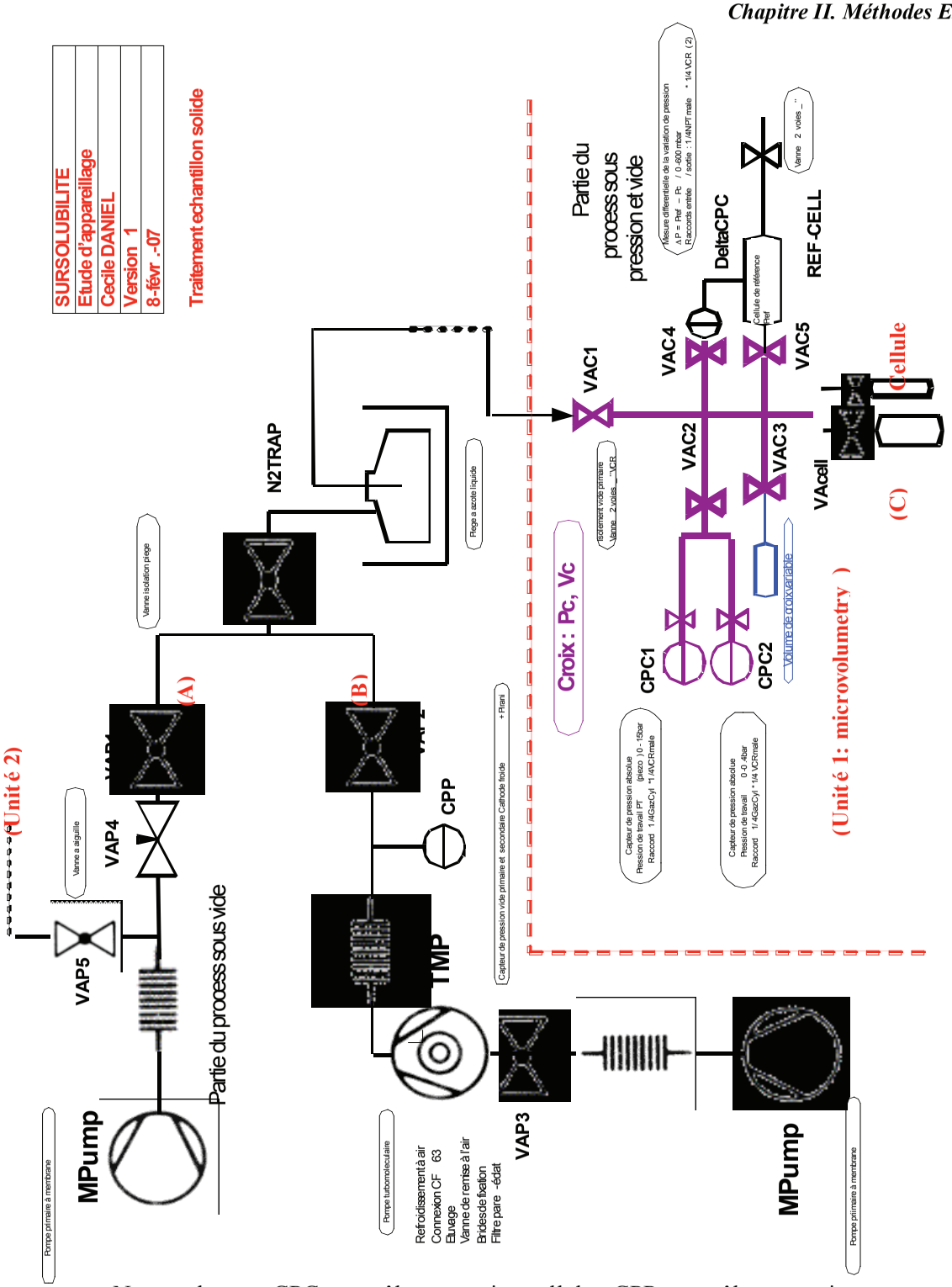
S_b(1atm) (mol/L/atm) =	**4,58E-03**
Hlitt (%)	**11,12%**
Pv sat solv b (25°C) (mbar) =	**200**

Figure II.2. Exemple de feuille de calcul utilisée pour le système Cr-Mil-101 / éthanol dans la mesure du taux de remplissage du solvant (60% dans ce cas) à 298 K, étant donné le volume poreux du solide (1,29 $cm^3.g^{-1}$) et le poids de solvant imprégné (0.12245 g).

2.2.1 Banc de solubilité à faibles pressions

Le premier dispositif de micro-volumétrie permettant des mesures de solubilité consiste en un banc permettant d'atteindre une pression maximale de 5 bars. Il est adapté pour la mesure d'isothermes à température ambiante. La Figure II.3 montre une description schématique du banc, tandis que la Figure II.4 montre une photographie réelle de l'équipement. L'ensemble du système est constitué de deux unités. L'*unité 1* permet de réaliser des expériences de micro-volumétrie « classiques », à partir de la variation de pression dans un volume parfaitement connu à cause de l'adsorption du gaz par le solvant. D'autre part, l'*unité 2* permet de corroborer les

mesures antérieures, à partir de la vaporisation préalable du solvant avec le gaz. L'aspiration se fait par un pompage primaire, il y a condensation du solvant dans un piège refroidi par de l'azote liquide et finalement on récupère le gaz dissout dans un volume connu et dégazé, situé après la pompe primaire.



Nomenclature : CPC, contrôleur pression cellule ; CPP, contrôleur pression pompage ; DeltaCPC, contrôleur pression différentielle cellule ; VACell, vanne d'isolation cellule ; VAP, vanne pompage ; TMP, pompe turbo moléculaire, MPump, pompe à membrane.

Figure II.3. Schéma du système expérimental de micro-volumétrie utilisé pour réaliser des mesures de solubilité

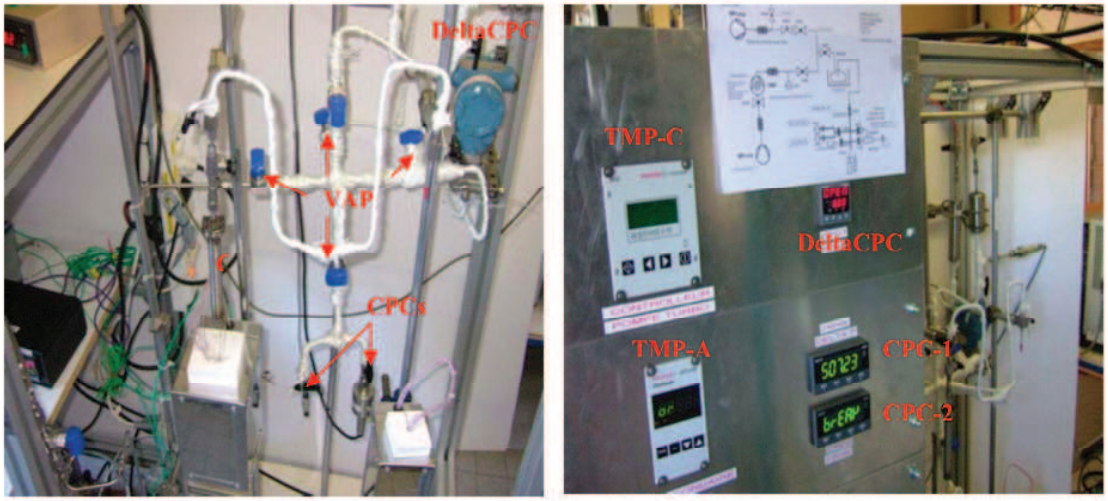


Figure II.4. Dispositif de micro-volumétrie à faible pression : (a) Croix avec la cellule (C), les capteurs de pression absolue (CPC), capteurs de pression différentielle (Delta CPC) et les vannes d'isolation (VAP) ; (b) Contrôleur de la pompe turbo moléculaire (TMP-C), afficheur pompe turbo moléculaire (TMP-A), afficheur capteurs différentiels (DeltaCPC), afficheur pression pièzo (CPC- 1) et capteurs pression vide CPC-2.

2.2.1.1 Description des unités

Unité 1:

- Ligne (**C**) avec 2 postes de traitement associés aux vannes **VACell** pour permettre la connexion de la cellule avec un four. La cellule est un autoclave en acier de volume total entre 30-32 ml et d'un poids d'environ 115 g. La quantité du gaz à soumettre est mesurée indirectement par la pression de la croix ($\mathbf{P_c}$) de volume parfaitement connu, $\mathbf{V_c}$, variable selon l'expérience, incorporant un gros réservoir de volume parfaitement connu qui peut être isolé du reste du corps de la croix par la vanne **VAC3**. Le volume de la croix peut être isolé de l'unité 1 par la vanne **VAC1**. La variation de pression, due à l'absorption du gaz dans le liquide, est mesurée par le capteur de pression différentielle **DeltaCPC** (Rosemont 3051, Emerson Process Management) qui mesure la différence de pression entre celle observée dans la réserve du gaz (isolée par la vanne **VAC5**) et celle de la croix, entre 0-630 mbars réglable et d'incertitude <0.06% de la pleine échelle, dans notre cas ±0.4 mbar. La vanne **VAC4** permet d'isoler ce capteur du volume de la croix. Or, les capteurs de pression absolue capacitifs **CPC1** et **CPC2** s'utilisent pour mesurer la pression de la ligne, respectivement entre 0-20 bars et 0-400 mbars (Keller AG). La vanne **VAC2** permet d'isoler les deux capteurs du volume de la croix. Le capteur **CPC2** est utile pour mesurer la pression de vapeur du solvant après introduction dans la cellule

et pompage primaire. L'introduction du solvant est réalisée dans l'hôte. Le gaz choisi pour les expériences est soumis après circulation par un piège refroidi à l'azote liquide.

Unité 2 :

- Ligne de vide primaire (**A**) constituée d'une pompe à membrane (**MPUMP**) (MVP 035-2, Pfeiffer Vacuum Technology), d'une vanne d'isolement **VAP1** et d'une vanne d'aiguille **VAP4**. Le but de cette dernière est de contrôler la quantité de liquide vaporisé dans la cellule.
- Ligne de vide secondaire (**B**) constituée d'une pompe primaire à membrane (**MPUMP**) (MVP 035-2, Pfeiffer Vacuum Technology) et d'une pompe secondaire turbo-moléculaire **(TMP)** (TMH 071, Pfeiffer Vacuum Technology) à refroidissement à air (pression maximale $<10^{-7}$ mbars), connexion ISO-KF 63, brides de fixation, vanne de remise à l'air et filtre pare-éclat. Les vannes manuelles **VAP2** et **VAP3** permettent d'isoler la pompe **TMP**. La qualité du vide peut être mesurée par les capteurs de pression **CPP** (capteur vide primaire Pirani + capteur vide secondaire cathode froide). La fonction de cette ligne est de dégazer les solides contenus dans les cellules. Le dégazage des solides est essentiel pour les tests RMN, car cette technique est très sensible à la présence d'eau adsorbée. Un piège refroidi à l'azote liquide situé entre les lignes **B** et **C** et isolé par les vannes **VAP6** et **VAC1** permet de condenser les vapeurs désorbées du solide.

2.2.1.2 Mesure de la solubilité

La quantité de moles du gaz solubilisé (valeur d'excès) est calculée suite à un bilan de matière du gaz avant et après l'absorption (comme montré dans la Figure II.5)

$$n_S = n_C^0 + n_g^0 - n_C - n_g = \frac{1}{RT}\left[\left(V_C + V_m\right)\Delta P - V_m\left(P_C^0 - P_g^0\right)\right] \qquad \text{Eq.II.1}$$

où V_c est le volume de la croix, V_m le volume mort mesuré par expansion d'He, P_c° est la pression de la croix initiale, et P_g° la pression du ciel initiale.

On introduit le gaz contenu dans la croix à pression connue, P_c°, dans la cellule, initialement à la pression P_g°, et comme valeur expérimentale obtenue suite à cette expérience on mesure une différence de pression, ΔP. Ces trois valeurs, P_c°, P_g° et ΔP, permettent de mesurer la solubilité des gaz dans des systèmes, soit macroscopiques soit confinés.

En tenant compte du volume du liquide employé, V_L, on peut déterminer la concentration du gaz dissout et cela selon l'équation suivante :

$$C_S = \frac{n_S}{V_L} = \frac{1}{RT\,V_L}\left[\left(V_C + V_m\right)\Delta P - V_g\left(P_C^0 - P_g^0\right)\right] \qquad \text{Eq.II.2}$$

Finalement, la solubilité exprimée en pourcentage pour une pression donnée.

$$\ell_g = \frac{C_S}{C_g} = \frac{RT}{P_g}\frac{n_S}{V_L} = \frac{1}{P_g V_L}\left[\left(V_C + V_m\right)\Delta P - V_g\left(P_C^0 - P_g^0\right)\right] \qquad \text{Eq. II.3}$$

Si la concentration de gaz dissout évolue linéairement avec la pression en équilibre, la solubilité peut être déduite de la pente de la ligne caractérisant cette évolution. Par ailleurs, il faut tenir compte des incertitudes de mesures qui se situent généralement dans l'intervalle 5-10% des valeurs mesurées (voir l'Annexe 1).

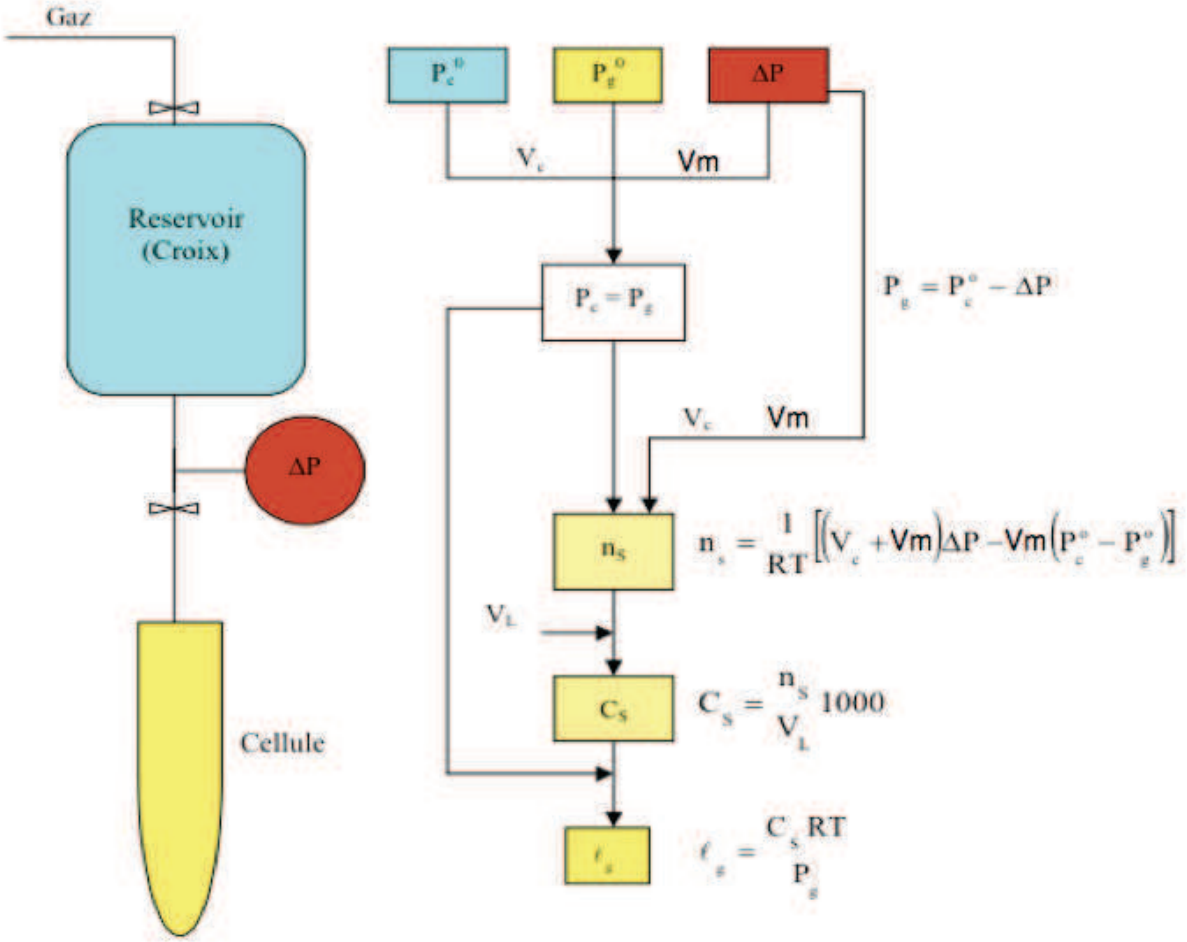


Figure II.5. Schéma simplifié du dispositif expérimental et étapes de calcul pour déterminer la solubilité des gaz dans des liquides par micro-volumétrie. Calibration des volumes du système.

La calibration du volume de la cellule d'analyse, du volume de référence et de la croix est nécessaire pour réaliser les mesures de la solubilité des gaz ou d'adsorption sur un solide selon l'Eq. II.4. Afin de déterminer ces volumes, trois stratégies ont été considérées :

1. Remplissage avec un solvant de masse volumique connue
2. Par pesée d'air à pression
3. A partir de l'expansion d'un gaz (N_2) à pression à partir du volume de référence.

C'est la dernière méthode qui a été retenue dans ce travail. Pour calibrer les trois volumes relevant du système, on impose une pression dans un réservoir de référence en PVC ($P_{initiale}$) et on ferme sa vanne, tandis qu'on laisse le volume problème à la pression atmosphérique. On réalise ensuite l'expansion entre ces deux volumes en ouvrant la vanne. La pression du système entier (volume problème + cellule référence) diminue ($P_{final} < P_{initiale}$). Le volume problème peut être estimé selon l'expression

$$V_{problème} = V_{PVC} \frac{P_{initiale} = P_{finale}}{P_{finale} = P_{atm}} \qquad \text{Eq. II.4}$$

Pour réaliser ces calibrations, on a fabriqué, à l'atelier, une cellule en PVC avec sortie en 1/8'', avec un diamètre de 36 mm et une hauteur égale à 270 mm. Le volume est de 274.7 ml. Pour calibrer ce volume, on nettoie bien la cellule à l'eau distillée et à l'acétone avant chaque mesure et on effectue la pesée. On la remplit avec de l'eau jusqu'au bout et on la pèse à nouveau. Cette procédure est répétée plusieurs fois. On peut alors déduire les volumes relevant du système :

- Volume de référence : 258.8 ± 0.3 ml
- Volume de la croix : 25 ± 0.3 ml
- Volume de la cellule : 31 ± 0.3 ml

2.2.1.3 Mesures à haute pression : PCTPro 2000

Le PCTPro 2000 est un dispositif micro-volumétrique totalement automatisé acquis chez Setaram. Contrairement au banc décrit dans le chapitre précédent, cet appareil permet de réaliser des mesures d'adsorption ou de solubilité des gaz à haute pression (jusqu'à 200 bars) et de réaliser aussi des cycles d'absorption et de désorption consécutifs. L'appareil permet aussi de procéder à des mesures d'adsorption dans un intervalle de température large puisque l'on peut travailler entre 77 et 500 K, en fonction du cryostat adapté au système. Le volume de référence est chauffé à température constante afin de mesurer avec précision la quantité de gaz injectée dans la cellule d'analyse à chaque dose. Les effets dus au gradient de température entre le volume de référence et la cellule sont compensés partiellement lors de la calibration du volume mort de la cellule par l'He.

En outre, l'appareil possède de nombreuses fonctions décrites dans l'Annexe 2. Dans ce chapitre, nous allons d'une part détailler le protocole expérimental utilisé pour réaliser les tests de solubilité/adsorption sur des solvants macroscopiques et confinés (systèmes hybrides), et d'autre part, nous apporterons un aperçu sur la mécanique de calcul utilisée pour quantifier la quantité des gaz dissout ou adsorbé.

Figure II.6. Photographie du dispositif de micro-volumétrie, le PCTPro 2000.

2.2.1.4. Mode opératoire

Le mode opératoire se déroule en 9 étapes qui sont toutes décrites ci-dessous. La Figure II.7 montre une synoptique du logiciel du dispositif indiquant les volumes relevant du système et la distribution des vannes.

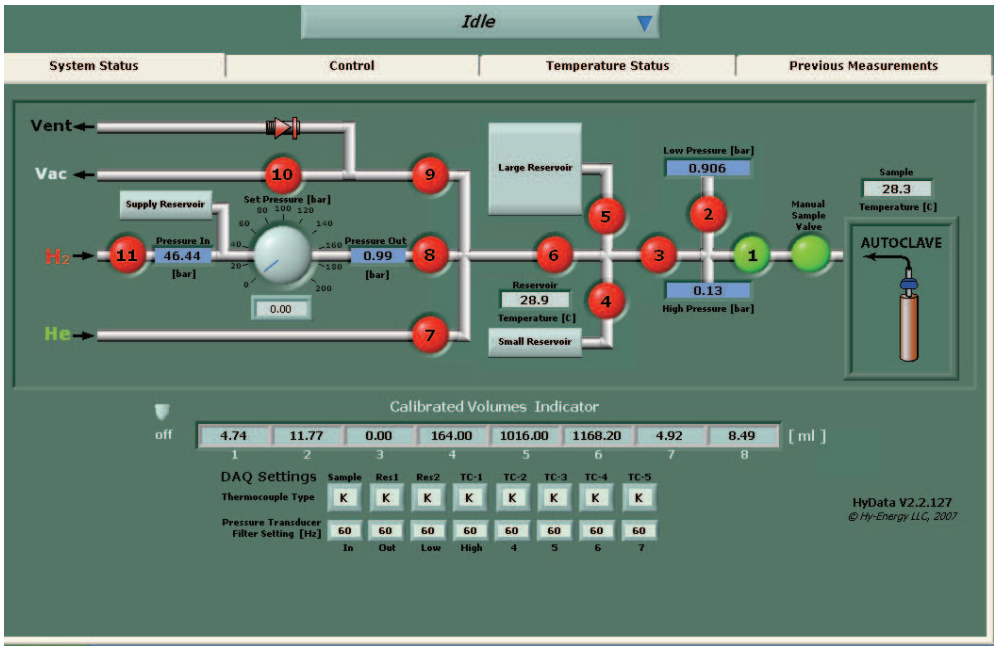


Figure 7. Synoptique de départ du PCTPro

Etapes :

1. Evacuation : on évacue l'échantillon placé dans la cellule, pour cela il faut cliquer sur « Evacuate » dans l'onglet Idle puis sur OK et attendre.

2. Calibration : On calibre le volume mort par expansion d'He sur la moyenne de 4 mesures. La calibration est automatisée et dure environ 45 min.

3. Volume de référence : Une fois que la calibration est terminée, on obtient le volume mort, Vm, qu'il faut renseigner sur le logiciel. On fixe ensuite le volume du réservoir de référence, 4,74 ml pour la plupart des expériences. Ce volume est toutefois réglable en fonction de la solubilité ou la capacité d'adsorption de l'échantillon.

4. Lorsque l'on désire travailler à basse pression (0-4 bars), on sélectionne la fonction « both » et on indique une pression limite à 4 bars. En revanche, pour travailler à haute pression (0-200 bars) on sélectionne la fonction « High only » et on indique la pression limite souhaitée (dans cette étude, on travaille avec des pressions limites de l'ordre de 60 bars).

5. Pour le premier point, on fixe les paramètres « test start » et « Max aliquot time » à 20 min dans les deux cas. Pour les points suivants, les paramètres « test start » et « Max aliquot time » seront fixés, respectivement, à 2 et 5 min.

6. On fixe des doses de gaz à partir de la DP (1.5 bar pour la plupart des expériences) et on renseigne également les paramètres cinétiques pour le temps d'équilibration (voir l'Annexe 2) sans oublier de sélectionner la fonction gaz réel.

7. « Set initial sample pressure ». Lorsque ce message apparaît, on ferme la vanne manuelle pour éviter l'évaporation du solvant.

8. Ensuite, deux possibilités sont offertes pour réaliser soit une isotherme d'adsorption soit une isotherme de désorption :

   - Pour mesurer une isotherme d'adsorption, on sélectionne 0 comme pression initiale de l'échantillon et l'on choisit le temps de « process time » le plus petit possible

   - Pour réaliser une isotherme de désorption, on sélectionne la pression à laquelle on veut commencer le test, soit une pression proche de la pression finale de la dernière expérience d'adsorption. Par exemple, si la pression finale après le test d'adsorption est de 30 bars, on introduit 29 bars.

9. « Set réservoir pressure ». Quand ce message apparaît, on ouvre la vanne manuelle. Une fois toutes ces étapes réalisées, le test peut commencer. Une fois que la pression de gaz (hydrogène ou CO2) est stabilisée, l'appareil incrémente la pression de gaz en accord avec la DP fixée jusqu'à atteindre la pression finale sélectionnée

2.2.2 Calcul de la quantité d'hydrogène adsorbée / solubilisée

En première approche, le logiciel calcule tout d'abord des quantités d'adsorption dénommées « Gibbs » qui correspondent aux quantités d'« excès », où l'on néglige le volume occupé par la phase adsorbée ou le « buoyancy effect ». Le bilan de matière de base dans chaque étape d'équilibre peut être exprimé comme dans l'équation (II.5) :

$$n_{ads}^{Gibbs} = n_{inj} = n_{unads}^{Gibbs} \qquad \text{Eq. II.5}$$

où n_{inj} est le nombre de moles de gaz injectés, n_{unads}^{Gibbs} est le nombre de moles de gaz en équilibre dans le volume vide incorporant le volume du ciel et de la phase adsorbée (V_g + V_{ads}) et n_{ads}^{Gibbs} est le nombre de moles de gaz adsorbés dans le solide.

Le nombre de moles injectées peut être déterminé à partir de la pression, la température et le volume de la section de pompe, ΔV

$$n_{inj} = \frac{P\Delta V}{ZRT} \qquad \text{Eq. II.6}$$

où Z est le facteur de compressibilité du gaz à la température et pression d'équilibre indiquant la déviation du comportement du gaz par rapport à l'idéalité et qui peut être estimé avec une équation de type virial incorporée dans le logiciel.

La quantité de gaz non adsorbé est calculée à partir de la pression d'équilibre dans la cellule :

$$n_{unads}^{Gibbs} = \rho_{gas} V_{mort} = \frac{PV_{mort}}{ZRT} \qquad \text{Eq. II.7}$$

Incorporant l'Eq. II.7 dans l'Eq. II.5, l'on obtient l'équation (II.8) :

$$n_{ads}^{Gibbs} = n_{inj} = V_{mort}\,\rho_g \qquad \text{Eq. II.8}$$

Une fois les mesures d'excès réalisées, l'on peut les rapporter en terme d'adsorption absolue. L'expression utilisée pour convertir les quantités d'excès en quantités absolues est la suivante (Eq. II.9)

$$n_{ads}^{Abs} = n_{ads}^{Gibbs}\left(\frac{\rho_{ads}}{\rho_{ads} - \rho_g}\right) \qquad \text{Eq.II.9}$$

où ρ_g est la masse volumique du gaz et ρ_{ads} est la masse volumique de la phase adsorbée, cette dernière étant considérée comme une moyenne sur tout le V_{ads}.

À basse pression, la correction de « buoyancy » est négligeable ($\rho_g << \rho_{ads}$), mais à haute pression la différence entre les mesures d'excès et absolues devient significative. Dans ces conditions, les mesures obtenues avec les deux appareils d'adsorption restent comparables.

2.2.3 Validation du procédé

Dans cette sous-partie, nous nous sommes intéressés à la répétabilité et la concordance de nos mesures avec les données de la littérature.

Nous avons tout d'abord souhaité voir si les valeurs de solubilité mesurées avec notre appareil de micro-volumétrie à haute pression concordaient avec les données présentes dans la littérature. Pour cela, nous avons réalisé des isothermes d'adsorption de l'hydrogène (0-60 bars) pour de l'éthanol et du n-hexane à 273K et 298K [(3)] ainsi que pour du cyclohexane à 298K [(1)]. Nous avons ensuite calculé les constantes de Henry de ces liquides et nous les avons comparées aux données présentes dans la littérature [(3,1)]. Les Tableaux II.3a et II.3b présentent les résultats obtenus pour l'éthanol et le n-hexane à 273K et à 298K.

Tableau II.3a Comparaison entre les constantes de Henry (H) données par la littérature [(3)]. et celles mesurées expérimentalement à 273K, exprimées en $mol_{H2}.mol_{solvant}.atm^{-1}$.

	Constante de Henry ($mol_{H2}.mol_{solvant}.atm^{-1}$) Littérature	Constante de Henry ($mol_{H2}.mol_{solvant}.atm^{-1}$) Expérience	% d'écart
Ethanol	5640	4094	**49,80%**
n-hexane	1670	3331	**27%**

Tableau II.3b Comparaison entre les constantes de Henry (H) données par la littérature [(3)], et celles mesurées expérimentalement à 298K, exprimées en $mol_{H2}.mol_{solvant}.atm^{-1}$.

	Constante de Henry ($mol_{H2}.mol_{solvant}.atm^{-1}$) Littérature	Constante de Henry ($mol_{H2}.mol_{solvant}.atm^{-1}$) Expérience	% d'écart
Ethanol	4900	5095	**3,8**
n-hexane	1293	1430	**9,5**

Le Tableau II.3a nous montre qu'à 273K nous avons un écart considérable entre les données expérimentales et celles de la littérature. Tandis qu'à 298K (Tableau II.3b), les données expérimentales recoupent bien celles de la littérature. Face à ces résultats, nous avons donc décidé de réaliser des isothermes d'adsorption d'hydrogène, sur la gamme de pression 0-60 bars, dans du cyclohexane, tout en répétant les données expérimentales. Le Tableau II.4 présente les résultats obtenus pour le cyclohexane à 293K.

Tableau II.4 Répétabilité des isothermes obtenue pour le cyclohexane à 293K, et comparaison entre les constantes de Henry (H) données par la littérature [(1)] et celles mesurées expérimentalement en $Pa.m^{-3}.mol^{-1}$.

	Constante de Henry ($Pa.m^{-3}.mol^{-1}$) Littérature	Constante de Henry ($Pa.m^{-3}.mol^{-1}$) Expérience	% d'écart	% d'écart entre les deux tests
Test1	29690	15819	**46**	-
Test 2	29690	14421	**51**	**8,8**

Le Tableau II.4 nous montre que nous avons un écart important entre les données expérimentales et les données de la littérature. Nous avons cependant une bonne répétabilité de nos mesures, le pourcentage d'écart obtenu entre nos deux tests correspondant à l'incertitude du PCTPro 2000 qui est de **8%**. De plus, les données de la littérature étant réalisées à basse pression et avec une technique de mesure différente de la nôtre, nous pensons qu'il est raisonnable de valider notre protocole expérimental.

Une fois le protocole validé, nous avons souhaité vérifier la répétabilité de la mesure sur un système hybride (solide/liquide). Pour cela, nous avons réalisé une isotherme d'adsorption de l'hydrogène sur un échantillon composé de n-hexane confiné à 100% dans une SBA-15 et nous avons répété le test deux fois sans modifier l'échantillon. La Figure II.8 rend compte de cette répétabilité. On peut voir qu'entre les deux tests, on a un écart de mesure moyen de **8%**, ce qui correspond à l'erreur de mesure de l'appareil. On peut donc en conclure que nous avons une bonne répétabilité de la mesure.

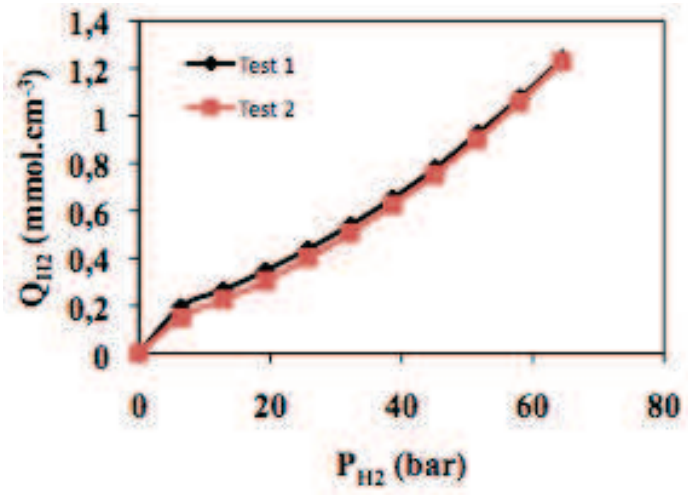


Figure II.8. Répétabilité de la mesure réalisée sur un échantillon de n-hexane confiné, à un taux de remplissage de 100% dans une SBA-15 à large pore, pour une gamme de pression allant de 0 à 60 bars, à une température de 298K.

Ensuite, nous nous sommes intéressés, concernant la répétabilité, à notre façon de préparer nos échantillons. Pour cela, nous avons réalisé trois isothermes d'adsorption d'hydrogène sur trois échantillons composés de n-hexane confiné à 60% dans un MOF le Cr-Mil-101. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure II.9. On peut voir que notre protocole expérimental est bien répétable puisque l'écart entre les trois tests est de **5,7%**.

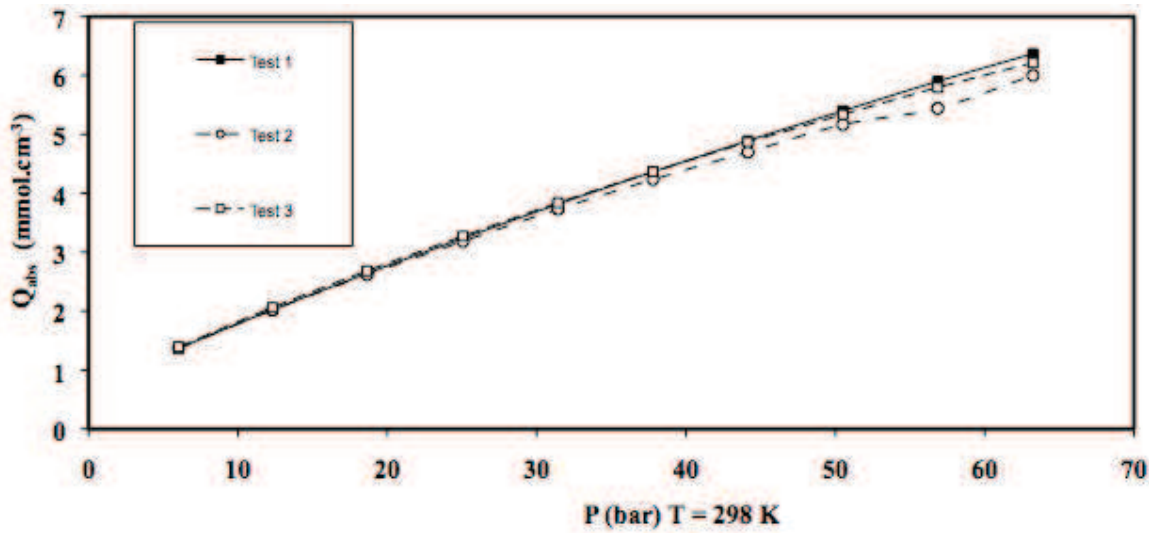


Figure II.9. Répétabilité sur des systèmes composés de n-hexane confiné à 60% dans un MOF Cr-MIL-101 à 298K pour des pressions allant de 0 à 60 bars.

Ces différents résultats nous permettent de conclure que notre protocole expérimental ainsi que notre appareillage sont fiables pour réaliser des isothermes d'adsorption à l'hydrogène dans des systèmes triphasiques pour une gamme de pression allant de 0 à 60 bars.

2.3 Techniques de caractérisation physico-chimiques

2.3.1 Physisorption d'azote et mesure de surface spécifique

L'isotherme d'absorption/désorption de l'azote à 77.4 K permet de déterminer la texture poreuse d'un matériau (surface spécifique, volume poreux total, volume microporeux, distribution de tailles de pores). L'appareil utilisé est un ASAP 2010 entièrement automatisé. Les échantillons sont préalablement désorbés à 400°C sous vide secondaire (10^{-2} Pa) pendant 4 heures. Le principe de cette technique repose sur la mesure de la quantité de gaz adsorbé en fonction de la pression relative P/P_0 (mesure volumétrique). Plus précisément, l'appareil augmente la pression dans la cellule expérimentale par paliers. Cette pression va décroître avec l'adsorption du gaz par le solide jusqu'à atteindre l'équilibre. Une fois l'équilibre atteint, l'appareil réintroduit un volume de gaz à une pression supérieure et ainsi de suite jusqu'à atteindre la pression critique.

La surface spécifique des matériaux a été calculée avec la méthode BET (Brunauer-Emmett -Teller) en exploitant l'isotherme d'adsorption et de désorption pour des valeurs de P/P_0 comprises entre 0.05 et 0.5 (ou $10^{-5} < P/P_0 < 0{,}08$ pour des matériaux microporeux). Cette méthode se résume à interpréter le volume de gaz adsorbé par gramme de solide comme formant une monocouche. De là, on en déduit la surface occupée par les molécules et donc la surface spécifique du matériau. D'autre part, le volume poreux total a été mesuré à la pression $P/P_0=0.99$. La distribution de tailles de pores a été mesurée en utilisant les méthodes Barret-Joyner-Halenda (BJH) pour les mésopores et Harkins-Jura pour les micropores (« t-plot »+Modeless pore shape method) ou Dubinin-Raduskevich (DR) dans la gamme $10^{-3} < P/P_0 < 0{,}05$.

2.3.2 Diffraction de Rayon-X (DRX)

Cette technique permet la caractérisation des phases cristallines. L'appareil utilisé est un Bruker D5005, équipé d'une optique focalisante Bragg-Brentano, de fentes de divergence et d'anti-diffusion automatiques, ainsi que d'un monochromateur en graphite. Les diffractogrammes sont enregistrés avec un pas de 0,02° (2θ) en utilisant les raies $K_{\alpha 1,2}$ du cuivre. Une fois collectés, les diffractogrammes sont comparés avec la base de données ICDD-JCPDS.

Références

(1). Luhring, P. ; Gas solubilities (H_2, He, N_2, CO, O_2, Ar, CO_2) in organic liquids at 293.2K, J.Chem.Eng. Data **1989**, 34,250-252.

(2). Férey, G.; Mellot-Draznieks, C.; Serre, C.; Millange, F.; Dutour, J.; Surblé, S.; Margiolaki, I. *sciences* **2005**, 309, 2040-2042.

(3). Takashi, K. ; Tomoshige, N, Solubilities of hydrogene and Nitrogen in Alcohols and n-hexane, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering Science, Osaka, Japan.

(4). Fritz, S. ; Husing, N, Schuber, U, Influence of the nature of Organic on the Properties of Organically Modified Silica Aerogels, Journal of Sol-Gel Science and Technology. Data **1994**, 2,103-108.

Chapitre III. Enhanced H_2 uptake in solvents confined in mesoporous Metal-Organic Framework

Introduction

Measuring and predicting the solubility of gases in liquids confined in porous solids (triphasic systems) has a high practical impact on a number of industrial processes.[(1),(2)] These include heterogeneous catalytic systems (hydrogenation and oxidation reactions), as well as oil and shale gas extraction.[(3)] It is acknowledged that gas solubility in solvents, even when confined in macropore solids, follows the classical Henry's Law, which establishes a linear relationship between the concentration of the solubilized gas and its pressure above the solvent (provided that the solvent does not chemically react with the gas and that the gas partial pressure is low enough).[(4)]

However, several groups have reported evidence of a striking increase of gas solubility in liquids confined in porous solids with pore size in the range of nanometers with respect to the values predicted by Henry's law. Luzar and Bratko[(5),(6)] were among the first to predict an increase of gas (O_2, N_2, CO_2 and Ar) solubility in water confined in a hydrophobic environment. Using ^{1}H-NMR, Miachon *et al*[(7)] provided the first experimental evidence of enhanced hydrogen, methane, and ethane solubility in CCl_4 and CS_2 confined in mesoporous γ-alumina and silica. Using an adapted microvolumetric technique, H_2 oversolubilization was further demonstrated for a wide series of solvents ($CHCl_3$, *n*-hexane, water and ethanol) and mesoporous solids (γ-alumina, pore diameter d=10.9 nm; silica, d=13.0 nm; MCM-41, d=3.4 nm, MCM-41 with Si/Al=1, d=3.1 nm; SBA-15, d=6.8 nm; silica aerogel, d=8.6 nm).[(8)-(10)]

3.1 Results and discussion

In these studies, the apparent enhanced solubility was tentatively explained by the high amount of H_2 adsorbed at the solvent gas/liquid interface. More recent studies focused on the enhanced CO_2 solubilities in nanoconfined solvents. Ho *et al*[(11)-(13)] reported a 6-fold increase of CO_2 solubility in N-methyl-2-pyrrolydone (NMP) confined in MCM-41 (d=3.2 nm). Molecular simulations carried out on the latter system revealed an underlying packing of solvent molecules where CO_2 is located near the pore surfaces to account for the apparent higher solubility. Finally, Soubeyrand-Lenoir *et al.*[(14)] reported recently a 5-fold increase of CO_2 uptake at 0.2 bar in water confined in Fe-MIL100 (d=2.5-2.9 nm).

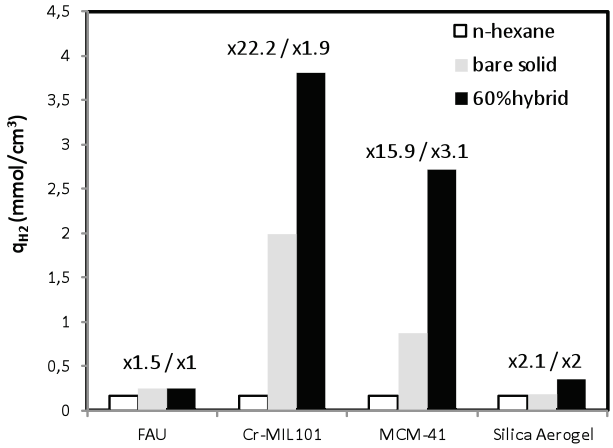


Figure III.1. H_2 uptake on *n*-hexane (white), on the bare solids (grey) and on 60%hybrids based on *n*-hexane (black) confined in FAU, Cr-MIL101, MCM-41 and silica aerogel. The H_2 uptake enhancement factors a/b are given, respectively, with respect to bulk *n*-hexane and the bare solid.

Based on measurements on different mesoporous silica and alumina-based materials, we have shown that the pore size is a key parameter in the enhanced solubility phenomena; the smallest mesoporous systems (MCM-41) exhibiting the largest uptake enhancement.[(10)] In contrast, no such study has been conducted to date on possible enhanced uptake effects with mesoporous MOFs. Such studies will enable to unravel the extent to which interfacial phenomena-vs. Pore size affect gas solubility. To this aim, we have selected Cr-MIL101 and MCM-41, which exhibit similar pore size (*d*~3nm) but different surface chemistry and accessible surface area. The comparison is extended with a large micropore zeolithe FAU (d=1.2 nm) and with a mesoporous silica aerogel (d=9.4 nm). We report here a dramatic increase of H_2 solubility in *n*-hexane and ethanol confined in Cr-MIL101.

Briefly, Cr-MlL101 was synthesized according to the protocol reported by Férey *et al*[(15)] affording an apparent BET surface area and a pore volume of 2612 m^2/g and 1.29 cm^3/g, respectively. The FAU sample was obtained commercially, with a BET surface area of 530 m^2/g and a pore volume of 0.17 cm^3/g. The silica aerogel and MCM-41 samples were prepared by sol-gel and hydrothermal synthesis, respectively, displaying BET surface areas of 799 and 948 m^2/g and pore volumes of 1.93 and 0.89 cm^3/g.

The H_2 uptake measurements were performed by partially filling the pore volume with the solvent via wet impregnation, to obtain what is referred to as "hybrid sorbents" in this work. The experimental procedure was adapted from one developed previously[(8)]. The preparation of a 60% *n*-hexane loaded Cr-MIL101 hybrid sorbent (*i.e.* 60%hybrid) is given. A volume of 0.22

cm^3 of *n*-hexane (140 mg) was impregnated in 0.2806 g of Cr-MIL101 corresponding to 0.36 cm^3 of the pore volume. The hybrid sorbent was then placed in a high-pressure cell and gently evacuated to remove absorbed air. The H_2 uptake was measured from 1 to 30 bar at 298 K using a PCT Pro volumetric apparatus from Setaram. As a comparison, H_2 adsorption measurements were also carried out on the bare evacuated solids and on the bulk solvents. The H_2 uptake in the triphasic system (gas/liquid/solid) was expressed as the number of moles of H_2 uptake divided by the porous volume of the evacuated solid.[(11)-(12)] We checked by weighing the samples that the amount of solvent confined in the porous solid remained constant prior to and after evacuation of air and also after H_2 uptake.

Figure III.1 compares the H_2 uptake at 298 K and 30 bar for *n*-hexane, the different bare solids and the corresponding 60% hybrids. No significant variation is observed for the H_2 uptake upon *n*-hexane and ethanol confinement in the FAU porosity. In contrast, under mesoporous confinement (*i.e.* MCM-41, Cr-MIL101 and silica aerogel), the H_2 uptake is larger than that measured for bulk *n*-hexane and ethanol and for the bare solids. When *n*-hexane is confined in Cr-MIL101, the solubility increases by a factor 22.2 compared to the *n*-hexane alone. Such an enhanced solubility effect is much larger than that observed for silica aerogel and MCM-41 (3.1 and 15.9 times larger than the bulk, respectively). Despite the partial filling of the pores by the solvent, the H_2 uptake in the hybrid sorbents is about twice the value of the bare solids (x1.9 for Cr-MIL101, x3.1 for MCM-41, and x2 for aerogel). The results show that greatest H_2 uptake enhancement is achieved with porous solids exhibiting small mesopores. For microporous zeolites (d<1.2nm) and larger mesoporous systems (d>9.4nm) much modest enhancement are observed.

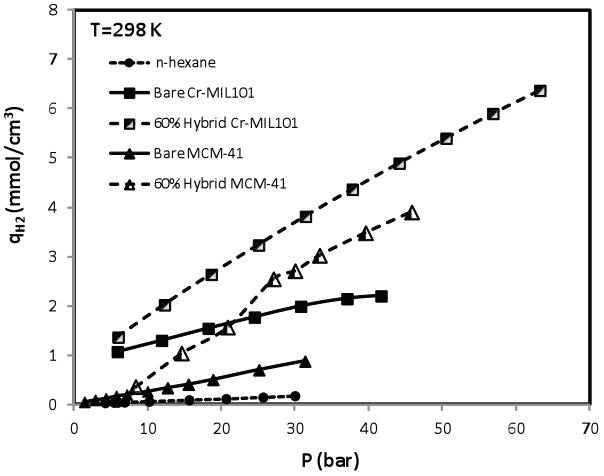


Figure III.2. H_2 uptake as a function of applied pressure in bare Cr-MIL101, bare MCM-41 and in 60% hybrids consisting of *n*-hexane in Cr-MIL101 and MCM-41.

Conclusion

We have shown that exceptionally large H_2 uptakes can be obtained at high pressures using hybrid adsorbents consisting of mesoporous MOF partially filled with solvents. This study clearly shows that the pore size is not the only factor governing the phenomena. In particular, the hybrid sorbent made up of n-hexane in Cr-MIL-101, which shows H_2 solubility from ~10 to ~22 times larger than the bulk depending on pressure, is much more efficient than MCM-41 with a similar pore size. The experimental results also demonstrate the important role of the surface chemistry and accessible surface area on the effect of enhanced solubility. For instance, the H_2 uptake enhancement with respect to bulk solvent increases with increasing BET surface area of the solids. However, no simple quantitative correlation can be established for the enhancement factor with respect to the bare solid. We believe that this finding will enable the design of a new type of solid/liquid adsorbents and hydrogenation catalysts.

References

(1). Carberry, J. J. *Chemical and Catalytic Reaction Engineering*, Dover Publications, Inc.: New York, 2001.

(2). Xu, X. C.; Song, C. S.; Andresen, J. M.; Miller, B. G.; Scaroni, A. W. *Energy & Fuels* 2002, *16*, 1463–1469.

(3). Beenackers, A. A. C. M. *In Handbook of Heterogeneous Catalysis*; Ertl, G.; Knözinger, H.; Weitkamp, J.; Wiley-VCH, Inc.: Weinheim, 1997, 1444-1464.

(4). Henry, W. ***Phil. Trans. R. Soc. Lond.*** 1803, *93*, 29-274.

(5). Luzar, A.; Bratko, D. *J. Phys. Chem. B* 2005, *109*, 22545-22552.

(6). Bratko, D.; Luzar, A. *Langmuir* 2008, *24*, 1247-1253.

(7). Miachon, S.; Syakaev, V.V.; Rakhmatullin, A.; M. Pera-Titus, M.; Caldarelli, S.; Dalmon, J-A. *ChemPhysChem.* 2008, *9*, 78-82.

(8). Pera-Titus, M.; El-Chahal, R.; Rakotovao, V.; Miachon, S.; Dalmon, J-A. *ChemPhysChem.* 2009, *10*, 2082-2089.

(9). Pera-Titus, M.; Miachon, S.; Dalmon, J-A. *AIChE J.* 2009, *55*, 434-441.

(10). Rakotovao, V.; Ammar, R.; Miachon, S.; Pera-Titus, M. *Chem. Phys. Lett.* 2010, *485*, 299-303.

(11). Ho, N.L.; Porcheron, F.; Pellenq, R.J.-M. *Langmuir* 2010, *26*, 13287-13296.

(12). Ho, N.L.; Perez, P.J.; Porcheron, F.; Pellenq, R.J.-M. *Langmuir* 2011, *27*, 8187-8197.

(13). Ho, N.L.; Perez, P.J.; Porcheron, F.; Pellenq, R.J.-M. *Phys. Chem. C* 2012, *116*, 3600-3607.

(14). Soubeyrand-Lenoir, E.; Vagner, C.; Yoon, J. W.; Bazin, P.; Ragon, F.; Hwang, Y. K.; Serre, C.; Chang, J-S.; Llewellyn, P. L. *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 10174-10181.

(15). Férey, G.; Mellot-Draznieks, C.; Serre, C.; Millange, F.; Dutour, J.; Surblé, S.; Margiolaki, I. *science* 2005, 309, 2040-2042.

Chapitre IV. Enhanced H_2 uptake in n-alkane confined in mesoporous materials

Introduction

The quest for an alternative and green energy source has been gaining serious public and scientific attention over the past few years, as an attempt to fulfill the ever-increasing demand for energy while lightening the burdens placed upon the environment. Among the potential candidates, hydrogen emerges as a prominent carbon-free source for a future energy carrier because of its advantage of being non-polluting and profuse in nature [(1),(2)]. Moreover, H_2 a central component in manufacturing processes in the industrial sector, such as hydrocracking, hydrogenation and hydro-treatment [(3)-(6)]. Until now, various materials have been developed as hydrogen storage materials in compact medium, but none is able to provide an efficient, energy-saving, and environmentally benign procedure. Nonetheless, in recent years, promising progress has been achieved by many research groups in developing hybrid sorbents, which consist of solvents confined in mesoporous solids (see references below). Using such hybrid systems, it has been reported that by reducing the solvent volume down to the nanometer scale under mesoconfinement, significant gas oversolubility effects can be attained promoting H_2 solubility over the values predicted by Henry's law.

Among the first studies on this phenomenon, Luzar and Bratko [(7)-(8)] performed molecular dynamics simulations (MD) and observed an enhancement of nitrogen and oxygen solubility in water confined in hydrophobic pores narrower than 15 nm. In the 3.8-4.3 nm pore size range, hydrogen solubility in confined water was found to be enhanced up to 5-10 times with respect to the bulk water. Using liquid 1H-NMR, Miachon et al. [(9)] also noted a remarkable enhancement of hydrogen and light hydrocarbon (methane and ethane) solubility in CCl_4 and CS_2 confined in coarse-grained mesoporous γ-alumina (d = 10.9 nm) and silica (d = 13.0 nm). These authors suggested that gas solubility appeared to be promoted only when the gas/liquid interface was localized within the solid mesopores, i.e., that the oversolubility is due to excess surface concentration at the solvent gas/liquid interface within the pores.

To design potential applications as well as provide better insight into the gas oversolubility phenomenon, Ho *et al.*[(10)-(12)] recently investigated the fundamental mechanisms underlying enhanced CO_2 solubility in hybrid sorbents. N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) confined in MCM-41 (d = 3.2 nm) sorbent was reported to be the most suitable hybrid sorbent for an effective CO_2-capture application, with a six-fold increase of the CO_2 solubility compared with the bulk solvent. Such an enhanced CO_2 solubility was also found to be 35% larger than the bare sorbent (*i.e.*, the mesoporous solid without any solvent). In fact, Grand Canonical Monte Carlo molecular simulations (GCMC) carried out on the later system revealed a structured packing of

solvent molecules that creates an additional "potential" field, allowing closer packing of CO_2 molecules at the solid interface and within the pore volume.

In our previous studies,[13]-[15] a series of hybrid sorbents based on *n*-hexane confined in different mesoporous solids revealed relevant H_2 oversolubility effects with an outstanding uptake of 0.8 gH_2/kg wet solid at near-room temperature and 2 bar for silica aerogel / *n*-hexane hybrids after one adsorption/desorption cycle. In this study, in order to better understand H_2 solubility in *n*-alkanes confined in mesoporous silica, we have performed measurements over a wider range of pressures (up to 40 bar) and temperature (from 273 to 313 K). In addition, we also investigate the effect of the length of linear alkane on the H_2 uptake in hybrid adsorbents by considering *n*-hexane, *n*-nonane, and *n*-dodecane. Such experiments allow us to show that H_2 uptake in mesoconfined *n*-alkanes consists of a solubility-like mechanism (in opposition to an adsorption-driven mechanism) as it follows the same trend as bulk solubility when temperature and chain length are changed. This result departs from previous works cited above, in which it was found that oversolubility is driven by adsorption effects occurring at the solid/solvent or gas/liquid solvent interfaces. Moreover, the present work provides a guide for the design of processes allowing the storage of large amounts of H_2 upon moderate temperature and pressure conditions. The remainder of this paper is organized as follows. Section 2 briefly presents the experimental techniques as well as the samples used in the present work. Section 3 presents the main results obtained in this work. We first compare H_2 uptake in the hybrid sorbent containing *n*-hexane with those obtained for the bulk solvent and bare mesoporous silica. Then, we discuss the effect of temperature and the effect of alkane chain length. Section 4 contains some concluding remarks and suggestions for future work.

4.1 Experimental section

Materials. n-hexane, n-nonane, n-dodecane, all supplied by Sigma-Aldrich (Germany), are used as the impregnated agents. Hydrogen, nitrogen and helium gases (purity >99.99%) are obtained from Air Liquide (France). The mesoporous silica aerogel, which is chosen as the confining host material in our study, is synthesized using the following protocol. Initially, tetramethyl orthosilicate (TMOS, 76.11 g) is dissolved with ammonium hydroxide (NH_4OH, 36.72 g) in methanol (31.11 g). The solution is placed in a Teflon-lined autoclave and stirred for 10 min until neutral pH is reached. Subsequently, the silica precursor is hydrolyzed at room temperature for 24 h and at 303 K for 7 days. The mixture is then gradually heated to 513 K during 1 h using a ramp of 10 K/min (supercritical methanol conditions). Finally, the methanol is evacuated from the autoclave under N2 sweep flow and the final solid is recovered. BET specific surface (800 m^2/g), the mesopore volume (1.87 cm^3/g) and the BJH mean pore size (9.4 nm) are

calculated from N_2 adsorption measurements at 77.4 K using a Micromeritics ASAP 2020 apparatus in Table IV.1. Proper equilibration was ensured in the N_2 adsorption experiments using the technique described in ref. [16]

Table IV.1. Textural characterization of the silica aerogel solid used in this study from He picnometry and N_2 adsorption at 77 K.

Sorbent	BET specific surface ($m^2.g^{-1}$)	Pore volume ($cm^3.g^{-1}$)	Mean pore size (nm)
Silica aerogel	800	1,87	9.4*

* Barrer-Joyner-Halenda (BJH)

4.2 Preparation of hybrid sorbents and H_2 uptake measurements

The silica aerogel is used as prepared in the gas solubility experiments without any further activation step. The hybrid sorbents are prepared by partially filling the pore volume of the silica aerogel with the solvent via wet impregnation using the experimental procedure presented in a previous study [13]. In order to distinguish between the different systems studied in this work, the hybrid sorbents will be denoted "X%-*solvent*-*solid*" where X is the percentage of the porous volume of the *solid* filled with the *solvent*. For instance, 60%-*n*-hexane-aerogel will refer to a silica aerogel for which 60% of the porous volume is filled with liquid *n*-hexane. After impregnation, the hybrid sorbent is then placed in a high-pressure cell and gently evacuated to remove adsorbed air. The H_2 uptake is measured at different temperatures from 273 to 313 K and pressures up to 40 bar using a commercial automated PCT Pro volumetric apparatus (Setaram), which measures adsorption and desorption isotherms in a sample volume of 2.5 ml up to pressures of 60 bar. The Gibbs adsorption isotherm ($\times$ *vs.* P) is calculated directly from experimental quantities. The Gibbs adsorption calculation, however, neglects the volume occupied by the adsorbed H_2 phase, so the absolute hydrogen adsorption (Q_{H2}) is then corrected using the following equation:

$$Q_{H_2} = Q_{H_2}^{Gibbs}\left(\frac{\rho_{ads}}{\rho_{ads} - \rho_{gas}}\right) \qquad \text{Eq.IV.1}$$

In which ρ_{ads} and ρ_{gas} are the H_2 densities of the adsorbed/solubilized and gas phases, respectively. Here a constant ρ_{ads} of 0.07 g/ml is assumed,[17] while ρ_{gas} depends on pressure and temperature. While the correction from the excess to the absolute amount is negligible at low pressures ($\rho_{gas} << \rho_{ads}$), it becomes significant at higher pressures.

For the sake of comparison, H_2 adsorption measurements are also carried out on the bare evacuated solid and on the bulk solvents. The H_2 uptake in the bare solid and the triphasic systems (gas/solvent/solid) is expressed as the number of millimoles of H_2 divided by the porous volume of the evacuated solid. The H_2 uptake in the case of the bulk solvents is obtained by calculating the mmol of H_2 solubilized per cm^3 of liquid.[(10)-(12)]

4.3 Results and discussion

Different hybrid sorbents were prepared by confining the three physical *n*-alkane solvents (*n*-hexane, *n*-nonane, *n*-dodecane) into the mesoporosity of the silica aerogel. H_2 solubility/adsorption isotherms were measured at high pressures (up to 40 bar) for the three following systems: (1) bare solid, (2) bulk solvents, and (3) hybrid sorbents. Four temperatures were considered (T = 273, 283, 298, 313 K) to evaluate the effect of temperature on the hybrid sorbent solubility capacities.

4.4 Enhanced H_2 solubility in hybrid sorbent at high pressure

The Figure IV.1 shows the H_2 solubility in *n*-hexane confined in the silica aerogel (60%-*n*-hexane-aerogel) at room temperature in the pressure range from 0 to 40 bar. As expected, the uptake of H_2 molecules increases with increasing pressure. In qualitative agreement with our previous work, [(15)] an enhanced gas solubility in hybrid sorbents is observed over the whole range of pressure with respect to the bulk solubility. For all pressures, not only does the 60%-*n*-hexane-aerogel exhibit a significantly enhanced gas solubility over the bare solid (1.9 times higher at P= 30 bar), but it also exhibits a markedly enhanced H_2 solubility by a factor of 2 with respect to the bulk. These results confirm the nanoconfinement-driven 'oversolubility' effect on the adsorption of hydrogen in a wider range of conditions (*i.e.*, high pressure).

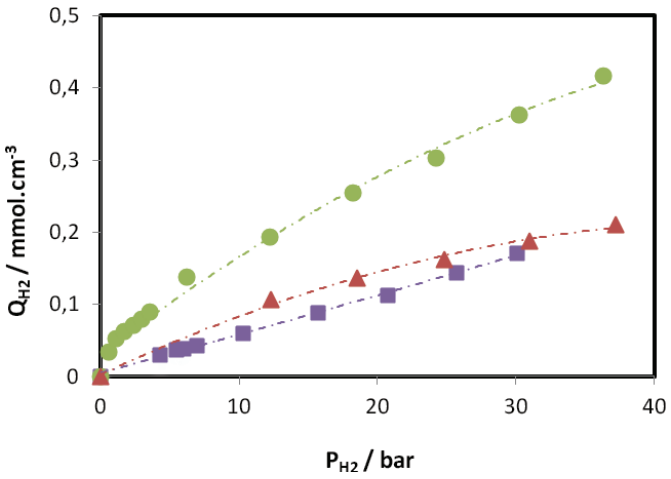


Figure IV.1. H_2 adsorption isotherms at T=25°C for the bare silica aerogel solid (▲), bulk *n*-hexane (■) and 60%-*n*-hexane-aerogel hybrid sorbent (●).

4.5 Effect of temperature

The Figure IV.2 and Figure IV.3 show the H_2 uptake isotherms for bare solid and bulk n-hexane at four temperatures (273, 283, 298, and 313 K). As far as the bare solid is concerned, the H_2 adsorption capacity decreases with increasing temperature. Such a behavior conforms to the classical picture of physical adsorption, in which the adsorbed amount at a given pressure decreases upon increasing the temperature. In addition, the H_2 uptake isotherms follow a non-linear curve (with a slope that decreases with increasing pressure) resembling Langmuir-like adsorption isotherms.

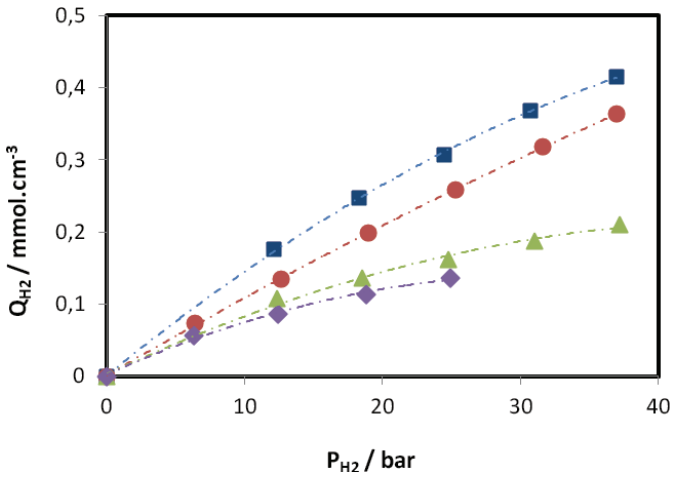


Figure IV.2. H_2 adsorption isotherms in the bare silica aerogel at *T1*= 273 K (■), *T2*= 283 K (●), *T3*= 298 K (▲), and *T4*= 313 K (◆).

On the contrary, different behavior is observed for H_2 solubility in bulk n-hexane (Figure 3); all the isotherms are linear in the range considered herein, which suggests that we are in a regime to which Henry's law applies. Furthermore, the H_2 uptake in bulk n-hexane at a given pressure increases rapidly with increasing temperature, suggesting that solubility in bulk alkanes is an entropy-driven phenomenon. In fact, upon increasing the temperature, the higher mobility and flexibility of the chains of n-hexane molecules lead to the formation of cavities that allow the solubilizing of more H_2 molecules.

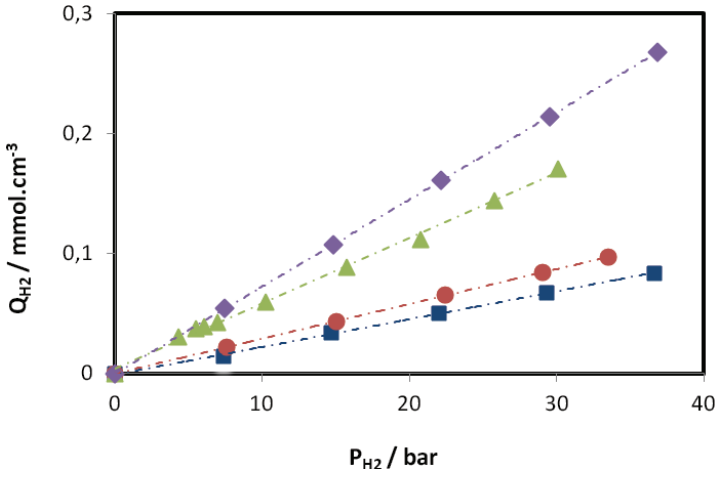


Figure IV.3. H_2 adsorption isotherms in *n*-hexane bulk solvent at *T1*= 273 K (■), T2= 283 K (●), *T3*= 298 K (▲), and *T4*= 313 K (◆).

The results stated above show that temperature affects H_2 uptake in different manners in the bare solid and in the bulk solvent; the adsorption capacity in the bare aerogel decreases,

while the solubility in bulk *n*-hexane increases upon increasing the temperature. This observation raises the following questions: does an increase of temperature improve or degrade the oversolubility effect observed for the hybrid sorbent? In other words, is the H_2 uptake observed for the hybrid sorbent ruled by a bulk-like solubility phenomenon or an adsorption-driven phenomenon? To address this issue, Figure IV.4 shows the H_2 uptake isotherm in 60%-*n*-hexane-aerogel at different temperatures. The H_2 uptake for sample 60%-*n*-hexane-aerogels at four temperatures increases with increasing temperature. This result suggests that the oversolubility effect in the case of H_2 follows a bulk-like solubility mechanism.

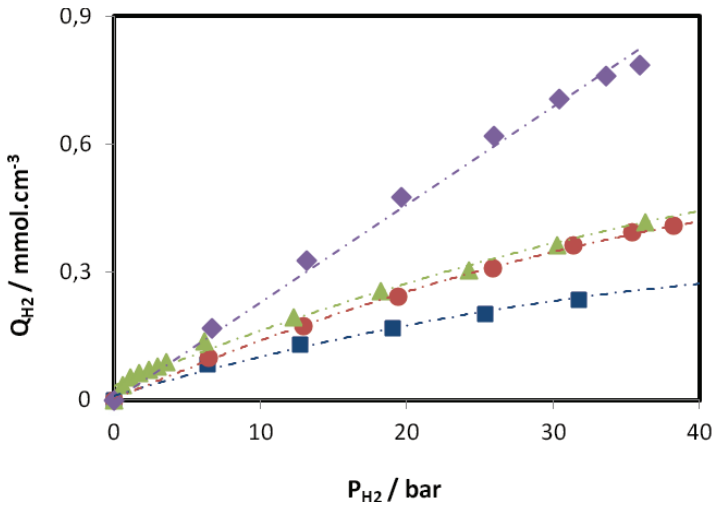


Figure IV.4. H_2 adsorption isotherms in 60%-*n*-hexane-aerogel at *T1*= 273 K (■), *T2*= 283 K (●), *T3*= 298 K (▲), and *T4*= 313 K (◆).

Further evidence on this hypothesis can be gained by the different temperature-dependence on the form of the H_2 isotherms on the 60%-n-hexane-aerogel. As a matter of fact, the shape of the H_2 solubility isotherm at T = 313 K follows Henry's law, i.e., the amount of gas solubilized in the confined solvent is proportional to the pressure of gas above the solvent. In contrast, at lower temperatures, the H_2 solubility isotherms obey Langmuir-type isotherms, suggesting that the classical Henry's law breaks down for such temperatures. Interestingly, depending on temperature, the H_2 solubility is enhanced or decreased with respect to the bare solid. On the one hand, at T = 273 K (Figure IV.5a), the H_2 uptake increases following the order bulk < hybrid sorbent < bare solid. For such a temperature, the confined solid is more efficient for H_2 capture. On the other hand, at higher temperatures T = 283, 298 K (Figure IV.5.b, c), the H_2 uptake increases in the following manner : bulk < bare solid < hybrid sorbent or bare solid < bulk < hybrid sorbent at T = 313 K (Figure IV.5 d). In other words, there is a given temperature at which a crossover is observed between adsorption and solubility : while adsorption is more

efficient for storing H_2 in empty porous solids at low temperatures, solubility in the 60%-n-hexane-aerogel hybrid sorbent becomes more efficient upon increasing temperature. This important result, which suggests that the oversolubility effect observed when confining n-hexane becomes more pronounced with increasing temperature, is of practical interest as it provides a guide for the design of efficient H_2-removal processes at moderate-to-high temperature.

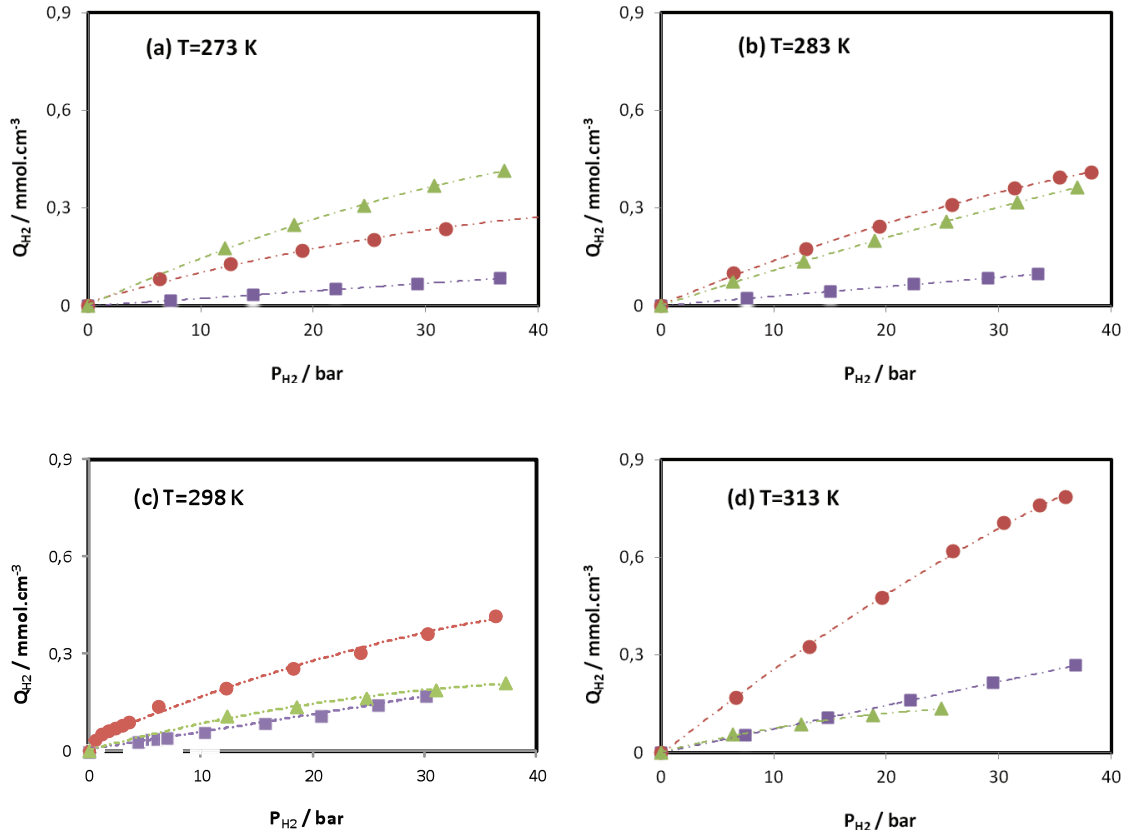
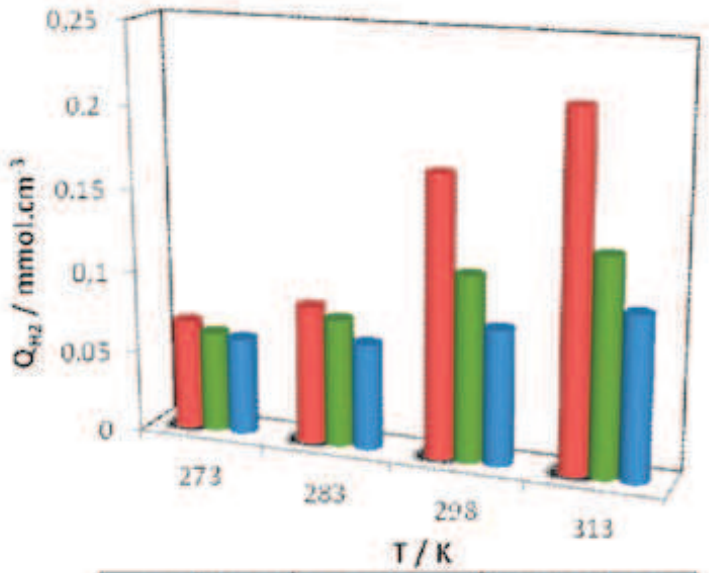


Figure IV.5. Comparison H_2 adsorption on the hybrid sorbent (●), the bare sorbent (▲) and the bulk solvent (■) at (a) T= 273 K, (b) T= 283 K, (c) T= 298 K, (d) T=313 K.

4.6 Influence of alkane chain length on H_2 solubility

In this section, we investigate the influence of linear alkane chain length on the H_2 uptake observed for solvents confined in the silica aerogel. As shown in Figure IV.6, for a given temperature, the H_2 solubility in bulk *n*-alkanes decreases with increasing chain length. For the sake of simplicity, Figure IV.6 reports H_2 solubility in bulk alkanes at one pressure only (P_{H2} = 30 bar) but the overall trend is consistent along the whole pressure range. Such a temperature effect on gas solubility in bulk solvents can be discussed in terms of the two following fundamental factors: (1) the solvent-solvent interactions, described by the Hildebrand solubility parameter, and (2) the strength of the gas-solvent interactions.[18] With almost the same H_2-solvent interaction energy, *n*-alkanes with a shorter chain length possess a lower Hildebrand

solubility parameter[19]. Therefore, in agreement with the experimental data shown in Figure 6, the gas solubility should increase as the internal cohesion of the solvent decreases (*i.e.*, as the length of the alkane chain decreases). The increase in the H_2-solubility with decreasing alkane chain length can be rationalized by considering the number density of CH_x (x = 2 or 3) groups; for a given temperature, the latter number density decreases with decreasing alkane chain length, so that the free volume available to solubilize H_2 molecules increases.



	n-hexane	n-nonane	n-dodecane
Hildebrand solubility parameter ($MPa^{1/2}$) Ref.[19]	14.9	15.6	16

Figure IV.6. H_2 uptake on *n*-hexane, *n*-nonane and on *n*-dodecane at P= 30 bar and different temperatures.

The performance of 60%-nonane-aerogel and 60%-dodecane-aerogel hybrid sorbents at different temperatures T = 273, 283, 298, 313 K and pressures P_{H2} ranging from 0 - 40 bar are shown in Figure IV.7. As observed for 60%-*n*-hexane-aerogel in the previous section, the H_2 solubility in 60%-nonane- and 60%-dodecane-hybrid sorbents also increases with increasing temperature. Moreover, for both samples, the H_2 solubility increases linearly with pressure at all temperatures, which suggests that we are in a pressure and temperature range to which Henry's law applies.

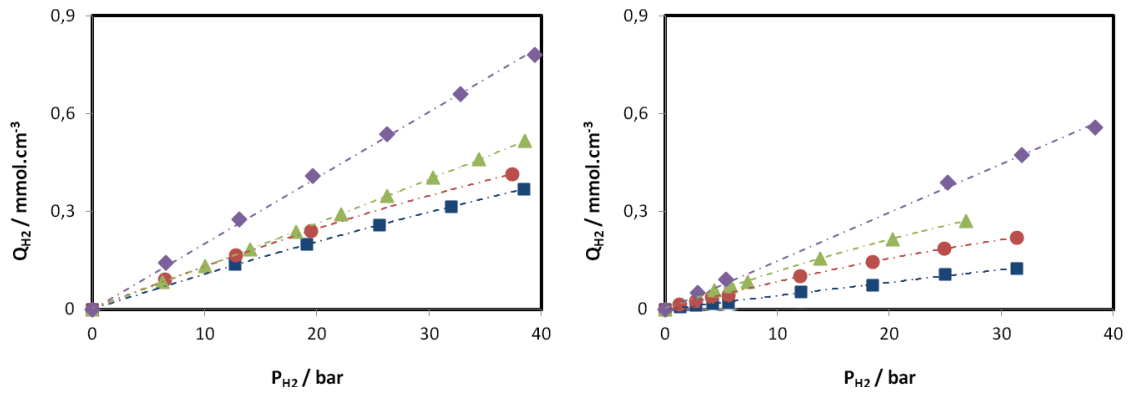


Figure IV.7. H_2 adsorption isotherms on 60%-*n*-nonane-aerogel (left) and on 60%-*n*-dodecane-aerogel (right) at *T1*= 273 K (■), *T2*= 283 K (●), *T3*= 298 K (▲), and *T4*= 313 K (◆).

This result, which departs from what was found for the 60%-hexane-silica aerogel at low temperatures, implies that the alkane chain length plays a major role in the H_2 uptake performance of such alkane-based hybrid sorbents. To further assess the effect of alkane chain length in alkane-based hybrid sorbents, we compare the H_2 solubility in 60%-hexane-, 60%-nonane-, and 60%-dodecane-hybrid sorbents at different temperatures in Figure 8. In Henry's regime, *i.e.,* in the low pressure range or at high temperature, the effect of alkane chain length on the H_2 solubility in hybrid sorbents is similar to that observed for bulk solvents; the gas solubility increases with decreasing alkane chain length. As discussed above, this result can be explained by the increase in the free volume available to solubilize H_2 molecules upon decreasing the alkane chain length. In contrast, in the large pressure range or at low temperature where Henry's regime does not apply, the effect of alkane chain length on the H_2 solubility in hybrid sorbents is not consistent. At T = 273 K (Figure 8a), confined *n*-dodecane exhibits a relatively weak solubility capacity throughout the entire pressure range investigated in this work. This may be due to the fact that this molecule has a longer chain (C12). In particular, for such long molecules, blocking of the pore entrance or formation of alkane layers on the external surface of the support by solvent molecules might prevent H_2 molecules from occupying the entire porosity of the solid material. Furthermore, for *n*-hexane and *n*-nonane hybrid materials, the H_2 solubility capacities at pressures up to 12 bar are similar to each other (ca. 0.13 mmol-H_2/cm^3 at 12 bar). Such a result reflects the fact that the pores in silica aerogel are large enough for the molecules of *n*-hexane (C6) and *n*-nonane (C9) solvents to move in with little obstruction. At higher pressure, 60%-nonane-silica aerogel remarkably surpasses the 60%-hexane-hybrid sample. For instance, at 30 bar, the H_2 uptake for 60%-nonane-silica aerogel is 0.3 mmol/cm^3 vs. ca. 0.22 mmol/cm^3 and 0.12 mmol/cm^3 for 60%-hexane and 60%-dodecane hybrid sorbents, respectively. One possible

explanation for the relatively high H_2 solubility in nonane is that, because of its long chain, this cannot for well-defined layers at the pore surface when confined in the aerogel. As a result, its conformation is disordered and exhibits many cavities, which allow the solubilizing of a significant number of H_2 molecules. When the adsorption temperature rises, *n*-hexane molecules become more efficient for H_2 solubilization, resulting in an increasing slope of the 60%-hexane-silica aerogel adsorption isotherm in comparison with 60%-nonane-silica aerogel (Figure IV.8 b, c, d). At T = 313 K, the sequence in terms of H_2 uptake in the whole range of pressure is : 60%-dodecane- < 60%-nonane- < 60%-hexane-silica aerogel. This illustrates the correct trend for H_2 solubility with decreasing carbon number of solvent as discussed earlier. It is notable, however, that a restructuration of flexible *n*-alkane molecules in the silica aerogel porosity may occur at higher temperature. The shorter alkane molecules (*n*-hexane) are likely to form pseudo-pores with a smaller pore size, creating a greater strength of the potential confinement in a pseudo-microporous matrix. As a result, the number of H_2 molecules adsorbed in this pore will significantly increase for *n*-hexane.

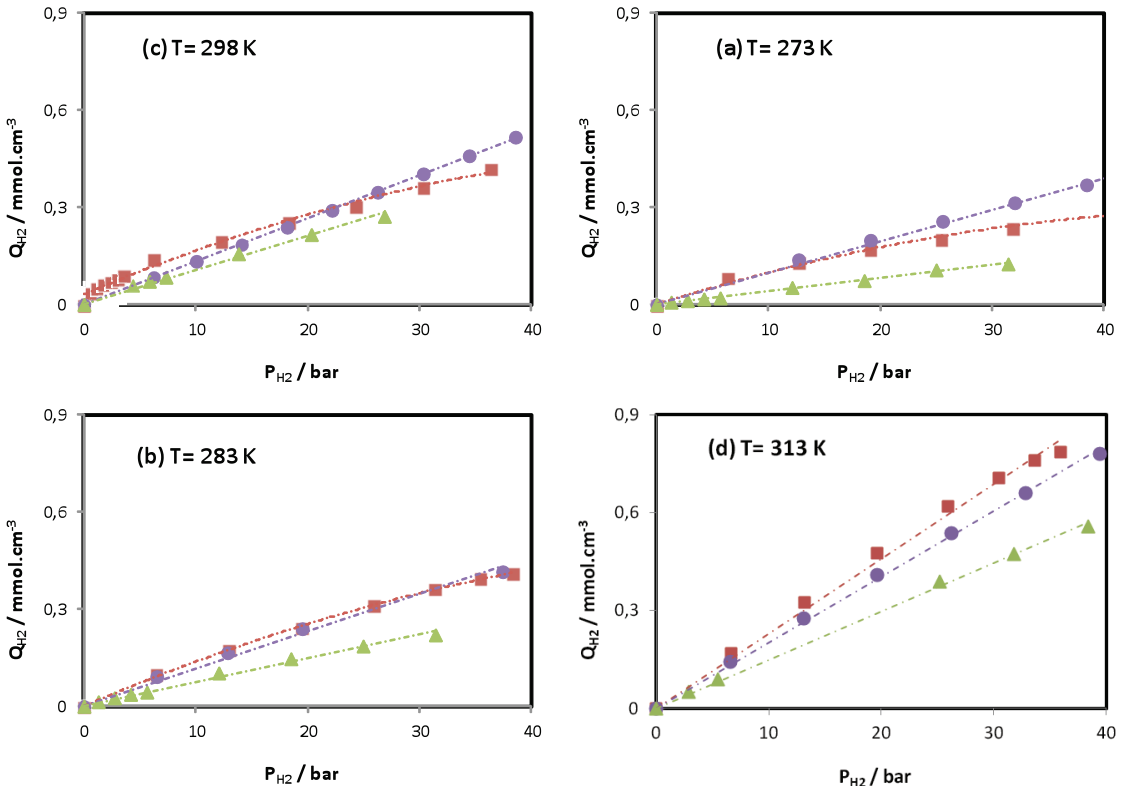


Figure IV.8. H_2 adsorption isotherms on 60%-*n*-hexane-aerogel (■), 60%-*n*-nonane-aerogel (●) and on 60%-*n*-dodecane-aerogel (▲) at (a) T= 273 K, (b) T= 283 K, (c) T= 298 K, and (d) T= 313 K.

Table IV.2 lists a collection of H_2 uptake results in the 60%-alkanes-silica aerogel and the bulk alkanes measured at different temperatures 273, 283, 298, 313 K and 30-bar pressure.

Table IV.2. The H_2 uptake for the alkanes hybrid sorbents and the alkanes bulk as well as the enhanced factor at different temperature and P=30 bar.

T / K	n-hexane			n-nonane			n-dodecane		
	Q_{H2} / mmol.cm^{-3}		f_{H2}	Q_{H2} / mmol.cm^{-3}		f_{H2}	Q_{H2} / mmol.cm^{-3}		f_{H2}
	Hybrid sorbent	Solvent bulk		Hybrid sorbent	Solvent bulk		Hybrid sorbent	Solvent bulk	
273	0.220	0.069	3.2	0.301	0.066	4.6	0.113	0.063	1.8
283	0.361	0.087	4.1	0.375	0.075	5.0	0.225	0.066	3.4
298	0.361	0.168	2.1	0.412	0.112	3.7	0.305	0.084	3.6
313	0.716	0.219	3.3	0.614	0.135	4.5	0.438	0.123	3.6

Furthermore, Table IV.2 also presents the enhancement factor (fH_2), i.e., the ratio of the H_2 uptake in the confined solvent to that in the bulk solvent. As expected, all of the prepared sorbents show remarkable enhancement of H_2 solubility compared to the bulk solvent for all pressures and temperatures considered in this study. No simple correlation between the adsorption temperature and the enhancement factor can be established. For a given temperature, 60%-nonane-silica aerogel proves to be very efficient for enhanced H_2 solubility.

Conclusions

In this study, hybrid sorbents composed of *n*-alkane solvents (*n*-hexane, *n*-nonane, and *n*-dodecane) confined within the porosity of a silica aerogel have been prepared. Their adsorption/solubility performance for H_2 removal have been evaluated at high pressure up to 40 bar and at four different temperatures (T = 273, 283, 298, 313 K). The results show a beneficial 'oversolubility' effect provided by nanoconfinement of the solvent : the H_2 solubility in mol/cm^3 for the hybrid sorbent is larger than for the bare solid and the bulk solvent. For *n*-hexane solvent and its hybrid sorbent, an increase of the H_2 uptake with respect to temperature can be observed. Moreover, the H_2 solubility in mesoconfined *n*-hexane increases linearly with pressure at a higher temperature (*i.e.*, T = 313 K), suggesting that the absorption/bulk-like solubility mechanism prevails in the system. We have also investigated the effect of alkane chain length on H_2 solubility. The number of H_2 molecules adsorbed in the hybrid sorbent decreases as the chain length of *n*-alkane solvent increases. Such an effect can be rationalized by considering the number density of CH_x (x = 2 or 3) groups; for a given temperature the latter number density

decreases with decreasing alkane chain length, so that the free volume available to solubilize H_2 molecules increases.

It is interesting to note that the H_2 solubility in hybrid sorbent slightly differs from what was observed for CO_2 gas, [(10)-(12)] which suggests that the two adsorption/solubility mechanisms are different. In future work, we will investigate the microscopic mechanisms occurring in these hybrid systems by performing Grand Canonical Monte Carlo simulations. Moreover, work is in progress to study the possible use of hybrid sorbents such as those reported in this work for practical applications such as hydrogenation catalysis.

References

(1). Al, R.; Seyedeh, Z. M.; Soghra, M.; Ahmad. N. G.; Alireaza, Z. M. *Int J. of Hydrogen Energy*, **2012**, *37*, 1919-1926.

(2). Li, M.; Li, Y.; Zhou, Z.; Shen, P.; Chen, Z. *Nano Lett*, **2009**, *9*, 1944-1948.

(3). World Energy Outlook, **2004**. International Energy Agency, **2004**.

(4). Larkins, J. T.; Romano, S. Fuel Cells, **2003**, *3*, 128-132.

(5). Maack, M.; Skulason, J. B. *J. Clean. Prod.* **2006**, *14*, 52-64.

(6). Ogden, M. J. *Annu. Rev. Energy. Environ.* **1999**, *24*, 227-279.

(7). Luzar, A.; Bratko, D. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 22545-22552.

(8). Bratko, D.; Luzar, A. *Langmuir* **2008**, *24*, 1247-1253.

(9). Miachon, S.; Syakaev, V.V.; Rakhmatullin, A.; M. Pera-Titus, M.; Caldarelli, S.; Dalmon, J-A. *ChemPhysChem.* **2008**, *9*, 78-82.

(10). Ho, N.L.; Porcheron, F.; Pellenq, R.J.-M. *Langmuir* **2010**, *26*, 13287-13296.

(11). Ho, N.L.; Perez, P.J.; Porcheron, F.; Pellenq, R.J.-M. *Langmuir* **2011**, *27*, 8187-8197.

(12). Ho, N.L.; Perez, P.J.; Porcheron, F.; Pellenq, R.J.-M. *Phys. Chem. C* **2012**, 116, 3600-3607.

(13). Pera-Titus, M.; El-Chahal, R.; Rakotovao, V.; Miachon, S.; Dalmon, J-A, *ChemPhysChem.* **2009**, *10*, 2082-2089.

(14). Pera-Titus, M.; Miachon, S.; Dalmon, J-A. *AIChE J.* **2009**, *55*, 434-441.

(15). Rakotovao, V. ; Ammar, R. ; Miachon, S.; Pera-Titus, M. *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *485*, 299-303.

(16). Reichenauer, G.; Scherer, G. W. *J. Non-Cryst. Solids.* **2001**, *285*, 167-174.

Chapitre V. Optimization hybrid adsorbent

Introduction

At IRCELYON, Rakotovao et al have screened a combination of mesoporous solids and solvents for hydrogen storage at low pressure in hybrid systems. Among the mesoporous solids, silica, silica aerogel, SBA-15, pure silica MCM-41 and Aluminum containing MCM-41 (Si/Al=1) were tested. Whatever the solvent used the silica aerogel with a surface area of 800 $m^2.g^{-1}$ and a mean pore size of 9.4 nm showed the largest hydrogen capacity. The uptake of hydrogen in the system hybrid n-hexane/silica aerogel is 0.022 $mmol.cm^{-3}$ at 2 bars, which represents an 57 fold increase from the expected solubility in bare hexane. The authors have assumed that at 30 bars hybrid n-hexane /silica aerogel could store 12 g_{H2} by kg of solid if the linearity of the phenomenon is preserved at high pressure **(2)**. Although the US DOE Target is still well above (65 g/Kg solid), the predicted value would be comparable to performances of metallic hydrides **(1)**. Nevertheless, we have seen that there are leverage means. In the previous chapter, we have seen that the increase of temperature could increase the H_2 uptake. We have also seen that the amount of H_2 molecules adsorbed in the hybrid sorbent decreases as the chain length of n-alkane solvent increases. Such an effect can be rationalized by considering the number density of CHx (x = 2 or 3) groups; for a given temperature the latter number density decreases with decreasing the alkane chain length so that the free volume available to solubilize H_2 molecules increases. The Hildebrand solubility parameter describes the solvent-solvent interaction, the value of this parameter for a solvent will be low and the solvent will have the ability to create cavity parementant of solubilized of gas molecules for example the cyclohexane in a Hildebrand parameter of 16.8 $MPa^{1/2}$. Hence, we can anticipate obtaining largest H_2 uptake, although other factors may influence the solubility of hydrogen. Finally, Rakotovao et al have show that interplay exists with the solvent and the solid for H_2 uptake in hybrid systems. Good H_2 performances are obtained with pure silica MCM-41/n-hexane and Al containing MCM-41/EtOH, corresponding to hydrophobic/hydrophobic and hydrophilic/hydrophilic systems, respectively.

In this chapter, we are investigating the optimisation of hybrid systems based on silica aerogel for H_2 storage. Four variables are studied; 1) the effect of the pressure is the H_2 uptake proportional to the H_2 pressure? 2) the nature of solvent including hybrphobic solvents such as linear and cyclic alkanes and hydrophilic solvet sucha as EtOH, 3) the effect of the temperature and 4) the effect of the solvent loading in the porous aerogel.

5.1 Experimental section

5.1.1 Materials

N-hexane, *n*-nonane, *n*-dodecane, cyclohexane and ethanol, all supplied by Sigma-Aldrich (Germany), were used as solvents. Hydrogen, nitrogen and helium (purity >99.99%) were obtained from Air Liquide (France). The mesoporous silica aerogel was synthesized using the following protocol. Initially, tetramethyl orthosilicate (TMOS, 76.11 g) was dissolved with ammonium hydroxide (NH_4OH, 36.72 g) in methanol (31.11 g). The solution was placed in a Teflon-lined autoclave and stirred for 10 min until neutral pH. Subsequently, the silica precursor was hydrolyzed at room temperature for 24 h and at 303 K for 7 days. The mixture was then gradually heated to 513 K during 1 h using a ramp of 10 $K.min^{-1}$ (supercritical methanol conditions). Finally, the methanol was evacuated from the autoclave under N_2 sweep flow and the final solid was recovered. The BET specific surface (800 $m^2.g^{-1}$), the mesopore volume (1.87 $cm^3.g^{-1}$) and the BJH mean pore size (9.4 nm), were measured from N_2 adsorption at 77.4 K using a Micromeritics ASAP 2020 apparatus. Proper equilibration was ensured in the N_2 adsorption experiments on the guidance of the methodology described in ref. [6]

5.1.2 Hybrid sorbent preparation and H_2 uptake measurements.

The silica aerogel was used as prepared in the gas solubility experiments without any further activation step. The hybrid sorbents were prepared by partially filling the pore volume of the silica aerogel with the solvent via wet impregnation using the experimental procedure presented in a previous study.[2] In order to distinguish between the different systems studied in this work, the hybrid sorbents will be denoted "X%-*solvent*-*solid*", where X is the percentage of the porous volume of the *solid* filled by the *solvent*. For instance, 60%-*n*-hexane-aerogel refers to a silica aerogel with 60% of the porous volume filled by *n*-hexane.

After impregnation, the hybrid sorbent was placed in a high-pressure cell and gently evacuated to remove adsorbed air. The H_2 uptake was measured at different temperatures from 273 to 313 K and pressures up to 60 bar using a commercial automated PCT Pro volumetric apparatus (Setaram), which measures adsorption and desorption isotherms in a sample volume of 2.5 ml up to pressures of 60 bar. The Gibbs or excess adsorption isotherm ($Q_{H_2}^{Gibbs}$ *vs.* P) was plotted directly from the experimental measurements. However, since the Gibbs adsorption isotherm neglects the volume occupied by the H_2-adsorbed phase, the absolute H_2 adsorption isotherm (Q_{H_2} *vs.* P) was plotted using the following expression (correction of buoyancy effect)

$$Q_{H_2} = Q_{H_2}^{Gibbs}\left(\frac{\rho_{ads}}{\rho_{ads} = \rho_{gas}}\right) \qquad \text{Eq.V.1}$$

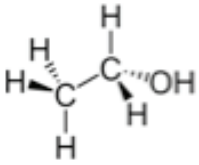
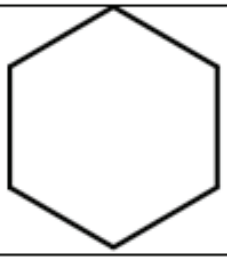
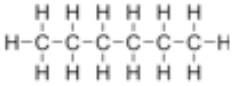
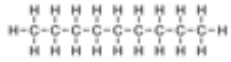
where ρ_{ads} and ρ_{gas} correspond, respectively, to the H_2 density of the adsorbed/solubilized and gas phases. Here, a constant ρ_{ads} of 0.07 $g.ml^{-1}$ was considered in the calculation of the absolute H_2 isotherms. [7] ρ_{gas} depends on pressure and temperature. While the correction from the excess to the absolute amounts is negligible at low pressures ($\rho_{gas} << \rho_{ads}$), this might become significant at higher pressures.

For the sake of comparison, standard H_2 adsorption measurements were also carried out on the evacuated bare solid and on the bulk solvents. The H_2 uptake in the bare solid and the triphasic systems (gas/solvent/solid) was expressed as the number of mmol of H_2 divided by the porous volume of the evacuated solid. The H_2 uptake in the case of the bulk solvents was expressed as the number of mmol of dissolved H_2 per cm^3 of liquid. [3-5]

5.2 Results and discussions

Number of prospective physical solvents (*i.e.* *n*-hexane, *n*-nonane, *n*-dodecane, cyclohexane, and ethanol), as listed in Table V.1, were partially filling the pore volume of the silica aerogel *(i.e.* 60% filling). H_2 solubility / adsorption isotherms were measured at high pressures (up to 60 bar) for the three following systems: (1) bare solid, (2) bulk solvents, and (3) hybrid sorbents. The effect of temperature on the hybrid sorbent solubility capacities was surveyed in the range 273-313 K.

Table V.1. Properties of physical solvents used in this work [8]

Solvent	*Molecular formula*	$\sigma_{average}$, *Å*
Ethanol		4.69
Cyclohexane		5.7
n-hexane		5.87
n-nonane		-
n-dodecane		7.61

5.2.1. effect of the nature of confined solvent

The Figure V.1 summarizes the results of H_2 sorption isotherms in various hybrid silica aerogel loaded with different physical solvents. Different types of solvent exhibit different H_2 sorption performance. At a low pressure range (0 – 6 bar), the H_2 uptake increases with the order of *n*-dodecane < *n*-nonane < ethanol < cyclohexane < *n*-hexane. However, at higher pressures, the H_2 uptake evolves in the sense: *n*-dodecane < *n*-hexane < *n*-nonane < ethanol < cyclohexane, with a gravimetric loading for cyclohexane and ethanol of 0.65 and 0.45 mmol.cm^{-3} at P_{H2}= 30 bar, respectively. It can be noticed that the H_2 uptake has increased with respect not only to all the solvents but also that proves their efficiency after impregnation as aerogel-based hybrids exhibit positive improvement in the adsorption capacity over the bare aerogel support.

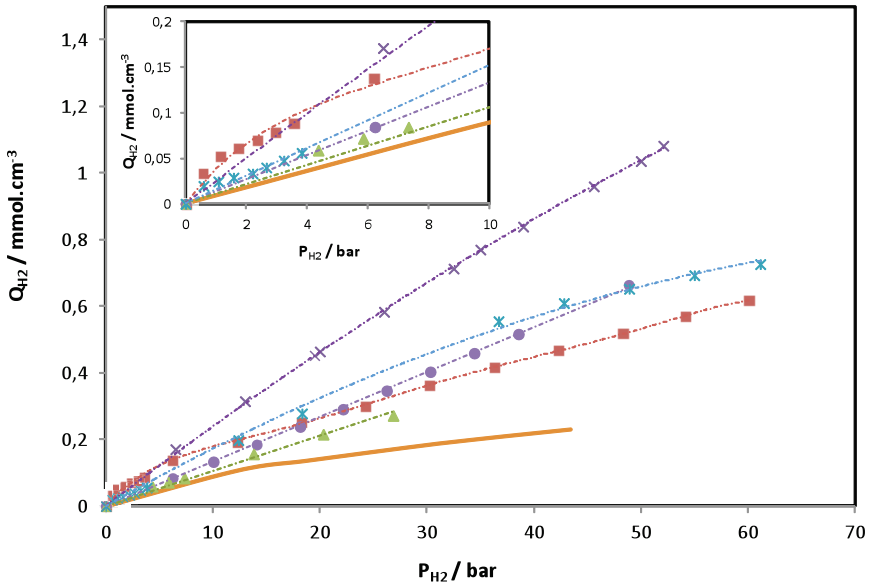
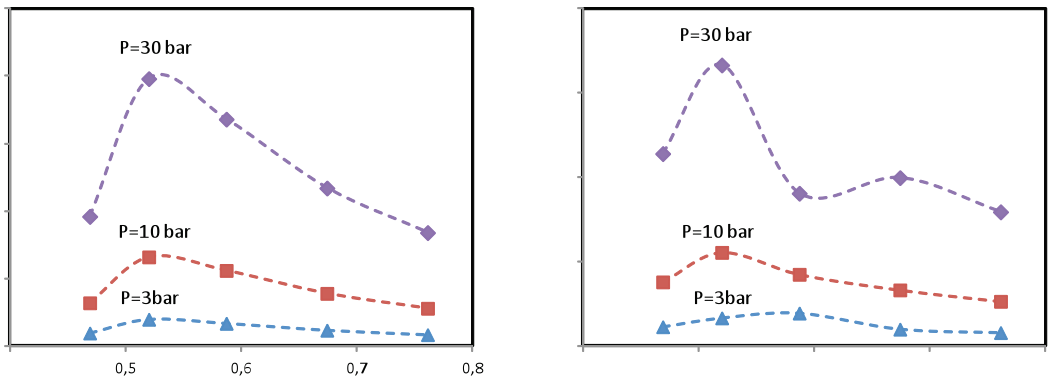


Figure V.1. H_2 sorption isotherms at T=25°C for the bare aerogel support (solid line), 60%-*n*-dedecane- (▲), -*n*-nonane- (●), -*n*-hexane- (■), -cyclohexane- (×) and -ethanol- (∗) -aerogel hybrid sorbents.

To further understand the underlying mechanism, it is necessary to have a better perspective on the interaction between the basic surface of adsorbents and the two types of adsorbed molecules: solvent and H_2. There are two possible factors which can explain for synergetic effect of hybrid sorbents, one is the high surface area with uniform mesoporous channels of aerogel and the other is the impact of the confined solvent. The results showing the effect of various solvent's size on H_2 uptake at a pressure range of 0-30 bar are presented in Figure V.2.



(a) (b)

Figure V.2. H_2 solubility in aerogel-based hybrid sorbents (left) and bulk solvent (right) with different solvent' size at P_{H2}=3 bar (▲), P_{H2}=10 bar (■) and P_{H2}=30 bar (◆).

With respect to the solvent bulk (Figure V.2a), a similar trend of H_2 uptake at different pressures is observed. An optimum confined solvent's size (*i.e.* cyclohexane solvent), with which we can obtain a maximum H_2 solubility, is clearly illustrated. In addition, the same phenomenon also appears when confining solvent inside porous aerogel, as shown in Figure V.2b, which confirms the important role of confined solvent's size in the sorption performance. Yet in this case, at low $P_{H2,}$ the influence of the confined solvent is not clearly obvious due to limited admission of H_2 molecules into the pore. However, by increasing $P_{H2,}$ the potency of enhanced H_2 solubility is remarkable as the optimum point of cyclohexane solvent would yield the highest H_2 adsorption in hybrid sorbent.

The Figure V.3 compares the H_2 uptake enhancement factors at 298 K and 30 bar on the different aerogel-based hybrid sorbents. When considering *n*-alkanes, note that whatever the chain length of solvents, the amount of hydrogen solubilized in hybrid systems is increased by a factor of 2 as compared to bare aerogel support. Moreover, among the different solvents, ethanol shows the largest oversolubility compared to the solvent alone, with an increase of the H_2 uptake by factors of 4.8. The difference of factor observed could be explained from the used of hydrophilic ethanol, which can form a strong interaction with the atoms of aerogel surface. On the other hand, cyclohexane proves its best efficiency after impregnation as 60%-cyclohexane-aerogel exhibits a highest improvement in the adsorption uptake over the bare solid support (*i.e.* 3.7 times higher).

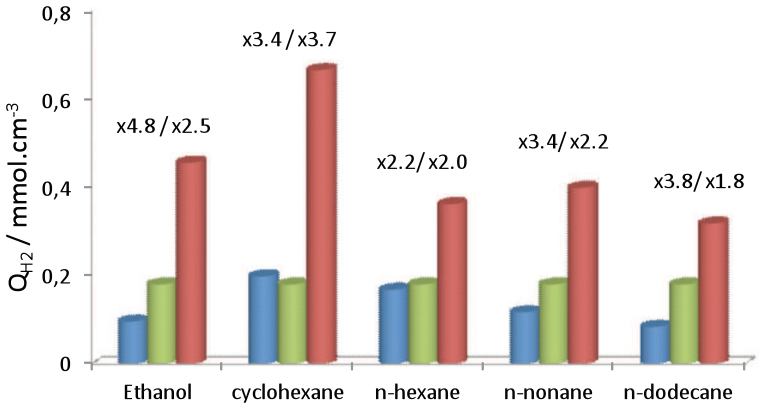


Figure V.3. H_2 uptake on bulk solvent (blue), on the bare aerogel support (green) and on 60%hybrids (red) based on ethanol, cyclohexane, *n*-hexane, *n*-nonane and *n*-dodecane. The H_2 uptake enhancement factors a/b are given, respectively, with respect to bulk solvent and the bare aerogel solid.

5.2.2 Effect of temperature

The Figure V.4 shows the evolution of the H_2 uptake with the temperature at 40 bar for the 60%-alkane-aerogel and the 60%-ethanol-aerogel hybrids. For comparison, Figure V.4 also plots the temperature-evolution of the H_2 uptake on bulk solvent. As can be seen, the H_2 uptake in the different hybrid sorbents show to different trends: it decreases with temperature for the 60%-ethanol- and 60%-cyclohexane- aerogel hybrids (physisorption phenomenon), whereas it increases for the different 60%-*n*-alkane hybrids (an entropy-driven phenomenon), matching in all cases the qualitative trends observed for H_2 solubility in the corresponding bulk solvents. The trends drawn for the aerogel-based hybrids suggest that a bulk-like solubility mechanism is predominant in these systems.

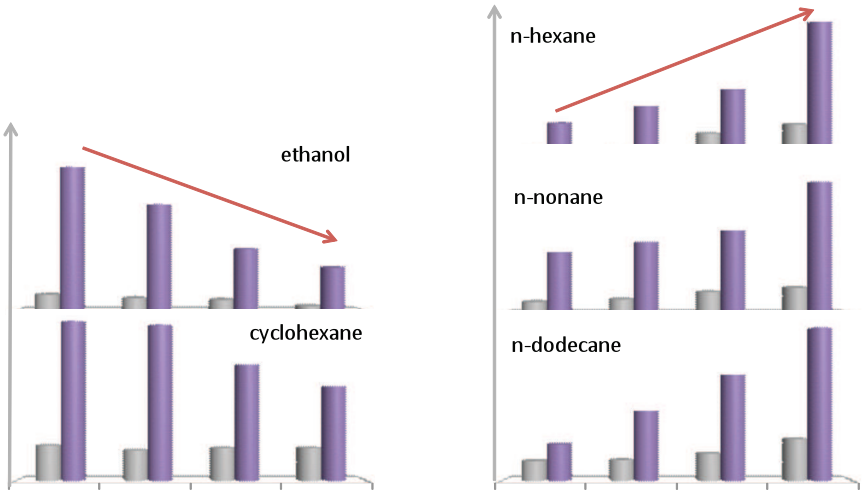


Figure V.4. H_2 uptake in aerogel-based hybrid sorbents (violet) and bulk solvent (grey) at P_{H2}= 40 bar and different temperatures.

On the basis of the results presented here, the present work provides a guide for the design of processes allowing the storage of large amounts of H_2 in hybrid sorbents at moderate-to-high and pressure conditions. While adsorption is more efficient to store H_2 in the bare silica aerogel at low temperatures, in some cases, the solubility in the hybrid sorbent becomes more efficient upon increasing the temperature (*i.e. n*-alkane). Note that at 273K, our results reflect a storage capacity of 5.4 $g_{H2}.kg^{-1}$ wet solid at 50 bar, which is far from the announced by V.rakotovao[(2)] (12 $g_{H2}.kg^{-1}$ wet solid at 30 bar). This can be explained by the fact of different protocol used to synthesize the aerogel material, which may cause different nature properties of support solid. Although the confinement capacity of hybrid adsorbent is still far from the

targeted requirement, the results from this work clearly demonstrate appropriate methods to address new strategies for capturing H_2.

5.2.3. Effect of solvent loading

We now consider hybrid sorbents displaying a set of two different loadings of 60% and 80% of the total pore volume of the confining solids. Note that in our study, we prepare hybrid sorbents started with 60% solvent loading. This targeted percentage is used for the practical study to ensure that the solvent will be mainly located inside the pore solid and to avoid the formation of a thick layer of solvent at the solid external surface. The adsorption isotherms for the ethanol- and *n*-hexane-aerogel hybrid sorbents are presented in Figure V.5. For comparison, results for the bulk solvent and bare solid are also shown.

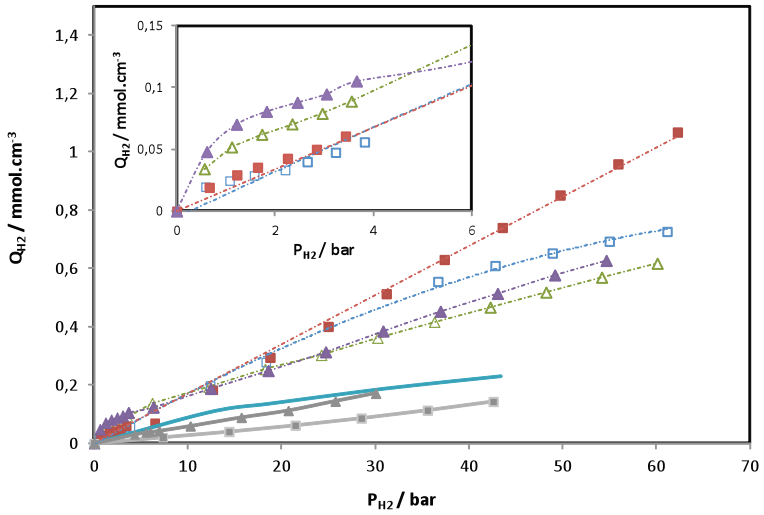


Figure V.5. The H_2 sorption isotherms at T=25°C for the raw solid (solid line), bulk ethanol (■), bulk *n*-hexane (▲), 80%- (■), 60%- (□) ethanol-aerogel and 80%- (▲), 60%- (△) *n*-hexane-aerogel hybrid sorbents.

As can be seen, the bulk solvents exhibit a relatively weak absorption capacity throughout the entire pressure range investigated in this work. For instance the H_2 absorption capacity is Q=0.17 and 0.1 mmol.cm^{-3} at P_{H2}=30 bar for *n*-hexane and ethanol, respectively. Comparatively, the H_2 uptake of the bare solid is about 1.1 – 1.8 times larger at this pressure (Q=0.18 mmol.cm^{-3}). However, when increasing the concentration of solvent in the pores of the solid, the expérimental uptake shows a steady increase in the whole range of pressure for both ethanol/aerogel and *n*-hexane/aerogel systems. At low pressure of H_2 (P_{H2} < 6 bar), the influence of solvent loading is not obvious, illustrated by the slopes of sorption isotherms for 60%- and 80%-hybrid samples are very close together. By increasing P_{H2}, 80%-hybrid sorbent remarkably surpasses 60%-hybrid. It can be suggested that there is strong competition ability upon

adsorption between solid surface and the area created by solvent molecules. At lower coverage, the H_2 molecules only solubilize into the confined solvent which are mostly located at the smaller pore. However, at higher coverage, H_2 molecules preferably move to adsorb at the solid surface as the region created by confined solvent is saturated. Therefore, in the hybrid system of higher solvent loading (*i.e.* 80% solvent loading), the structure of fluid layers may be well-organized, resulting in the stronger potential of confinement at the fluid-solid contact layer. Consequently, H_2 molecules are not only attracted to pack in the void created by confined solvent, but also are squeezed to adsorb on the surface of aerogel.

Conclusion

In this study, a set of five different physical solvents (ethanol, cyclohexane, *n*-hexane, *n*-nonane and *n*-dodecane) are chosen to fully load to the mesoporosity of silica aerogel for a screening test of physical solvents. An optimum confined solvent's size (*i.e.* cyclohexane solvent), with which we can obtain a maximum H_2 uptake, is clearly observed. While this optimum point would yield the highest differential H_2 uptake between the hybrid sorbent and the bare aerogel support, ethanol shows the largest oversolubility compared to the solvent alone.

Moreover, we have shown that unusually high H_2 uptakes can be obtained at high pressures on hybrid sorbents consisting of ethanol and cyclohexane confined in mesoporous silica aerogel. The H_2 oversolubility effect in aerogel-based hybrid sorbents appears to be governed by a bulk-like solubility mechanism. These effects and how they impact the H_2 uptake depend to a great extent on the synthesis protocol of the solid, as well as on the impregnation protocol of the hybrid sorbent.

References

(1). Züttel, A. Naturwissenschaften **2004**, 91, 157-172.

(2). Rakotovao, V. ; Ammar, R. ; Miachon, S.; Pera-Titus, M. Chem. Phys. Lett. **2010**, 485, 299-303.

(3). Ho, N.L.; Porcheron, F.; Pellenq, R.J.-M. Langmuir **2010**, 26, 13287-13296.

(4). Ho, N.L.; Perez, P.J.; Porcheron, F.; Pellenq, R.J.-M. Langmuir **2011**, 27, 8187-8197.

(5). Ho, N.L.; Perez, P.J.; Porcheron, F.; Pellenq, R.J.-M. Phys. Chem. C **2012**, 116, 3600-3607.

(6). Reichenauer, G.; Scherer, G. W. *J. Non-Cryst. Solids.* **2001**, *285*, 167-174.

(7). Zuttel, A.; Sudan, P.; Mauron, P.; Wenger, P. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **2004**, 78, 941-946.

(8). www.wikipedia.com

Chapitre VI: Gas "Oversolubility" in Solvents Nanoconfined in Mesoporous Silica: Adsorption-driven versus bulk-like solubility mechanisms

Introduction

The ever-increasing demand for energy and the call for reducing air pollution, energy conservation and environment protection have evolved into a serious worldwide dilemma, gaining significant public and scientists' attention. Carbon dioxide is well-known as one of the greenhouse gas implicated in the current opinion of global warming while hydrogen is a prominent carbon-free source for a future energy carrier. So far, many efforts have been conducted to look for efficient hydrogen and carbon dioxide storage materials for the sustainable development of our environment. In recent years, encouraging progress has been achieved by many research groups in developing hybrid-sorbents which consist of solvents confined in mesoporous solids (see references below). It has been reported that by reducing the solvent volume down to nanometer scale, by means of confinement in mesoporous materials, significant gas oversolubility can be attained as compared with the values predicted by Henry's law.

Luzar and Bratko[(1),(2)] were among the first to predict by means of Molecular Dynamics (MD) simulations an increase of nitrogen and oxygen solubility in water confined in hydrophobic pores narrower than 15 nm. Above this value, hydrogen solubility tended asymptotically to the corresponding bulk value. In the 3.8-4.3 nm pore size range, hydrogen solubility in confined water was found to be enhanced up to 5-10 times in comparison with the bulk. Recently, this phenomenon was reproduced in the frame of an experimental study performed by our group[(3)-(5)]. A remarkable enhanced solubility of H_2 and light hydrocarbons in different solvents confined in the cavities of mesoporous γ-alumina and silica were achieved using a methodology based on proton nuclear magnetic resonance (^{1}H-NMR). For instance, by confining hexane in low-density mesoporous materials (*i.e.*, silica), the authors observed an "oversolubility" of H_2 by a factor of 4 compared with the solubility in bulk hexane. Due the complexity of the system, no detailed description of the microscopic mechanism underlying the apparition of this "oversolubility" was proposed.

The apparition of enhanced solubility in hybrid materials was also investigated for CO_2 in the work of Ho *et al*[(6)-(8)] According to these authors, the N-methyl-2-pyrrolidone confined in alumina adsorbent positively exhibited an enhanced CO_2 uptake as compared with the uptaked observed for the bare solid (*i.e.* 35% larger) and for the bulk solvent (*i.e.* 6-fold higher). Molecular simulations carried out on the latter system revealed that the apparent higher CO_2 solubility arises from the packing of solvent molecules while CO_2 molecules are adsorbed near the pore surface. It was also noted that the oversolubility phenomenon is less effective in some

cases of microporous solids. Moreover, a specific combination in terms of pore size versus solvent size is required to gain an optimal packing density.

Despite the important works discussed above, the physical origin of oversolubility in hybrid sorbents consisting of physical solvents confined in porous materials remains somewhat unclear. Among open questions that remain to be answered, the role played by the balance between the gas/solvent and gas/solid interactions has not been considered. In order to gain deeper insight into the physical origin of these oversolubility effects, we compare in this paper the solubility of H_2 and CO_2 in hybrid sorbents. Following the previous work by Ho *et al* [7], we focus on a simple solvent, Octamethylcyclotetrasiloxane ($OMCT_S$) confined in mesoporous MCM-41 silica because of its extended use as an efficient adsorbent for gas adsorption and separation. In addition to considering two physical gases involving different interaction types and strengths, the originality of the present work lies in the fact that we use a model for MCM-41 pores, which allows us to consider in an explicit fashion the physical interface between the confined solvent and the gas external phase. Indeed, by considering in our simulations a model consisting of pores of a finite length, we are able to address the effect of gas adsorption at the gas/liquid interface (Kelvin meniscus), which has been assumed to be a possible origin of these oversolubility effects without reporting conclusive evidence. The remainder of this paper is organized as follows. In section 2, we present the computational the molecular simulation methods used to investigate CO_2 and H_2 solubility in hybrid sorbents. We first discuss the preparation of the MCM-41 pore model. We also present the Grand Canonical Monte Carlo algorithm (GCMC), which has been used to investigate CO_2, and H_2 solubility in hybrid systems consisting of the MCM-41 pore filled with OMCTS solvent. In this section we also discuss the details of the experimental methods used to measure H_2 solubility in hybrid sorbents (only experiments for H_2 solubility were performed as experimental data for CO_2 are available in the literature). Sections 3 report our molecular simulations results for H_2 and CO_2 solubility in hybrid adsorbents and compare them with available experimental data. In this section, for each system, we also identify and discuss in details the microscopic mechanisms underlying the oversolubility phenomenon. Section 4 presents some concluding remarks and suggestions for future work.

6.1 Experimental and molecular simulation methods

6.1.1 Experimental techniques

The H_2 uptake measurements are performed by partially filling the pore volume with the solvent via wet impregnation, to obtain what is referred to as "hybrid sorbents" in this work. The experimental procedure was adapted from the work by Pera-Titus and coworkers[4]. The hybrid sorbents consist of a bare MCM-41 porous solid where the whole pore volume is filled with a liquid solvent. The hybrid sorbent is then placed in a high-pressure cell and gently evacuated to remove absorbed air. The H_2 uptake is measured at temperatures from 273 to 313 K and pressures up to 40 bar using a commercial automated PCT Pro volumetric apparatus (Setaram), which measures adsorption and desorption isotherms in a sample volume of 2.5 ml up to pressures of 40 bar. The Gibbs adsorption isotherm (, also known as the excess adsorption isotherm) is calculated directly from experimental quantities. However, the Gibbs adsorption calculation neglects the volume occupied by the H_2 adsorbed phase, the absolute hydrogen adsorption (Q_{H2}) is then corrected using the following equation:

$$Q_{H_2} = Q_{H_2}^{Gibbs}\left(\frac{\rho_{ads}}{\rho_{ads} - \rho_{gas}}\right) \qquad \text{Eq.VI.1}$$

Where ρ_{ads} and ρ_{gas} are the H_2 densities of the adsorbed/solubilized and gas phases, respectively. Here a constant ρ_{ads} of 0.07 g/ml is assumed[10] While ρ_{gas} depends on pressure and temperature. Moreover, H_2 adsorption measurements are also carried out on the bare evacuated solid and on the bulk solvents. The H_2 uptake in the bare solid and the triphasic systems (gas/solvent/solid) is expressed as the number of mmole of H_2 divided by the porous volume of the evacuated solid. The H_2 uptake in the case of the bulk solvents is obtained by calculating the mmole of H_2 solubilized per cm^3 of liquid.[6]-[8]

6.1.2 Computational détails

MCM-41 Adsorbent Model. The cylindrical MCM-41 pore model used in the present work is shown in Figure VI.1.

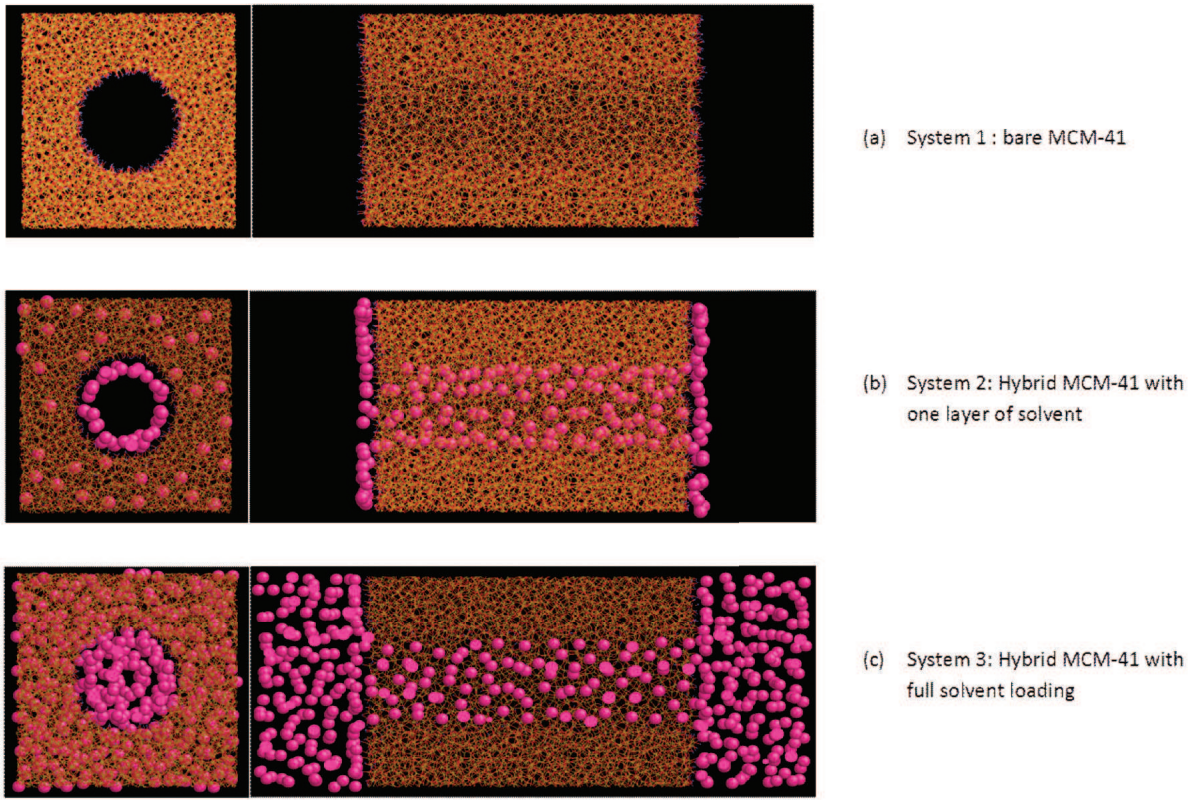


Figure VI.1. (a) System 1: bare MCM-41, (b) System 2: Hybrid MCM-41 with one layer of solvent, and (c) System 3: Hybrid MCM-41 with full solvent loading. Color code: Yellow-Silicon, Red-Oxygen, White-Hydrogen, Pink-OMCTs.

The latter has been generated using the procedure reported by Siboulet *et al.*[(10)] The silica pore is carved out of a block of bulk amorphous silica which has been first prepared using a simulated annealing technique consisting of melting crystalline silica at high temperature and then slowly brings it back to room temperature.

The pore in this study has a radius of 1.7 nm with a length l_z= 10 nm. The pore is opened at both ends towards an external bulk reservoir so that they mimic real materials in which the confined fluid is always in contact with the external gas phase.[(11)] This allows investigating the effect on oversolubility of adsorption at the gas/liquid curved interface (Kelvin meniscus) at the pore entrance which cannot be addressed in infinite pores. To represent the silica surface in a realistic way, all the silicon atoms in incomplete tetrahedral environment are removed. Oxygen atoms with two dangling bonds are also removed. Finally, to ensure that the simulation box is neutrally charged and that none of the silicon and oxygen atoms has dangling bonds, the system is saturated with hydrogen atoms. The pore surface is then relaxed by means of Molecular Dynamics simulations as described in Ref[(10)] As a result, the final structure of MCM-41 pore

shown in Figure VI.1 has 2.2g/cm^3 skeletal density, 0.83cm^3/g porosity and possesses 5-6 OH groups per nm^2, which are all in agreement with experimental values. The properties of experimental MCM-41 samples and the present numerical model are compared in Table VI.1.

Table VI.1. MCM-41 model properties.

Properties	**Model MCM-41**	**Synthesized MCM-41**
no. of O atoms	20550	-
no. of Si atoms	3339	-
no. of H atoms	1344	-
skeletal density, g/cm^3	2.2	2.2
porosity, cm^3/g	0.83	0.83
pore radius, Å	17	17
OH groups/nm^2	5-6	-

6.2 Molecular simulation of CO_2 and H_2 solubility in OMCTS confined in MCM-41.

In this study, the CO_2 molecule is described using the three-site EPM (Elementary Physical Model) model, which has been fitted to reproduce the experimental vapor-liquid equilibrium and dynamical properties of bulk CO_2.[(12),(13)] This model consists of three Lennard-Jones (LJ) sites located on the atomic nuclei. Each atomic site also carries an electrostatic partial charge. The C-O bond is assumed to be rigid and of a length 0.1161 nm while the rigid O−C−O angle is set to 180°. Molecular hydrogen H_2 is treated as a single spherical particle. It has been reported that only a minimal difference exists between the effects of charged or uncharged H_2 on its adsorption behavior in a porous solid.[(14),(15)] Therefore, in this study, for the sake of simplicity, we decided not to take into account the electrostatic interactions of H_2. Finally, we choose OMCTs solvent, which is considered as a single LJ center due to its quasi-spherical shape and hence low dipole moment (m=0.22D).[(16)]As a reference to develop the hybrid sorbent. The Lennard-Jones potential parameters and atomic charges used for our models are summarized in Table VI.2.

Table VI.2. Lennard-Jones potential parameters for wall atoms and fluid molecules used in the GCMC molecular simulations.

System	atoms	σ (Å)	ε (K)	q (e)
CO_2	C	2.757	28.129	0.78144
	O	3.033	80.500	-0.39072
H_2	LJ center	29.60	34.200	
OMCTs	LJ center	7.700	351.36	-
MCM-41	Si	3.804	155.858	0.12220
	O	3.033	48.115	-0.06119
	H	2.846	7.654	0.03199

The intermolecular interactions between various sites in adsorbates and atoms in the framework of the MCM-41 material are calculated through a pairwise-additive Lennard Jones (LJ) 12-6 potential and a coulombic electrostatic contribution:

$$U_{ij}(r) = 4\varepsilon_{ij}\left[\left(\frac{\varepsilon_{ij}}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{r}\right)^{6}\right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0} \qquad \text{Eq.VI.2}$$

Where *e* and *σ* are the potential well depth and the site diameter; *r* denotes the distance between the center of sites *i* and *j*; *q* is the partial electrostatic charge of each site; e_0 is the vacuum dielectrical permittivity and the *i, j* subscripts represent the different atoms/sites of the system.

In our simulations, the LJ cross interaction parameters (σ_{ij}, e_{ij}) between unlike sites are calculated using the Lorentz-Berthelot [17],[18] or the Kong[19] mixing rules. The standard Lorentz-Berthelot mixing rule is given by:

$$\begin{cases} \sigma_{ij} = \dfrac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \\ \varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj}} \end{cases} \qquad \text{Eq.VI.3}$$

Where $(\sigma_{ii}, \varepsilon_{ii})$ and $(\sigma_{jj}, \varepsilon_{jj})$ are the like-sites LJ parameters. As mentioned above, due to the large size difference between CO_2 (or H_2) and solvent molecules, the energetic cross-interaction parameter e_{ij} is computed according to the Kong mixing rule[20],[21]

$$\begin{cases} \varepsilon_{AC}\sigma_{AC}^6 = \sqrt{\varepsilon_{AA}\sigma_{AA}^6\varepsilon_{CC}\sigma_{CC}^6} \\ \varepsilon_{BC}\sigma_{BC}^6 = \sqrt{\varepsilon_{BB}\sigma_{BB}^6\varepsilon_{CC}\sigma_{CC}^6} \end{cases} \qquad \text{Eq.VI.4}$$

6.3 Grand Canonical Monte Carlo simulations.

CO_2 and H_2 adsorption in the hybrid MCM-41 model is simulated using Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) method. The simulation methodology follows the procedure proposed by Ho *et al*.[7]

The hybrid sorbent is prepared by filling the pore volume of the pore model shown in Figure VI.1 with solvent molecules. Three systems with different degrees of solvent loadings are investigated in this work: empty pore MCM-41 (system 1); a pore with one layer of confined solvent (system 2, the solvent loading is about 30% which roughly corresponds to the porosity fraction filled with solvent molecules; and a pore fully filled with solvent molecules (system 3). In order to simulate the solvent loading process, GCMC simulations are performed by adjusting the chemical potential of the reservoir. The output configuration is used as an initial configuration prior to simulating the CO_2 or H_2 adsorption process. A graphical representation of the three systems is shown in Figure VI.1. Finally, the absolute adsorption isotherms of CO_2 and H_2 in hybrid MCM-41 models are calculated by simulating using GCMC simulations the ensemble average number of adsorbed molecules as a function of the pressure at constant temperature and volume. During simulations, the framework of the hybrid structure is considered to be rigid and the number of $OMCT_S$ molecules is kept constant. The Monte Carlo trial moves include translation attempts for CO_2, H_2 and $OMCT_S$ in addition to rotation attempts for CO_2, and insertion/deletion attempts for both CO_2 and H_2 molecules. For each pressure point in the adsorption isotherm, the numbers of trial moves in a typical simulation consist of 1×10^4 MC steps to guarantee equilibration and 1×10^5 configurations to obtain the ensemble averages.

Periodic boundary conditions are applied in all three dimensions. The Ewald summation technique[22] is used for calculating the long range electrostatic interactions while short-range van der Waals interaction contributions are evaluated within a cutoff distance of 24.5 Å

Our simulations are performed at three temperatures of T = 25, 30, 40 °C and for different pressures P in the range 0.5-10 bars. The output of such a simulation is the absolute density of the adsorbate, r, which is constructed by computing the average number of molecules in the pore model. Moreover, local molecular distribution profiles of adsorbates as well as 2D density maps are also determined in order to understand the different microscopic mechanisms of CO_2 and H_2 adsorption/solubility in the hybrid sorbent.

6.4 Results and discussion

6.4.1. Validation of the simulation data against experiments

In this section, we first validate our proposed methodology. For this purpose, the simulated adsorption isotherms of H_2 and CO_2 in three different systems, i.e. bulk solvent, bare MCM-41 (system 1), and hybrid MCM-41 (system 3), are compared with our experimental results for H_2 solubility and available data reported by Ho *et al.*[7],[8] for CO_2.

Figure VI.2 compares the CO_2 solubility data obtained from molecular simulation and previous experimental data by Ho *et al.*[7]. A good agreement between simulation and experiment is observed, except from a slight overestimation of the simulated CO_2 uptake in MCM-41 and hybrid system. The latter effect can be attributed to the slightly larger pore volume in the model (V_p= 0.83 cm^3/g) than in the experimental material (V_P= 0.793 cm^3/g).

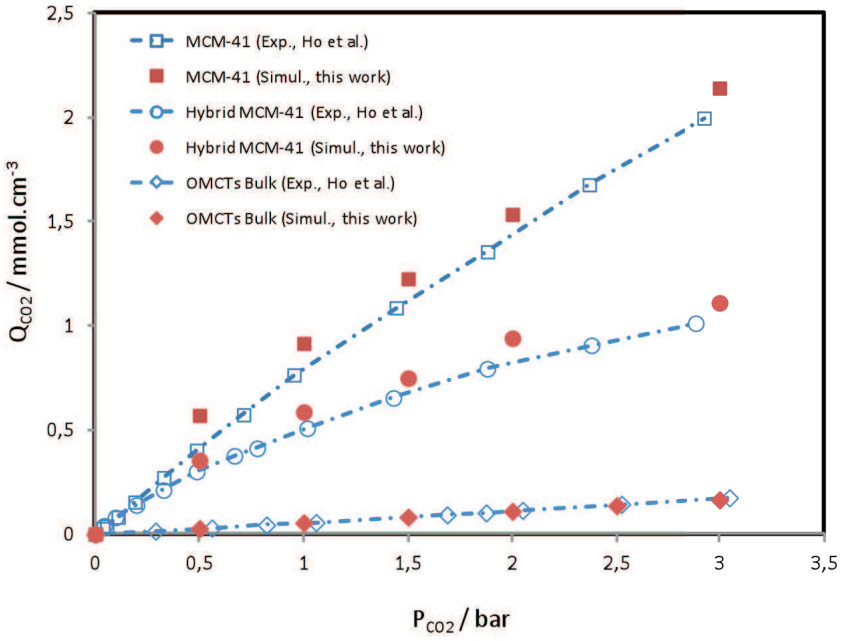


Figure VI.2. Experimental[7] and simulated adsorption isotherms for CO_2 in three different systems: OMCTs bulk at T=40°C; bare MCM-41 (system 1) and hybrid MCM-41 (system 3) at T=30°C.

The Figure VI.3 compares the H_2 solubility data obtained at T=25°C from molecular simulation and from experimental solubility measurements. Reasonable agreement is obtained between the experimental and simulated H_2 adsorption data although the simulated data slightly overestimate the H_2 adsorbed/solubilized amounts. Figure 3 shows that the simulated data are in good agreement at low pressure (up to 3 bar) and slightly departs from the experimental data as the pressure increases. The deviations between the simulated and experimental data for H_2 might be attributed to either the use of a simple H_2 model with a single LJ center or the accuracy of

manipulation devices in the experiments, which are accurate within 10% deviation. Despite the small differences observed between the experimental and simulated data for H_2 and CO_2, the shape of the experimental solubility isotherms is qualitatively reproduced by our simulation for each sorption system. Therefore, the models used in this work are proven to be representative and reliable as they describe in a reasonable fashion both the gas/solvent and gas/solid interactions. In the next section of this study, we will apply our methodology to interpret the CO_2 and H_2 solubility behavior in hybrid MCM-41 system by employing Grand Canonical Monte Carlo simulations.

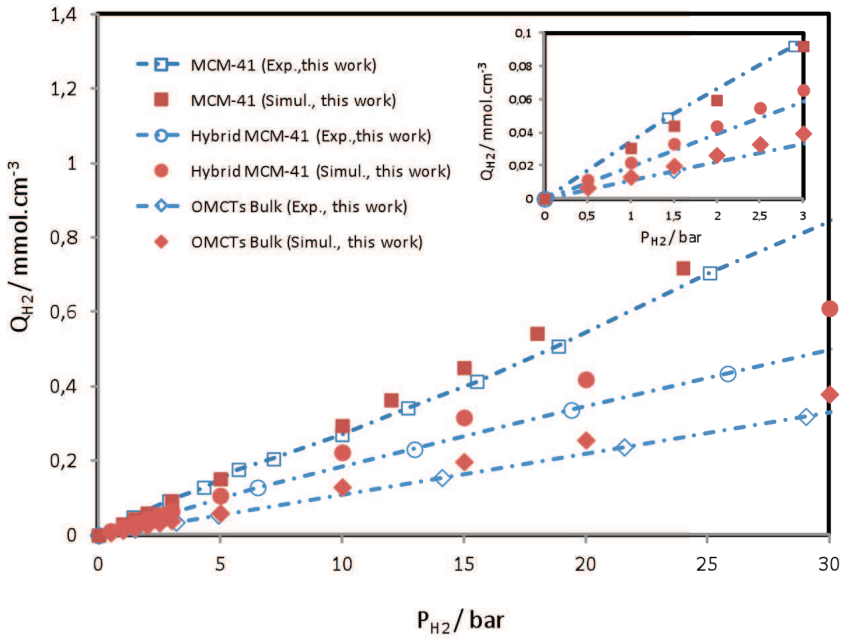


Figure VI.3. Experimental and simulated adsorption isotherms for H_2 in three different systems: OMCTs bulk, bare MCM-41 (system 1) and hybrid MCM-41 (system 3) at T=25°C.

6.4.2 Comparison of different systems : bare porous solid, bulk solvent, and hybrid sorbent.

Figure VI.4 and Figure VI.5 show the CO_2 and H_2 adsorption isotherms at 298 K and pressures up to 10 bar in the three different systems, respectively, along with the result of bulk solvent and bulk gas for comparison. The CO_2 and H_2 bulk density can be viewed as obeying ideal gas law. Moreover, for each system, CO_2 exhibits a greater uptake than H_2 due to its stronger interaction with both the silica material and OMCTs solvent. The average solubility of CO_2 and H_2 decreases as follows: bare MCM-41 > hybrid system 1 (with one solvent layer) > hybrid system 2 (full solvent loading) > bulk OMCTs. The reason for this trend is that the fraction of the pore volume which is occupied by solvent molecules is inaccessible to gas molecules so that the maximum amount of H_2 and CO_2 to be adsorbed/solubilized gets smaller. Moreover, the shapes of H_2 adsorption isotherm are similar in all systems, *i.e.* the H_2 uptake

increases linearly with the pressure that suggests that we are in a range where Henry's law is valid. In contrast, the CO_2 isotherm in hybrid system 3 obeys Langmuir-type isotherm, suggesting the adsorption mechanism of CO_2 maybe different from that of H_2 in these materials (*i.e.* an adsorption driven mechanism instead of a solubility mechanism). In addition, the gas uptake in two hybrid systems is enhanced in comparison with the bulk solvent, but weakened as compared with the bare solid. This is due to the type of confined solvent used in this study (OMCTs), which does not create an "optimized" hybrid system. The complexity of the hybrid system induces unexpected behavior. As previously reported by Ho *et al.*[7] by screening the interaction parameters between the adsorbed molecules in the pore, they had found an efficient hybrid system in terms of CO_2 adsorption, which should possess a weak solvent-solid interaction but a strong solvent-CO_2 interaction. The remainder of the manuscript does not focus on optimization of the hybrid system. Hence, in this work, we use model of OMCTs as a starting point to understand the adsorption behavior CO_2 and H_2 inside hybrid pores as well as the correlation between their performances to the model's parameters.

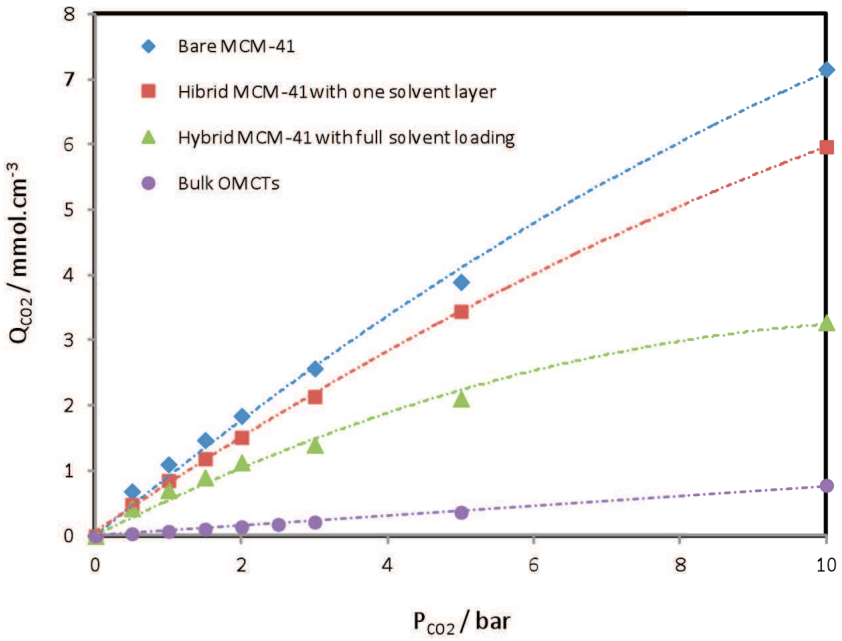


Figure VI.4. Simulated adsorption isotherms for CO_2 in four different systems: bare MCM-41 (system 1), hybrid MCM-41 with one solvent layer (system 2), hybrid MCM-41 with full solvent loading (system 3) and bulk solvent at T=25°C.

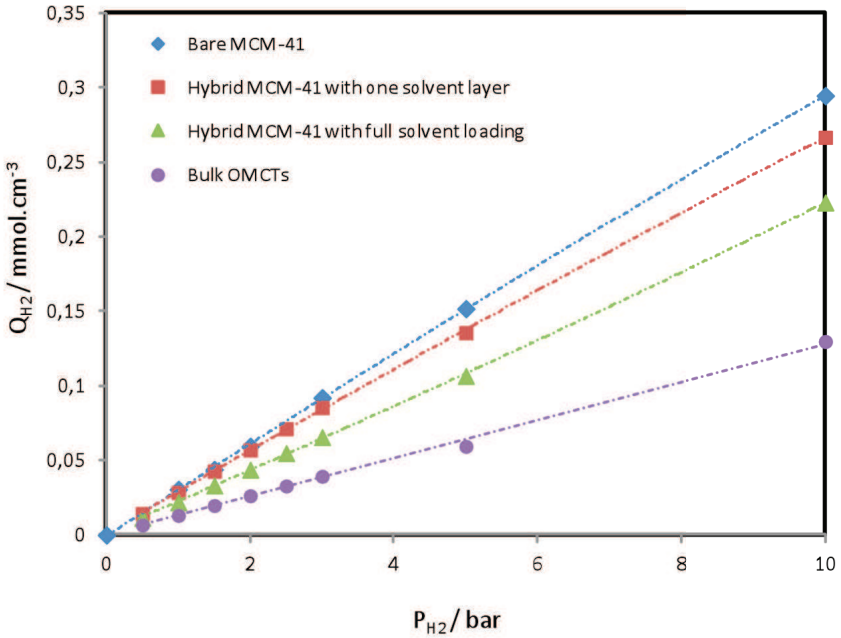


Figure VI.5. Simulated adsorption isotherms for H_2 in four different systems: bare MCM-41 (system 1), hybrid MCM-41 with one solvent layer (system 2), hybrid MCM-41 with full solvent loading (system 3) and bulk solvent at *T*=25°C

6.4.3 Adsorption mechanisms of H_2 and CO_2 on bare MCM-41.

The local molecular distribution profiles of CO_2 and H_2 on bare MCM-41 are shown in Figure VI.6 for a pressure of P= 1 bar and T= 298 K. While a narrow peak near the substrate surface is observed for CO_2, a broad peak of H_2 shifts to the center pore in bare solid. The different adsorption regions highlight the role of the permanent quadrupole moment of the CO_2 (-1.4 x 10^{-35} C.m) in the adsorption process. The specific interactions with the charges on atoms of the adsorbent (molecular orientation, hydrogen bonding, etc.)[23] may cause the density of CO_2 at active sites near the pore surface to be greater than that of H_2. In other words, CO_2 adsorption seems to be more sensitive to the effect of surface heterogeneity of MCM-41. While both CO_2 and H_2 can be considered in a supercritical state as they are both above their critical capillary temperature,[24] H_2 gets less strongly adsorbed at the silica surface (i.e. occupy a larger fraction of the porosity) as it is at a temperature much above its bulk critical point compared to CO_2.

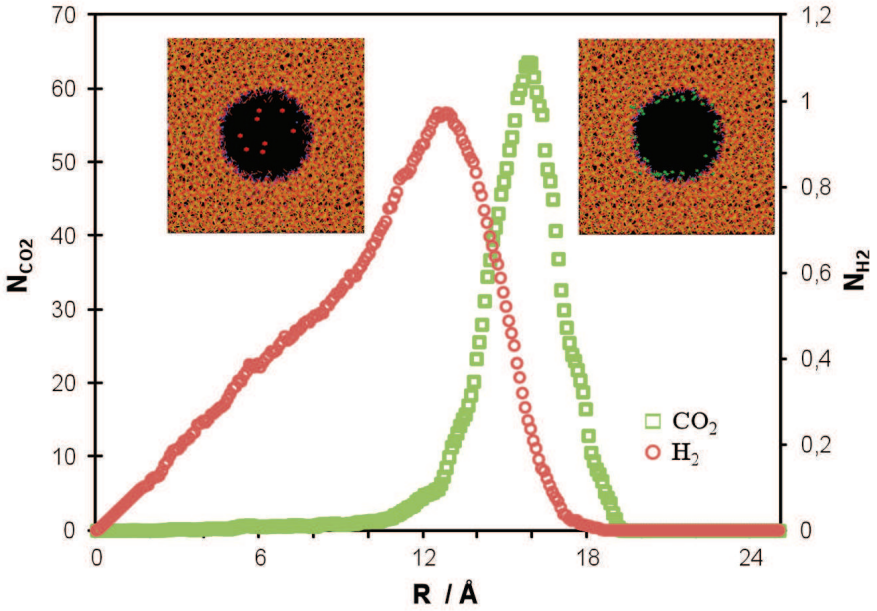


Figure VI.6. Molecular distribution profiles for CO_2 and H_2 in the model of raw MCM-41 at *P*=1 bar and *T*=25 °C.

6.4.4 Adsorption Behavior of H_2 and CO_2 on hybrid MCM-41.

We now analyze the gas adsorption in our hybrid systems where the solvent molecules are confined inside pores of MCM-41 solid. In order to have a deeper insight on the distribution of adsorbed gas, the local molecular distribution profiles and the density maps (contour plots) at different pressures and T= 289K are computed.

The hybrid system with one layer of solvent is first focused on Figure VI.7 Regarding CO_2 adsorption, at low pressure of P=1 bar, the organization of the adsorbed components follows the pattern of one layer of CO_2 is formed near the solid wall whereas another layer of solvent is created further away in the pore (Figure VI.7a). With increasing pressure, the intensity of CO_2 peak rises accordingly (Figure VI.7 b). The CO_2 molecules start to move to next region where we observe the formation of its second layer about 7 Å from the pore center (Figure VI.7 c). As a result, the center pore is expected to be occupied at very high CO_2 loading. On the contrary, the profile of confined solvent is found virtually unchanged while the H_2 molecules are located inside the pore center (Figure VI.7 a', b', c'). Two layers of H_2 are identified, of which the second peak has a higher intensity than the one near the MCM-41 surface. The latter effect can be explained in terms of a competition between the solvent/silica and gas/silica interactions. Due to the strong interaction between the quadrupole moment of CO_2 and the polar OH groups at the silica surface, CO_2 is preferential adsorbed at the pore surface and $OMCT_S$ is adsorbed beyond the adsorbed CO_2 layer. On the other hand, since H_2 has a very low quadrupole and the solvent

molecules have non polar molecules; hence OMCTs with a larger size than H_2 prefers a closer position to the solid wall.

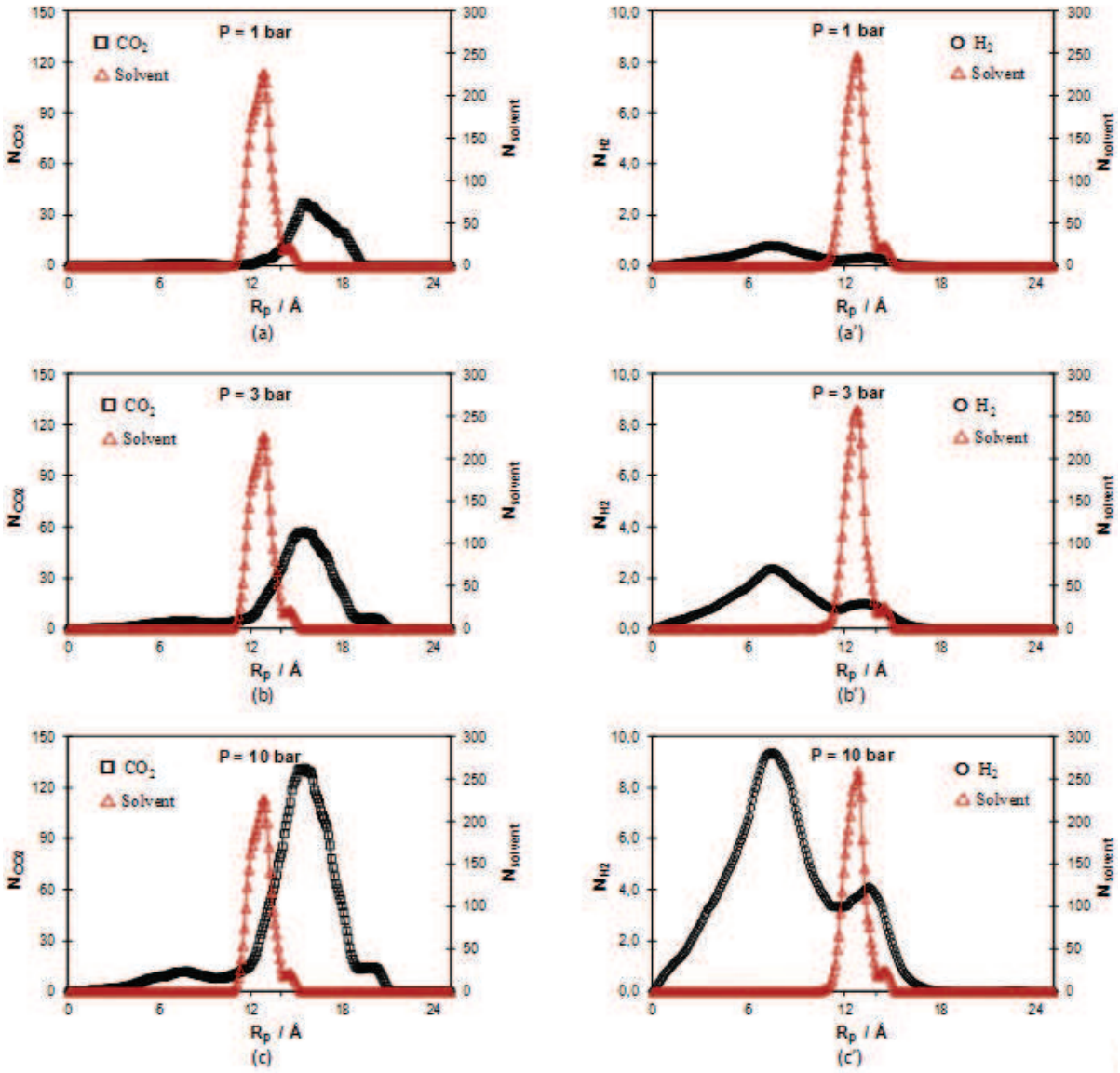


Figure VI.7. Molecular distribution profiles for CO_2 (left) and H_2 adsorption (right) in hybrid MCM-41 system with one solvent layer (system 2) at different P and T=25°C.

Figure VI.8 shows the density distributions ρ (r_p, l_p) of CO_2 and N_2 as a function of length and radius distance from centre pore at different pressures. It is obvious that CO_2 and H_2 exhibit different adsorption regions in the MCM-41 pores. We can also observe a CO_2 film cover the pore wall of which thickness increase progressively with pressure (Figure VI.8 a). Moreover, at higher pressure, the density of CO_2 near the pore surface is always greater than at other regions. Another noticeable result is that, contrary to CO_2, H_2 seems to adsorb homogeneously in the hybrid pore center. In fact, the layer of confined solvent behaves as a pseudo-wall, which can lock all molecules of hydrogen in the interior (Figure VI.8 b).

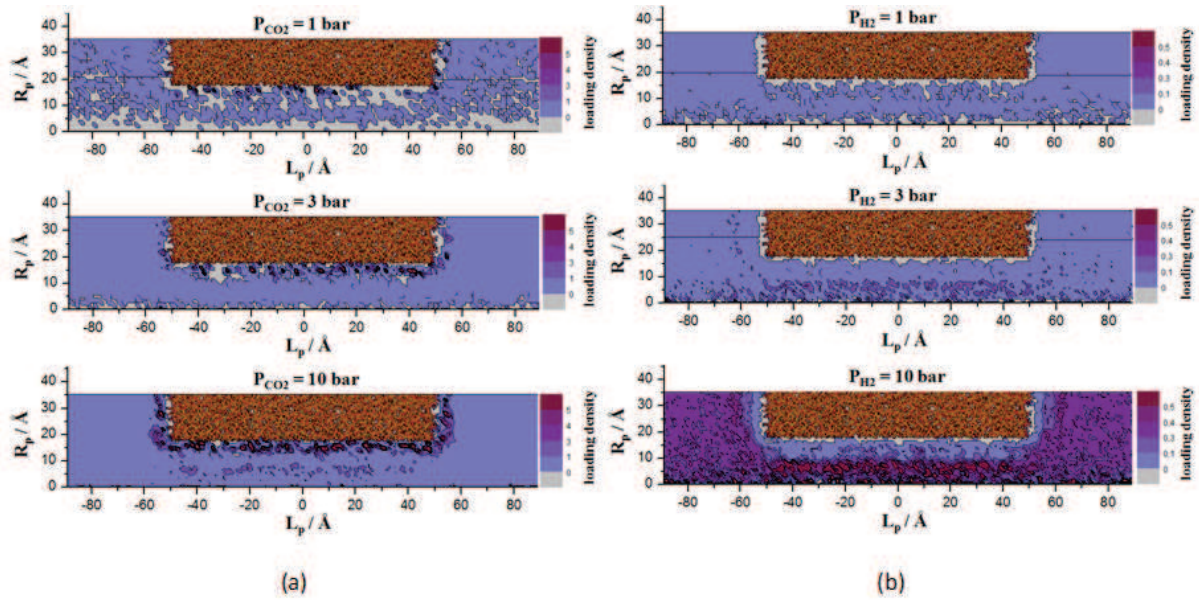


Figure VI.8. Contour plots of the probability densities ρ (r_p, l_p) of CO_2 (a) and H_2 (b) through the hybrid MCM-41 with one layer of solvent (system 2) at different pressures. The pore skeleton is represented by ball and stick. Color code: Yellow-Silicon, Red-Oxygen, White-Hydrogen.

Subsequently, the hybrid system with full solvent loading is considered in our study (Figure VI.9). Two peaks of solvent are obtained in this case: one occurs at a distance about 5.75 Å close to the center of the pore and the other presents at 12.25 Å near the surface. It is marked that for all the systems that we considered, the positions of solvent molecules in the confinement are almost unchanged. A similar behavior has been observed for CO_2 with one significant peak at the solid interface (Figure VI.9 a, Figure VI.10 a). As pressure increases, a rise in intensity of the CO_2 contact layer can be seen, plus a formation of the second peak (about 7 Å from the pore center) which crops up between two solvent layers (Figure VI.9 b,c). Looking at H_2 behavior, the adsorption of hydrogen occurs first at a distance about 7 Å between two layers of solvent, followed by the second and third layers (near solid surface and centre pore, respectively) building up progressively (Figure VI.9 a', b', c'). This observation leads to a very important feature of the two different mechanisms governing the adsorption on a hybrid sorbent: gas adsorption taking place on the solid surface and the one occurring between two layers of solvent. However, between these two sorption mechanisms, there might be one phenomenon that prevails. The modelled mesoporous MCM-41 can be separated into three parallel *pseudo*-micropores created by layers of solvent molecules.

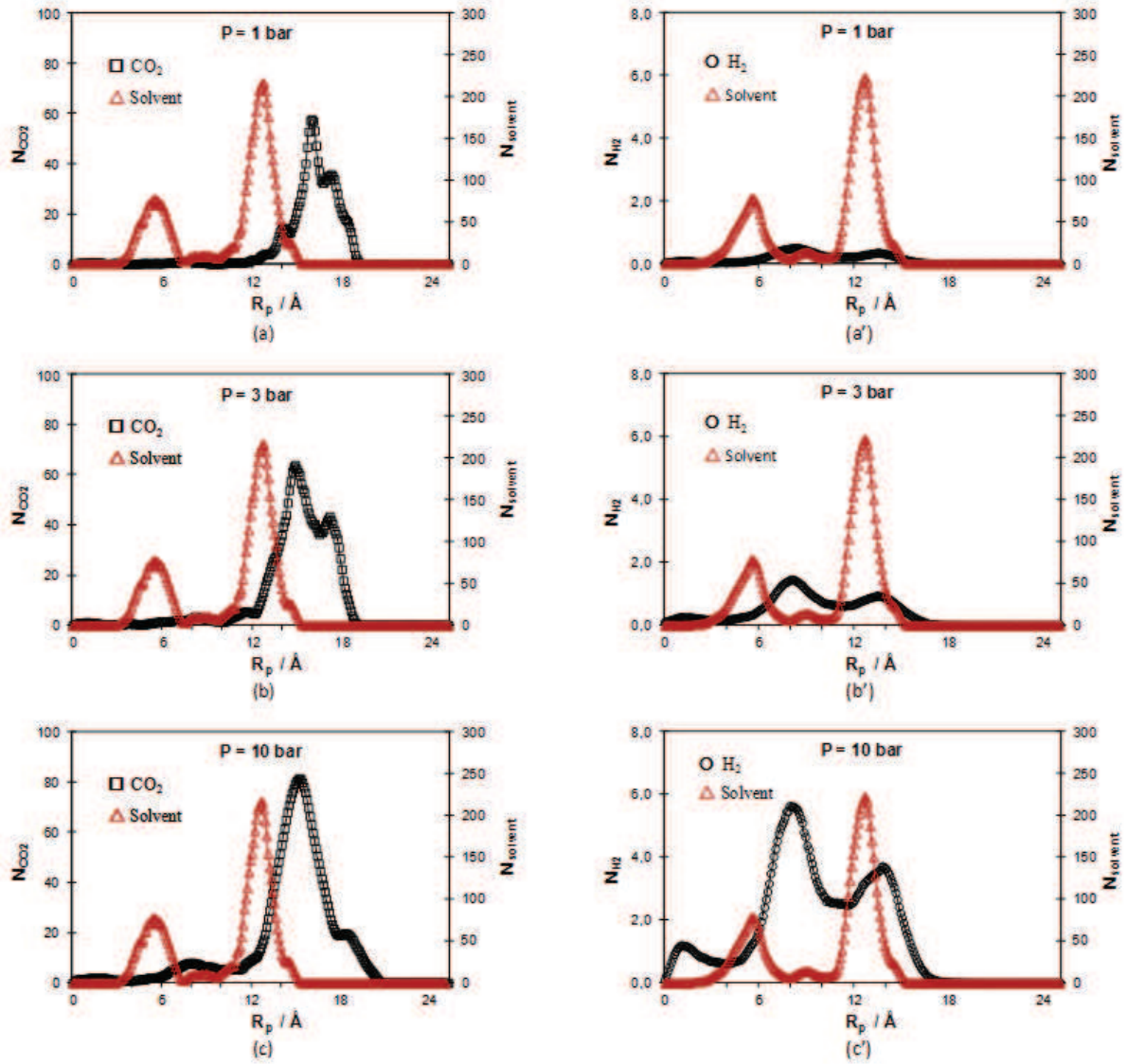


Figure VI.9. Molecular distribution profiles for CO_2 (left) and H_2 adsorption (right) in hybrid MCM-41 system with full solvent loading (system 3) at different P and *T*=25°C.

For CO_2 adsorption, a greater density loading of CO_2 in the first *pseudo*-micropore near surface solid is detected, suggesting that the adsorption on the solid surface is dominant (Figure VI. 10 a) or in other words, the properties of solid play an important role in the CO_2 sorption. However, this mechanism is totally inapplicable for the adsorption performance of H_2, as found in our study. In fact, the formation of pseudopores by the solvent molecules induces the adsorption of H_2 molecules into pseudomicropores (Figure VI.10 b). This clearly illustrates that properties of solvent can govern the H_2 sorption process.

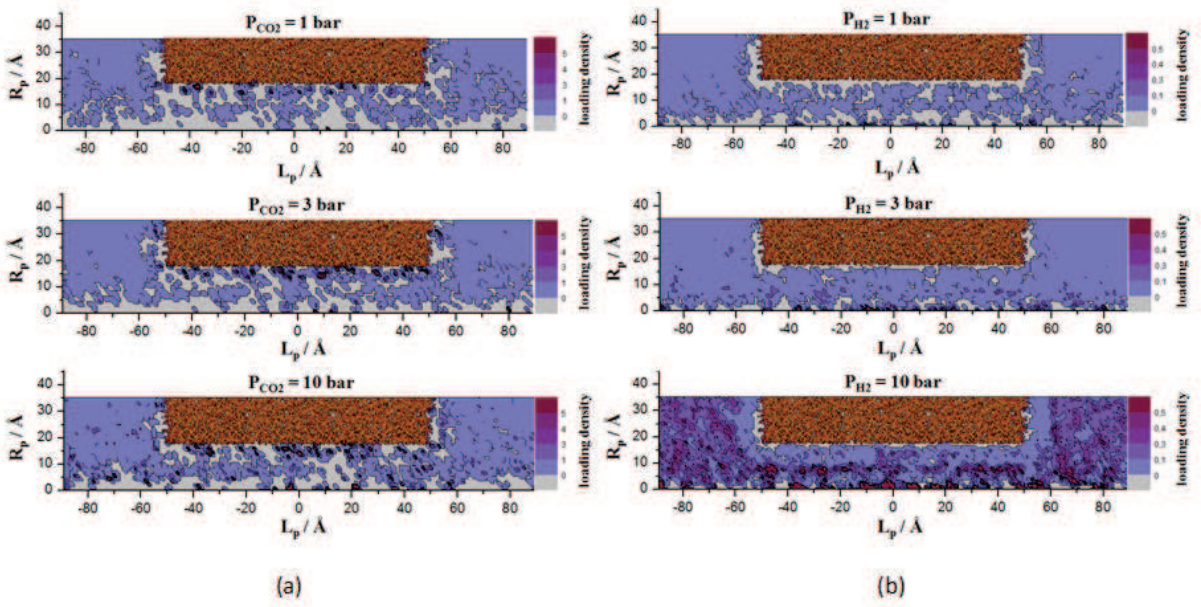


Figure VI.10. Contour plots of the probability densities ρ (r_p, l_p) of CO_2 (a) and H_2 (b) through the hybrid MCM-41 with full solvent loading (system 3) at different pressures. The pore skeleton is represented by ball and stick. Color code: Yellow-Silicon, Red-Oxygen, White-Hydrogen.

Subsequently, in order to support our earlier observation, the CO_2 and H_2 uptake dependency on gas/liquid/solid interactions is further analyzed by examining the interplay among interactions of solvent-solid and solvent-gas. For this purpose, we modify these initial interaction values by factors of k_a and k_b, respectively. We keep one parameter constant while varying the value of the other interaction. More details about the methodology of this examination can be found in Ref.[7]The results are showed in Figure VI.11. As in the case of CO_2 adsorption, Figure VI.11a illustrates a decreasing trend of CO_2 uptake in hybrid sorbent with the increase of interaction between solvent-solid. On the other hand, if the solvent-solid interaction is fixed, following the increase of solvent-CO_2 interaction, the hybrid system displays a superior adsorption behavior. As for hydrogen, the effect of solvent-H_2 interaction on the H_2 uptake in hybrid pore is similar to that observed in CO_2. However, the H_2 solubility is practically an independent function of solvent-solid interaction, as seen in Figure VI.11b. Again, this reflects the fact that H_2 adsorption is not occurring directly on the pore wall but rather between layers of confined solvents. In order words, the potential energy distribution on the wall surface of MCM-41 does not play a major role in H_2 adsorption process.

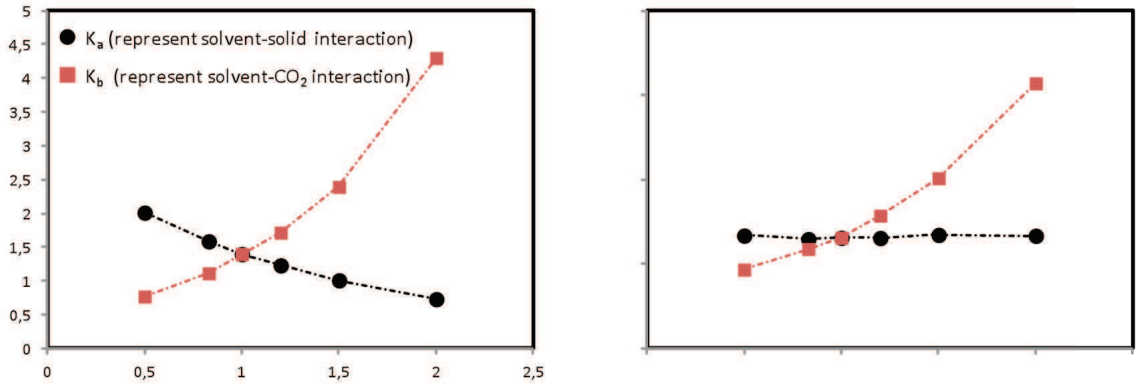


Figure VI.11. CO_2 (left) and H_2 (right) uptake in hybrid MCM-41 (system 3) with different solvent-solid interactions (ka) and different solvent-gas interactions (kb) at P= 3 bar and T= 25°C. The line is intended to guide the eye.

6.4.5 Different Oversolubility behavior of CO2 and H2 in hybrid MCM-41 model.

In this section, we discuss the term of oversolubility of gas in hybrid MCM-41 model (system 3). As mentioned above, a markedly enhanced CO_2 and H_2 uptake in the hybrid MCM-41 with respect to the bulk solvent is observed, confirming the nanoconfinement-driven 'oversolubility' effect on gas adsorption. For the ease of comparison, the solubility is normalized to express in term of molality fraction of gas absorbed over the solvent (also known as loading α), rather than gas density (mol/cm^3). This is due to the fact that we consider empty pore volume of the bare solid would be replaced by liquid volume when dealing with hybrid sorbents.

Results for the solubility of CO_2 and H_2 in hybrid system and bulk solvent measured from different pressure and at room temperature are reported in Table VI.3.

Table VI.3. The solubility data and the enhanced factor for CO_2 and H_2 in solvent bulk and hybrid system at different pressure and T=25°C.

P / bar	S_{CO2}		f_{CO2}	S_{H2}		f_{H2}
	Solvent bulk	Hybrid system		Solvent bulk	Hybrid system	
0.5	0.014	0.146	10.5	0.002	0.004	1.9
1	0.028	0.242	8.6	0.004	0.008	1.8
1.5	0.043	0.309	7.3	0.006	0.011	1.8
2	0.057	0.388	6.8	0.008	0.015	1.80
3	0.086	0.481	5.6	0.012	0.023	1.8
5	0.146	0.725	5.0	0.020	0.036	1.8
10	0.312	1.127	3.6	0.042	0.077	1.8

In addition, Table VI.3 presents the enhanced factor (f_{CO2} and f_{H2}), helping to estimate to which extent the adsorbed gas is favored in the confined solvent over the bulk one, which are given in terms of solubility in the two constitutive systems. As we can see, the influence of the confined solvent is evident, illustrated by those high values of the enhanced factor (*i.e.*, f > 1). For instance, at P= 0.5 bar, the enhanced factor are 10.5 for CO_2 and 1.8 for H_2. However, with increasing pressure, the results show a significant decrease of f_{CO2} while f_{H2} is almost unchanged. From what were pointed out, some questions may rise: how significant is the gas adsorption in hybrid system? And which factor, the bulk-like solubility or the adsorption-driven effect, will rule CO_2 and H_2 adsorption? To address these issues, the solubility distribution profiles S(r) for CO_2 and H_2 in the hybrid MCM-41 as a function of radius distance are calculated. Moreover, as a layer structuring distribution of solvent is formed inside hybrid pore, if we consider each local solvent density at a position r as a bulk fluid solvent, we can estimate the expected solubility profile $S_{exp}(r)$ curve for each CO_2 and H_2. Finally, S(r) and $S_{exp}(r)$ are plotted together in Figure 12 for the comparison. We clearly observe in Figure 12 that the solubility of H_2 in the confined solvent can be described as a "simple" solubility in terms of bulk solution where the local solvent density is taken into account. This could explain for the oversolubility effect of H_2 in the hybrid system which follows a bulk-like solubility mechanism. The layering effect of the confined solvent in hybrid pore effectively creates regions of low solvent density, leaving more room for H_2 molecules to be adsorbed. As a result, the enhanced solubility of H_2 can be obtained.

On the other hand, the behavior of CO_2 is more complicated. In the near-central region inside MCM-41, it appears that the mechanism is still mainly related to bulk-like solubility. However, at the proximity of solid surface, a significant enhanced CO_2 solubility is observed as compared with what expected from the local solvent density. The large the potential energy fields of MCM-41 framework favor the adsorption of CO_2. This clearly demonstrates that the oversolubility of CO_2 originates from the surface adsorption, where resides the potential for improvement of the enhanced factor in the hybrid system. When the adsorption step occurs on the hybrid sorbent, all probe CO_2 molecules initially interacts with atoms on the solid surface at low pressure, and hence yielding the highest enhanced factor as compared with the bulk solvent. However, with increasing pressure, most of the active sites are occupied, the additional CO_2 molecules have to compete for space and confinement effect becomes evident. The CO_2 molecules now possibly start to pack on the monolayer of existing adsorbed molecules. Consequently, the entropic effect makes the performance of hybrid system less efficient than bulk solvent.

Conclusions

In this study, the authors have conducted a molecular simulation for CO_2 and H_2 adsorption behavior in hybrid sorbent prepared by confining solvents (OMCTs) inside an atomistic model of MCM-41. The reproducibility of the experimental isotherms by our simulation is consistent for each sorption systems, implying that our models and methodology used in this work are representative and reliable.

The adsorption of the pure gases in bare MCM-41 exhibits that CO_2 has a higher uptake than H_2 in the whole range of study. Due to the permanent quadrupole moment, CO_2 has a stronger affinity with the active sites in the mimetic MCM-41.

Subsequently, two different hybrid MCM-41 models, with different degrees of solvent loading, have been generated. The microscopic insight from molecular simulation illustrates different adsorption mechanisms for CO_2 and H_2. In hybrid MCM-41 system consisting of one layer of confined solvent, there is a competitive adsorption between adsorbed gases and solvent on the surface of the modeled system. With respect to CO_2, the gas molecules push solvent molecules out from the interfacial region to be packed at the solid surface. On the other hand, a contrary phenomenon is observed in case of H_2; H_2 are now squeezed to the pore center by solvent molecules and hence adsorb homogeneously inside this area. In hybrid system with full solvent loading, the sorption process simultaneously follows two different sorption mechanisms: the adsorption on the solid surface and the adsorption between two layers of solvent forming

further away from the MCM-41 wall. The adsorption on the solid surface is predominant in the case of CO_2 while the sorption of H_2 is favored by the adsorption between two layers of solvent.

Finally, the apparition of enhanced solubility for CO_2 and H_2 in hybrid system is observed as compared with solvent bulk. The oversolubility effect in the case of H_2 follows a bulk-like solubility mechanism. As discussed, the layering effect of the confined solvent in hybrid pore leaves greater room for H_2 molecules to be favorably adsorbed. In contrast, the oversolubility of CO_2 is effectively ruled by the adsorption-driven phenomenon.

References

(1). Luzar, A.; Bratko, D. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 22545-22552.

(2). Bratko, D.; Luzar, A. *Langmuir* **2008**, *24*, 1247-1253.

(3). Miachon, S.; Syakaev, V.V.; Rakhmatullin, A.; M. Pera-Titus, M.; Caldarelli, S.; Dalmon, J-A. *ChemPhysChem.* **2008**, *9*, 78-82.

(4). Pera-Titus, M.; El-Chahal, R.; Rakotovao, V.; Miachon, S.; Dalmon, J-A, *ChemPhysChem.* **2009**, *10*, 2082-2089.

(5). Pera-Titus, M.; Miachon, S.; Dalmon, J-A. *AIChE J.* **2009**, *55*, 434-441.

(6). Ho, N.L.; Porcheron, F.; Pellenq, R.J.-M. *Langmuir* **2010**, *26*, 13287-13296.

(7). Ho, N.L.; Perez, P.J.; Porcheron, F.; Pellenq, R.J.-M. *Langmuir* **2011**, *27*, 8187-8197.

(8). Ho, N.L.; Perez, P.J.; Porcheron, F.; Pellenq, R.J.-M. *Phys. Chem. C* **2012**, 116, 3600-3607.

(9). Zuttel, A.; Sudan, P.; Mauron, P.; Wenger, P. Appl. *Phys. A: Mater. Sci. Process.* **2004**, 78, 941-946.

(10). Siboulet, B. ; Coasne, B. ; Dufreche, J.-F. ; Turq, P. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 7881-7886.

(11). Coasne, B. ; Galarneau, A. ; Di Renzo, F. ; Pellenq, R. J. M. *Langmuir*, 2010, **26**, 10872-10881.

(12). Nieto-Cragui, C.; De Bruin, T.; Pérez-Pellitero, J.; Bonet, J. B.; Mackie, A.D. *J. Chem. Phys.* **2007,** *126*, 064509.

(13). Potoff, J.J.; and Siepmann, J.I. AIChE J. **2001**, *47*, 1676-1682.

(14). Garberoglio, G.; Skoulidas, A. I.; Johnson, J. K. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *111*, 13094.

(15). Bei, L.; Qingyuan, Y.; Chunyu, X.; Chongli, Z.; Biaohua, C.; Berend, S. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 9854-9860.

(16). Ayappa, K.G.; Mishra; Ratan, K. *J. Phys. Chem. B* **2007,** *111*, 14299-14310.

(17). Frenkel, D.; and Smit, B. *Understanding Molecular Simulation from Algorithms to Applications*, Academic Press, London, 1996.

(18). Allen, M. P.; and Tildesley, D. J. *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon, Oxford, 1987.

(19). Delhommelle, J.; Millié, P. *Molec. Phys.* **2001**, *99*, 619-625.

(20). Kong, C.L. *J. Chem. Phys.* **1973**, *59*, 1953.

(21). Kong, C.L. *J. Chem. Phys.* **1973**, *59*, 2464.

(22). Jorge, M.; Seaton, N. A. *Molec. Phys.* **2003**, 100 (13), 2017-2023.

(23). Bourrelly, S.; Llewellyn, P.L.; Serre, C.; Millange, F.; Loiseau, T.; and Ferey, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13519-13521.

(24). Coasne, B., Gubbins, K. E., & Pellenq, R. J. M. *Adsorption*, **2005**, *11(Suppl. 1)*, 289-294

Chapitre VII. Conclusion Générale

Au commencement, nous avons soulevé certaines questions qui se posaient tant sur le plan sociétal que scientifique. Le stockage de l'hydrogène est aujourd'hui présenté comme l'un des moyens pouvant pallier le problème présenté par les ressources fossiles. Cependant, les quantités d'hydrogène que l'on peut stocker grâce à des technologies telles que les nanotubes sont encore trop faibles pour une application à grande échelle. La problématique de ce travail était donc de comprendre et d'expliquer les mécanismes responsables du phénomène de sur-solubilité, observé dans les systèmes triphasiques Gaz/Liquide/Solide, dans le but d'augmenter la capacité de stockage de l'hydrogène en utilisant des systèmes hybrides adsorbants.

Pour répondre à cette problématique, nous nous sommes fixés comme objectif d'optimiser le couple Liquide/solide. Ceci implique, en détail :

- La mise en place et le paramétrage d'un appareil de micro-volumétrie, permettant de réaliser des isothermes d'adsorption d'hydrogène à haute pression (0-60 bars) dans des systèmes triphasiques,

- L'étude de la taille moyenne des pores du solide de confinement sur la quantité d'hydrogène solubilisé,

- Etudier l'impact de la température sur la solubilité de l'hydrogène en présence d'alcanes linéaires confinés dans un aérogel de silice,

- Optimiser le couple liquide/solvant en confinant des liquides hydrophiles et hydrophobes présentant des structures linéaires et cycliques,

- Réaliser une simulation moléculaire en utilisant la méthode Grand Canonical Monte Carlo, dans le but de comprendre les mécanismes mis en jeu dans la sorption de l'hydrogène en milieu triphasique et les comparer avec ceux observés pour le CO_2.

Nous avons vu, au **Chapitre II**, le paramétrage et la validation de l'appareillage de micro-volumétrie à haute pression. Cet appareil nous permet de réaliser des isothermes d'adsorption de l'hydrogène, sur une gamme de pression allant de 0 à 60 bars, pour des températures allant de 0°C à 40°C. Nous avons mis au point un protocole expérimental qui est reproductible, répétable et les données expérimentales sont en adéquation avec les données de la littérature.

De précédentes études, présentées dans la partie bibliographique, ont analysé l'effet de la taille de pore du solide de confinement pour des tailles de pore allant de 3 nm à 13 nm, en milieu triphasique, sur la solubilité de l'hydrogène. Le **Chapitre III** complète cette étude en confinant des liquides dans des solides tels que des MCM-41 ou encore des MOF, qui ont des tailles de pore inférieures à 3 nm. Cette étude a montré que les quantités d'hydrogène adsorbées dans des systèmes triphasiques constitués de liquide confiné dans des matériaux mésoporeux de type MOF Cr-MIL-101, à haute pression, étaient considérables. De plus cette étude a clairement montré que la taille des pores n'était pas le seul facteur qui régit les phénomènes de sur-solubilité de l'hydrogène. En particulier, lorsque le système hybride est composé de n-hexane confiné dans du Cr-MIL-101, on observe une solubilité de l'hydrogène ~ 3 à ~ 22 fois plus grande, par rapport à la solubilité mesurée dans le liquide seul. Les résultats expérimentaux montrent également le rôle important de la chimie de surface et de la surface accessible sur l'augmentation de la solubilité. Toutefois, aucune corrélation quantitative simple ne peut être établie pour le facteur d'amélioration, en ce qui concerne le solide seul.

Nous avons vu dans l'étude bibliographique que la température était l'un des paramètres pouvant affecter la solubilité de l'hydrogène. Dans le **chapitre IV**, nous avons cherché à évaluer cette influence, en préparant des systèmes hybrides composés d'alcanes linéaires (n-hexane, n-nonane et dodécane) confinés dans les pores d'un aérogel de silice. Leur capacité à adsorber/solubiliser l'hydrogène a été mesurée à haute pression jusqu'à 40 bars et cela pour quatre températures (T = 273, 283, 298, 313 K). Les résultats obtenus montrent un effet de « oversolubility » dû, en partie, au nano-confinement du solvant : la quantité d'hydrogène solubilisée est plus grande dans le système hybride adsorbant que dans le solide et le solvant seuls. Pour le n-hexane seul et les systèmes hybrides adsorbants, on peut observer une augmentation de l'adsorption de l'hydrogène avec la température. En outre, la solubilité de l'hydrogène augmente linéairement, en fonction de la pression, en présence de n-hexane mésoconfiné, ce qui suggère que le mécanisme d'adsorption/solubilité du solvant seul prédomine dans le système. Nous avons également étudié l'effet de la longueur de la chaîne des n-alcanes sur la solubilité de l'hydrogène. La quantité de molécules d'hydrogène adsorbée dans le système hybride diminue à mesure que la longueur de la chaîne des solvants n-alcane augmente. Un tel effet peut être rationalisé en tenant compte de la densité des groupes CHx (x = 2 ou 3) ; pour une température donnée, la densité du nombre des groupement CHx diminue quand la longueur de la chaîne des alcanes diminue. Ce qui entraîne une augmentation du volume libre disponible des molécules d'hydrogène à solubiliser. Il est intéressant de noter

que la solubilité de l'hydrogène dans l'hybride adsorbant diffère légèrement de ce qui a été observé pour le CO_2, ce qui laisse penser que les deux mécanismes d'adsorption/solubilité sont différents pour l'hydrogène et le CO_2.

L'utilisation des nano liquides pour le stockage des gaz présente des avantages en termes de miniaturisation, de coût, de vitesse d'adsorption/désorption et de réversibilité. Au vu des résultats présentés par l'étude menée par Rakotovao en 2009, les aérogels de silice devraient être de bons candidats pour stocker de l'hydrogène. C'est pourquoi nous avons décidé d'étudier la solubilité de l'hydrogène dans différents systèmes hybrides préparés en confinant une série de solvants hydrophiles et hydrophobes présentant des structures linéaires et cycliques dans un aérogel de silice, à quatre températures différentes, à savoir 0°C, 10°C, 25°C et 40°C (**Chapitre V**). Les résultats ont montré que le couple éthanol confiné à 60% dans l'aérogel de silice à 273K donnait la meilleure capacité de stockage de l'hydrogène, à savoir 5,4 g_{H2}/Kg_{solide} à 50 bars. Cette valeur reste malgré tout très éloignée de la norme fixée par le US Department of Energy en 2010 qui est de $65g_{H2}/Kg_{solide}$. L'objectif d'utiliser les nano liquides comme moyen de stockage de l'hydrogène n'est donc pas complètement atteint.

Au **Chapitre IV,** nous avons émis l'hypothèse que les mécanismes mis en jeu dans la sorption de l'hydrogène étaient différents de ceux mis en jeu pour le CO_2. Dans l'étude bibliographique, nous avons vu que deux hypothèses étaient avancées pour expliquer le phénomène d'« oversolubility » pour l'hydrogène dans les hybrides adsorbants. Soit le phénomène d'« oversolubility » était dû à la formation du nano-liquide, soit il était dû aux différentes interfaces. Dans le **Chapitre VI**, une simulation moléculaire, portant sur le comportement de l'adsorption de l'hydrogène et du CO_2 dans des systèmes hybrides adsorbants préparés en confinant de l'OMCTs (Octaméthylcyclotétrasiloxane) dans un modèle atomistique de MCM-41, a été réalisée. Cette étude a montré que l'adsorption des gaz purs dans la MCM-41 seule était plus importante pour le CO_2 que pour l'hydrogène. Cela s'explique par la présence du moment quadripolaire, et de la molécule de CO_2 qui présente une forte affinité avec les sites actifs dans la MCM-41. Ensuite, nous avons généré deux différents modèles d'hybrides pour la MCM-41, avec différents taux de confinement pour le solvant. La structure microscopique montre que les mécanismes sont différents pour l'adsorption du CO_2 et de l'H_2. Pour le premier système hybride MCM-41, constitué d'une seule couche de solvant confiné, il y a une adsorption compétitive entre les molécules de gaz adsorbées et celles du solvant sur la surface du pore modélisé. Pour le CO_2, les molécules de gaz vont venir s'adsorber à la surface du solide, suivies des molécules de solvant. En

revanche, on observe un phénomène différent dans le cas de l'H_2 ; l'hydrogène vient s'adsorber de façon homogène au centre du pore, après les molécules de solvant. Le deuxième système hybride est préparé en remplissant totalement le pore de solvant. Pour ce système, le processus de sorption suit simultanément deux mécanismes de sorption différents : l'adsorption sur la surface solide et l'adsorption entre deux couches de solvant décalées par rapport à la surface de la MCM-41. L'adsorption sur la surface solide est prédominante dans le cas du CO_2, tandis que l'adsorption de l'H_2 est favorisée par l'adsorption entre deux couches de solvant. Enfin, on observe une augmentation importante de la solubilité du CO_2 et de l'Hydrogène dans les différents systèmes hybrides par rapport aux solvants seuls. L'effet d' « oversolubility » dans le cas de l'hydrogène suit un mécanisme semblable aux mécanismes mis en jeu dans la solubilité des gaz dans les solvants seuls. Cela s'explique par le fait que l'effet de superposition du solvant confiné dans les pores de l'hybride laisse plus de place aux molécules d'hydrogène pour venir s'adsorber. En revanche, l' « oversolubility » du CO_2 est effectivement gouvernée par le phénomène d'adsorption.

Une étude complémentaire à celle présentée dans ce travail, portant sur le confinement de solvant physique dans des solides poreux possédant une taille de pore allant de 2 à 3 nm devrait permettre une amélioration de la quantité d'hydrogène stockée dans les systèmes hybrides. De même, l'abaissement de la température jusqu'à 77K devrait permettre d'atteindre, sinon de se rapprocher fortement de la norme fixée par le US Department of Energy en 2010 qui est de $65 g_{H2}/Kg_{solide}$.

La réalisation d'une simulation moléculaire, avec des n-alcanes comme solvants de confinement, devrait permettre d'aller plus loin dans la compréhension des mécanismes mis en jeu dans la sorption de l'hydrogène dans les systèmes hybrides.

Enfin, une application en catalyse dans l'extraction du pétrole, ainsi que dans les réactions d'hydrogénation, pourrait être envisagée.

Annexes

ANNEXE 1 : Estimation de l'incertitude liée aux mesures d'adsorption dans l'appareil micro-volumétrique à faibles pressions (chapitre II.3.1)

Pour la détermination de l'incertitude liée à la concentration du gaz dissous, $\mathbf{E(C_S)}$ [mol L^{-1}], on utilisera l'expression générale de la propagation de l'incertitude :

$$E(C_S) = \sum_{i=1}^{n} \left| \frac{\partial C_S}{\partial x_i} \right| E(x_i) \qquad \text{(A1)}$$

où $E(x_i)$ est l'incertitude associée à chaque variable x_i de l'Eq. II.2. Dans cette étude, on fera la considération que toutes les variables de cette expression ont une incertitude élémentaire. L'expression finale qu'on obtient pour l'incertitude de la concentration du gaz est la suivante :

$$E(C_S) = \frac{1}{RTV_L}\left[\left(V_g + V_c\right)\Delta P + \left(P_g^0 - P_1\right)V_g\right]\left[\frac{E(T)}{T} + \frac{E(V_L)}{V_L}\right] +$$

$$+ \frac{1}{RTV_L}\left[\left(V_g + V_c\right)E(\Delta P) + \Delta P\, E(V_c) + \left(\Delta P - \left(P_c^o - P_g^0\right)\right)E(V_g) + V_g\, E\left(P_c^o\right) + V_g\, E\left(P_g^0\right)\right] \qquad \text{(A2)}$$

Les incertitudes élémentaires liées à chaque variable peuvent se trouver dans le Tableau A1.

Tableau A1 : Incertitudes élémentaires

x_i	$E(x_i)$
T	± 1 K
V_L	± 0.1 mL
DP	± 0.3 mbar
V_c	± 0.2 mL
V_m	± 0.01 mL
P_c^o	± 0.01 bar
P_g^o	± 0.1 mbar

EXEMPLE :

Condition finale			CROIX	moles dissous
P_c^o [bar]	P_g [bar]	ΔP [mbar]	V_c [mL]	n_s [mol]
6.046	5.843	**201.44**	162.79	9.35E-05

INCERTITUDE

	INCERT.			
		H(1 atm) =	**6.25E-04**	mol/L/atm
T	1.31E-06	**H(1 atm) theor. =**	**6.25E-04**	mol/L/atm
V_L	1.49E-09	Différence =	**0.00%**	
P_2	6.71E-07			
ΔP	1.37E-05			
V_c	1.10E-05			
V_g	1.57E-05			
P_1	7.36E-06			
P^0_2	1.47E-08			
TOTALE:	**4.98E-05**	INCERTITUDE		
%	**7.97%**			

L'incertitude totale est de $4{,}98.10^{-5}$.

<u>Valeur obtenue</u> : $H(N_2) = (6.2 \pm 0.5) \times 10^{-4}$ mol L^{-1} atm^{-1}

ANNEXE 2 : FONCTIONS DIVERSES DU PCTPRO 2000

A2.1. Mesures et procédés

La principale différence entre procédé et mesures est que lorsque l'on réalise un procédé, aucune donnée n'est enregistrée, tandis que les opérations de mesures servent à collecter des données. Par exemple : **Evacuate Sample** et **Charge Sample** sont des procédés similaires à des mesures cinétiques de désorption et d'absorption, mais nécessitent moins d'étapes et aucunes données ne sont enregistrées. Les procédés suivants sont très important et doivent être réalisés pour prévenir des fuites, de dangereux mélange de gaz et d'air, des contaminations d'échantillons, des mesures erronées :

- **Purge Gas Lines :** Lorsqu'une nouvelle connexion de gaz est réalisée
- **Purge System and Sample** : Lorsqu'une nouvelle connexion provoque l'introduction d'air dans le système, ex : lorsque l'on connecte un échantillon.
- **Leak Check :** Lorsque l'on connecte un échantillon.

A2.1.1. Procédés de préparation

1. Idle : Entré par défaut indique que l'instrument ne présente aucun procédé ni mesure.
2. Purge Gas Lines : Il s'agit d'un procédé semi-automatique permettant la purge des lignes de gaz. C'est une étape très importante à ne pas négliger. Il faut toujours la réaliser lorsque l'on connecte une nouvelle bouteille de gaz.
3. Leak check : Ce procédé de vérification permet, d'assurer que le porte-échantillon est bien connecté à l'instrument, et de détecter les « grosses » fuites. Dans ce but, l'appareil introduit de l'He dans la cellule avec une pression supérieure à 1 bar. Ce procédé ne permet pas la détection de petites fuites, celles-ci doivent être détectées à l'aide d'un détecteur adapté.
4. Purge System & Sample : De la même manière que Purge Gas Lines, Purge System est un procédé semi-automatique permettant la purge du porte-échantillon et de la cellule. Cette étape doit être réalisée à chaque fois que l'on connecte un nouvel échantillon.

ATTENTION : Ne jamais réaliser de procédés, ni mesures si une **FUITE** est détectée ou suspectée.

5. Calibrate Volume : Ce procédé est utilisé pour calibrer le volume mort dans le porte-échantillon et dans la connexion jusqu'à la vanne manuelle. Il est nécessaire de mesurer ce volume précisément pour avoir des mesures plus précises de cinétique, PCT et Mesures de Cycles.

6. Evacuate Sample : Ce procédé est utilisé pour évacuer l'échantillon. Si l'échantillon a été en contact d'un gaz ou était chargé en état d'absorption, il se peut que pendant ce procédé, une désorption de gaz ait lieu. En effet, ce procédé est capable d'utiliser une méthode rapide pour désorber l'échantillon. Aucunes données ne sont enregistrées pendant ce procédé.
7. Charge Sample : Ce procédé permet de charger l'échantillon avec le gaz test. La pression du gaz test et le temps de la charge peuvent être sélectionnés. Aucune donnée n'est enregistrée pendant ce procédé.

A2.1.2. Mesures

1. Measure Kinetics : Il s'agit d'un programme totalement automatisé permettant la mesure des quantités d'adsorption et de désorption de gaz dans un échantillon en fonction du temps.
2. Measure PCT : Il s'agit d'un programme totalement automatisé permettant la mesure de la capacité d'adsorption d'un gaz sur un échantillon, des propriétés thermodynamiques et des compositions de phases.
3. Measure Cycle-Life (Kinetics) : Il s'agit d'un programme totalement automatisé permettant la mesure d'absorption et de désorption de gaz dans un échantillon en fonction du temps. Cette procédure permet de réaliser des **cycles d'absorption et de désorption** en **mesures cinétiques**.
4. Measure Cycle-Life (PCT) : Il s'agit d'un programme totalement automatisé permettant la mesure d'absorption et de désorption de gaz dans un échantillon en fonction du temps. Cette procédure permet de réaliser des **cycles d'absorption et de désorption** en **mesures PCT**.
5. Calibrate Pressure : Ce programme automatique permet de calibrer les capteurs de pression. Cette calibration doit être réalisée **tout les six mois**, voir **une fois par an.**
6. Zero Pressure Tranducers : Procédure semi-automatique permettant de remettre les capteurs de pression à 0.

A2.2. Utilisation du logiciel

A2.2.1. Purge des lignes de gaz

Ce programme permet de mettre en place une purge des lignes de gaz. Ces lignes doivent être impérativement purgé lors d'un changement de bouteille ou d'un changement de ligne de gaz. Il s'agit de prévenir l'introduction d'air dans l'échantillon, celle-ci risquerait

d'endommager l'échantillon et crée du feu ou une explosion. Cette purge s'effectue en deux étapes décrites ci-dessous :

1. Dans le menu **CONTROL** cliquez sur Purge Gas Lines
2. Une petite fenêtre apparaît à l'écran, cliquez sur **OK et ATTENDRE**
3. Une deuxième fenêtre de sécurité apparaît, basculer le Switch sur **YES** et cliquez sur **CONTINUE**

A2.2.2. Purge des lignes d'He

1. Une fenêtre s'ouvre avec le choix de purger la ligne Hélium ou Hydrogène, (les deux peuvent être sélectionnés si les deux gaz sont utilisés), basculer le Switch sur **YES**.
2. Régler le temps de la procédure avec la jauge Process Time en bas à gauche de l'écran. Il est recommandé d'utiliser un temps supérieur à 30 min pour réduire la contamination par l'oxygène à son plus bas niveau. Cliquez sur **CONTINUE** pour commencer la procédure.
3. Le menu principal de la procédure s'ouvre et indique son état.
4. Une fenêtre de sécurité apparaît pour s'assurer que la bouteille de gaz d'Hélium est fermée**,** si ce n'est pas le cas, **FERMEZ** les bouteilles maintenant et cliquez sur **CONTINUE.**
5. Lorsque la fenêtre apparaît, ouvrir puis refermer rapidement la vanne d'Hélium. Il sera peut-être demander plusieurs fois de répéter cette étape.
6. Un dernier écran indique que la procédure est terminée pour la purge d'Hélium.

A2.2.3. Purge de la ligne d'H_2

1. La purge de l'H_2 est similaire à celle de l'Hélium excepté qu'il faut basculer le Switch Purge hydrogen lines sur YES.
2. Régler le temps de la procédure avec la jauge Process Time en bas à gauche de l'écran. Il est recommandé d'utiliser un temps supérieur à 30 min pour réduire la contamination par l'oxygène à son plus bas niveau. Cliquez sur **CONTINUE** pour commencer la procédure.
3. Une fenêtre de sécurité apparaît pour s'assurer que la bouteille de gaz d'Hydrogène est fermée**,** si ce n'est pas le cas, **FERMEZ** les bouteilles maintenant et cliquez sur **CONTINUE.**
4. Le menu principal de la procédure s'ouvre et indique son état.
5. Lorsque la fenêtre apparaît, ouvrir puis refermer rapidement la vanne d'Hélium. Il sera peut-être demander plusieurs fois de répéter cette étape.

6. L'écran final apparaît pour et demande de s'assurer que la vanne d'hydrogène est bien fermée. Cliquez sur continue, le système vous dirigera automatiquement à l'écran principal de contrôle.

A2.2.4. Détection de fuites

A chaque changement de bouteille il est important de lancer un test de détection de fuite. De plus pour que cette procédure se déroule correctement il faut que la pression en hélium soit comprise entre 4 et 5 bars. Si la pression en hélium s'avère être trop faible, le système ne sera pas capable de détecter correctement les fuites.

1. Dans le menu **CONTROL** cliquez sur Leak Check.
2. Une petite fenêtre apparaît à l'écran, cliquez sur **OK et ATTENDRE**.
3. Une deuxième fenêtre de sécurité apparaît, basculer le Switch sur **YES** et cliquez sur **CONTINUE**
4. Une fenêtre apparaît, celle-ci indique le statut des opérations, ainsi que les vannes et les capteurs de pressions.
5. Sélectionnez 2 cycles, (si 1 cycle la détection se fera avec la vanne manuelle ouverte). Dans le cas de 2 cycles, le premier se fait avec la vanne manuelle fermée, le second cycle se fait avec la vanne manuelle ouverte.
6. Régler le temps de la procédure à la valeur 10 ou plus est recommandé, pour se faire, se servir de la jauge 'Process Time' en bas a gauche de l'écran.
7. Cliquer sur **CONTINUE**

A2.2.5. Purge du système et de l’échantillon

Cette étape doit être réalisée à chaque fois que l'on change d'échantillon. Il ne faut pas oublier d’ouvrir la vanne d’hélium.

1. Dans le menu **CONTROL** cliquez sur Purge System & Sample.
2. Une petite fenêtre apparaît à l'écran, cliquez sur **OK et ATTENDRE.**
3. Une deuxième fenêtre apparaît, basculer le Switch sur **YES** pour Purge the System & Sample, aussi pour Purge Large & Small Reservoirs (il n'est pas nécessaire de purger ces derniers elle à été faite plutôt ou s'ils n'ont pas été en contact avec l’air).
4. Régler le temps de la procédure avec la jauge Process Time. Il est recommandé d'utiliser un temps supérieur à 30 min.
5. Ouvrir la vanne manuelle lorsque le logiciel le demande (en fin de cycle) et cliquez sur **CONTINUE**. L'appareil va automatiquement procéder à la purge à l'Hélium et à

l'évacuation. L'état de l'instrument va apparaître durant la procédure. Lorsque celle-ci est terminée retournez au panneau de contrôle principal.

A2.2.6. Calibration du volume

La fonction calibration du volume est une étapes très important de notre protocole elle se fait sous He. Il très important qu'avant chaque nouveau test le volume mort de notre échantillon soit parfaitement connu. Cette calibration s'effectue en 8 étapes décrites si dessous.

1. Dans le menu **CONTROL** cliquez sur Calibrate Volume.
2. Une petite fenêtre apparaît à l'écran, cliquez sur **OK et ATTENDRE**.
3. Une deuxième fenêtre de sécurité apparaît, basculer le Switch sur et cliquez sur **CONTINUE**
4. Le panneau de calibration apparaît
5. Dans la case numbers of measurements introduire le chiffre 5
6. Régler le temps de la procédure avec la jauge Process Time située en bas à gauche de l'écran.
7. Cliquer sur CONTINUE pour commencer la calibration.
8. Lorsque la calibration est terminée la fenêtre va se fermer, une autre fenêtre apparaît pour montrer les résultats de calibration.

A2.2.7. Evacuation de l'échantillon

Il est important que chaque échantillon tester soit soumis à des temps d'évacuation suffisamment grand après chaque test afin de s'assurer que l'échantillon ainsi que tout le système de mesure soit revenus à pression atmosphérique. Ce qui va nous permettre de retirer notre cellule de test en toute sécurité.

1. Dans le menu **CONTROL** cliquez sur Calibrate Volume.
2. Une petite fenêtre apparaît à l'écran, cliquez sur **OK et ATTENDRE**.
3. Le panneau de contrôle d'évacuation d'échantillon apparaît
4. Réglez le temps d'évacuation à l'aide de Set Evacution Time. Quand l'évacuation est en cours, vous pouvez à tout moment l'arrêté avec le bouton **STOP** en bas à droite de l'écran.

A2.2.8. Charge de l'échantillon

La fonction charge de l'échantillon va nous permettre d'injecter une pression donnée directement dans l'échantillon.

1. Dans le menu **CONTROL** cliquez sur Charge Sample.
2. Une petite fenêtre apparaît à l'écran, cliquez sur **OK et ATTENDRE**.
3. Le panneau de contrôle de charge d'échantillon apparaît.
4. Régler le temps du procédé en bas à gauche de l'écran.
5. Sélectionnez la pression voulue en utilisant le set pressure control ainsi que la tolérance.
6. Contrairement au procédé d'évacuation, lorsque la pression sélectionnée aura été atteinte, le procédé de charge s'arrêtera automatiquement.

A2.3. Mesures cinétiques

Cette fonction permet de réaliser des tests d'absorption / désorption des gaz (en occurrence l'H_2) dans différents systèmes.

1. Dans le menu **CONTROL** cliquez sur Measure kinetics.
2. Une petite fenêtre apparaît à l'écran, cliquez sur **OK et ATTENDRE**.
3. Le panneau de contrôle de mesure s'ouvre, le système demande de sélectionner le type de porte échantillon utilisé. Dans ce cas sélectionner **AUTOCLAVE.**
4. Une fenêtre apparaît et demande si vous voulez procéder à une purge de la ligne de gaz, répondre **YES** si cela n'a pas été faite plus tôt.
5. Une fenêtre apparaît et demande si vous voulez procéder à un test de fuite, répondre **YES**, si cela n'a pas été faite plus tôt, et cliquez sur **CONTINUE.**
6. Une fenêtre apparaît et demande si vous voulez procéder à une purge système et échantillon et une purge Large & Small réservoir, répondre **YES** et cliquez sur **CONTINUE.**
7. Une fenêtre apparaît et demande si vous voulez procéder à une calibration du volume, répondre **YES** et cliquez sur **CONTINUE.**
8. Lorsque toutes les étapes ont été réalisées la fenêtre des données expérimentales apparaît Figure II-7. Introduire les informations concernant l'échantillon**.**

Définitions des paramètres concernant l'échantillon (cadre en haut à gauche) :

- System : Plusieurs instruments (A, B, C..) peuvent être utilisé avec le même logiciel.
- Sample ID : Le nom ou I.D. de l'échantillon à mesurer
- Data File Name : Le nom du fichier dans lequel les mesures seront enregistrées.

- Date and Time : Date et Heure du moment ou l'expérience commence.
- Sample Description : Déscription de l'échantillon, préparation, état, etc. …

Remarque : Les textes doivent être entrés en une seule ligne. Ne pas utiliser la touche « enter ».

- Absorption or Desorption : Contrôle pour sélectionner les mesures appropriées
- Cycle : Nombre de cycles d'absorption et de désorption que l'échantillon va subir.
- Initial content : Quantité de matière en mole.
- Mass of the Sample : Masse de l'échantillon.
- MW or Moles Active : Masse moléculaire de l'échantillon.
- Volume of Sample : Volume mort à l'intérieur du porte échantillon incluant la connexion jusqu'à la vanne manuelle. Cette valeur sera entrée automatiquement si la calibration a été faite au préalable.

Définitions des paramètres expérimentaux (cadre central) :

Les paramètres expérimentaux sont les entrées utilisées pour contrôler les opérations de l'instrument pour réaliser des mesures.

- Vol-Reservoir : Les valeurs affichées dans le tableau sont entrées automatiquement grâce à la calibration faite à l'usine. Ces valeurs ne doivent pas changer, sauf s'il ya changement physique de ces volumes à l'intérieur de l'instrument. On peut choisir le volume approprié pour la mesure, à l'aide du curseur situé à coter d ce tableau.
- Use Low-Pressure Tranducer : ce Switch permet d'utiliser un capteur basse pression pendant la mesure. Celui-ci permet d'obtenir des valeurs plus précises en basse pression par rapport au capteur normal haute pression.

ATTENTION : Le capteur basse pression peut être endommagé s'il est exposé à une pression au dessus de sa pression limite.

- Use Ideal Gas Law : Dans sa forme la plus simple, la méthode volumétrique détermine la concentration du gaz absorbé ou désorbé dans un échantillon en utilisant la loi des gaz parfait et en mesurant les pressions d'équilibre. Le logiciel permet d'obtenir des propriétés de sorption sans utiliser cette loi.
- Temperature Correction : Avec la méthode volumétrique, la quantité de gaz présente est déterminée grâce au volume, à la pression et à la température du gaz. L'instrument augmente la précision de ce type de mesures en contrôlant activement la température du gaz en utilisant un PID Controller.
- Asymptotic Time Step : Ce switch permet de

- dt : il s'agit du temps (en seconde) entre des mesures de pression
- Time Step Constant : Cette constante détermine à quel vitesse
- Max Measurement Time : Temps total en heures pour lequel l'expérience à besoin pour se terminer. Lorsque ce temps est atteint l'expérience s'arrête. Toutes les vannes se ferme.
- Equilibrium test : les mesures peuvent se réaliser lorsque l'équilibre est atteint ce test est très utile pour les mesures PCT.
- Rate Limit : taux limite
- Test Start : Temps minimum à fixer pour atteindre l'équilibre
- Process Time Control : temps de control du procédé

9. Lorsque les paramètres expérimentaux ont été correctement entrés, cliquer sur **CONTINUE** une fenêtre d'avertissement peut apparaître indiquant que vous avez peut être sélectionner un volume trop grand pour une mesure d'absorption. Cet avertissement est simplement là pour vous assurer que vous voulez bien effectuer des mesures d'absorption. Vous pouvez **soit changer le volume** ou bien cliquez sur **CONTINUE.**
10. Une autre fenêtre apparaît pour vous demandez si vous voulez toujours continuez l'expérience. Il s'agit de la dernière occasion de quitter l'expérience au cas où vous voudriez changer des paramètres. Sinon cliquez sur **CONTINUE.**
11. Après avoir terminer de compléter toutes les étapes, vous allez être invité à crée un nouveau fichier.
12. A cet instant, sélectionnez le dossier dans lequel les donnés vont être enregistré. L'instrument va automatiquement remplir le volume du réservoir (supply volume) en ouvrant la vanne 11.
13. Une fenêtre s'ouvre pour demander à l'opérateur **d'entrer la pression initiale** du gaz dans le porte échantillon, commencez par régler le temps nécessaire pour atteindre un état d'équilibre avec le Process Time Slider Control. Puis entrer la pression initiale. Faite **CLIC DROIT** sur le panneau arrière puis sur le bouton **CONTINUE (à vérifier).**
14. Une autre fenêtre apparaît, ENTRER la pression de réservoir sélectionné, ainsi que le temps pour atteindre l'équilibre entre 10 et 20 minutes.
15. Cliquer sur **CONTINUE**

A2.4. Mesure PCT

La fonction mesure PCT permet de réaliser un test d'absorption ou désorption de gaz en l'occurrence d'hydrogène dans nos différents systèmes mésoconfinés. Dans cette étude c'est la fonction que nous allons utiliser pour réaliser nos tests.

1. Dans le menu **CONTROL** cliquez sur Measure PCT.
2. Une petite fenêtre apparaît à l'écran, cliquez sur **OK**.
3. Le panneau de contrôle et d'état des mesures s'ouvre.
4. Toutes les étapes suivantes sont les mêmes que celles d'une mesure cinétique **(voir 7 MESURE CINETIQUE)**. La principale différence entre les deux se trouve au niveau du **panneau de contrôle**. Il y a des paramètres en plus spécifiques aux **mesures PCT**.

Définition – PCT

- Collect kinetics Data : Ce contrôle permet de mesurer.
- Pressure Limit : Ceci permet de sélectionner une pression pour laquelle on veut que la mesure PCT s'arrête. Soit haute pression pour une absorption ou basse pression pour une désorption.
- Limit P : Pression limite sélectionnée pour stopper les mesures.
- Max Aliquot Time : Temps nécessaire par point de mesures pour stabiliser.

5. Lorsque les paramètres expérimentaux ont été correctement entrés, cliquer sur **CONTINUE** une fenêtre d'avertissement peut apparaître indiquant que vous avez peut être sélectionner un volume trop grand pour une mesure d'absorption. Cet avertissement est simplement là pour vous assurer que vous voulez bien effectuer des mesures d'absorption. Vous pouvez **soit changer le volume** ou bien cliquez sur **CONTINUE.**
6. Une autre fenêtre apparaît pour vous demandez si vous voulez toujours continuez l'expérience. Il s'agit de la dernière occasion de quitter l'expérience au cas où vous voudriez changer des paramètres. Sinon cliquez sur **CONTINUE.**
7. Les étapes suivantes sont identiques à celles d'une mesures cinétiques, se référé aux paragraphe précédents.

A2.5. Measure cycle life (kinetics)

Ce programme permet d'effectuer des séries de mesures cinétiques d'absorption et de désorption.

1. Dans le menu **CONTROL** cliquez sur Measure Cycle-Life (Kinetics).
2. Une petite fenêtre apparaît à l'écran, cliquez sur **OK**.
3. Le panneau de contrôle et d'état des mesures s'ouvre.
4. La préparation expérimentale est la même que celle d'une mesure cinétique.
5. Il faut noter que le cycle commencera soit par une désorption soit par un absorption, c'est le basculement du Switch qui le détermine.
6. Toutes les étapes suivantes sont les mêmes que celles d'une mesure cinétique **(voir II.7 MESURE CINETIQUE)**. La principale différence entre les deux se trouve au niveau du **panneau de contrôle**. Il y a des paramètres en plus spécifiques aux **cycles** dans l'encadré en bas à gauche (Cycle-Life).

Définition des paramètres de cycles :

- Absorption Time : Il s'agit du temps en minutes nécessaire pour compléter un demi cycle d'absorption.
- Abs Pressure : Pression d'absorption à appliquer
- Abs Volume : Volume du réservoir utilisé pendant le demi cycle d'absorption. Les numéros corresponde aux mêmes situés dans le panneau des paramètres expérimentaux **Vol-Reservoir.**
- Desorption Time : Il s'agit du temps en minutes nécessaire pour compléter un demi cycle de désorption.
- Des Pressure : Pression de désorption à appliquer
- Des Volume : Volume du réservoir utilisé pendant le demi cycle de désorption. Les numéros corresponde aux mêmes situés dans le panneau des paramètres expérimentaux **Vol-Reservoir.**

7. Après avoir entré les paramètres expérimentaux, cliquer **DROIT** dans le panneau arrière et cliquer sur **CONTINUE.**
8. Une fenêtre apparaît et demande si vous voulez évacuer l'échantillon après le cycle de désorption, Sélectionner **Yes** ou **No** à l'aide du Switch. Si vous avez sélectionner Yes introduisez le temps d'évacuation et cliquer sur **CONTINUE**
9. Les étapes suivantes sont exactement les mêmes que celles d'une mesures cinétique.

A2.6. Measure Cycle Life (PCT)

Ce programme permet d'effectuer des séries de mesures PCT d'absorption et de désorption.

1. Dans le menu **CONTROL** cliquez sur Measure Cycle-Life (PCT).
2. Une petite fenêtre apparaît à l'écran, cliquez sur **OK**.
3. Le panneau de contrôle et d'état des mesures s'ouvre.
4. La préparation expérimentale est la même que celle d'une mesure PCT.
5. Après avoir entré les paramètres expérimentaux, cliquer **DROIT** dans le panneau arrière et cliquer sur **CONTINUE.**
6. Une fenêtre apparaît et demande si vous voulez évacuer l'échantillon après le cycle de désorption, Sélectionner **Yes** ou **No** à l'aide du Switch. Si vous avez sélectionner Yes introduisez le temps d'évacuation et cliquer sur **CONTINUE**
7. Les étapes suivantes sont exactement les mêmes que celles d'une mesures PCT.

Liste des publications et communications relatives à ces travaux

Publications

(1). Stephanie Clauzier, Linh Ngoc Ho, Marc Pera-Titus, Benoit Coasne and David Farrusseng, Enchanced H_2 uptake in solvents confined in mesoporous Metal-Organic Framework, Accepted in Journal Journal of the American Chemical Society.

Communications orales en congrès

(1). S.Clauzier et al. Enhanced H_2 solubility in solvents confined with mesoporous silica aerogel, ISSHAC-8, 2012, Cracovie, Pologne.

(2). S.Clauzier et al. Sursolubilité de l'hydrogène dans des liquides mésoconfinés, AFA, 2012, Paris, France.

(3). S.Clauzier et al. Sursolubilité de l'hydrogène dans des liquides mésoconfinés, GFZ, 2012, Alsace, France.

(4). S.Clauzier et al. Enganced hydrogen solubility in nanosize ethanol and n-hexane in silca aerogel and carbon matrices, JFJPC11, 2010, Autrans, France.

Posters

(1). S.Clauzier et al. Sursolubilité des gaz dans des systèmes confines, l'IRCELyon, 2011, Lyon, France, **Prix du meilleur poster.**

(2). S.Clauzier et al. Enganced hydrogen solubility in nanosize ethanol and n-hexane in silica aerogel matrices, TNT2010, 2010, Bragua, Portugal.

L'adsorption des gaz dans les solides micro/mésoporeux et la solubilisation des gaz dans les liquides sont des phénomènes physiques très bien connus. En revanche, la solubilisation des gaz dans un liquide confiné à l'intérieur d'un solide (système hybride) est un domaine très peu étudié, malgré des applications importantes, notamment dans l'extraction du pétrole, les ciments ou encore les réacteurs catalytiques triphasiques. Nous avons montré expérimentalement que la solubilité du CO_2 et H_2 augmente quand la taille de pores du solide est de l'ordre du nanomètre. Un des objectifs de cette thèse était d'optimiser le couple solide-solvant (système hybride) et les conditions de température et de pression pour augmenter le stockage de H_2 pour les applications de stockages. Dans le système Aérogel/éthanol à 50 bars et 0°C, la solubilité de H_2 est 8,5 fois supérieure à la solubilité mesurée dans le liquide seul, représentant une masse de 6,2g d'hydrogène stocké par kg de solide. Le second objectif était de comprendre les paramètres clefs de ce phénomène apparent de « sursolubilité » dans les systèmes hybrides. En comparant différents solides poreux (zeolithes, MOF, MCM, silice), nous avons montré le rôle majeur des propriétés d'interfaces. Les phénomènes de solubilisation ont été modélisés à l'échelle moléculaire par GCMC et validées expérimentalement. Il apparait que le mécanisme de sursolubilisation provient d'une structuration en couche des molécules de solvants en interactions avec les parois du mésopore.

The adsorption of gases in micro/mesoporous materials and solubility of gases in liquids are physical phenomena well known. On the other hand, solubility of gases in liquids confined inside a solid (hybrid system) has not been entensively studied, despite the important applications such systems can have in the areas of oil extraction, cement and triphasic catalytic reactors. We have shown experimentally that the solubility of CO_2 and H_2 increases when the size of the pores of the solid is in the nanometer range. One of the objectives of this thesis was to optimize the couple a solid and a solvent into a hybrid system and the conditions in which to increase the H_2 storage capacity. In an aerogel/ethanol hydrid system at 50 bar and 0 ° C, the solubility of H_2 is 8.5 times greater than the solubility measured in the single liquid, representing a mass of 6.2 g of hydrogen stored per kg of solid. The second objective was to understand this apparent phenomenon of oversolubility and the key parameters in the hybrid systems. By comparing different porous solids (zeolites, MOFs, MCM-41 and silica), we have shown the major role of the properties of interfaces. The phenomena of solubilsation was modelled by GCMC and experimentally validated. It appears that the mechanism of oversolubilisation comes from structuring the solvent molecules in interactions with the walls of the mesopore layered.

DISCIPLINE

Chimie, Génie des Procédés

MOTS-CLES

Oversolubility, Adsorption d'hydrogène, Système Hybride, Confinement, Solide mésoporeux, Simulation moléculaire

INTITULE ET ADRESSE DU LABORATOIRE:Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELyon), UMR5256, 2 Avenue Albert EINSTEIN, 69626 Villeurbanne CEDEX