



HAL
open science

Effets du dopage d'adsorbants nanoporeux par des métaux ou des semi-métaux nanodispersés sur leurs performances en stockage d'hydrogène par sorption

Sébastien Schaefer

► **To cite this version:**

Sébastien Schaefer. Effets du dopage d'adsorbants nanoporeux par des métaux ou des semi-métaux nanodispersés sur leurs performances en stockage d'hydrogène par sorption. Matériaux. Université de Lorraine, 2016. Français. NNT : 2016LORR0123 . tel-01470511

HAL Id: tel-01470511

<https://theses.hal.science/tel-01470511>

Submitted on 17 Feb 2017

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.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



THÈSE

Pour l'obtention du titre de :

DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Spécialité: Chimie

Présentée par :

SEBASTIEN SCHAEFER

Effets du dopage d'adsorbants nanoporeux par des métaux ou des semi-métaux nanodispersés sur leurs performances en stockage d'hydrogène par sorption

Thèse soutenue publiquement le 27 Septembre 2016 à Epinal devant le jury composé de :

M. Francisco CARRASCO-MARIN	Professeur, Université de Grenade, Espagne	Rapporteur
M. Francesco FRUSTERI	Directeur de Recherches au NRC, Rome	Rapporteur
M. Fermin CUEVAS	Chargé de Recherches au CNRS, ICMPE-CMTR, Thiais	Examineur
Mme Vanessa FIERRO	Directrice de Recherches au CNRS, Institut Jean Lamour	Directrice de thèse
M. Alain CELZARD	Professeur, Institut Jean Lamour, Université de Lorraine	Co-directeur de thèse

Remerciements

En premier lieu, je tiens à remercier les membres du jury de ma soutenance de thèse et donc, en substance, les rapporteurs M. Francisco CARRASCO-MARIN, professeur au département de chimie inorganique de l'université de Grenade (Espagne), et M. Francesco FRUSTERI, professeur à l'Institut de Technologies Avancées pour l'Energie (ITAE) de l'université de Messine (Italie), ainsi que l'examineur M. Fermin CUEVAS, chercheur à l'Institut de Chimie des Matériaux Paris-Est dans le département de Chimie Métallurgique des Terres Rares (ICMPE-CMTR, CNRS UMR 7182) qui ont pris soin d'effectuer une lecture approfondie de ce manuscrit. La soutenance, dont le jury était présidé par M. Francisco CARRASCO-MARIN, fût une opportunité enrichissante qui a permis d'aborder différents points techniques et de proposer d'autres voies de synthèses, d'autres précurseurs de matériaux en vue d'optimiser le stockage d'hydrogène par adsorption.

Je remercie aussi, bien entendu, ma directrice de thèse Mme. Vanessa FIERRO (directrice de recherche au CNRS) et mon co-directeur de thèse M. Alain CELZARD (Professeur à l'Université de Lorraine). En particulier, ils m'ont fourni un cadre de travail tout à fait exceptionnel aussi bien du point de vue des plateformes expérimentales à ma disposition que du point de vue de l'environnement intellectuel. Sur ce dernier point, leurs savoirs, leur méthodologie, la nature internationale et dynamique de l'équipe de recherche ainsi que les mobilités (séminaires, séjours scientifiques à l'étranger...) qu'ils m'ont proposé se sont avérés déterminants pour la réalisation de ce travail. Dans les moments difficiles, j'ai, aussi, toujours trouvé une porte ouverte afin de leur faire part de mes doutes et de mes questionnements.

Je tiens aussi à remercier les différentes personnes et structures qui m'ont accueilli durant mes périodes de mobilité à savoir : l'Instituto de Carboquímica de Saragosse, la chercheuse Mme. María Teresa IZQUIERDO-PANTOJA, l'ingénieur de recherche Isaías FERNANDEZ, l'Instituto de Nanociencia de Aragón, le professeur Jesus SANTAMARIA, la professeure Reyes Mallada, l'Institute for Nuclear problems de Minsk, la professeure Mme. Polina KUZHIR et enfin le chercheur Dzmitry BYCHANOK. Les organismes financeurs de ces mobilités géographiques étaient : l'action COST MP-1103 (Nanostructured Materials for Solid-State Hydrogen Storage) et le projet NAMICEMC (Nano-thin and micro-sized carbons: toward electromagnetic compatibility application). Je remercie aussi le comité d'organisation du GdR HySPaC (Hydrogène, Systèmes et Piles à Combustible) pour le prix de poster qui m'a été accordé et qui m'a permis de financer l'inscription au séminaire CARBON 2015 à Dresde en Allemagne. Je tiens aussi à remercier l'entreprise Micromeritics et particulièrement, Jason EXLEY, Bruno FERNANDEZ, Romuald DEZ, Gilles FAURE, Jean BATTINI, Stephan SIGRIST, Jeff KENVIN et Jacek JAGIELLO sans lesquels mon stage de recherche précédant l'entrée en doctorat aussi bien que l'installation et la prise en main des équipements auraient été difficiles.

Je remercie tous mes collègues de travail qui m'ont aidé, soutenu et ont contribué à ce climat de travail favorable durant ces trois années : Andrzej SZCZUREK, Clara DELGADO SANCHEZ, Angela SANCHEZ-SANCHEZ, Maxime LETELLIER, Philippe GADONNEIX, Taher SELMI, Alicia MARTINEZ DE YUSO, Asma JEDER, Gisèle AMARAL-LABAT, Flavia BRAGHIROLI, Liudmila GRISHECHKO et Prasanta JANA. En particulier, je remercie Philippe GADONNEIX qui, en tant que technicien de l'équipe de recherche, a été là pour m'assister dans les tâches les plus fastidieuses. Mention particulière aussi à Andrzej SZCZUREK qui m'a aidé à accomplir mes premiers pas dans le laboratoire et dans la synthèse des gels, à Clara DELGADO SANCHEZ et à Maxime LETELLIER qui ont été mes collègues de bureau et

m'ont supporté durant une longue période et enfin à Alicia MARTINEZ DE YUSO (et à David) qui m'a permis de découvrir un peu les environs de Saragosse durant mon séjour scientifique là-bas.

Je remercie aussi toute l'équipe technique de l'ENSTIB et aux centres de compétences de l'IJL (microscopie) pour leur aide précieuse durant la réalisation de cette thèse.

Un grand merci à Éric LANDFRIED qui fût mon tuteur lors de ma charge d'enseignement à l'ESSTIN.

Je remercie aussi Arnaud BESSERER (maitre de conférences à l'Université de Lorraine) et Mme. Rasmina HALIS (professeure à l'Université de Putra en Malaisie) qui m'ont « mis le pied à l'étrier » en me permettant d'effectuer des stages et sujets de recherche en fin de cursus d'ingénieur à l'ENSTIB.

Un grand merci aussi à mes colocataires, Benoît, Quentin et Max avec lesquels nous avons su faire face avec calme et pragmatisme à des situations délicates. Leur bonne humeur et leurs conversations enrichissantes y sont pour beaucoup dans l'aboutissement de ce travail (vraiment).

Je remercie aussi tous mes amis et anciens camarades de l'ENSTIB pour leur soutien : Maxime (H), Arnoul, Yohan, Alex, Laurent, Clément, Cécile, Alice et Nico M. Nombreux sont ceux qui ont fait le déplacement pour ma soutenance. Un grand merci !

Je remercie aussi tous mes amis originaires du « pays de la Déodatie » et de ses environs à savoir : Ben, Romain, Paul F, Paul S, Nath, Léo, Jérem, Clément V, Antoine, Simon, Margot, Jennifer, Fabio, Gabi, Ugo, Théo, Vivian, Nico R, Nora, Marine, Vincent, Magalie, Gwladys, Thomas, Fanny, Violette, Robin, Loïc ... et Nico qui nous manque... amis avec lesquels il a été possible de trouver quelques moments « au terrain », « au hangar », « à la cabane (CàD) » ou dans une autre tanière pour refaire le monde. La liste des noms est incomplète. Sa longueur fait qu'elle ne tiendrait pas dans ces remerciements. Même avec la meilleure volonté du monde j'oublierais certainement des noms...

Un grand merci au Dr. F. LAVERGNE qui a toujours été là en cas de petits problèmes de santé.

Un grand merci aussi aux familles PERRIN et BLOT.

Pour finir, je remercie aussi ma famille notamment, ma mère, mes frères et sœurs (Thib, Quentin, Ann'Cat, Inès, Nicolas), mon père et Anne, mes grand parents, Claude et mes cousins(ines).

Je me permets de conclure ces remerciements par un usuel « Bonne lecture! ».

« Ueberzeugungen sind gefaehrlichere Feinde der Wahrheit, als Luegen »

« Les convictions sont de plus dangereux ennemis de la vérité que les mensonges »

F. Nietzsche

Introduction générale

Introduction Générale

L'hydrogène est un vecteur énergétique dont le potentiel d'utilisation est avéré depuis le milieu du XIX^{ème} siècle grâce à la découverte du principe de la pile à combustible par William Grove. Néanmoins, ce n'est qu'au milieu du XX^{ème} siècle qu'un regain d'intérêt à l'égard de cette technologie a émergé. L'hydrogène est en effet pressenti pour remplacer à moyen terme une partie des énergies fossiles utilisées dans un grand nombre d'applications notamment dans le domaine des transports. Sa densité énergétique massique élevée en fait un candidat de choix pour remplir ce rôle. De plus, le stockage de l'énergie produite par des technologies utilisant les sources renouvelables et potentiellement intermittentes continue à être l'objet d'intenses recherches. Le stockage d'énergie sous forme chimique stable et donc d'un agent chimique tel que l'hydrogène est une solution méritant alors une attention toute particulière.

Des réticences vis-à-vis de l'hydrogène, aussi bien que des verrous scientifiques ou technologiques, demeurent toutefois, respectivement, en raison de son inflammabilité et de sa difficulté à le densifier sans avoir recours à de très basses températures ou à des pressions élevées. Les voies classiques de densification de l'hydrogène sont : la compression, la liquéfaction et la cryo-compression. Si ces voies peuvent être considérées comme matures d'un point de vue strictement technique, elles suscitent néanmoins, de par les conditions requises à leurs utilisations, qui sont de très basses températures ou des pressions élevées, une méfiance de la part des utilisateurs finaux ainsi que des problèmes de rentabilité en ce qui concerne leur déploiement à grande échelle.

Afin de minimiser les contraintes de pression et de sécurité, des solutions de type stockage phase-solide, c'est-à-dire dans ou sur des matériaux particuliers, sont envisagées depuis plusieurs décennies. Ce stockage phase solide joue sur deux phénoménologies différentes qui sont l'absorption et l'adsorption. L'absorption, phénomène au cours duquel les molécules de gaz pénètrent la matrice non poreuse et se stabilisent en son sein, est le phénomène majoritairement utilisé dans le cas particulier des hydrures. Ces derniers, bien que d'abondantes recherches à leur sujet soient toujours en cours, sont quasiment matures pour des applications de type réservoirs stationnaires. Mais l'absorption est un phénomène qui n'est pas toujours réversible et qui nécessite souvent une chauffe et donc une dépense d'énergie afin de désorber les molécules du matériau. Les systèmes absorbants tels que les hydrures présentent donc, à ce titre, un certain nombre d'inconvénients qui peuvent être contournés en utilisant des adsorbants. Les adsorbants sont des matériaux fixant les molécules de gaz uniquement à leur surface. L'adsorption est dans la majorité des cas totalement réversible, et il suffit de diminuer la pression de l'environnement dans laquelle le matériau est placé pour que les molécules se désorbent. Aussi, il n'est pas question ici de remplacer les autres voies de stockage telles que les hydrures par des adsorbants, mais plutôt de proposer une alternative à ceux-ci.

Il existe plusieurs familles d'adsorbants. Les deux familles dominantes en termes de capacités maximales d'hydrogène adsorbées atteintes sont les réseaux métallo-organiques (*Metal-Organic Frameworks* : MOFs) et les charbons activés. L'efficacité d'un matériau à stocker l'hydrogène par adsorption se quantifie à l'aide de ses capacités d'adsorption volumétriques ($g_{H_2} \cdot L_{occupés\ par\ le\ matériau}^{-1}$) et gravimétriques ($g_{H_2} \cdot g_{matériau}^{-1}$). Si la maximisation de ces deux grandeurs est d'une importance capitale vis-à-vis de l'efficacité de stockage des matériaux, la capacité de stockage gravimétrique est

réellement l'indicateur à prioriser devant tous les autres et est la grandeur principalement évaluée dans l'ensemble de la littérature portant sur la sorption d'hydrogène sur des adsorbants.

Des MOFs tels que le NU-100 permettent déjà d'atteindre des capacités de 16.4 % massiques ($g_{H_2} \cdot g_{matériau}^{-1}$) et donc en partie les objectifs du département de l'énergie américain (*Department Of Energy* : DOE) [1]. L'objectif principal est d'atteindre des capacités de stockage de 7.5 % en masse ($g_{H_2} \cdot g_{système}^{-1}$) d'hydrogène par rapport à la masse du système de stockage et donc environ 10 à 15 % au minimum par rapport à la masse de matériau lui-même ($g_{H_2} \cdot g_{matériau}^{-1}$). Néanmoins, si cette capacité est obtenue sur ce MOFs dans un intervalle raisonnable de pression, aux alentours de 7 MPa, il n'en demeure pas moins qu'elle est obtenue à une température de 77 K. Pour des raisons évidentes, liées aux contraintes de refroidissement des enceintes de stockage, le DOE préconise que ces capacités soient atteintes dans un intervalle de température réduit aux alentours de l'ambiante. Or, aux abords de la température ambiante, les capacités des MOFs chutent dans la majorité des cas à des valeurs inférieures à 1% ($g_{H_2} \cdot g_{matériau}^{-1}$) [2]. De plus, les synthèses de MOFs comportent de multiples étapes, sont consommatrices de solvants organiques et ces matériaux sont sensibles à l'eau qui peut les hydrolyser facilement. Les charbons activés exhibent des capacités qui, bien que plus basses, sont tout de même relativement élevées à température cryogénique. Ces dernières sont limitées à environ 7 % à 77 K [3]. Elles sont aussi généralement inférieures à 1 % à température ambiante. Toutefois, les charbons activés présentent l'avantage de pouvoir être biosourcés et d'être très peu réactifs dans de larges gammes de température et de pression.

Cette limite à température cryogénique sur des charbons activés a déjà été atteinte dans notre équipe qui possède une forte tradition dans la synthèse et la caractérisation de solides poreux carbonés tels que les charbons activés. En conséquence, le sujet de cette thèse s'oriente clairement vers des matériaux poreux carbonés. Le défi actuel étant l'amélioration des capacités de stockage à température ambiante, on se propose ici d'utiliser plusieurs leviers d'action permettant d'augmenter les quantités d'hydrogène adsorbé sur la surface des matériaux. Ces leviers d'action sont les suivants :

- L'optimisation des distributions de tailles de pores afin de maximiser la physisorption sur un support carboné.
- La mise en place de chimisorption de l'hydrogène permettant éventuellement le déroulement d'un mécanisme de type spillover (migration des espèces chimisorbées sur le support carboné) sur des métaux nano-dispersés à la surface des supports charbons activés.
- L'amélioration du potentiel de physisorption du substrat par le dopage à l'aide d'hétéroatomes tels que l'azote ou des métaux alcalins.

Au-delà de l'aspect applicatif de la synthèse et de la caractérisation de matériaux dopés, on s'attache aussi à développer des méthodes expérimentales simples permettant d'effectuer une comparaison entre les différents matériaux. De nombreuses études montrent que le dopage et les décorations par des nanoparticules permettent d'améliorer les capacités de stockages de charbons activés mais font très rarement un lien direct entre la distribution de tailles de pores, la surface spécifique, la chimie de surface et les quantités d'hydrogène adsorbées. Le chimisorption en pression est aussi un phénomène qui, même s'il est quelque fois observé sur les isothermes, n'est pas toujours analysé comme tel ou est parfois supposé alors qu'il n'a pas lieu. Des méthodes d'observation des

isothermes permettant de calculer les quantités engagées dans un processus de spillover à partir de celles-ci existent aussi. Néanmoins, elles ne permettent pas de prendre en compte la texture. Les principales grandeurs observées dans cette thèse seront donc les suivantes :

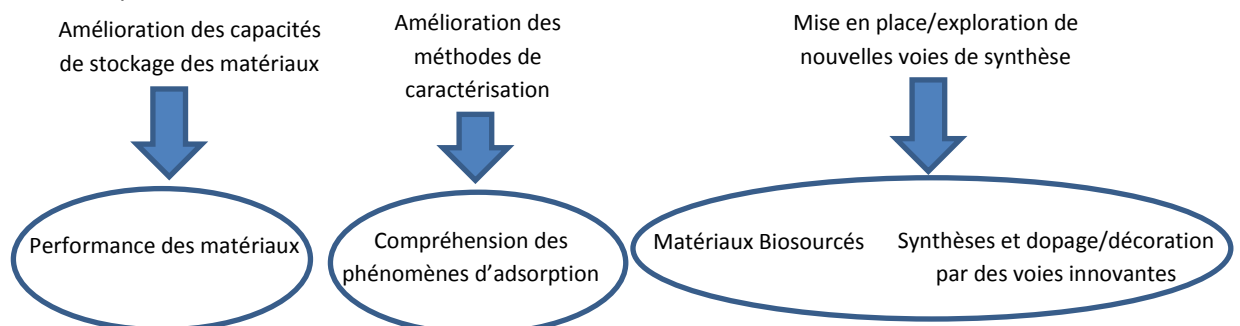
Des caractéristiques texturales :

- La surface spécifique issue de méthodes utilisant la NLDFT (théorie non locale de la fonctionnelle de densité : Non Local Density Functional Theory) ;
- Les différents volumes de micropores : micropores (taille $r < 2$ nm), mésopores ($2 < r < 50$ nm) et les macropores ($r > 2$ nm) ;
- Les volumes de différentes classes de micropores selon les classes de tailles r suivantes : $r < 0.5$ nm (petits ultramicropores), $0.5 < r < 0.7$ nm (ultramicropores les plus larges), $0.7 < r < 2$ nm (supermicropores) ;
- La taille moyenne des micropores d'après les distributions de tailles de pores.

Des caractéristiques de stockage d'hydrogène :

- Les quantités d'hydrogène adsorbées par gramme ou par unité de surface du substrat ;
- Les chaleurs d'adsorption ou enthalpies d'adsorption qui sont en partie caractéristiques de l'interaction entre l'adsorbat et le substrat. Celles-ci sont calculées à partir d'un ensemble de trois isothermes réalisées sur un même matériau, mais à des températures différentes ;
- Les quantités d'hydrogène physisorbées, chimisorbées et engagées dans un processus de spillover.

En outre, d'autres grandeurs seront aussi calculées afin d'évaluer la rentabilité de tel ou tel type de synthèse (rendements en matière de la synthèse) ainsi que la chimie du matériau (teneurs en métaux...). Comme il a été évoqué précédemment, les charbons activés ont l'avantage de pouvoir être biosourcés. En conséquence, plusieurs précurseurs issus de la biomasse sont utilisés au cours de ces recherches. Cette thèse s'inscrit dans une démarche exploratoire dans laquelle des matériaux biosourcés ou non sont préparés à l'aide de voies de synthèses innovantes. Ces voies de synthèses peuvent être constituées par la carbonisation hydrothermale permettant l'augmentation de la teneur en carbone d'un précurseur en amont de sa pyrolyse, ou encore par le dopage en milieu supercritique (dioxyde de carbone). Ainsi, cette thèse se trouve à la croisée de plusieurs lignes directrices qui sont les suivantes



En conséquence, ce mémoire est divisé en plusieurs chapitres qui sont les suivants :

Chapitre 1 : Etat de l'art

Ce chapitre contient une revue de littérature sur l'hydrogène et son stockage en particulier sur des matériaux carbonés dopés par des nanoparticules métalliques.

Chapitre 2 : Méthodes de caractérisation

Ce chapitre contient l'ensemble des détails expérimentaux relatifs à la caractérisation de la texture des matériaux, de leur structure, de leur composition chimique, de leur morphologie ainsi que de leur capacité à adsorber l'hydrogène.

Chapitre 3 : Stockage de l'hydrogène dans des charbons produits à partir de saccharose avec un prétraitement hydrothermal.

Ici le précurseur utilisé est le saccharose qui est un sucre à la structure simple permettant de synthétiser des matériaux modèles afin d'évaluer l'importance des paramètres texturaux sur l'adsorption d'hydrogène à température ambiante.

Chapitre 4 : Stockage de l'hydrogène dans des charbons dopés au nickel

Les deux points mis en avant dans ce chapitre sont le caractère innovant de la voie de synthèse utilisant du dioxyde de carbone supercritique aussi bien que l'évaluation des quantités d'hydrogène physisorbées, chimisorbées et engagées dans un processus de spillover.

Chapitre 5 : Stockage de l'hydrogène sur des charbons biosourcés dopés.

Dans ce dernier chapitre, c'est l'aspect biosourcé au travers de l'utilisation de tannins et de paille de riz qui est mis en avant aussi bien que le caractère innovant des voies de synthèse. En outre l'effet de dopage à l'azote de charbons activés ou de teneur en minéraux sur le stockage de l'hydrogène est aussi étudié.

[1] O.K. Farha, A.O. Yazaydin, I. Eryazici, C.D. Malliakas, B.G. Hauser, M.G. Kanatzidis, S.T. Nguyen, R.Q. Snurr, J.T. Hupp, De novo synthesis of a metal-organic framework material featuring ultrahigh surface area and gas storage capacities, *Nature Chemistry* 2(11) (2010) 944-948.

[2] J. Goldsmith, A.G. Wong-Foy, M.J. Cafarella, D.J. Siegel, Theoretical Limits of Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks: Opportunities and Trade-Offs, *Chemistry of Materials* 25(16) (2013) 3373-3382.

[3] V. Fierro, A. Szczurek, C. Zlotea, J.F. Mareche, M.T. Izquierdo, A. Albinia, M. Latroche, G. Furdin, A. Celzard, Experimental evidence of an upper limit for hydrogen storage at 77 K on activated carbons, *Carbon* 48(7) (2010) 1902-1911.

Table des matières

Table des matières :

Chapitre 1 : Etat de l'art

1 Généralités sur l'hydrogène	15
1.1 Histoire de la découverte de l'hydrogène	15
1.2 Structure, phases et propriétés physico-chimiques de H ₂	15
1.3 Hydrogène, énergie et société.....	22
2 Stockage de l'hydrogène	25
2.1 Méthodes de stockage conventionnelles	25
2.2 Stockage phase-solide, matériaux pour le stockage	26
2.3 Matériaux pour le stockage	39
2.4 Objectifs de la thèse.....	55
Bibliographie	57

Chapitre 2 : Méthodes de caractérisation

1. Caractérisation texturale par manométrie d'adsorption	71
1.1. Remplissage des pores par une vapeur condensable	71
1.2. Manométrie et principe de mesure des isothermes	74
1.3. Modèles de calcul simples de surface spécifiques	76
1.4. Modèles utilisant des potentiels et distributions de tailles de pores.....	80
2. Propriétés d'adsorption d'hydrogène par un substrat	92
2.1. Stockage de H ₂	92
2.2. Réduction-Désorption à température programmée et chimisorption par pulse.....	102
3. Caractérisation morphologique, structurale et chimique	109
3.1. Morphologie et microscopie des matériaux	109
3.2. Caractérisation structurale.....	112
3.3. Composition et chimie des matériaux.....	115
Bibliographie	119

Chapitre 3 : Stockage d'hydrogène dans des charbons produits par voie hydrothermale à partir de saccharose

1. Synthèse des matériaux et composition	127
1.1. Saccharose et carbonisation hydrothermale	127
1.2. Activation par du KOH	134
1.3. Comparaison avec des matériaux non traités par voie hydrothermale	137
2. Caractérisation physico-chimique des matériaux	145
2.1. Morphologie et microscopie électronique à balayage.....	145
2.2. Composition élémentaire.....	147
2.3. Pycnométrie à l'hélium.....	149
2.4. Caractérisation texturale.....	150
3. Propriétés de stockage de l'hydrogène	161
3.1. Isothermes d'adsorption de H ₂	161
3.2. Lien entre la texture et les propriétés d'adsorption	165
Conclusions	171
Bibliographie	173

Chapitre 4 : Stockage d'hydrogène dans des charbons dopés au nickel

1. Synthèse des matériaux	181
1.1. Préparation du gel à base résorcinol et de formaldéhyde	181
1.2. Pyrolyse et activation.....	183
1.3. Dopage à l'aide d'un précurseur métallo-organique.....	184
2. Composition, caractérisation morphologique et texturale	189
2.1. Absorption atomique et quantification du nickel.....	189
2.2. Morphologie et microscopie électronique à transmission	190
2.3. Diffraction de rayons X.....	193
2.4. Spectrométrie photoélectronique	195
2.5. Caractérisation texturale.....	197
3. Propriétés de stockage de l'hydrogène	206
3.1. Isothermes d'adsorption de H ₂ sur les matériaux dopés au nickel..	206
3.2. Lien entre la texture et les propriétés d'adsorption	213
3.3. Contributions de la physisorption, de la chimisorption et du spillover.....	216
Conclusions	218

Bibliographie	221
Chapitre 5 : Stockage d'hydrogène sur des charbons biosourcés dopés	
1. Charbons activés à base de paille de riz	229
1.1. La paille de riz et motivations de l'étude	229
1.2. Choix de la méthode d'activation et étude préliminaire	230
1.3. Composition chimique et observations morphologiques	236
1.4. Caractérisation texturale des matériaux	239
1.5. Caractéristiques d'adsorption d'hydrogène.....	244
1.6. Conclusion sur les charbons activés à partir de paille de riz.	248
2. Charbons activés dopés à l'azote à base de tannins	251
2.1. Les tannins, précurseurs de charbons activés.....	251
2.2. Amination directe par voie hydrothermale	255
2.3. Méthode d'activation	257
2.4. Observations au microscope électronique à balayage.....	258
2.5. Analyse élémentaire et chimie de surface.....	258
2.6. Caractérisation texturale.....	262
2.7. Caractéristiques d'adsorption d'hydrogène.....	266
2.8. Conclusions sur les charbons activés dopés à l'azote.....	269
Bibliographie	271
Conclusion Générale	283
Annexes	291
Listes des tables et figures	306

Chapitre 1 : Etat de l'art

Chapitre 1 : Etat de l'art

1 Généralités sur l'hydrogène	15
1.1 Histoire de la découverte de l'hydrogène	15
1.2 Structure, phases et propriétés physico-chimiques de H ₂	15
1.3 Hydrogène, énergie et société.....	22
2 Stockage de l'hydrogène	25
2.1 Méthodes de stockage conventionnelles	25
2.2 Stockage phase-solide, matériaux pour le stockage	26
2.3 Matériaux pour le stockage	39
2.4 Objectifs de la thèse.....	55
Bibliographie	57

1 Généralités sur l'hydrogène

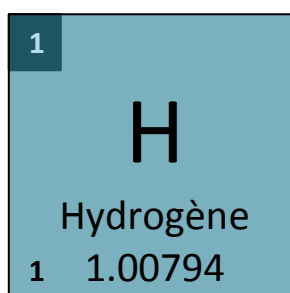
1.1 Histoire de la découverte de l'hydrogène

Au XVI^{ème} siècle, vers 1530, un alchimiste suisse du nom de Paracelse (1493-1541) est le premier à observer le dégagement d'une substance lors de la mise en présence d'acide sulfurique, alors appelé huile de vitriol, avec du fer ou du zinc. Bien que le concept de molécule n'existe pas encore à cette époque, il suppose que le gaz dégagé entre dans la composition de l'eau. Au XVII^{ème} siècle, le médecin et chimiste suisse Théodore Turquet de MAYERNE (1573-1655) met en évidence le caractère inflammable du gaz dégagé lors la mise en présence des métaux évoqués précédemment avec de l'acide sulfurique [1]. En 1671, le physicien et chimiste irlandais Robert BOYLE (1627-1691) complète l'expérience de Paracelse en ajoutant au dispositif un vase en verre qu'il retourne afin de récupérer le gaz. Néanmoins, même s'il est le premier à trouver un moyen de récupérer ce gaz, il ne le différencie pas de l'air. En 1766 le chimiste et physicien britannique, Henry CAVENDISH (1731-1810), caractérise le gaz obtenu qu'il nomme « *inflammable air* ». Il conclut de son expérimentation que ce gaz pèse entre 10 et 14.5 fois moins que l'air. Dans l'imaginaire collectif, c'est cette date qui est assimilée à la découverte de l'hydrogène. La dénomination hydrogène n'apparaît que dans la deuxième moitié du XVIII^{ème} siècle grâce au chimiste et philosophe français Antoine Laurent de LAVOISIER (1743-1794) [1, 2].

1.2 Structure, phases et propriétés physico-chimiques de H₂

1.2.1 Structure

Le dihydrogène (H₂) est formé de deux atomes d'hydrogène liés par une liaison σ . Cette structure peut s'expliquer simplement par la configuration électronique de l'atome d'hydrogène. L'hydrogène, premier atome de la classification périodique des éléments, est constitué d'un proton, et d'un électron. Son symbole est H et, dans la classification périodique des éléments, il est représenté de la manière suivante :



1
H
Hydrogène
1 1.00794

Figure 1.1 : Symbole de l'atome d'hydrogène dans la classification périodique des éléments

L'hydrogène présente trois formes isotopiques naturelles, l'hydrogène 1 (¹H), l'hydrogène 2 (²H), et l'hydrogène 3 (³H) respectivement pour protium (de symbole H), deutérium (D) et tritium (T). Ces isotopes contiennent tous un seul et unique proton et contiennent par ordre croissant 0, 1 et 2 neutrons. Leur abondance isotopique dans notre environnement est liée à leur stabilité. Plus on s'éloigne de la vallée de stabilité qui correspond à Z=1 et N=0 pour l'hydrogène, plus les isotopes sont instables et improbables à trouver. Il existe d'autres formes isotopiques de l'hydrogène (jusqu'à l'hydrogène 7) mais elles n'existent pas à l'état naturel sur notre planète. Les isotopes 1 et 2 sont stables, l'hydrogène 3 est instable mais a une demi-vie relativement longue de 12.32 années. Leurs

masses respectives sont 1.00782, 2.01410 et 3.01605 unités de masse atomique (u). Compte tenu de la rareté des isotopes de l'hydrogène, le reste du rapport se focalisera sur l'hydrogène 1 qui est le seul à avoir un intérêt énergétique pour des applications largement répandues en dehors de la fusion nucléaire civile ou militaire.

La méthode de combinaison linéaire des orbitales atomiques permet d'aboutir à un diagramme énergétique simple de H_2 . Le remplissage du diagramme s'effectue alors en remplissant les niveaux d'énergie les plus bas ainsi qu'en respectant le principe d'exclusion de Pauli. Ainsi, on a les diagrammes d'orbitales moléculaires (OM) suivants (figure 1.2) :

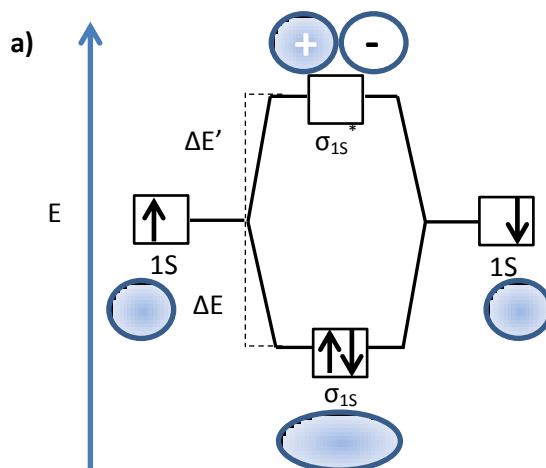


Figure 1.2 : Diagramme d'orbitale moléculaire de H_2

L'observation des densités électroniques permet de conclure sur la stabilité de H_2 . En effet, dans le cas de l'OM antiliante (σ_{1s}^*), la densité électronique dans le plan nodal est nulle. Cette dernière n'est donc pas la configuration électronique privilégiée. La liaison covalente, aussi appelée liaison σ , a alors une longueur de 0.07414 nm [3]. L'énergie de dissociation (pour une rupture homolytique) de cette liaison a été évaluée théoriquement et expérimentalement et sa valeur est sensiblement proche de 432.07 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [4]. A une échelle légèrement supérieure, on considère que la molécule H_2 est une entité singulière possédant un diamètre apparent bien défini. Ce dernier est appelé diamètre cinétique et est égal à 0.289 nm [5].

1.2.2 Etats et phases de H_2

H_2 peut, comme tout corps pur, changer d'état selon les conditions de température et de pression. Ainsi, on peut noter l'existence d'états classiques tels que l'état gazeux, liquide, solide et supercritique. Néanmoins, des phases inhabituelles des états liquides, solides et gazeux existent à des pressions et/ou à des températures élevées. Par exemple, si la pression de H_2 devient supérieure à 10^5 MPa, des phases métalliques de l'hydrogène apparaissent. Leur état, liquide ou solide, dépend de la température. Aux basses pressions et aux températures élevées on pourra trouver de l'hydrogène gazeux atomique. Au-delà de 10^6 - 10^7 K, l'état plasma prédomine [6]. Dans le cadre de cette thèse, seuls les états gaz et supercritique seront étudiés. En effet, les moyens conventionnels de stockage de H_2 ont des domaines de pression s'étalant de 0 à 75 MPa et des domaines de température allant de quelques kelvins à 473 K. Les domaines de pression et de température pouvant être explorés dans notre laboratoire sont, en outre, moins étendus que ceux évoqués

précédemment. Les domaines de pression et de température utilisés dans cette thèse seront les suivants : 0-10 MPa et 77-313.15 K. Le diagramme de phase en pression et en température de H₂ dans ces domaines est représenté en *figure 1.3*.

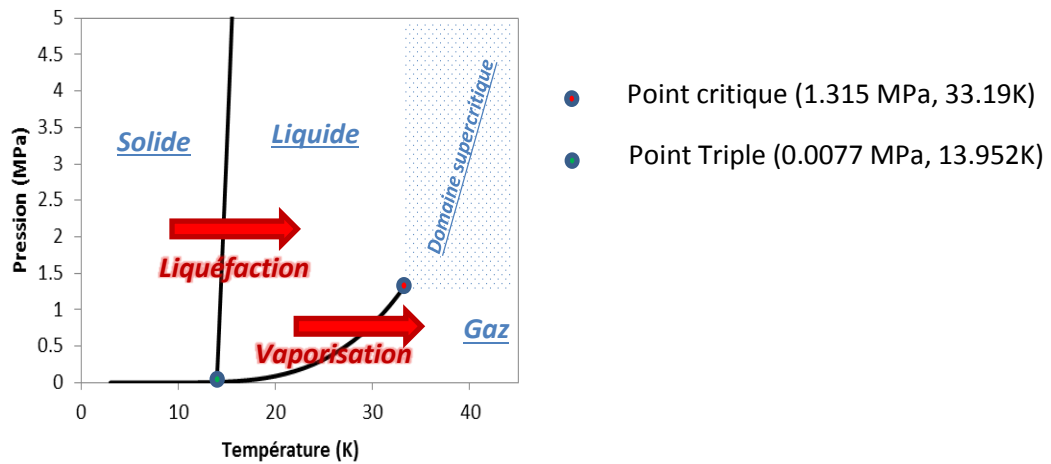


Figure 1.3: Diagramme P-T décrivant les phases de l'hydrogène (obtenu à l'aide du logiciel REFPROP-7 utilisant les normes NIST pour l'hydrogène normal) dans le domaine 0-5 MPa, 0-45 K (valeurs d'après Leachman et al., pour l'hydrogène « normal » [7])

En outre, H₂ présente une isomérisation de spin nucléaire. Cette dernière aboutit à la présence de deux types d'hydrogène qui sont l'ortho hydrogène et le para hydrogène [8]. Les fractions d'isomères ortho ou para dépendent de la température et ont un impact sur le comportement du gaz. Néanmoins, si H₂ ortho est majoritaire aux basses températures, le mélange devient équimolaire aux alentours de 80 K et se stabilise dans des proportions 25/75 % (para/ortho) à partir de 273 K [9]. Au-delà de ce point (273 K), H₂ est considéré comme « normal ». En outre, l'observation des diagrammes P-T à l'aide du logiciel REFPROP-7 montre un comportement quasiment identique entre H₂ normal et H₂ para. Dans le cadre de cette thèse, le comportement de H₂ sera alors approximé à celui de H₂ normal. Cette hypothèse est valable de 273 à 1000 K et de 0 à 2000 MPa [7].

L'équation d'état la plus facilement appréhendable pour H₂ est celle de Younglove [10]. Cette équation d'état comportant 32 termes est basée sur les modèles de Benedict, Webb, Rubin et de McCarty [10, 11]. Elle possède une définition explicite en pression et peut être facilement implémentée dans un logiciel sans grandes connaissances en modélisation et sous condition d'avoir des abaques corrects. Son principal problème se situe aux hautes pressions et en particulier dans le domaine supercritique où sa validité est contestée. Afin de pallier ces problèmes, Kunz et al. ont développé une équation d'état basée sur l'énergie libre de Gibbs [12]. Néanmoins, pour des raisons de précision évoquées préalablement, l'équation utilisée lors d'expériences de manométrie de H₂ sera celle de Leachman et al. [7]. Cette équation basée sur une forme explicite de l'énergie de Gibbs prend pour forme (*équation 1*) [12] :

$$\frac{a(T, \rho)}{RT} = \alpha(\tau, \delta) = \alpha_0(\tau, \delta) + \alpha_1(\tau, \delta) \quad (\text{équation 1})$$

où, d'une part, a représente l'énergie libre de Gibbs (J.mol⁻¹), T la température absolue (K), ρ la densité molaire du gaz (mol.dm⁻³), R la constante des gaz parfaits (8.314 J.mol⁻¹.K⁻¹), et d'autre part, α l'énergie de Gibbs réduite c'est-à-dire divisée par le facteur RT . α_0 correspond à la contribution du gaz-idéal et α_1 la contribution dite résiduelle. Cette énergie de Gibbs réduite α est adimensionnelle

et est fonction des températures et densité réduites. Ces dernières correspondent respectivement à la température absolue divisée par la température au point critique et à la densité molaire du fluide divisée par celle du point critique. Les deux contributions contiennent un nombre important de termes dont le détail peut être trouvé dans la littérature [7]. Si l'on compare les résultats donnés par l'équation de Younglove à celle de Leachman et al., on constate que l'erreur entre les données obtenues par l'expérience (pour les pressions de vapeur saturante, les densités et les vitesses du son) et celles calculées sont moindres dans le cas de l'équation de Leachman et al. L'amélioration va généralement de 0.1 % à 5 % par rapport aux valeurs expérimentales dans les domaines de validité communs aux deux équations [7, 10, 12].

1.2.3 Propriétés physiques thermodynamiques et chimiques

Propriétés physiques et thermodynamiques

Dans cette partie, on s'attache à définir les propriétés physiques de H₂, c'est-à-dire principalement sa densité, son facteur de compressibilité, ainsi que certaines de ses grandeurs thermodynamiques. La densité de H₂ est fonction de sa pression et de sa température. Sur une isobare, cette densité diminue logiquement lorsque la température augmente. En conditions ambiantes, c'est-à-dire à 298.15K et à 1 bar, la densité de H₂ est très faible et vaut 0.081274 kg.m⁻³. Aux plus hautes pressions de stockage celle-ci est logiquement plus importante. L'évolution de la densité de l'hydrogène en fonction de la pression, à différentes températures, est présentée dans le tableau suivant ([tableau 1.1](#)) :

Tableau 1.1: Masse volumique de H₂ (kg.m⁻³) normal à quatre températures (77, 283.15, 298.15 et 313.15 K) (Obtenu à l'aide de REFPROP-7)

Pression (MPa)	77 K	283.15 K	298.15 K	313.15 K
0.01	0.0315	0.0086	0.0081	0.0077
0.1	0.3154	0.0856	0.0813	0.0774
0.5	1.5872	0.4269	0.4054	0.3860
1	3.1988	0.8511	0.8085	0.7699
1.5	4.8323	1.2729	1.2092	1.1515
2	6.4843	1.6921	1.6075	1.5310
2.5	8.1502	2.1087	2.0035	1.9084
3	9.8249	2.5228	2.3972	2.2836
3.5	11.503	2.9344	2.7886	2.6567
4	13.178	3.3435	3.1777	3.0276
5	16.496	4.1542	3.9490	3.7633
6	19.736	4.9551	4.7112	4.4905
7	22.860	5.7461	5.4644	5.2095
8	25.840	6.5274	6.2088	5.9204
9	28.657	7.2991	6.9443	6.6231
10	31.303	8.0612	7.6711	7.3179

On note alors que la masse volumique de H₂ aux températures cryogéniques est alors nettement plus importante qu'à température ambiante à la même pression. A 10 MPa et 77 K, celle-ci est de 31.3 kg.m⁻³ alors qu'à cette même pression, mais à 298.15 K, elle est de 7.7 kg.m⁻³ soit 4 fois moins. Ces valeurs seront utilisées dans cette thèse afin de mener des calculs sur certaines quantités de H₂ stockées dans des matériaux.

L'écart à l'idéalité (sous-entendu au comportement de type gaz parfait) peut être présenté grâce au facteur de compressibilité introduit précédemment. Ce facteur de compressibilité sera d'un grand

intérêt lors de certain calculs effectués à l'issue d'expériences de manométrie d'adsorption. Ce facteur peut aussi s'exprimer de la manière suivante :

$$Z = \frac{P}{V'.T} = \frac{P}{\rho \cdot \frac{R}{M_i} \cdot T} \quad (\text{équation 2})$$

où P est la pression, V' l'inverse du volume molaire ou nombre de moles par unité de volume. Pour un gaz parfait, Z vaut 1. Pour un gaz donné, le facteur de compressibilité ne dépend que de la température et de la pression. La **figure 1.4.a)** met en exergue cette dépendance entre l'écart à l'idéalité et la pression et température de H_2 . Lorsqu'il s'agit d'effectuer un calcul de pression en connaissant les autres paramètres du système (V , n et T) et en utilisant l'équation d'état des gaz parfaits, on peut noter que cet écart à l'idéalité se matérialise par une surévaluation de la pression aux basses températures (typiquement inférieures à 100K environ) et basses pressions (inférieures à 10MPa) tandis qu'il s'agit d'une sous-évaluation lorsque la pression devient supérieure à 10MPa. La sous-évaluation de la pression réelle est systématique lorsque la température dépasse 100K.

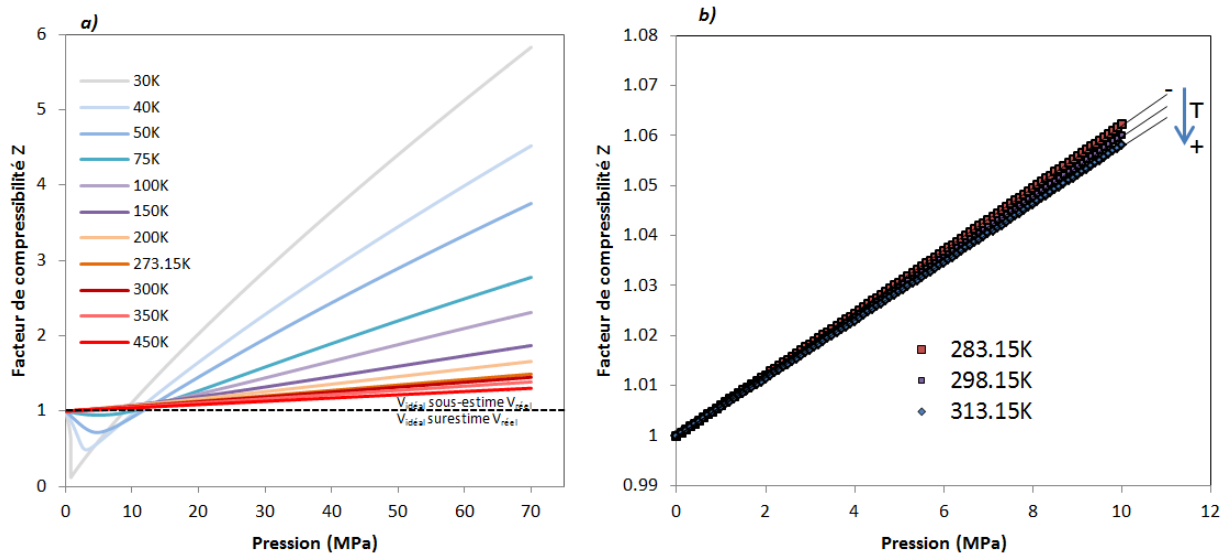


Figure 1.4 : Facteur de compressibilité Z en fonction de la température et de la pression du gaz : **(a)** intervalle 0-70MPa et 30-450K, **(b)** intervalle 0-10MPa au voisinage de l'ambiante (obtenus à l'aide du logiciel REFPROP-7)

La **figure 1.4.b)** représente le facteur de compressibilité en fonction de la pression et de la température, mais dans un intervalle plus réduit (0-10MPa et 283.15-313.15K). Cet intervalle correspond aux conditions de travail dans notre laboratoire. Pour la suite de cette thèse, une expression empirique a été utilisée pour effectuer un calcul rapide de Z . Cette expression a été calculée à l'aide de régressions selon la méthode suivante. A une température donnée, une régression linéaire a été effectuée sur le facteur de compressibilité en fonction de la pression. Cinq températures dans l'intervalle 283.15-313.15K ont été choisies. Cette figure met en évidence la faible variabilité du facteur de compressibilité pour cette plage de pressions et de températures. Ces régressions sont de forme :

$$Z = a.P + b \quad (\text{équation 3})$$

Pour chaque régression ($R^2 \geq 0.9999$), on obtient alors un coefficient a et un coefficient b . Ces derniers, par définition, ne dépendent que de la température et une régression linéaire a alors été

effectuée sur l'ensemble des coefficients a afin d'obtenir leur expression en fonction de la température ($R^2=0.9998$). Le principe est le même concernant les coefficients b . Toutefois, dans le cas de ces derniers, un polynôme d'ordre 2 a été utilisé afin d'augmenter la qualité de la régression ($R^2=0.996$). L'expression finale du facteur de compressibilité dans l'intervalle 0-10MPa et 283.15-313.15K est alors :

$$Z = (\alpha_1 \cdot T + \beta_1) \cdot P + \alpha_2 \cdot T^2 + \beta_2 \cdot T + \gamma_2 \quad (\text{équation 4})$$

où P et T sont la pression et la température de H_2 , et avec pour valeurs de coefficients :

$$\alpha_1 = -1.405238 \cdot 10^{-5} (K^{-1} \cdot MPa^{-1}); \beta_1 = 1.020157 \cdot 10^{-2} (MPa^{-1});$$

$$\alpha_2 = -6.47211 \cdot 10^{-8} (K^{-2}); \beta_2 = 4.280011 \cdot 10^{-5} (K^{-1});$$

$$\gamma_2 = 0.9927497 (\text{sans dimension})$$

Le coefficient de corrélation entre les valeurs données par le logiciel REFPROP-7 et celles données par cette loi empirique dans l'intervalle de validité est de 0.9999 pour un nuage de 50 points. L'erreur sur Z dans ce domaine est alors au plus égale à 0.05%. Ce modèle est donc valide dans les intervalles 283.15-313.15K et 0-10MPa. Dans notre laboratoire, il est aussi possible de maintenir la température des enceintes de certains appareils à 77K. Ceci implique le calcul d'une deuxième équation empirique pour le facteur de compressibilité Z à 77K et dans la plage 0-10 MPa. A l'aide du logiciel REFPROP 7 et d'une régression polynomiale d'ordre 2, on trouve alors une expression de Z en fonction de la pression à 77K ($R^2=0.9993$). Il est normal d'utiliser un polynôme d'ordre 2 en opposition à la régression linéaire utilisée aux températures proches de l'ambiante (équation 5). Aux températures cryogéniques, Z décroît d'abord légèrement en fonction de la pression avant de croître à nouveau aux pressions plus élevées (figure 1.4.a).

$$Z = a \cdot P^2 + b \cdot P + c \quad (\text{équation 5})$$

avec pour valeurs de coefficients :

$$a = 0.00197 (MPa^{-2}); b = -0.01913 (MPa^{-1}); c = 1.0012 (\text{sans dimension})$$

Propriétés chimiques principales et utilisations courantes de H_2

La majeure partie des éléments de la classification périodique peut être oxydée par l'oxygène, le fluor, le soufre et le chlore. Cela provient de leurs configurations électroniques et des électronégativités élevées de ces derniers. H_2 possède des propriétés d'oxydoréduction bien connues. Mis à part le cas des alcalins et des alcalino-terreux, H_2 est considéré comme un réducteur des oxydes métalliques [13, 14]. Ainsi, en dehors de ces deux cas, H_2 peut être utilisé en métallurgie en appoint du monoxyde de carbone pour la réduction des métaux [15]. Il peut aussi être utilisé dans la préparation des catalyseurs et dans la réduction des oxydes de métaux de transition tels que les catalyseurs à base de nickel [16]. Néanmoins, la principale utilisation de H_2 est la synthèse d'ammoniac (NH_3) par le procédé Haber. La synthèse d'ammoniac mobilise en effet plus de 50% de la production mondiale de H_2 [17]. La pétrochimie mobilise quant-à-elle environ 37% de la production mondiale [17]. Celle-ci l'utilise principalement pour l'hydrogénation de composés insaturés. La production de méthanol consomme environ 8% de la production mondiale de H_2 [17]. Les autres utilisations de H_2 se situent en chimie organique et en agroalimentaire à des fins de production d'aldéhydes (par hydro-formylation) et d'acides gras saturés. Une utilisation de H_2

connaissant un développement important depuis une trentaine d'années est son utilisation à des fins énergétiques pour le transport et pour le chauffage. Son oxydation par le dioxygène (O_2) permet de produire soit de la chaleur, soit une force électromotrice. La réaction de d'oxydation de H_2 par O_2 s'écrit de la manière suivante.



Dans le cas des applications thermiques (chauffage) ou de propulsion des engins spatiaux, il s'agit d'une combustion réalisée en milieu gazeux. Pour les autres applications énergétiques, les piles à combustibles (« *Fuel Cells* » : FC) sont des candidates de choix permettant de produire de l'électricité à partir d'hydrogène. Ces FC sont actuellement le principal moteur de développement des technologies liées à l'hydrogène. Elles permettent, en effet, le développement de systèmes embarqués dont l'approvisionnement serait entièrement ou en partie assuré par H_2 .

Explosivité et précautions d'utilisation

La principale réticence des usagers potentiels des technologies hydrogène provient du caractère explosif de ce dernier. La mémoire d'accidents majeurs, tels que celui du dirigeable Hindenburg le 6 mai 1937 (*figure 1.5.a*), induit la persistance d'un sentiment de méfiance vis-à-vis de H_2 au sein des populations. Bien que la cause initiale (le départ de feu) de cet accident qui a coûté la vie à 35 passagers ne soit pas bien déterminée, il est maintenant démontré que l'origine du sinistre provient du mauvais choix des matériaux constitutifs de l'enveloppe et plus particulièrement d'agent de traitement de celle-ci dont l'inflammabilité avait alors été mal évaluée [18]. La couverture médiatique, alors exceptionnelle pour l'époque, et première du genre pour ce type d'accidents, a largement contribué à l'avènement d'une méfiance à l'égard de H_2 . Dans les cas où cette méfiance laisse place à une peur irrationnelle, la terminologie « syndrome d'Hindenburg » est employée [19, 20].

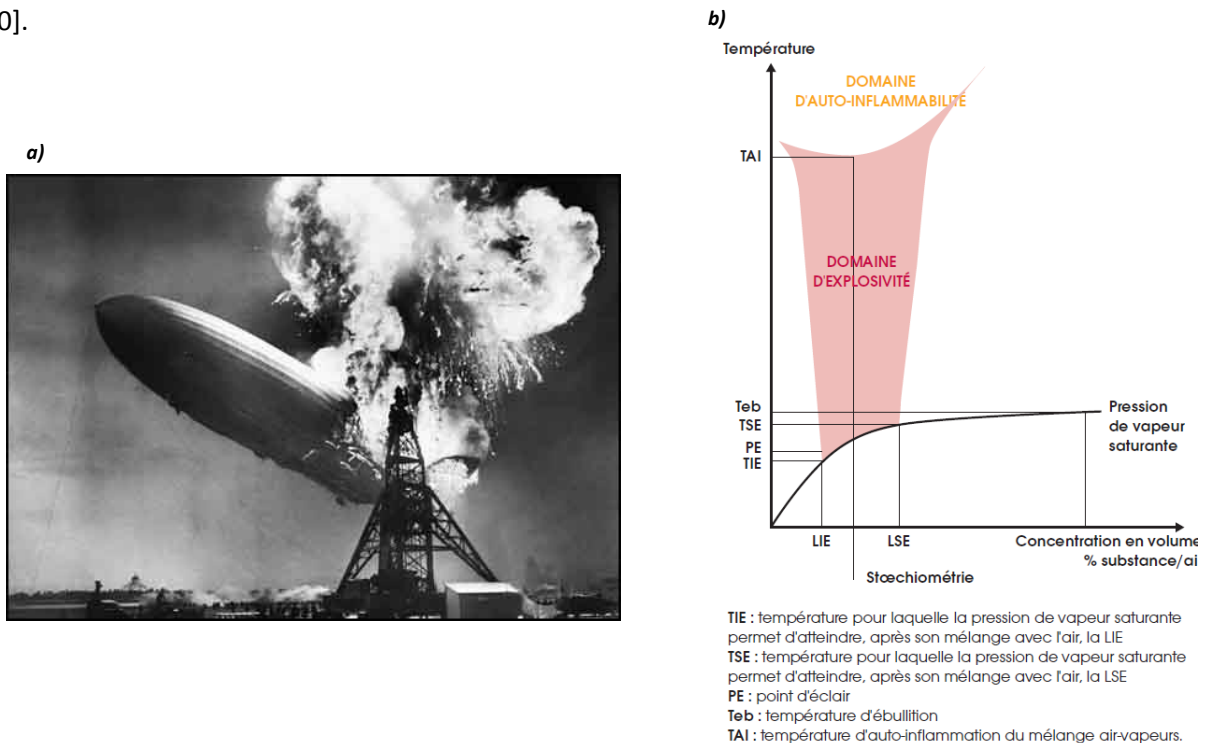


Figure 1.5 : (a) Photographie de l'accident du Hindenburg le 6 mai 1937 et (b) Définition générale des grandeurs d'explosivité des vapeurs [21]

Cette peur et cette méfiance ne peuvent être modérées que par la compréhension des phénomènes liés à H₂ et à leur vulgarisation auprès du grand public. En outre, il existe aussi une méfiance à l'égard des performances des engins utilisant H₂ comme combustible. A ce titre, seuls le temps, la démarche explicative et la levée des verrous technologiques permettront l'acceptation de H₂ par les populations. [22]

En accord avec cet énoncé, il faut définir les risques liés à H₂. Dans le cas d'un mélange entre un gaz oxydant et H₂, il existe un risque d'explosion. Les mélanges oxydant gazeux/H₂ possèdent deux limites d'explosivité, une limite inférieure d'explosivité (LIE) et une limite supérieure d'explosivité (LSE). Ces limites sont définies graphiquement par la *figure 1.5.a*). Ces limites définissent la plage de concentration dans laquelle un apport local et momentané d'énergie (cela définit l'énergie minimale d'inflammation : typiquement une décharge électrique allant de quelques μJ à quelques J) permet d'initier une combustion du mélange H₂/oxydant. Cette limite dépend de la nature de l'oxydant, de la pression et de la température [23]. Dans un cas réaliste et courant, l'oxydant de H₂ est l'oxygène de l'air. Le mélange est considéré comme étant à pression atmosphérique et à température ambiante. La LIE, c'est-à-dire la limite en dessous de laquelle la concentration en H₂ est trop faible pour initier une combustion, est généralement donnée entre 3,6 et 4,2% (en volumique sur le volume total du mélange) [21]. La LSE est, quant à elle, comprise entre 75,1 et 77%. Ainsi, un mélange Air/H₂ dont le titre molaire de H₂ est compris entre 4 et 76% aura toutes ses chances de s'enflammer et de déflager sous l'influence d'une petite perturbation énergétique. A titre de comparaison, le méthane dans les mêmes conditions possède une LIE et une LSE de 5 et 15% respectivement [21]. La combustion de H₂ est, dans la plupart des cas, rapide et se définit donc comme une déflagration. Néanmoins, dans certaines conditions, la présence de vapeur d'eau, d'un gradient de concentration ou d'une géométrie particulière favorise la transition d'un régime déflagrant à un régime détonant [24, 25]. Le cas échant, cette transition, faisant éventuellement passer la vitesse de déplacement du front de pression de quelques dizaines ou centaines de $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ à plus de 1000-2000 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, augmente significativement la potentialité létale du phénomène.

1.3 Hydrogène, énergie et société

1.3.1 Consommation énergétique mondiale

Les deux principaux moteurs de la croissance de la demande d'énergie sont le développement technologique et industriel des pays et surtout l'accroissement de la population mondiale. Dans son rapport annuel, l'Agence Internationale de l'Energie (AIE) souligne ces faits et donne une estimation concernant la population mondiale à l'horizon 2035 [26]. Selon l'AIE, la population passerait des 7 milliards actuels à 8.6 milliards en 2035 soit une augmentation de 23% par rapport à la population actuelle. L'augmentation de la population planétaire est donc un facteur clé pour expliquer la future augmentation de la demande en énergie. Selon différents scénarii, dont les détails sont expliqués dans le rapport, la demande énergétique primaire mondiale annuelle passerait quant à elle de 12150 Mtep (Millions de tonnes d'équivalent pétrole) pour 2009 à une valeur comprise entre 16950 et 18300 Mtep pour 2035. Ceci correspond à une augmentation allant de 40 à 51% de la demande énergétique primaire mondiale annuelle. Les évolutions sont schématisées dans la *figure 1.6.a*). On constate alors que les politiques de gestion de la consommation d'énergie auront un impact déterminant sur la demande en énergie primaire. Les principaux leviers d'action de ces politiques sont le changement d'usages et d'habitudes d'usage de l'énergie ainsi que l'optimisation

des chaînes énergétiques [26]. Le scénario 450 (pour 450 ppm de CO₂ dans l'air atmosphérique) est un scénario visant à limiter le réchauffement climatique à 2°C pour une durée indéterminée. Pour respecter ce scénario, une utilisation massive d'énergies non carbonées est nécessaire.

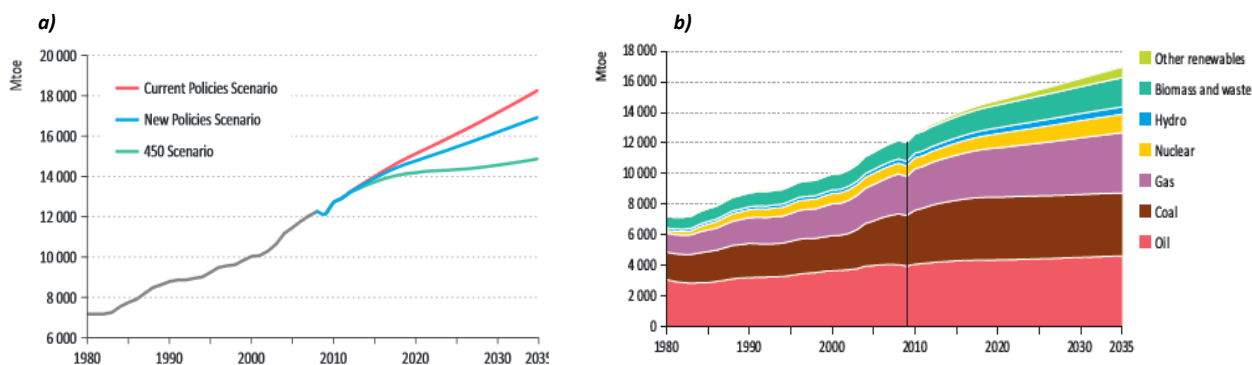


Figure 1.6 : (a) Evolution de la demande annuelle énergétique mondiale sur la période 1980-2009 et ses projections pour la période 2009-2035 (d'après l'AIE [26]), et (b) évolution de la demande énergétique mondiale au cours de la période 1980-2035. La période 2009-2035 est basée sur le scénario « nouvelles politiques ». [26]

Dans un scénario plus modeste (scénario : « New Policies », [figure 1.6.a](#)) et plus réaliste au regard des ambitions politiques et de l'inertie des systèmes socio-économiques, l'augmentation de la consommation énergétique serait assurée principalement par une augmentation de l'utilisation du gaz mais aussi des énergies renouvelables à savoir l'utilisation de la biomasse, de l'hydroélectricité et du solaire principalement ([figure 1.6.b](#)). Un des postes de consommation parmi les plus importants est le secteur du transport. A ces fins, l'hydrogène en tant que combustible pour le transport est une solution envisagée mais qui manque de maturité par rapport à d'autres technologies [26]. Ainsi, le principal inconvénient de la technologie hydrogène pour le transport est le manque de maturité technologique impactant par conséquent ses coûts de production et sa disponibilité [26].

1.3.2 Un nouveau vecteur énergétique

H₂ est un élément chimique présent en grandes quantités sur notre planète. Il est en effet présent sous forme d'eau dans les océans, les aquifères et les glaciers. Si sa production peut s'effectuer par le biais de l'électrolyse de l'eau, 96% de la production mondiale de H₂ est effectuée à l'aide de combustibles fossiles. Le vaporeformage, l'oxydation partielle des hydrocarbures et la gazéification des charbons sont alors ses principales méthodes de production [27].

Le progrès technique des électrolyseurs est prometteur. Les électrolyseurs permettraient une conversion massive des énergies renouvelables intermittentes (ENRi) (solaire, éolienne et hydroélectrique majoritairement) en H₂. L'intérêt de l'hydrogène est de pouvoir le stocker dans des conteneurs et ainsi de pallier le manque de régularité et de complémentarité des ENRi. S'il est évident que les ENRi fournissent un apport non régulier d'énergie, un territoire de petite taille (et même à l'échelle d'un continent) ne peut jouer sur une bonne complémentarité de ces ENRi. Néanmoins, pour une installation solaire, un surdimensionnement par rapport l'utilisation finale de l'électricité produite permet durant la journée d'utiliser la portion d'électricité produite en excès à des fins d'électrolyse. Le H₂ ainsi produit est ensuite utilisé durant la nuit pour produire de l'électricité via des piles à combustibles. La viabilité d'une telle installation est actuellement à l'étude

en France sur le site de Myrte [28]. Un exemple de cycle d'utilisation de H₂ est représenté en *figure 1.7*.

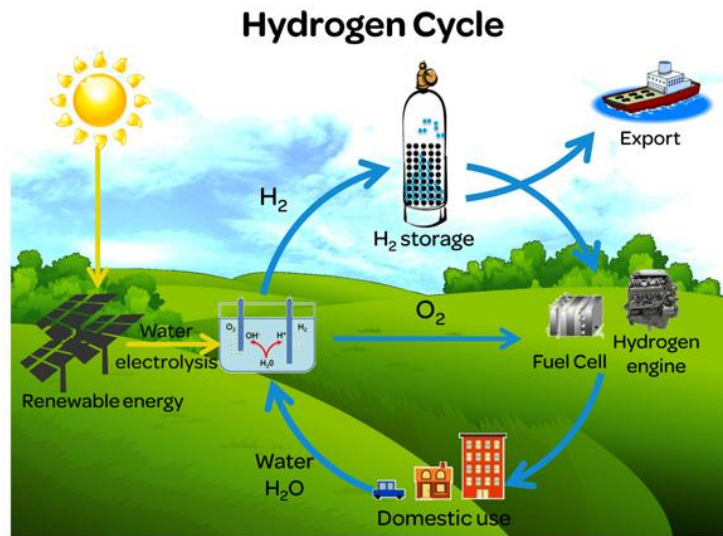


Figure 1.7 : Le cycle de vie idéal de H₂ dans nos sociétés [29]

Ainsi, en plus de la plus-value directe d'un système n'émettant pas de CO₂, H₂ s'inscrit dans une démarche de gestion plus complexe de l'énergie. Ce dernier constitue un vecteur énergétique complémentaire à ceux déjà existant. Les technologies de stockage de H₂ augmentent la complémentarité des technologies de stockage de l'énergie. Celles-ci fournissent une voie de stockage électrochimique de l'énergie dont le temps de décharge moyen ainsi que la puissance de stockage moyenne sont intermédiaires en comparaison aux autres voies de stockage (*figure 1.8.a*). H₂ possède un pouvoir calorifique inférieur (PCI) nettement supérieur à toutes les autres valeurs présentées dans le graphique. H₂ gazeux possède un PCI égal à 120 MJ.kg⁻¹, ce qui lui confère un avantage en termes de densité massique énergétique incontestable par rapport aux autres combustibles. A titre d'exemple, les gazoles (pour moteur diesel) et essences possèdent des PCI avoisinant les 45 MJ.kg⁻¹. Néanmoins, la masse volumique de H₂ est faible en comparaison aux autres combustibles. Sa densité est de 0.081 kg.m⁻³ à 0.1 MPa et 298.15 K. On peut comparer cette dernière à celle du diesel conventionnel américain qui est de 836 kg.m⁻³. Ainsi, la masse volumique de H₂ est nettement inférieure à celle des alcanes utilisés en tant que combustibles. Le principal problème de H₂ est donc sa densification. On peut aussi comparer les deux types de densités à l'aide des graphiques représentant la densité énergétique volumique en fonction de la densité énergétique massique (*figure 1.8.b*).

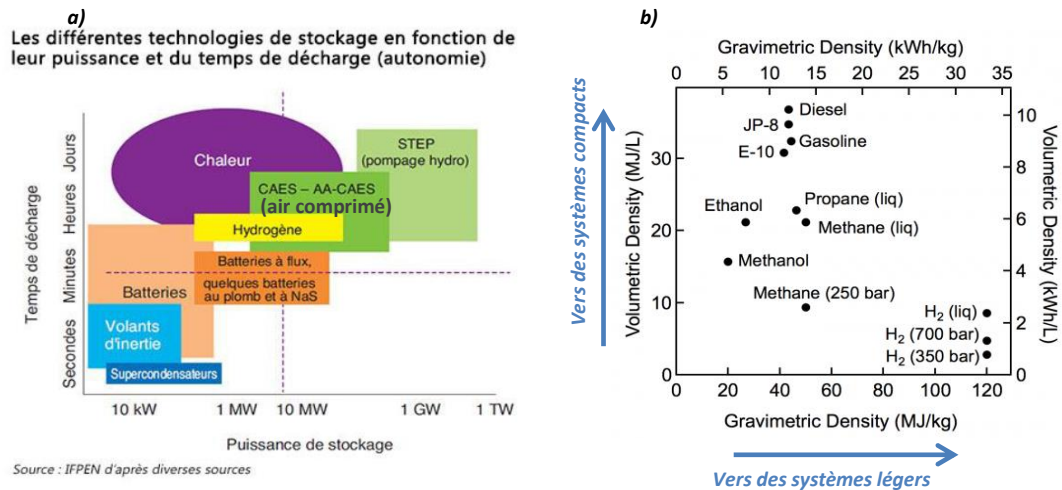


Figure 1.8: (a) Densité énergétique volumique et temps de décharge de différents systèmes [30], et (b) densité énergétique volumique en fonction de la densité énergétique massique de quelques combustibles [31]

L'hydrogène est donc un vecteur favorisant les hautes densités gravimétriques énergétiques mais qui, sans densification, est relativement médiocre en ce qui concerne les densités énergétiques volumiques. L'idéal serait alors d'aller vers des systèmes à la fois légers et compacts. C'est-à-dire des systèmes utilisant des combustibles ayant de hautes densités énergétiques volumiques et massiques.

2 Stockage de l'hydrogène

2.1 Méthodes de stockage conventionnelles

L'hydrogène, qu'il soit produit par voie classique ou par électrolyse, doit être stocké. Il s'agit là même de l'intérêt de H_2 . A ce titre, différentes solutions technologiques ont été développées. Les solutions technologiques classiques jouent à la fois sur la compression de H_2 ainsi que sur les différents états de H_2 en fonction de sa pression et de sa température. Ainsi, il existe majoritairement deux voies de stockage de H_2 actuellement répandues. La première est le stockage en phase liquide où H_2 est liquéfié à pression atmosphérique et à une température de 20.4 K. La seconde est le stockage de H_2 sous forme de vapeur comprimée supercritique ou non (rappel du point critique de H_2 : 1.315 MPa, 33.19 K). Dans le cas de H_2 comprimé, il existe deux technologies majoritaires : La technologie dite de haute compression qui permet de stocker H_2 à 35 MPa, et la technologie de très haute compression permettant son stockage à 70-75 MPa. Une technologie encore étudiée à l'échelle du laboratoire est la cryo-compression. On parle de cryo-compression lorsque H_2 est maintenu dans un état comprimé entre 20 et 100 K. Il s'agit de l'intervalle de température pour lequel cette solution technologique est intéressante [32]. Concernant l'intervalle de pression utilisé pour la cryo-compression, celui-ci s'échelonne de la pression atmosphérique jusqu'à 35 MPa. Techniquement, c'est l'intervalle 25-35 MPa qui est visé [33]. Il faut aussi préciser que la cryo-compression n'est pas définie par l'état de H_2 qui peut alors être aussi bien dans un état liquide que vapeur ou bien même à un point d'équilibre entre deux états (vapeur saturée, ou liquide au point de fusion) [33]. Dans le cas où H_2 est dans un état liquide en équilibre avec sa phase solide, on parle de « slush ». C'est un mélange « floconneux » de H_2 liquide et solide. La [figure 1.9.a](#) récapitule les différents ensembles de pression et de température décrivant ces différentes technologies.

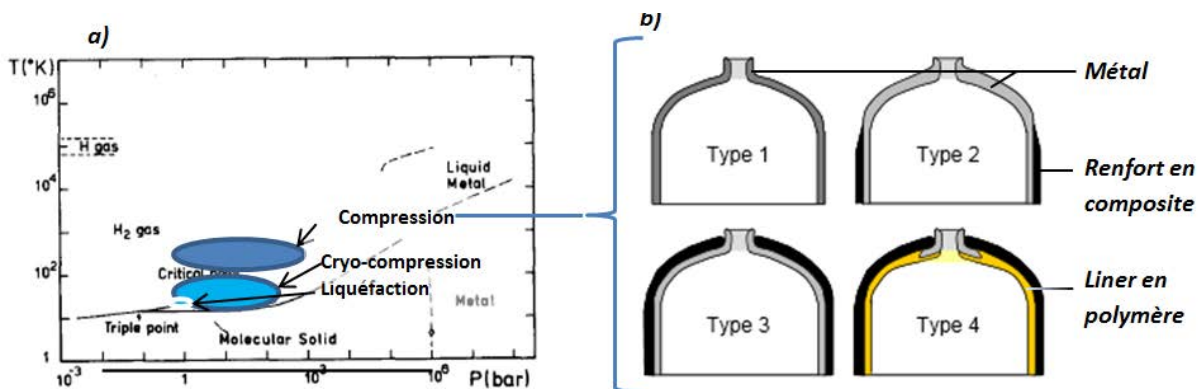


Figure 1.9 : Méthodes de stockage de H₂ : **(a)** Domaines de pression et de température des différents moyens de stockage de H₂ [6], et **(b)** les différents types de réservoirs de H₂ [34]

La liquéfaction reste néanmoins cantonnée au domaine de l'aérospatiale. C'est son coût énergétique aussi bien que la dépense énergétique pour le maintenir liquide qui sont à l'origine de cette limitation. La liquéfaction consomme, dans le meilleur des cas, une énergie équivalente à 30 % du pouvoir calorifique supérieur (PCS) de H₂ [35]. De plus, la conversion ortho-para de H₂ entraîne un dégagement de chaleur induisant une ébullition de H₂ liquide si cette chaleur n'est pas évacuée ou si la conversion ortho-para n'est pas effectuée directement après la liquéfaction [36]. La **figure 1.9.b)** récapitule les différents types de conteneurs de H₂. Les réservoirs de type 1 et 2 sont utilisés pour des applications stationnaires et de plus basse pression que les réservoirs de type 3 et 4 qui ont une couverture intégrale composite les rendant plus résistants. Le composite est souvent un composite à base de fibres de carbone. Ce sont typiquement les réservoirs de type 3 et 4 qui sont l'étude dans le cadre d'applications relatives aux véhicules.

Qu'il s'agisse d'une application stationnaire ou mobile, la sécurité et les performances de l'installation restent des préoccupations majeures lors du développement de technologie de stockage de H₂. Ainsi des technologies stockant autant de H₂ que les technologies évoquées précédemment mais à une pression moindre ou stockant plus de H₂ mais à pression identique sont désirables. Le stockage à l'aide de matériaux, aussi appelé stockage phase-solide, est alors une solution séduisante qui est au cœur du développement de matériaux liés aux technologies de l'hydrogène.

2.2 Stockage phase-solide, matériaux pour le stockage

2.2.1 Introduction sur les phénomènes de sorption

Interactions entre hydrogène et solide : Terminologie : *adsorption/absorption*

Le stockage phase-solide de H₂ est rendu possible par le biais de deux phénomènes entre les gaz et les matériaux solides. Le phénomène le plus facilement appréhendable est celui de l'absorption qui traduit une fixation des molécules de gaz dans le volume du matériau et au sein même de sa matrice. De manière complémentaire, l'adsorption se définit par une interaction entre le gaz et la surface du solide et donc une fixation de l'hydrogène sur la surface du matériau

exclusivement. La *figure 1.10* schématise les deux phénomènes. Il faut toutefois préciser que l'absorption est toujours précédée d'une étape d'adsorption. L'utilisation du terme sorption affiche une volonté de ne pas différencier les phénomènes. Le solide sur lequel se déroule la sorption est appelé substrat. Dans le cas de l'adsorption, la molécule de gaz s'adsorbant est appelée adsorbat.

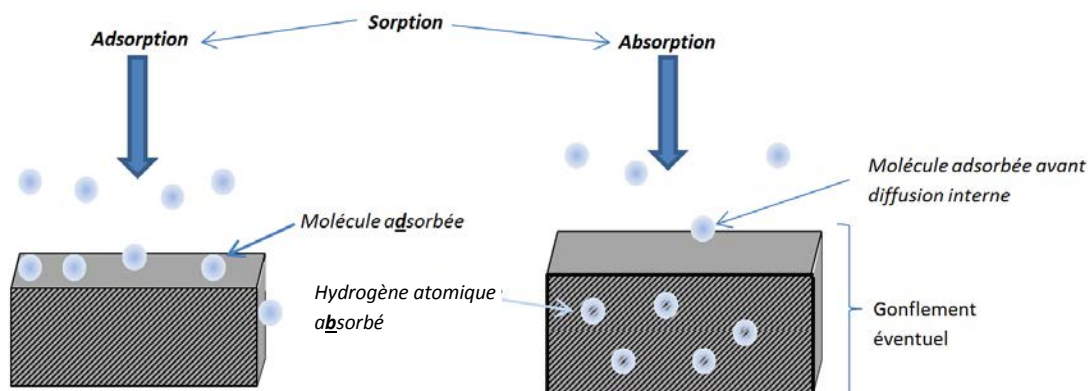


Figure 1.10 : Schématisation de la différence entre adsorption et absorption

A l'équilibre, la quantité de gaz absorbé ou adsorbé sur le substrat est fixe. Néanmoins, cet équilibre est statistique et, sous l'effet d'une perturbation locale, une molécule adsorbée peut quitter le substrat et être remplacée par une autre initialement présente dans le gaz. Le fait qu'une molécule quitte le substrat, qu'il s'agisse d'une molécule adsorbée ou absorbée, est appelé désorption. Dans certains cas, l'absorption peut entraîner un gonflement du substrat. L'adsorption et l'absorption sur des substrats vierges sont généralement des phénomènes thermodynamiquement favorisés et, à ce titre, sont spontanés et exothermiques.

Interactions entre hydrogène et solide : Physisorption et chimisorption

Généralement, on classe les processus d'adsorption en deux catégories qui sont l'adsorption physique ou physisorption, et l'adsorption chimique ou chimisorption. Ces différents processus sont caractérisés par les énergies de liaisons mises en jeu lors du processus d'adsorption ainsi que par la nature des liaisons formées entre le substrat et l'adsorbat. Les forces de Van der Waals (VdW) régissent le processus de physisorption. Celles-ci sont formées de trois composantes. L'interaction dipôle permanent/dipôle permanent est décrite par les forces de Keesom. H_2 étant apolaire, les forces de Keesom sont nulles pour un système H_2 /substrat. L'interaction dipôle permanent/dipôle induit est décrite par les forces de Debye. Néanmoins, la terminologie utilisée dans le domaine de l'adsorption de H_2 sur des matériaux carbonés est différente. C'est la raison pour laquelle on préfère parler de physisorption polarisée ou de physisorption forte [37]. L'existence de cette physisorption polarisée a été démontrée théoriquement et expérimentalement. Elle peut se faire sur des fonctions de surface polaires telles que des carboxylates [38]. Il a aussi été démontré qu'elle pouvait avoir lieu sur des métaux alcalins dispersés à la surface du substrat [37, 39]. Le dopage par des métaux alcalins tels que le lithium sur des nanotubes de carbone ou des matériaux graphitiques permet d'augmenter l'énergie d'adsorption de 5 kJ.mol^{-1} environ jusqu'à des valeurs comprises entre 10 et 30 kJ.mol^{-1} [37, 40]. Des études plus anciennes montrent des effets similaires lorsque des matériaux carbonés similaires au graphite sont intercalés par du rubidium, du césium ou encore du potassium [41]. Contescu et al. ont démontré expérimentalement que de tels comportements pouvaient aussi se produire sur des charbons activés par voie chimique (par du KOH

ou de NaOH) contenant des traces de potassium et de sodium [42]. Enfin, les forces de London permettent de caractériser la partie la plus importante de la physisorption de H₂ pour une grande partie des substrats carbonés. Dans le cas d'une physisorption classique et non polarisée, les forces régissant le processus d'adsorption sont des forces de type London. Ces dernières résultent de l'existence de moment dipolaire instantané au niveau de la molécule d'adsorbat et du substrat. Ces forces de London peuvent se traduire sous forme de potentiel d'adsorption par le potentiel de Lennard-Jones. Ce potentiel de paire contient un terme attractif en 1/r⁶ et un terme répulsif en 1/r¹². Cette forme de potentiel est appelée 12-6. C'est un potentiel qui n'est valable qu'entre deux entités ponctuelles et doit donc être intégré sur l'ensemble de la surface de laquelle s'approche la molécule de H₂. Il en résulte un potentiel 10-4 (terme répulsif en 1/r¹⁰ et attractif en 1/r⁴) [43]. Pour les matériaux carbonés, un potentiel plus complet et prenant en compte les interactions des plans d'atomes de carbone sous-jacents à la surface est souvent utilisé. Il s'agit du potentiel de Steele [44, 45]. Ce potentiel est alors un potentiel 10-4 ayant deux termes attractifs en 1/r⁴. Le premier contient les interactions de la surface du matériau tandis que le deuxième contient la moyenne des interactions des trois premiers plans d'atomes de carbone sous-jacents. A titre d'exemple, l'énergie d'adsorption de H₂ sur un matériau carboné plan sans porosité et sans fonctions chimiques particulières est généralement comprise entre 2 et 6 kJ.mol⁻¹ [46].

La chimisorption est un processus différent. Lors du processus de chimisorption, des liaisons covalentes s'établissent entre le substrat et l'adsorbat. Les énergies de liaison mises en jeu varient alors de quelques dizaines à quelques centaines de kJ.mol⁻¹. Dans le cas de H₂, la chimisorption peut se produire à la surface de métaux. De manière préalable à l'établissement de liaisons covalentes entre le substrat et H₂, une dissociation de la molécule H₂ doit se produire. La chimisorption est alors dissociative. Cette dissociation entraîne donc une rupture de la liaison H-H. Cette rupture est soit homolytique soit hétérolytique (*équations 7 et 8*). Dans la majorité des cas, une rupture homolytique se produit.



La rupture hétérolytique, quoiqu'inhabituelle pour H₂, peut se produire sur des oxydes de cérium ou de gallium [47, 48]. En dehors des hydrures alcalins ou alcalinoterreux, l'hydrogène peut se chimisorber sur les métaux du groupe d. C'est en partie pour cette raison que ces métaux sont si souvent utilisés dans le domaine de la catalyse. On pourra par exemple citer le catalyseur de Lindlar ou encore le nickel de Raney. La chimisorption se caractérise par un couplage entre les orbitales de H₂ et celles du métal. Les métaux, dans l'extrême majorité des cas, ne se présentent pas sous la forme d'atomes isolés mais sous forme de cristaux qui adoptent des structures électroniques en bandes. Cette structure en bande possède un niveau de Fermi au-dessus duquel les interactions orbitales sont improbables sans excitation extérieure. Lors du processus d'adsorption, la physisorption précède la chimisorption et lors de cette étape, il s'opère un décalage et un élargissement des OM de H₂ qui adoptent alors aussi une structure en bandes. Le remplissage de l'OM antiliante de H₂ aboutit alors à la rupture de la liaison H-H [49]. Il est reconnu que les électrons de la bande d des métaux de transition jouent un rôle majeur dans la chimisorption de H₂. Ceci est particulièrement vrai dans le cas des métaux nobles tels que le platine. Dans le cas de métaux tels

que le fer, le nickel et le cobalt, l'orbitale d est plus contractée ce qui rend la contribution de la couche s plus importante [50].

Les métaux de transition sont donc des partenaires de choix lorsqu'il s'agit d'obtenir une chimisorption dissociative de H₂. Le **tableau 1.2** précise les chimisorption possibles de quelques gaz sur les métaux de transition. Dans le cas d'une chimisorption dissociative de H₂, l'énergie de chimisorption est égale à la différence entre l'énergie d'établissement des liaisons H-métal minorée de l'énergie de dissociation de la molécule initiale. On note alors l'énergie d'adsorption telle que :

$$\Delta E_{ads} = \Delta E_{chem} = 2. \Delta E_{H-métal} - \Delta E_{dissociation H_2} \quad (\text{équation 9})$$

Les valeurs des liaisons $\Delta E_{H-métal}$ ont été calculées maintes fois dans différents ouvrages, et sont à ce titre considérées comme tabulées [51-53]. Une autre approche consiste à affirmer que l'énergie de liaison H-métal est égale à l'énergie nécessaire à un atome pour ressortir du puits de potentiel d'adsorption. On a alors:

$$\Delta E_{H-métal} = \Delta E_{chem} + \Delta E_{activation} \quad (\text{équation 10})$$

Si la molécule possède suffisamment d'énergie alors elle peut passer directement à l'état activé sans être physisorbée au préalable ; dans ce cas, on parle de chimisorption directe. Le **tableau 1.2** présente les différentes potentialités des métaux de transition à chimisorber H₂.

Tableau 1.2 : Formes de chimisorption possibles de différents gaz sur les métaux de transition [54]

Métaux	Dissociative form					Associative form					
	Gases	H ₂	O ₂	N ₂	NO	CO	H ₂	O ₂	N ₂	NO	CO
Hg, Ta, Zr, Nb, W, Ti, V, Mn, Cr, Mo		+	+	+	+	+	-	-	-	-	-
Fe, Re		+	+	+	+	+	-	-	-	+	+
Ni, Co, Tc		+	+	-	+	+	-	-	-	+	+
Os, Ir, Ru, Pt, Rh, Pd		+	+	-	+	-	-	-	-	+	+

A cela, il faut ajouter que la capacité de chimisorption d'un métal peut être affectée négativement par des empoisonnements aux sulfures ou au monoxyde de carbone [55-57]. En conséquence les métaux doivent être exempts d'impuretés et, si possible, maintenus comme tels durant un emploi requérant de la chimisorption. En outre, lors de leur emploi, les catalyseurs peuvent être rendus inactifs par encapsulation ou par dépôt d'une couche de coke à leur surface [58].

La **figure 1.11** montre la variation de l'énergie de liaison sur une surface polycristalline de métal en fonction des groupes des métaux de transition.

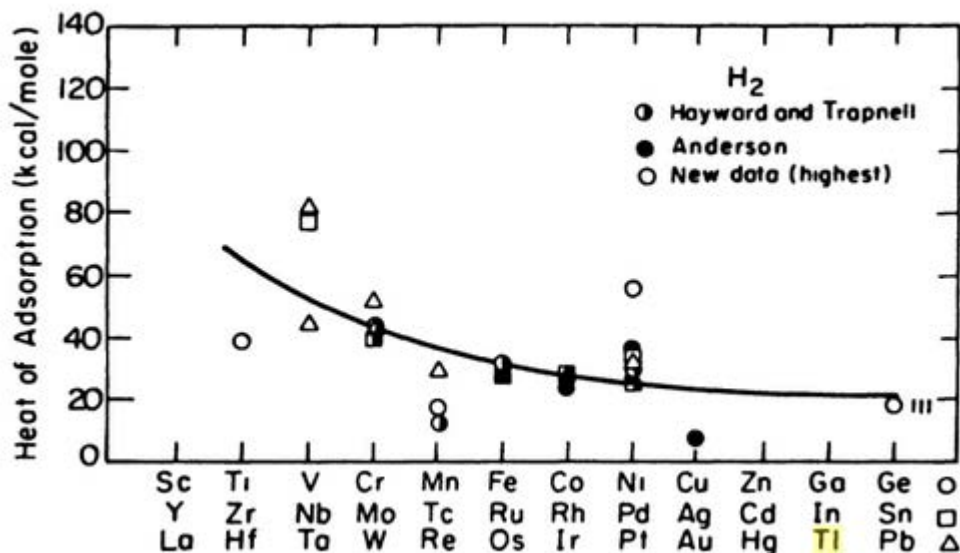


Figure 1.11 : Energie de liaison H-métal sur une surface polycristalline métallique ([59],d'après [60])

Les chaleurs d'adsorption varient donc de manière décroissante à mesure que la couche d se remplit. Les valeurs de ces chaleurs sont comprises entre 30 et 350 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ce qui permet d'affirmer que les métaux ont une surface en moyenne 5 à 60 fois plus attractive que celle d'un matériau carboné plan et sans défaut. Des tendances similaires ont été montrées dans une littérature plus ancienne [52, 53, 60]. L'énergie d'adsorption étant supposée égale à l'enthalpie d'adsorption, et l'énergie de dissociation de H_2 étant supposée constante, les chaleurs d'adsorption peuvent théoriquement être utilisées directement afin de quantifier l'énergie de liaison H-métal. L'adsorption sur des métaux ou des surfaces carbonées est le plus souvent réversible au sens où une chauffe modérée combinée à un dégazage sous vide permet de retrouver une surface exempte d'adsorbat sans altérer le substrat. Toutefois, un cycle d'adsorption-désorption sans chauffe et sans tirage au vide ne permet pas toujours de retrouver une surface sans espèces adsorbées à la surface. C'est le cas du nickel par exemple. Il a été effectivement démontré par désorption à température programmée que la majeure partie de l'hydrogène adsorbé sur ce dernier ne se dérobe pas, à moins de chauffer à une température avoisinant les 423 K [61]. La chaleur d'adsorption sur le nickel a une valeur de l'ordre de $105 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ce qui le rend sa surface 20 fois plus attractive que celle d'un matériau carboné parfait [62].

Interactions entre hydrogène et solide : Spillover

Lorsque les métaux sont divisés sous forme de nanoparticules à la surface d'un substrat, les espèces chimisorbées peuvent éventuellement migrer de la particule sur le substrat. Dans le cas de H_2 , cette migration s'accompagne d'une diffusion des atomes d'hydrogène chimisorbés sur le matériau support des nanoparticules, puis d'une éventuelle recombinaison formant de nouveau de H_2 qui va ensuite se désorber. Le phénomène de spillover, dont l'élément central est l'arrivée d'hydrogène atomique sur le matériau support, est rendu possible grâce aux métaux nano-dispersés qui diminuent la barrière d'activation entre l'état adsorbé de l'hydrogène atomique sur le support et les molécules de gaz libres dans leur phase. Les premières observations expérimentales indirectes du phénomène ont été réalisées dans le domaine de la catalyse et de l'hydrogénation des alcènes dans les années 60 [63]. Les premières formalisations de cette diffusion d'atomes d'hydrogène à la surface de matériaux supports de catalyseurs ont été effectuées peu de temps après [64, 65]. La condition d'occurrence du processus de spillover est la présence d'un support réductible ou présentant des

défauts. Ainsi, le spillover sur des surfaces parfaites (sans défaut) et non réductibles dans les conditions de l'expérience telles que celles de la silice (SiO_2), de l'alumine (Al_2O_3) et de l'oxyde de magnésium (MgO) n'est pas thermodynamiquement favorisé et donc improbable [66]. Le mécanisme du spillover est rappelé dans la *figure 1.12*.

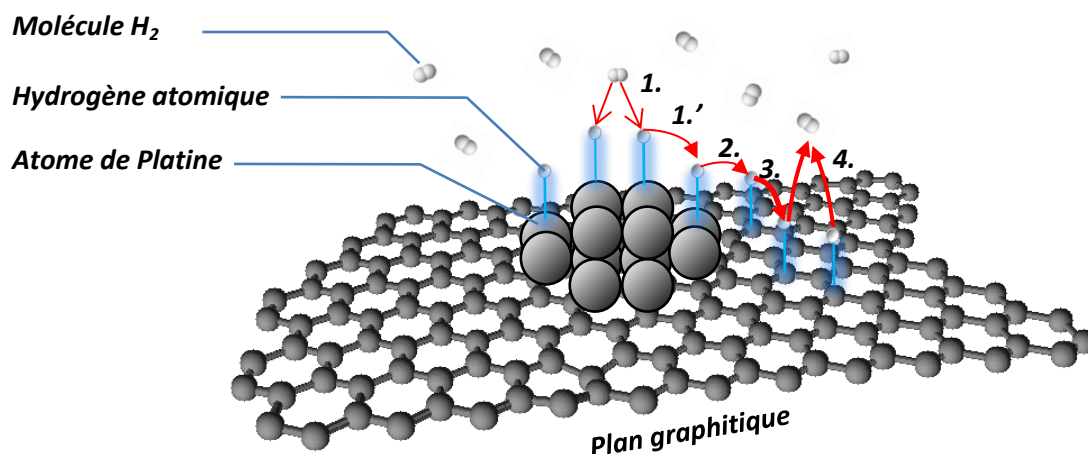


Figure 1.12 : Schématisation du processus de spillover : **1.-1'** Chimisorption dissociative et migration sur le métal, **2.** Transfert de l'hydrogène atomique sur le support, **3.** Diffusion sur le support, **4.** Recombinaison éventuelle et désorption

Le mécanisme du spillover de H_2 sur des matériaux graphitiques a été étudié théoriquement en modélisant celui-ci par deux types de mécanismes réactionnels. Ces mécanismes sont ceux de Langmuir-Hinshelwood et de Eley-Rideal. Le premier mécanisme propose une réaction entre deux atomes d'hydrogène chimisorbés permettant à une molécule H_2 de se désorber. Il a été démontré que ce mécanisme n'était pas favorisé. En revanche, celui d'Eley-Rideal, au cours duquel de l'hydrogène atomique faiblement chimisorbé peut réagir avec de l'hydrogène atomique fortement chimisorbé, est favorisé [67].

Des groupes de surface, tels que des fonctions oxygénées peuvent, le cas échéant, favoriser le transfert de l'hydrogène atomique sur le support aussi appelé récepteur [68]. Deux autres paramètres importants régissant le spillover sont l'intimité du contact entre les nanoparticules et le support et, dans une moindre mesure, la taille des nanoparticules ou des clusters métalliques. Plus cette dernière est petite, plus le spillover est favorisé [69].

Si le transfert de l'hydrogène atomique du métal au support est thermodynamiquement favorisé lorsque le support est réductible ou qu'il présente des défauts, c'est un phénomène activé dont la cinétique nécessite une température proche de l'ambiante afin qu'il puisse se réaliser. Cette énergie d'activation est de l'ordre de 0.2 eV soit environ 19 kJ.mol^{-1} [70]. Selon d'autres auteurs, cette énergie d'activation est plutôt de l'ordre de 7.6 kJ.mol^{-1} . Cette dernière valeur est obtenue expérimentalement, et est appelée énergie d'activation apparente ce qui explique la différence avec la valeur précédente [71]. D'autres encore donnent une valeur avoisinant les 0.7 eV soit 67 kJ.mol^{-1} ce qui est plus élevé mais qui, selon ces auteurs, est toujours raisonnable pour se produire à température ambiante. Ces mêmes auteurs montrent aussi l'influence de la saturation en hydrogène

du métal sur la quantité engagée en spillover. Il s'avère alors que même si ça n'est pas un paramètre décisif, la saturation du métal en espèces chimisorbées favorise le spillover [72].

Interactions entre hydrogène et solide : Autres interactions

A la surface de structures particulières telles que celles de substrats contenant des complexes de métaux (vanadium ou tungstène par exemple), des complexes de l'hydrogène peuvent se former sur ces métaux dispersés à l'échelle atomique sur un support. C'est ce que l'on appelle les complexes de Kubas. Les mouvements électroniques dans de telles structures sont complexes. Il y a tout d'abord un effet de donation d'électrons de la part de l'hydrogène au métal puis un effet de retour de la part du métal ou de ses ligands auxiliaires stabilisant le complexe ainsi formé. Les interactions dans ce type de complexe sont relativement fortes ($\approx 40-125 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et en font un phénomène intéressant vis-à-vis du stockage de l'hydrogène. Ces complexes peuvent être stables ou non et en tout cas n'apparaissent que sur des structures bien définies telles certains complexes organométalliques ayant le métal accessibles au gaz [73, 74].

Grandeurs caractéristiques des matériaux de stockage de H_2 : Pores, distributions de tailles de pores et surface spécifique

Les adsorbants sont principalement caractérisés par leurs textures. La texture est l'ensemble des paramètres géométriques décrivant la porosité des matériaux (forme, taille et volumes occupés par les différents pores dans un matériau). Un pore est une cavité plus profonde que large. Dans le cas contraire, on considère qu'il s'agit d'une irrégularité de surface. Classiquement, de manière indépendante de leurs formes, les pores sont classifiés en trois catégories par l'IUPAC (International Union for Pure and Applied Chemistry). Les pores les plus petits sont appelés micropores et ont une taille d'ouverture inférieure à 2 nm. Les pores dont la taille est comprise entre 2 et 50 nm sont appelés mésopores et peuvent être le siège de condensation capillaire. Les pores dont le diamètre est supérieur à 50 nm sont appelés macropores. Souvent, les micropores sont subdivisés en deux sous-ensembles. Les ultramicropores ont un diamètre inférieur à trois fois celui de la molécule-sonde tandis que les micropores dont le diamètre est supérieur à trois fois ce diamètre sont appelés supermicropores [75]. Ces deux dernières catégories dépendent donc de l'adsorbant utilisé pour sonder le matériau. Toutefois, il est commun de prendre deux intervalles fixes pour les ultramicropores et les supermicropores. Les ultramicropores sont communément défini par les pores ayant une taille inférieure à 0.7nm tandis que les supermicropores ont une taille comprise entre 0.7 et 2 nm. La limite de 0.7 nm traditionnellement choisie correspond à l'épaisseur d'une bicouche de molécules de diazote adsorbée dans un carbone poreux ayant des pores en fentes. Cette double couche peut alors, le cas échéant, bloquer l'accès aux pores concernés [76]. Un récapitulatif des différentes catégories de pores selon leurs tailles peut être trouvé en [figure 1.13](#).

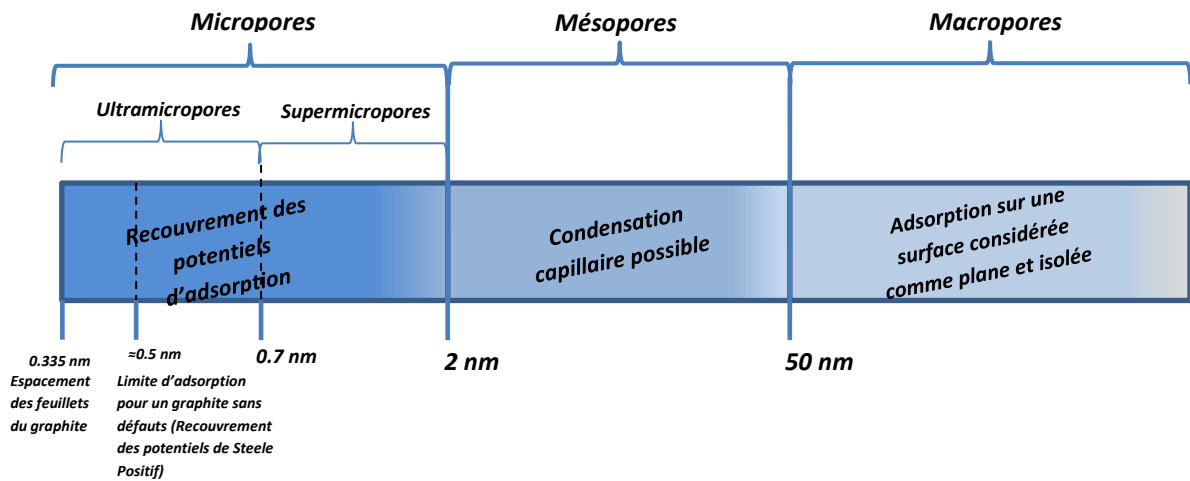


Figure 1.13 : Classification des pores par leurs tailles

La distribution de tailles de pores est une caractéristique essentielle de la texture d'un matériau. On présente l'aspect général d'une distribution de tailles de pores en surface différentielle (dS/dl) en Figure 1.14. $\langle l \rangle_s$ désigne la taille de pores moyenne calculée à l'aide de cette distribution.

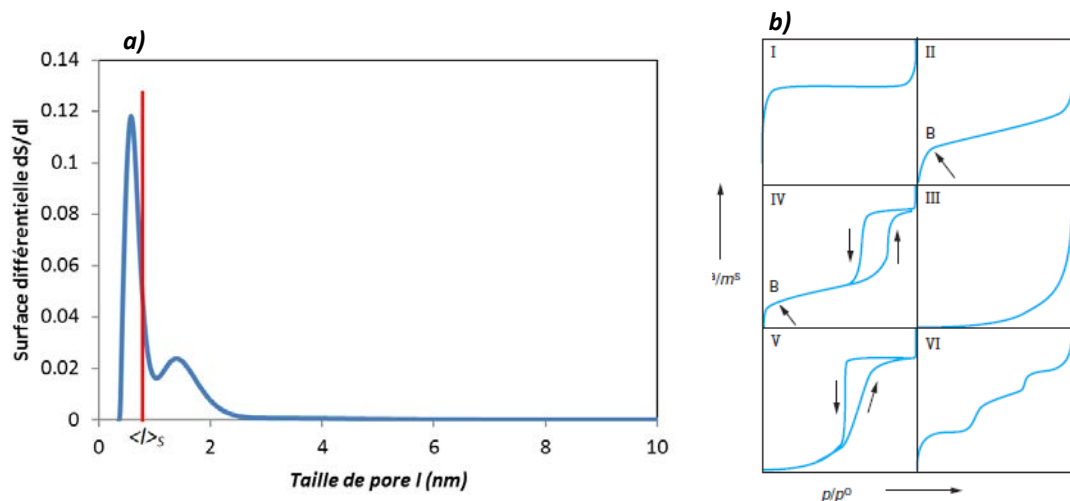


Figure 1.14 : (a) Un exemple de distribution de tailles de pores, et (b) les 6 types d'isothermes selon l'IUPAC [75, 77]

On définit la surface spécifique d'un matériau par l'aire accessible par une molécule sonde par unité de masse de matériau. Lorsque cette aire est calculée à l'aide de modèles pouvant exhiber des singularités ou que la molécule sonde n'est probablement pas en mesure de sonder l'intégralité des pores, on parle de surface apparente. Son unité est le $m^2 \cdot g^{-1}$.

Grandeurs caractéristiques des matériaux de stockage de H_2 : Isothermes

La quantité adsorbée sur un matériau donné varie en fonction de la pression et de la température. La courbe formée par le tracé de cette quantité sorbée en fonction de la pression est appelée isotherme. L'IUPAC classe les isothermes selon leurs formes. Selon l'IUPAC, il existe 6 types d'isothermes (figure 1.14.b).

Les isothermes de type I correspondent à des isothermes que l'on trouve sur des substrats microporeux et dont les micropores sont remplis aux plus basses pressions.

Les isothermes de type II correspondent à une adsorption multicouche sans condensation capillaire. On retrouve ces formes d'isothermes lors de l'adsorption d'azote sur des substrats non poreux ou macroporeux à 77K.

Les isothermes de type IV et plus particulièrement leurs hystérèses correspondent à une condensation capillaire dans des mésopores.

Les isothermes de type III et V ont une courbure convexe très inhabituelle. En principe ce changement de courbure s'opère sur des surfaces répulsives à l'adsorbat. L'adsorbat déjà fixé à la surface rend lui-même la surface plus attractive par sa présence. C'est par exemple le cas de la vapeur d'eau s'adsorbant sur une surface hydrophobe.

Les isothermes de type VI sont très inhabituelles et sont symptomatique de substrats aux surfaces très homogènes énergétiquement parlant. Les différentes « marches » sur ces isothermes correspondent alors à la formation d'une nouvelle couche d'adsorbat.

Dans le domaine des basses pressions, les isothermes sont souvent considérées comme affines de la pression et la quantité adsorbée suit la loi de Henry telle que :

$$m_{ads} = K.P \quad (\text{équation 11})$$

avec m_{ads} la quantité de gaz adsorbé par unité de masse de matériau, K la constante de Henry pour le système gaz-substrat et P la pression.

Grandeurs caractéristiques des matériaux de stockage de H_2 : Quantités absolues et en excès

Les principales grandeurs caractérisant les propriétés d'un matériau, en termes de stockage de gaz, sont les quantités adsorbées absolues et en excès. Ces grandeurs sont définies par la quantité de gaz adsorbée à la surface du matériau (ou dans le volume du matériau s'il s'agit d'un matériau absorbant) par unité de masse de matériau. Si ces quantités sont données en pourcentages, il s'agit alors dans l'extrême majorité des cas de pourcentages massiques correspondant à une masse de gaz fixées par unité de masse de matériau. Le principe de mesure du volume libre dans une cellule d'adsorption conduit à sous-évaluer très légèrement les quantités adsorbées. En effet la pycnométrie à l'hélium, conduite préalablement la plupart du temps, sonde aussi l'espace d'adsorption du matériau. Ceci a pour effet de surestimer le volume libre qui devrait être uniquement constitué du volume laissé libre dans la cellule d'adsorption hors du volume d'adsorption (phase de Gibbs). Lors du calcul des quantités adsorbées, par l'intermédiaire des équations d'état, une quantité de gaz est alors retranchée à la quantité totale adsorbée.

Les logiciels des instruments de manométrie haute pression donnent souvent les quantités adsorbées en excès et non en absolu. Il faut alors trouver un moyen permettant d'obtenir la quantité absolue.

La densité de la phase adsorbée varie de manière décroissante depuis la surface du substrat jusqu'à atteindre la densité du gaz non adsorbé. Cette dernière limite définit la limite de la phase de Gibbs et l'espace d'adsorption à proprement parler (*figure 1.15*).

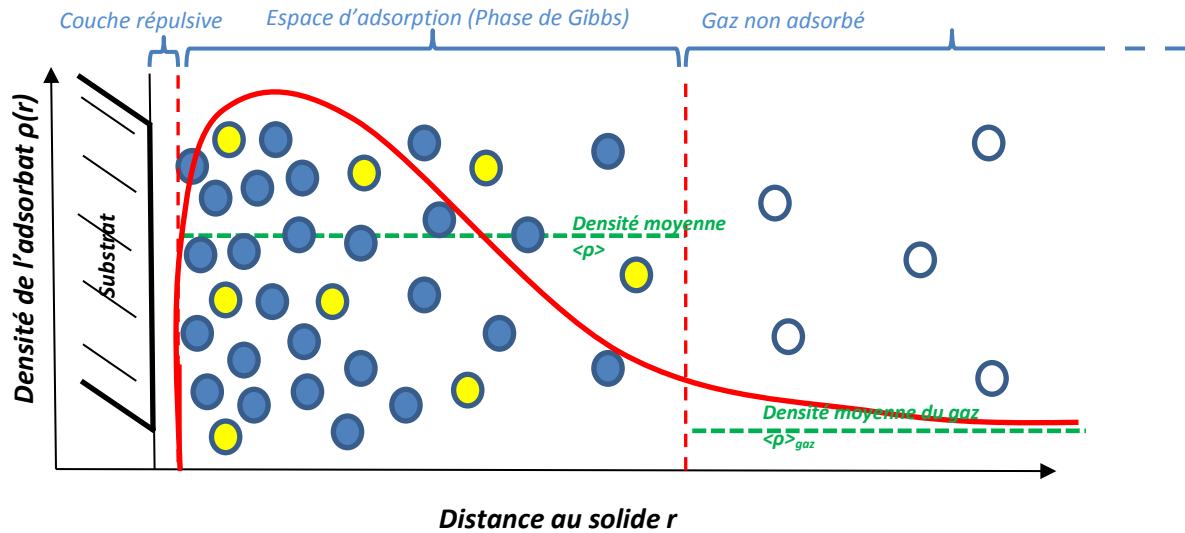


Figure 1.15 : Schématisation de l'espace d'adsorption. ○ Molécule de gaz non adsorbée, ● molécule de gaz adsorbée qui serait présente dans la phase gaz s'il n'y avait pas d'adsorption, ● molécule de gaz adsorbée en excès

A l'équilibre, l'excès d'hydrogène se définit comme :

$$m_{ex} = \int_V [\rho(r) - \rho_{gaz\ non\ adsorbé}] dV \quad (\text{équation 12})$$

où $\rho(r)$ et $\rho_{gaz\ non\ adsorbé}$ désignent les densités ou masses volumiques respectives du gaz adsorbé et du gaz non adsorbé. V désigne le volume de la phase de Gibbs pour 1 gramme de solide. m_{ex} est la quantité adsorbée en excès sur 1 gramme de substrat. On donne alors ρ_{ads} la valeur moyenne de la masse volumique dans la phase de Gibbs ($\langle \rho \rangle$ dans la [figure 1.15](#)).

Lorsque cette relation est intégrée, on a alors :

$$m_{ex} = \rho_{ads} \times V_{phase\ de\ Gibbs} - \rho_{non\ adsorbé} \times V_{phase\ de\ Gibbs} \quad (\text{équation 13})$$

Et donc finalement on a :

$$m_{ads} = m_{ex} \left(1 + \frac{PM}{ZRT\rho_{liq}} \right) \quad (\text{équation 14})$$

On peut aussi définir une quantité adsorbée totale (mais toujours par gramme de matériau) qui comprend la quantité absolue adsorbée ainsi que le volume du gaz libre compris dans les pores du solide. Cette quantité se définit simplement par rapport à l'excès comme :

$$m_{tot} = m_{ads} + \frac{1}{M} \frac{PV_p}{ZRT} \quad (\text{équation 15})$$

avec V_p le volume total des pores. La [figure 1.16](#) donne un aperçu de la forme des isothermes d'adsorption de H_2 à température cryogénique en fonction du type de quantité considérée.

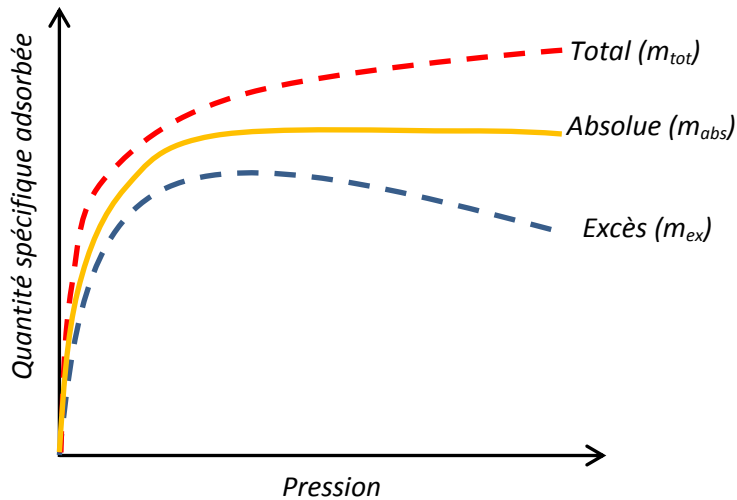


Figure 1.16 : Forme des isothermes d'adsorption de H₂ à basse température sur un substrat poreux

L'excès finit par diminuer aux hautes pressions car la densité de H₂ gazeux, à basse température, finit par augmenter plus rapidement que celle de la phase adsorbée.

Grandeurs caractéristiques des matériaux de stockage de H₂ : Thermodynamique de l'adsorption

L'adsorption sur une surface est principalement caractérisée par des grandeurs thermodynamiques telles que l'énergie d'adsorption, l'enthalpie d'adsorption et l'entropie d'adsorption. On appelle chaleur isostérique d'adsorption la quantité de chaleur mise en jeu lors de l'adsorption d'une mole d'une espèce chimique en phase vapeur sur un substrat. Cette quantité est liée à la variation d'enthalpie de la vapeur ou du gaz s'adsorbant. Le système est défini par une mole de gaz à l'infinie proximité d'une surface de substrat adsorbant. On assimilera le passage de l'état gaz ou vapeur d'une molécule vers l'état adsorbé à un changement de phase. Cette assimilation est courante et on désigne la phase adsorbée comme étant la phase de Gibbs. On considère que la pression et la température sont identiques dans les deux phases. L'enthalpie d'adsorption étant fonction de l'énergie potentielle de surface, celle-ci s'en trouve modifiée lorsque la surface du substrat est encombrée des molécules adsorbées précédemment. Les molécules précédemment adsorbées sur un substrat modifient alors les énergies mises en jeu lors de l'adsorption des molécules suivantes. La chaleur isostérique d'adsorption de H₂ sur un matériau diminue donc à mesure que le recouvrement de la surface devient important.

La chaleur isostérique d'adsorption est définie par :

$$Q_{st} = -R \left(\frac{\partial \ln(P)}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} \right)_{n_{ads}} \tag{équation 16}$$

Une dénomination différente existe lorsqu'il s'agit d'utiliser des quantités adsorbées en excès et non des quantités absolues. Il s'agit de la chaleur iso-excès qui ne sera pas utilisée dans le cadre de ce travail. On assimilera les chaleurs iso-excès aux chaleurs isostériques. Les chaleurs isostériques les plus intéressantes à déterminer étant celles à bas recouvrement du substrat, et donc dans le domaine de validité de la loi de Henry, la distinction n'est souvent pas nécessaire [78].

Pour deux isothermes réalisées à deux températures différentes sur le même solide on a (figure 1.17):

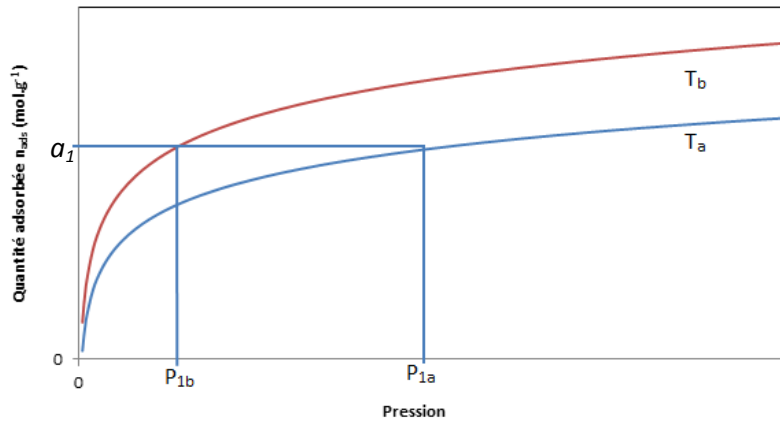


Figure 1.17 : Exemples d'isothermes d'adsorption de H₂ sur un matériau à deux températures ($T_a > T_b$)

Dans ce cas, la chaleur isostérique pour la quantité adsorbée a_1 est :

$$Q_{st} = -R \left(\frac{\ln(P_{1b} - P_{1a})}{\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_a}} \right)_{a_1} = -\Delta h \quad (\text{équation 17})$$

La distinction entre chaleur isostérique et énergie d'adsorption ou de liaison est très souvent peu explicite dans la littérature. La chaleur isostérique est une grandeur qui est le reflet de l'énergie de liaison du gaz sur le substrat. Elle n'en est que le reflet puisque les énergies de liaison sont calculées théoriquement pour un substrat modélisé ou un site d'adsorption particulier. L'adsorption se réalisant sur une multitude de sites différents et sur des substrats souvent hétérogènes, les chaleurs isostériques sont quelque peu différentes des valeurs théoriques d'énergies d'adsorption ou de liaisons.

2.2.2 Préconisations pour le stockage

Quantités

Le département de l'énergie américain (« Department of Energy » : DOE) évalue constamment le besoin en termes de capacité de stockage des systèmes. Aussi, le DOE donne des objectifs à atteindre pour que les technologies automotrices, alimentées par H₂, soient fonctionnelles à grande échelle. L'objectif général serait de pouvoir embarquer 5 kg de H₂ dans un véhicule, que ce même véhicule soit capable de parcourir 500 km et enfin que l'enceinte de stockage soit rechargeable en moins de 5 minutes [79, 80]. Sans matériau de stockage, des pressions supérieures à 35 MPa sont alors nécessaires pour atteindre les capacités de stockage autorisant des applications mobiles ou embarquées. Un refroidissement inférieur à 20 K est nécessaire dans le cas de l'hydrogène liquide. Cette dernière solution, bien qu'utilisée dans le domaine de l'aérospatiale, n'est pas envisageable pour une application grand public à cause des contraintes induites par le refroidissement. L'hydrogène absorbé ou adsorbé (phase-solide) est alors une solution envisageable. Le DOE préconise donc le développement de matériaux pour le stockage de l'hydrogène, et fixe des

lignes directrices en termes de quantités stockées. Aux horizons 2017 et 2020 des capacités respectives de stockage gravimétriques de 5.5 et 7.5 % ($\text{kg}_{\text{H}_2} \cdot \text{kg}_{\text{systeme}}^{-1} \times 100$) ont été fixées (*Figure 1.18*) [81]. Les capacités volumiques sont quant à elles de 40 à 70 ($\text{g}_{\text{H}_2}/\text{L}_{\text{systeme}}$). Nous retiendrons simplement que les capacités pour les matériaux doivent être plus élevées que ces capacités qui prennent en compte l'ensemble du système de stockage (hydrogène, enceinte, connectique). Les capacités de matériaux devraient, in fine, s'approcher des 15 % ($\text{kg}_{\text{H}_2} \cdot \text{kg}_{\text{matériau}}^{-1} \times 100$), soit deux fois la capacité de stockage par rapport au système pour remplir leur rôle [82]. Néanmoins, des capacités moindres peuvent être admises pour des systèmes non-mobiles. Des hydrures de magnésium, pouvant stocker aux alentours de 7 % de H_2 en masse, sont envisagés pour des applications stationnaires.

Table 1. Technical System Targets: Onboard Hydrogen Storage for Light-Duty Fuel Cell Vehicles ^a			
Storage Parameter	Units	2017	Ultimate
System Gravimetric Capacity: Usable, specific-energy from H_2 (net useful energy/max system mass) ^b	kWh/kg (kg H_2 /kg system)	1.8 (0.055)	2.5 (0.075)
System Volumetric Capacity: Usable energy density from H_2 (net useful energy/max system volume) ^b	kWh/L (kg H_2 /L system)	1.3 (0.040)	2.3 (0.070)
Storage System Cost:			
	\$/kWh net (\$/kg H_2)	12 400	8 266
• Fuel cost ^c	\$/gge at pump	2-4	2-4
Durability/Operability:			
• Operating ambient temperature ^d	°C	-40/60 (sun)	-40/60 (sun)
• Min/max delivery temperature	°C	-40/85	-40/85
• Operational cycle life (1/4 tank to full)	Cycles	1,500	1,500
• Min delivery pressure from storage system	bar (abs)	5	3
• Max delivery pressure from storage system	bar (abs)	12	12
• Onboard efficiency ^e	%	90	90
• "Well" to powerplant efficiency ^e	%	60	60
Charging/Discharging Rates:			
• System fill time (5 kg)	min (kg H_2 /min)	3.3 (1.5)	2.5 (2.0)
• Minimum full flow rate	(g/s)/kW	0.02	0.02
• Start time to full flow (20°C)	s	5	5
• Start time to full flow (-20°C)	s	15	15
• Transient response at operating temperature 10-90% and 90-0%	s	0.75	0.75
Fuel Quality (H_2 from storage):^f	% H_2	SAE J2719 and ISO/PDTS 14687-2 (99.97% dry basis)	

Figure 1.18 : Les préconisations actuelles (2013) du DOE [83]

Températures

Que H_2 soit stocké afin d'être utilisé pour des applications mobiles ou non, la température de stockage doit être comprise entre -40 et 60 °C [82, 83]. Cela correspond aux températures que peut atteindre un réservoir dans un véhicule placé à l'extérieur et respectivement lors d'un hiver rude ou au soleil durant l'été dans une aire géographique présentant un climat tempéré.

Thermodynamique et leviers d'action pour les matériaux

Afin d'atteindre de telles quantités stockées à des températures aux abords de l'ambiante (ici 233-333 K), il est nécessaire d'augmenter l'énergie d'interaction entre le substrat et l'hydrogène. Le rapport du DOE utilise les termes chaleur isostérique d'adsorption (Q_{st}) et énergie de liaison/absorption sans grande distinction ce qui constitue une approximation comme on a pu l'observer avant. Le DOE préconise pour le stockage de H_2 des matériaux exhibant des chaleurs isostériques et des énergies de liaisons comprises entre 10 et 40 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [84]. Comme il a été remarqué, les énergies de liaisons entre H_2 et un métal sont plutôt de l'ordre de 100-500 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ sur

les métaux de transition, ce qui est bien trop important. Il en va de même pour les hydrures qui ont des températures de désorption souvent élevées (souvent > 150 °C). Concernant les adsorbants, le principal levier d'action est de recourir à des métaux ou des métalloïdes afin d'augmenter les énergies d'interactions entre H₂ et le substrat. Ces métaux doivent être finement dispersés afin d'obtenir les interactions escomptées. Les principaux leviers d'actions permettant, selon le DOE, d'augmenter les interactions entre H₂ et le substrat sont : (1) L'augmentation des interactions de VdW et donc du potentiel de physisorption par la nano-structuration des solides (ex : utilisation de graphène, insertion de défaut dans des structure graphitiques, développement de pores très petits [85]), (2) L'augmentation des interactions soit en formant des complexes de H₂ à la surface, soit en polarisant la physisorption (ex : Adjonction/substitution d'atomes de bore ou d'azote à la surface d'adsorbants, ou intercalation de métaux alcalins [37, 39]), (3) La formation de liaisons fortes de type liaisons de Kubas par la dispersion atomique d'atomes particuliers en surface d'un support (ex : structure de type atome de tungstène complexé par de l'hydrazine [73, 74]), et enfin (4) la chimisorption faible qui est en fait une chimisorption couplée avec un phénomène de spillover (ex : nanodispersion de particules de platine sur des charbons actifs [57, 86, 87]).

2.3 Matériaux pour le stockage

2.3.1 Hydrures

Les hydrures présentent des isothermes d'absorption qui sont généralement constituées de trois parties. La première est une augmentation de la quantité absorbée en fonction de la pression ; ceci correspond à la phase de solution solide de l'hydrogène dans le métal. Ensuite, à pression constante, cette capacité augmente, ce qui correspond à un changement de phase vers la phase hydrure. Enfin, la capacité ré-augmente en fonction de la pression (solution solide de l'hydrogènes dans l'hydrure) jusqu'à saturation du matériau. Une illustration de ce comportement est fournie en [figure 1.19](#). Les isothermes sur des hydrures sont appelées courbes PCT (pour pression, composition, température) et, à l'inverse de celles des adsorbants, sont souvent représentées avec la quantité stockée en abscisse et la pression en ordonnée.

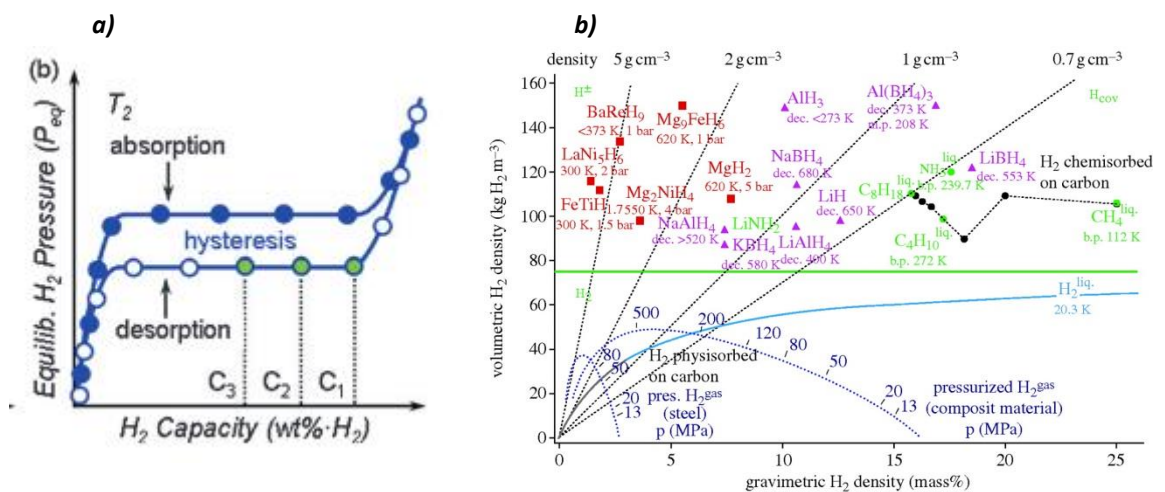


Figure 1.19: (a) Une isotherme de sorption classique sur un hydrure [79], et (b) Capacités massiques et volumiques de stockage de H₂ comparées à celles d'autres matériaux

Le problème des hydrures est leur capacité à désorber l'hydrogène absorbé. En effet, les enthalpies de désorption de certains hydrures sont de l'ordre de plusieurs dizaines de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Les hydrures exhibent des densités volumiques de H_2 souvent largement supérieures à celles des matériaux carbonés (*figure 1.19.b*). Néanmoins les hydrures requièrent souvent une chauffe afin de désorber H_2 . De plus, ces derniers subissent souvent un vieillissement au cours de leurs utilisations successives.

2.3.2 Réseaux métallo-organiques

Les réseaux métallo-organiques (« *Metal organic Frameworks* » : MOFs) sont des polymères de coordination dont la structure est obtenue par la coordination d'un métal par des espèces organiques. L'assemblage des différentes unités de coordination forme alors un réseau cristallin. Un exemple de MOF à structure cubique peut être trouvé en *figure 1.20*:

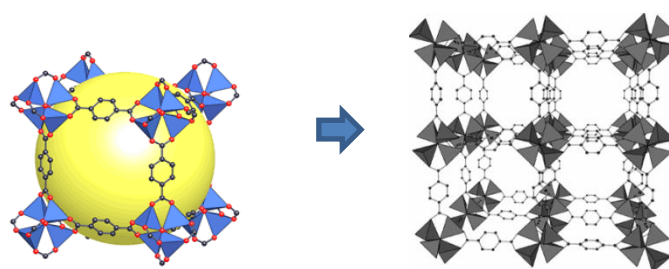


Figure 1.20 : MOF à structure cubique (ici : structure finale du MOF-5) [88, 89]

Les familles de MOFs sont nombreuses et se départagent en fonction de la nature des ligands, des métaux, de la géométrie du réseau final. Néanmoins, on peut citer quelques familles de MOFs tels que les MIL (matériaux de l'institut Lavoisier), les IRMOF-XX (avec XX un nombre entier et IR pour « *Isoreticulated* ») ou encore les HKUST (pour Hong-Kong university of science and technology). Parmi les MOFs les plus connus, le NU-100 et le MOF-201 montrent des propriétés exceptionnelles de stockage de H_2 à basse température. Avec leurs surfaces spécifiques supérieures à $6500 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (6515 et $6580 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ respectivement), ils sont en effet capables de stocker jusqu'à 9 % de H_2 en excès à 4 MPa et 77 K ce qui correspond à environ 16 % en quantité absolue [90, 91]. Ceci les classe parmi les meilleurs matériaux de stockage de H_2 à température cryogénique. La *figure 1.21* présente la dépendance à la surface de la capacité de stockage (quantité adsorbée maximale en excès) de certains MOFs à 77K.

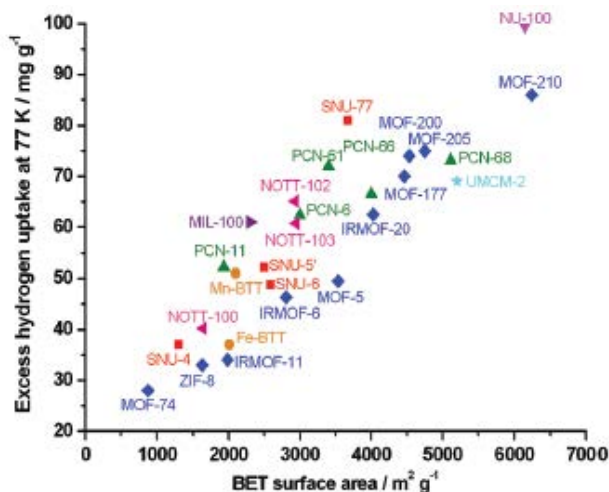


Figure 1.21 : Capacité de stockage de quelques MOFs en fonction de leurs surfaces spécifiques [88]

Néanmoins, si les MOFs se présentent jusqu'ici comme les matériaux idéaux pour le stockage de H₂, ils souffrent tout de même de certains inconvénients tels que de trop basses chaleurs isostériques rendant ainsi leur utilisation à température ambiante peu efficace [88]. Selon la voie de synthèse ou de traitement post-synthèse, il est possible d'avoir des MOFs ayant des centres métalliques accessibles au gaz, ce qui a pour effet possible d'augmenter les interactions entre le substrat et le métal. Certains auteurs montrent que cet effet est minime et qu'il faut alors trouver d'autres méthodes permettant de maximiser ces interactions [88]. Le dégagement des sites métalliques n'augmente pas significativement les chaleurs isotériques (valeur maximale de 10 kJ.mol⁻¹) ou l'excès d'hydrogène (valeur maximale aux alentours de 1 % en excès à température ambiante). Afin de pallier ce problème, d'autres méthodes telles que le dopage au lithium de MOFs sont à l'étude [92]. En outre, il a été démontré que l'augmentation de surface a, dans bien des cas, un effet positif sur les capacités stockées, une augmentation trop importante de la surface spécifique tend à diminuer la densité volumétrique de stockage. Un optimum de surface a été trouvé entre 3100 et 4800 m².g⁻¹ [93]. La sensibilité à l'eau de telles structures reste néanmoins un réel problème quant à leur utilisation massive [94].

2.3.3 Détail sur les matériaux poreux carbonés

Panorama des matériaux carbonés et voies de synthèse : Généralités sur le carbone

L'élément carbone fait partie du groupe des cristallogènes et de la première période du tableau périodique. L'isotope du carbone le plus répandu sur notre planète est le carbone 12 (¹²C) qui comprend donc 12 nucléons dont 6 neutrons et 6 protons. Les phases majoritaires du carbone sont des phases des états solides telles que le graphite et le diamant. Néanmoins, la synthèse de diamant requiert de très hautes pressions. Les solides carbonés étudiés dans cette thèse seront donc des solides apparentés au graphite. La structure électronique du carbone est 1s² 2s² 2p². Le carbone possède 4 électrons de valence et peut donc former des liaisons covalentes avec 4 autres atomes de carbone pour respecter la règle de l'octet. Pour un matériau composé intégralement ou en grande majorité de carbone, les trois possibilités d'hybridation existent. Il existe en plus une hybridation appelée sp² courbe. Les matériaux carbonés sont donc, dans une première approche, identifiés par leurs formes allotropiques. Les différentes formes allotropiques du carbone sont présentées en [figure 1.22](#).

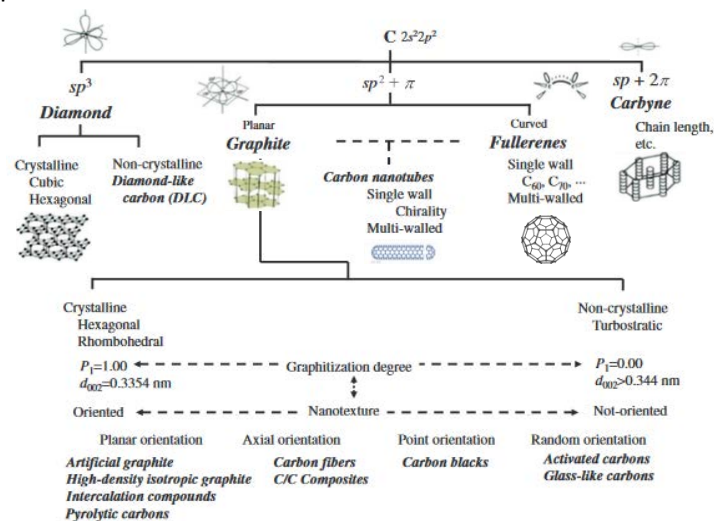


Figure 1.22: Les différentes formes allotropiques du carbone (d'après [95, 96])

Les matériaux poreux carbonés utilisés habituellement dans le domaine de la recherche pour stocker H_2 sont : les carbones graphitiques et donc présentant un ordre des plans d'atomes de carbone suffisamment important, les carbones dont la structure est dérivée de celle du graphite (charbons activés et nanofibres de carbone principalement), les nanotubes de carbone et les fullerènes. On préfère utiliser la dénomination de charbon activé plutôt que charbon actif en référence à l'étape d'activation qui permet leur synthèse (des charbons actifs ont en plus des fonctionnalités chimiques les rendant actifs vis-à-vis de telle ou telle espèce chimique). A l'heure actuelle, la synthèse de carbone et de fullerènes en quantité suffisante demeure un challenge [97, 98].

Panorama des matériaux carbonés et voies de synthèse : Nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone sont des matériaux dont la synthèse est délicate. Les nanotubes sont synthétisés soit par décharge électrique ou par croissance sur un substrat métallique. Ils ont été découverts en 1991 et présentent un rapport d'aspect (longueur/diamètre) initialement fixés à 132000000:1 [99]. Ils sont constitués de plans d'atomes de carbone enroulés de telle sorte qu'ils forment des nanotubes. Ces nanotubes peuvent être multicouches (« multi-walled carbon nanotubes » : MWCNTs) ou monocouches (« single-walled carbon nanotubes » : SWCNTs). Ils étaient pressentis pour devenir des matériaux de stockage de H_2 ayant de grandes capacités. Si les premières expériences donnaient des capacités de stockage d'hydrogène comprises entre 4 et 10 % [100, 101], il s'est avéré que ces mesures étaient erronées et que les valeurs étaient plutôt comprises entre 0.1 et 0.25 % [102, 103]. Ces disparités ont été expliquées plus tard par l'imprécision de mesure des appareils de l'époque et par les disparités en termes de qualité des matériaux synthétisés [104].

Panorama des matériaux carbonés et voies de synthèse : Graphite et graphène

Les structures 3D étudiées ici seront donc soit des structures graphitiques, soit des matériaux de type charbon activé. Concernant les structures graphitiques, les atomes ont une géométrie locale de type AX_3 et forment des plans aromatiques dont l'espacement est 0.335 nm. L'isolation par différentes méthodes d'un seul plan du graphite conduit à la formation d'un matériau appelé graphène. Cette synthèse peut être effectuée par exfoliation du graphite, dépôt chimique en phase vapeur ou bien encore par voie solvothermale [105-107]. La structure la plus courante du graphite, dite hexagonale, est présentée en [figure 1.23](#).

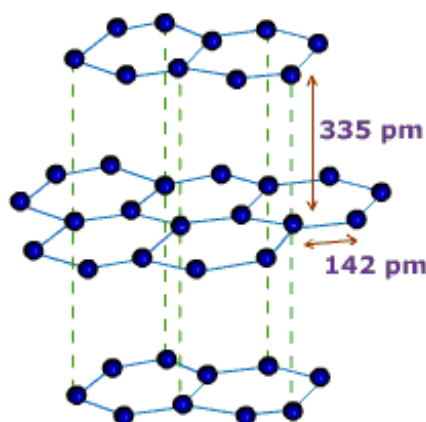


Figure 1.23 : Structure du graphite hexagonal

Les matériaux graphitiques sont synthétisés à l'aide de précurseurs graphitisables, c'est-à-dire de matériaux carbonés dont le taux de réticulation est relativement faible et autorisant une réorganisation des plans lors d'une chauffe. Une chauffe progressive d'un matériau carboné graphitisable permet l'élimination de l'hydrogène et des hétéroatomes tels que l'oxygène, l'azote, le soufre, le phosphore et les halogènes. La première étape de la chauffe, appelée carbonisation, est une pyrolyse effectuée sous atmosphère inerte (jusqu'à 1500 K). C'est durant cette étape que la majeure partie des hétéroatomes est éliminée. L'organisation du matériau, bien qu'ayant commencé durant la carbonisation, se poursuit durant la phase de chauffe suivante jusqu'à une température d'environ 3000 K à laquelle le matériau, s'il est graphitisable, sera parfaitement ordonné. La **Figure 1.24** schématise le procédé de graphitisation.

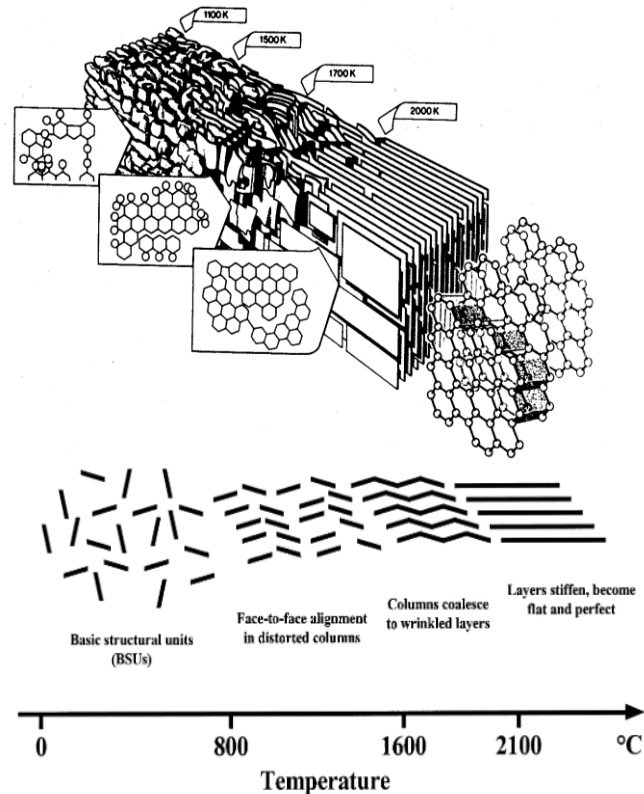
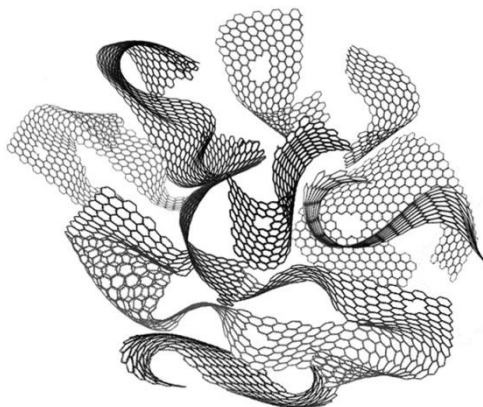


Figure 1.24 : Les différentes étapes de la graphitisation [95, 108]

La graphitisation peut être catalysée et rendue possible, même sur certains matériaux non graphitisable usuellement, par de nombreux métaux. Il a même été démontré que dans certaines conditions elle pouvait être conduite à des températures encore plus basses et comprises entre 673 et 973 K [109]. La surface spécifique maximale d'un matériau graphitique est au maximum égale à $2630 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Généralement, le graphite n'est pas utilisé en tant qu'adsorbant de l'hydrogène car, lorsqu'il n'est pas exfolié ou activé, il présente une très basse surface spécifique. La surface d'un graphite brut est inférieure à $10 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et ne permet pas de stocker l'hydrogène [110]. Hormis les graphites et anthracites activés qui font partie de l'ensemble des charbons activés, il existe des matériaux non activés similaires à du graphite exfolié mais dont les propriétés de stockage sont relativement basses. Il s'agit des nanofibres de carbone graphitique. Ces matériaux présentent à l'origine une surface proche de $50 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ puis, après exfoliation par traitement haute température avec un acide fort (ce qui a pour effet de séparer les plans du graphite), les surfaces finales obtenues sont de l'ordre de $500 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et les capacités stockage sont inférieures à 1.2 % à 77 K et 2 MPa et à 0.3 % à 300 K et 2 MPa [111].

Panorama des matériaux carbonés et voies de synthèse : Généralités sur les charbons activés

Les charbons activés sont quelque peu différents. Ils sont très désordonnés au sens où il n'y a pas d'ordre à longue distance de la structure carbonée en leur sein. Ils ont toujours une structure 3D mais l'hybridation peut alors être sp^2 ou partiellement sp^2 courbe. En comparaison avec le graphite, la structure des charbons activés est très défectueuse et peut être présentée par un modèle de « papier froissé » tel que celui montré en [Figure 1.25](#).

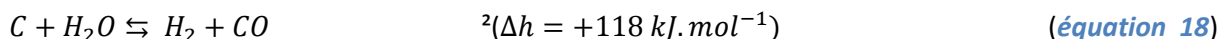


[Figure 1.25](#) : Structure d'un charbon activé [112]

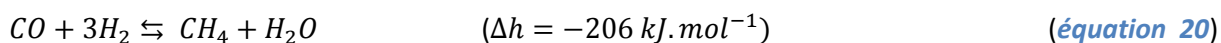
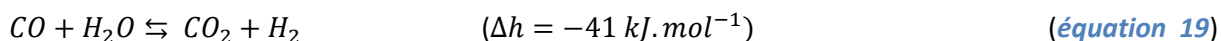
Les charbons activés sont préparés par la carbonisation, puis l'activation d'un précurseur carboné. Les précurseurs peuvent avoir une origine biosourcée (ex : bois) ou non (ex : résine phénoliques). La carbonisation et l'activation peuvent être simultanées ou bien être réalisées en deux étapes distinctes. L'activation consiste en une oxydation modérée du précurseur lors de la chauffe. Le but de l'étape d'activation est d'ouvrir et de développer la porosité du matériau préalablement bloquée par les goudrons carbonisés issus de la pyrolyse [113]. Globalement les pyrolyses simples se déroulent entre 873 et 1173 K tandis que les activations se déroulent entre 700 et 1373 K. On distingue classiquement deux types d'activations, l'activation dite physique et l'activation dite chimique.

Panorama des matériaux carbonés et voies de synthèse : Activations physiques

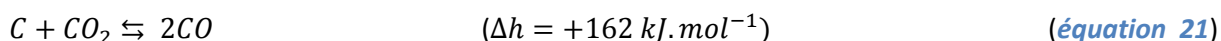
Les activations physiques se déroulent à des températures comprises entre 1073 et 1373 K. La dénomination « physique » est trompeuse car il y a toujours une réaction chimique mise en jeu lors de l'activation. Cette dénomination sert en fait à désigner les activations réalisées par un agent sous forme gazeuse. Les principaux agents d'activation physique sont la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone. La vapeur d'eau réagit de la manière suivante avec le carbone :



Les espèces chimiques libérées par la gazéification que sont H_2 et CO ne sont pas inertes. A ce titre deux autres réactions sont à prendre en compte.



Le CO_2 réagit quant à lui de la manière suivante:



Globalement les réactions mises en jeu lors de ces activation sont endothermiques : c'est la raison pour laquelle elles se déroulent dans des fours balayés par le gaz activant et que les températures requises sont relativement élevées (1073-1373 K). Les principaux paramètres ajustables lors de ces synthèses sont la température, le flux d'agent activant et le temps d'activation. Plus la température ou le flux sont élevés plus l'oxydation est importante. Il en va de même pour le temps d'activation. La **figure 1.26** met en évidence cette tendance. Cela a pour effet de développer la surface du matériau mais, passé un certain seuil, l'oxydation du matériau devient tellement importante que cela détruit une partie des pores en les élargissant et produit l'effet inverse. L'augmentation de la température a toutefois un effet limité. A partir d'un seuil, à durée d'activation constante, la température n'a plus d'effet significatif sur le taux d'usure ou « *burn off* », défini comme le rapport de la masse de charbon final sur la masse précurseur initial [114].

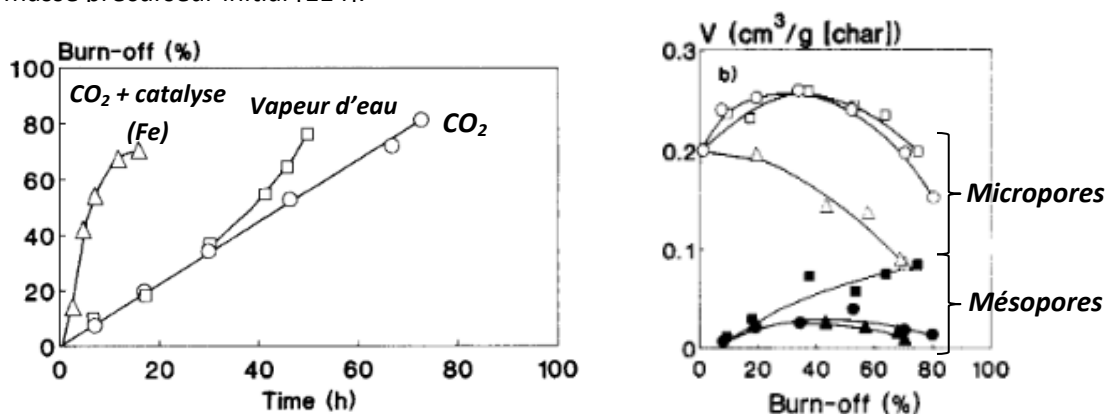


Figure 1.26 : Effet du temps d'activation : a) sur le taux de combustion (burn off), et b) sur le volume poreux de charbons activés par du CO₂ ou de la vapeur d'eau. ○ activation au CO₂ sans catalyseur, △ activation au CO₂ avec catalyse métallique (Fe) et □ activation à la vapeur d'eau [114]

La majorité des charbons activés par voie physique développent une microporosité et augmentent considérablement leurs surfaces spécifiques. Il n'existe pas de loi générale permettant de prédire le comportement d'un précurseur lors d'une activation et donc sa texture et surface spécifiques finales. Généralement les activations physiques permettent d'atteindre des surfaces maximales avoisinant 1500 à 2000 m².g⁻¹. Les charbons activés finaux sont majoritairement microporeux [115-118].

Panorama des matériaux carbonés et voies de synthèse : Activations chimiques

Les activations chimiques utilisent des substances oxydantes non gazeuses placées au début de l'étape d'activation avec le précurseur dans une nacelle. A l'opposé, les activation physiques sont des synthèses qui ne peuvent se dérouler de manière continue et sont donc des synthèses en « batch ». Elles sont donc peu usitées dans l'industrie. Les principaux agents d'activations pour ce type de synthèse sont les hydroxydes d'alcalins (NaOH, KOH), certains acides inorganiques tels que l'acide ortho-phosphorique (H₃PO₄) ou l'acide sulfurique (H₂SO₄), certains carbonates tels que Na₂CO₃ et K₂CO₃, et le chlorure de zinc (ZnCl₂). A titre d'exemple, l'effet d'hydroxydes alcalins tels que le KOH s'explique par la séquence réactionnelle suivante :





Après l'activation, il faut libérer la porosité occupée par l'oxyde de potassium, le potassium métallique et le carbonate de potassium n'ayant pas réagi. On utilise habituellement un lavage à l'acide dilué (HCl) puis à l'eau à cet effet. Ce lavage a une importance capitale sur la porosité finale obtenue [119]. L'influence de la quantité d'agent activant introduit au début de la synthèse a une influence primordiale sur la porosité du matériau. La quantité d'agent activant est définie par le rapport massique d'activation W tel que :

$$W = \frac{m_{\text{agent activant}}}{m_{\text{précurseur}}} \quad (\text{équation 30})$$

avec $m_{\text{agent activant}}$ et $m_{\text{précurseur}}$ les masses respectives d'agent d'activation et de précurseur. Cet impact a été évalué plusieurs fois notamment pour des activations d'antracite par du NaOH et du KOH.

On observe alors une influence similaire à celle décrite pour les activations physiques avec un effet de maximum qui peut survenir assez tardivement en température. La température d'activation a aussi une importance capitale [120, 121]. Un optimum en température a été trouvé à 1023 K, qu'il s'agisse d'une activation avec du NaOH ou du KOH. Au-delà de 1023 K, il est probable que les carbonates, qui ont un effet activant, à de plus hautes températures que le KOH, accélèrent tellement le processus d'activation que l'élargissement des pores induit une perte de texture et une diminution de la surface spécifique (*figure 1.27*) [122-124].

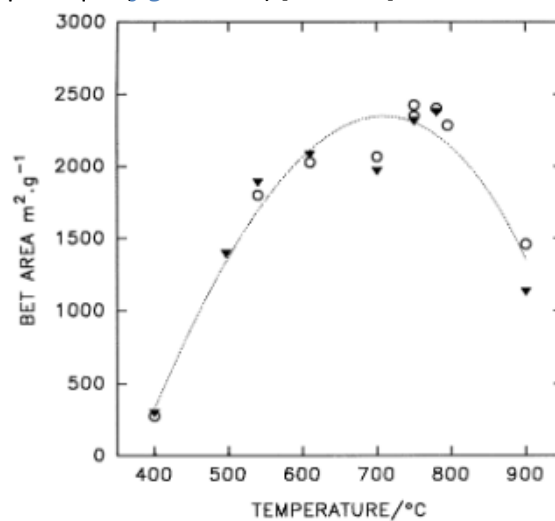


Figure 1.27 : Effet de la température d'activation sur la surface spécifique d'antracites activés par du KOH à ratio d'activation constant ($W=4$) [122]

La durée d'activation peut aussi avoir un effet sur la texture. Pour une durée comprise entre 0.5 et 2 h, ce paramètre n'est pas significatif. Pour une activation chimique avec du KOH, une durée d'environ 1 h est considérée comme acceptable et optimale [122, 123, 125].

En outre, le flux de gaz inerte et la montée en température peuvent avoir un effet, mais qui n'est pas prédominant sur la texture finale. L'effet du flux est double. Le flux de gaz inerte peut en effet permettre l'évacuation de produits réactionnels inertes bloquant partiellement la réaction mais aussi évacuer une partie des réactifs, ce dernier point ayant un effet négatif. Aussi le diazote est le gaz le plus approprié pour ce type d'activations [126]. Une montée en température relativement lente (quelques K.min⁻¹) favorise une meilleure réaction et maximise légèrement la surface finale obtenue [121].

Les charbons activés par ces voies sont aux aussi quasi exclusivement microporeux. Qui plus est, une mésoporosité initiale peut être partiellement détruite par l'activation (effondrement du charbon) lors de cette étape tant l'activation est agressive pour le matériau [127]. Les charbons activés issus de telles activations possèdent des surfaces spécifiques pouvant aller jusqu'à plus de 3000 m².g⁻¹ [120, 121, 128]. Ces surfaces seront appelées surfaces apparentes dans ce cas car elles dépassent la surface maximale théorique d'un matériau constitué de carbone. Cela provient de la méthode d'évaluation des surfaces spécifiques (l'application de l'équation de la BET) qui surestime ces aires spécifiques lorsque les solides sont très microporeux [129].

Panorama des matériaux carbonés et voies de synthèse : Chimie de surface

Après l'activation, les charbons actifs ne sont pas constitués intégralement de carbone. Si l'activation laisse effectivement place à une structure constituée majoritairement de carbone, il existe néanmoins différentes fonctions chimiques résultantes du procédé à la surface des charbons activés. Ces fonctions peuvent être issues du précurseur qui n'a donc pas été traité à une température suffisamment élevée pour désorber tous les hétéroatomes ou bien être issues de réaction entre le précurseur et l'agent d'activation. Un récapitulatif des différentes fonctions oxygénées présentes à la surface des charbons activés se trouve en [figure 1.28](#). Ce récapitulatif présente, en outre, les températures de désorption de ces différents types de fonctions expliquant ainsi la stabilité et la présence de ces fonctions dans le matériau final (les températures d'activation pouvant être inférieures à ces différentes températures de désorption).

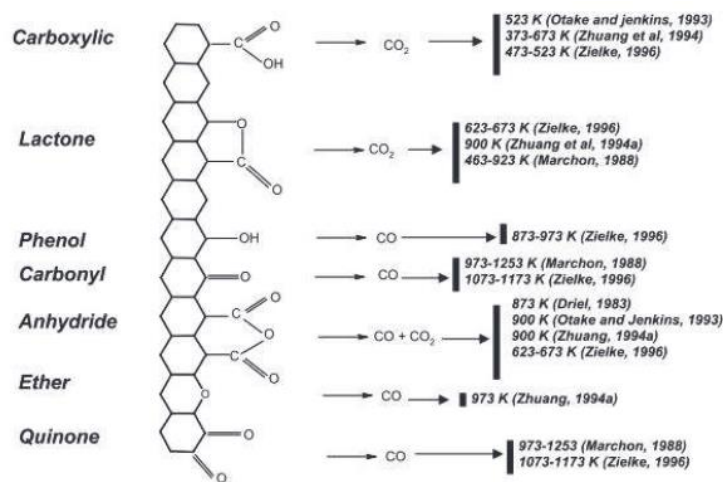
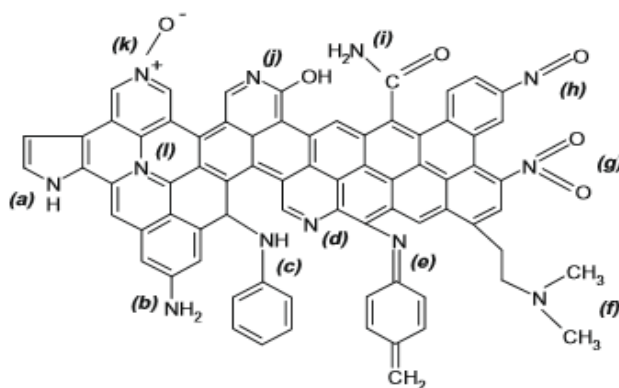


Figure 1.28 : Principales fonctions oxygénées dans les charbons activés [130]

Ces différentes fonctions sont à l'origine de différences de propriétés d'adsorption entre les charbons activés. Le caractère basique ou acide de ces fonctions détermine entre autres les propriétés d'adsorption d'espèces chimiques en phase liquide sur les charbons activés. Un charbon ayant des fonctions lui procurant un caractère basique a de meilleures propriétés d'adsorption des acides. Cette tendance a, par exemple, été démontrée en ce qui concerne l'adsorption d'acide valérique [131]. Les fonctions de surface ont en outre un effet important sur l'adsorption des métaux en solution tels que le cobalt, le nickel, le zinc, le cuivre et le cadmium [132, 133]. Les propriétés de sorption des gaz sont aussi affectées par les fonctions de surface. Le CO₂ présente un moment dipolaire permanent et peut subir de fortes attractions de la part de groupes polaires oxygénés ce qui, le cas échéant, augmente les propriétés d'adsorption du charbon activé [134].

L'adjonction d'azote dans le matériau final par différentes méthodes (amination, précurseur contenant de l'azote) permet aussi de modifier la chimie de surface des charbons activés. D'une adjonction d'azote peut résulter différentes fonctions azotés dont un résumé est fourni en [Figure 1.29](#).



Types of nitrogen surface functional groups: (a) pyrrole, (b) primary amine, (c) secondary amine, (d) pyridine, (e) imine, (f) tertiary amine, (g) nitro, (h) nitroso, (i) amide, (j) pyridone, (k) pyridine-N-oxide, (l) quaternary nitrogen.

Figure 1.29 : Les différentes fonctions azotés présentes à la surface de charbons activés [135]

Ces différentes fonctions azotées ont démontré leur importance déterminante sur les capacités d'adsorption d'ions métalliques en phase liquide tels que le chrome, le zinc, le plomb, le cadmium, le cuivre et le mercure. En outre, les propriétés d'adsorption de CO₂ gazeux se retrouvent aussi augmentées pour certains solides poreux. [136]. En revanche, l'évaluation de l'effet de telles fonctions chimiques (contenant de l'oxygène ou de l'azote) sur l'adsorption de H₂ est toujours sujette à controverse [137-139].

Lien entre texture et adsorption

Les propriétés d'adsorption de H₂ des charbons activés dépendent majoritairement de deux paramètres. La température d'adsorption et la texture du matériau ont l'effet le plus important sur les propriétés de sorption de H₂. Dans le cas d'une surface à basse température ayant adsorbé de l'hydrogène, une chauffe du système H₂/substrat engendre une désorption progressive des molécules H₂. Cette désorption se caractérise par une augmentation de l'énergie de l'adsorbat augmentant ainsi la probabilité que les molécules sortent du puits de potentiel d'adsorption. L'équilibre d'adsorption se trouve alors modifié. Lorsque le nouvel équilibre est atteint, il y a

statistiquement moins de molécules adsorbées à la surface du substrat et donc la capacité d'adsorption du matériau chute. La [figure 1.30](#) présente cet effet.

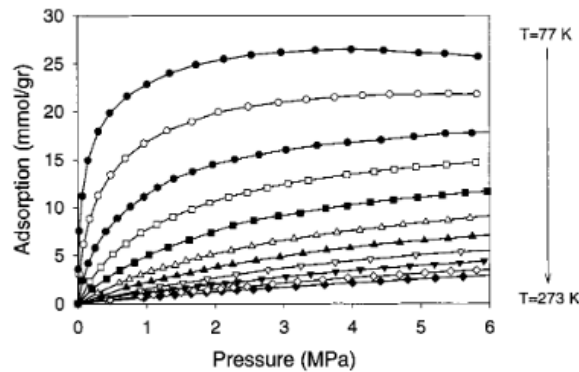


Figure 1.30 : Réseau d'isothermes d'adsorption de H₂ réalisées sur un charbon actif à différentes températures avec une résolution de 10 K [140, 141]

A basse température (souvent on considère la température de l'azote liquide), pour les matériaux carbonés, il a été démontré que la quantité d'hydrogène adsorbée dépend principalement de la surface spécifique du matériau. Une règle simple liant la quantité adsorbée en excès à la texture a été définie par Chahine [140, 141]. Cette règle empirique affirme que, pour une température égale à 77 K, l'excès d'hydrogène adsorbé est maximum entre 3 et 5 MPa et qu'il est proportionnel à la surface du matériau tel que:

$$H_{2ex} = \frac{S_{matériau}}{500} \quad (\text{équation 31})$$

avec H_{2ex} la quantité de H₂ adsorbée en excès ($g_{H_2} \cdot g_{matériau} \times 100$) et $S_{matériau}$ qui correspond à la surface spécifique du matériau ($m^2 \cdot g^{-1}$). Autrement dit, un matériau quelconque est capable d'adsorber 1% de H₂ en excès pour chaque tranche de $500 m^2 \cdot g^{-1}$ de sa surface spécifique. Cette règle a été complétée par des études sur la capacité maximale de H₂ dans les matériaux à température cryogénique. A 77 K, il a en effet été démontré théoriquement et expérimentalement qu'un matériau carboné peut adsorber au maximum $1.3 \times 10^{-5} \text{ mol}_{H_2} \cdot m^{-2}$ ce qui correspond à un maximum théorique de 6.8 % en masse totale (en opposition à l'excès) de H₂ [142]. Cette limite a été justifiée expérimentalement en montrant que la capacité de matériaux carbonés ne pouvait pas dépasser 6.4 % en excès. Ceci correspond en fait, à 3 MPa, à une quantité totale adsorbée aux alentours de 7.1 %, la différence avec la valeur théorique étant alors due à l'erreur de mesure [143].

A température ambiante, les isothermes d'adsorption de H₂ en excès n'exhibent pas de maximum car la densité de H₂ dans la phase gaz est beaucoup plus faible qu'à température cryogénique. Si on sait qu'à 77 K le maximum d'excès adsorbé est localisé entre 2 et 4 MPa pour les matériaux carbonés, à température ambiante, il faut alors donner impérativement une pression à laquelle l'excès est mesuré. La [Figure 1.31](#) met en évidence cette limite ainsi que les petits écarts à la règle de Chahine sur différents charbons dérivés d'anthracites et activés à l'aide de KOH ou de NaOH.

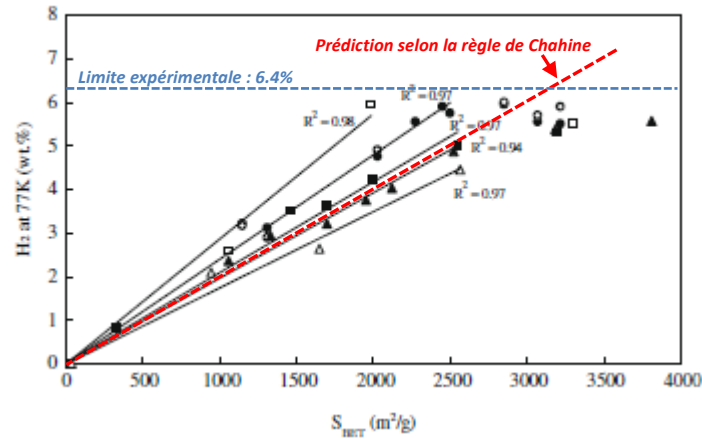


Figure 1.31 : Mise en évidence expérimentale d'une limite maximale à l'excès de H₂ dans des substrats carbonés activés par du KOH à 77 K [143]

A température ambiante et à 10 MPa, des quantités supérieures à 1 % (en excès) doivent être analysées avec de grandes précautions compte tenu des imprécisions de mesure de certains appareils [144]. Dans ces conditions, des corrélations entre la surface, le volume poreux total, le volume des micropores et l'excès de H₂ ont été mises en évidence par Xia et al. [145]. Ces corrélations sont présentées en **Figure 1.32**. Si la qualité des corrélations entre ces différents observables et la quantité de H₂ adsorbé en excès est sensiblement toujours la même, les auteurs montrent l'importance majeure des micropores et plus particulièrement ceux dont le diamètre est inférieur ou égal à 1.2 nm.

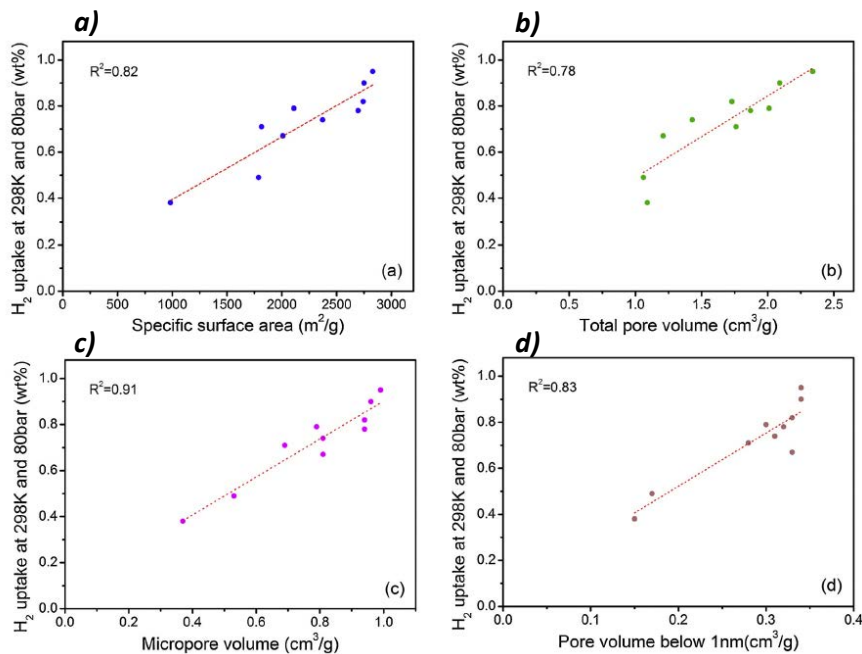


Figure 1.32 : Corrélation entre : **(a)** l'excès de H₂ adsorbé à 298 K et 8 MPa et la surface spécifique, **(b)** le volume total des pores, **(c)** le volume des micropores, et **(d)** le volume des micropores dont la taille est inférieure à 1 nm [145]

En outre, aux températures cryogéniques (77 K), il a été montré expérimentalement que l'excès de H₂ dans des anthracites activés avec du KOH suit la loi suivante (**équation 32**) :

$$H_{2_{ex}} = 7.5V_1 + 7.4V_2 + 5.8V_3 + 2.3V_4 \quad (\text{équation 32}) [128]$$

avec V_1, V_2, V_3 , et V_4 les volumes de pores dont le diamètre est compris dans les intervalles 0-0.5 nm, 0.5-0.7 nm, 0.7-2 nm et 2-50 nm, respectivement. Ceci montre bien l'effet de la taille de pores sur les quantités d'hydrogène adsorbées en excès. Plus les pores sont petits, plus l'effet de recouvrement de potentiel est important. Néanmoins, le recouvrement de la partie répulsive du potentiel d'adsorption devient aussi important. Les pores dont le diamètre devient très petit devraient donc avoir une contribution très faible. Cette contribution des pores de taille inférieure à 0.5 nm peut provenir de fonctionnalités particulières à la surface du carbone ou d'atomes de potassium augmentant la physisorption de H_2 par effet de polarisation, ou encore du fait que, dans le cas du potentiel de Steele, on assiste encore à un sous-estimations de l'attractivité du carbone par rapport à un potentiel issu de simulation plus complexe [37, 39, 146]. En outre, le fait que les pores ne soient pas plans a aussi un effet sur le potentiel. Une surface aux pores dont les surfaces ondulent exhibe des propriétés différentes d'adsorption par rapport à une surface plane [147].

De manière complémentaire à ces démonstrations, plusieurs auteurs ont montré que la taille optimale des pores pour le stockage de H_2 devrait se situer aux environs de 0.6 nm. Ces auteurs ont en effet montré que cette taille optimale est de 0.68 nm [85], 0.7 nm [148], 0.71 nm ou bien plus simplement comprise entre 0.5 et 0.7 nm [128]. De surcroît, Cabria et al. ont démontré la nécessité de ne pas avoir de trop petits pores ($l > 0.53$ nm) afin d'atteindre les préconisations du DOE [149].

Plus récemment, Mokaya et al. ont démontré la nécessité de représenter la quantité totale de H_2 adsorbé en excès divisée par unité de surface du matériau en fonction de la taille de pores à une pression et température données pour comparer les propriétés de sorption des matériaux [150]. L'intérêt de cette méthode est de pouvoir s'affranchir des variations de propriétés texturales au sein d'une famille de matériaux et de pouvoir comparer les propriétés surfaciques intrinsèques de chacun d'entre eux. Cela permet alors d'évaluer la potentialité du matériau indépendamment de sa texture. La **Figure 1.33** rend compte des différences de propriétés d'adsorption de différents matériaux lorsque la taille de pores varie.

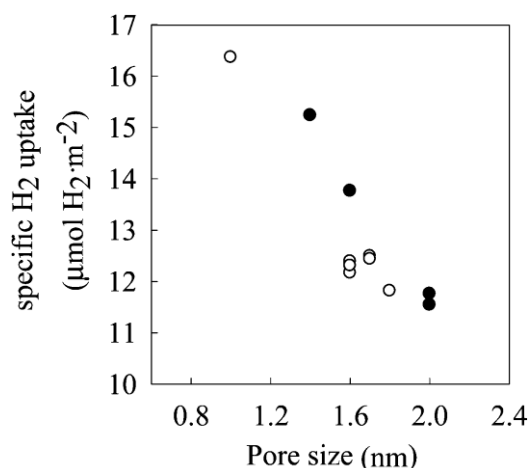


Figure 1.33 : Dépendance de la quantité spécifique adsorbée de la taille moyenne des pores [150]

Un observable supplémentaire est la chaleur isostérique d'adsorption. Cette dernière varie, selon les modèles, de 2 à 6 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour un plan du graphite, c'est-à-dire pour une unique surface de carbone exposée à H_2 ou du graphène [151, 152]. D'autres auteurs ont démontré la variation de chaleur

isostérique en fonction de la taille de pores. En fonction du modèle utilisé, les chaleurs isostériques sont comprises entre 2 et 12 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [153]. Le même auteur donne le maximum de chaleur isostérique ($11.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) qui est localisé aux alentours de 0.62 nm, ce qui est bien en accord avec les taille de pores optimales suggérée plus haut [153].

Dopage des matériaux carbonés : Efficacité de la décoration par des métaux

Le spillover permet à l'hydrogène atomique fixé sur un métal nano-dispersé de migrer sur le support du métal. Bien que le phénomène soit connu depuis de nombreuses années, le fait d'envisager le spillover pour le stockage de l'hydrogène est beaucoup plus récent. En 1988, Schwartz et al. ont pressenti que les métaux pourraient être d'une aide précieuse en matière de stockage de l'hydrogène à basse température. Si cette tentative s'est révélée infructueuse à l'époque, c'est parce que les auteurs pensaient que le spillover se déroulerait à température cryogénique et qu'il pourrait augmenter les capacités stockées le cas échéant. Il a depuis été démontré que le spillover est un phénomène activé nécessitant pour se dérouler une température proche de l'ambiante [71, 154-157]. Au début des années 2000, le phénomène commence à être envisagé comme levier d'action pour le stockage de H_2 en phase solide [155]. La migration des atomes d'hydrogène à la surface du matériau support semble prometteuse et plusieurs groupes de recherche se lancent dans les expérimentations. Yang et al. ont dopé des charbons activés et des carbones issus d'une méthode de synthèse par *Template* (imprégnation) à l'aide de nanoparticules de ruthénium, de platine et de nickel. Ils ont réussi à augmenter la capacité de stockage de ces matériaux jusqu'à des valeurs proches de 1.6 % à 298 K et 10 MPa, ce qui est exceptionnel compte tenu du fait que leurs matériaux originaux ne stockaient que 0.8 % de H_2 dans les mêmes conditions. Ces résultats sont d'autant plus remarquables que la surface apparente a été grandement réduite par le dopage (environ $600 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ de perte de surface pour tous les échantillons). La valeur la plus élevée a été obtenue pour un carbone contenant du ruthénium dont la taille des nanoparticules avoisine les 2 nm. A 10 MPa et 298 K, ce solide adsorbe 1.56 % de H_2 pour une surface apparente de $3004 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ et 6% (massiques) de ruthénium dispersé. Le platine donne aussi de bons résultats avec 1.3 % de H_2 à 10 MPa et 298 K, et pour une surface apparente de $3126 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Le nickel, bien que moins bon et avec une taille de particule légèrement supérieure (5 nm) permet tout de même d'atteindre 1.1 % dans les mêmes conditions (*Figure 1.34.a*). Les chaleurs isostériques obtenues sont extrêmement élevées par rapport à celles des charbons activés usuels. Les chaleurs isostériques (*Figure 1.34.b*) sur ces métaux sont de l'ordre de la centaine de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ alors que sur un matériau constitué exclusivement de carbone, elles sont comprises entre 2 et 12 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Les chaleurs isostériques initiale de l'ordre de 25 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ mettent alors en évidence un effet au niveau des interactions entre l'hydrogène et les particules métalliques [157].

D'autres auteurs tels que Saha et al. ont aussi dopé des carbones (mésoporeux, cette fois) à l'aide de palladium de platine, de nickel et de ruthénium [158]. Dans ce cas de figure, le palladium donne les meilleurs résultats. Ce qui n'est pas surprenant au regard du fait que, selon la taille des particules, le palladium peut former un hydrure dans les particules les plus grosses[159]. L'adsorption s'en trouve améliorée d'un facteur allant de 2.7 à 5.4 à 0.1 MPa et allant de 1.38 à 3.69 à 30 MPa.

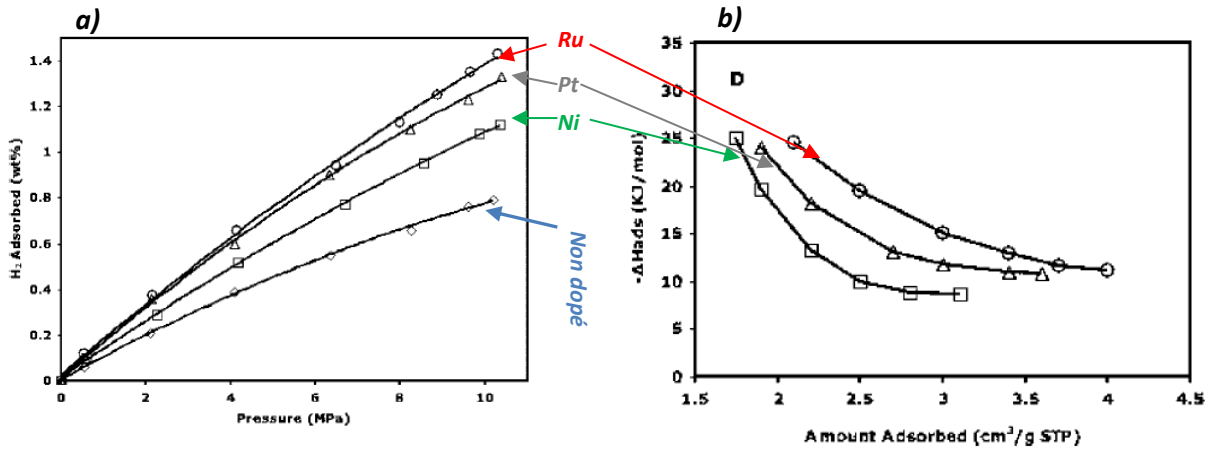


Figure 1.34 : Propriétés d'adsorption de solides carbonés microporeux issus de *templates* et décorés avec des nanoparticules de Ru, Pt et Ni : **(a)** Isothermes d'adsorption en quantité absolue à 298 K, et **(b)** Chaleurs isostériques d'adsorption [157]

En outre, la préparation du matériau et la réduction du métal jouent un rôle important sur les propriétés de surface et d'adsorption des nanoparticules. Si lors de la synthèse le carbone est un bon réducteur, une réduction supplémentaire à l'aide de H₂ gazeux à température élevée aide à réduire les nanoparticules et augmente ainsi les propriétés d'adsorption du métal. En outre, la fraction chimisorbée sur le métal n'est, dans le cas du nickel, désorbable qu'à des températures avoisinant les 423 K. Une désorption préalable à l'adsorption est alors nécessaire afin de nettoyer la surface du métal avant toute caractérisation[61]. D'autres expériences menées sur des MWCNTs montrent que la décoration avec du cobalt, du fer, du nickel ou encore du palladium peut améliorer les propriétés de sorption des matériaux. Le palladium, bien que coûteux et formant des hydrides, reste l'agent dopant le plus efficace [160]. Une méthode de calcul récente développée par Nishihara et al. permet maintenant de calculer de manière approximative la quantité de H₂ engagée dans un processus de spillover sur un matériau en se servant d'un matériau de référence non dopé. Un schéma explicatif de la méthode est présenté en **Figure 1.35**. [161]

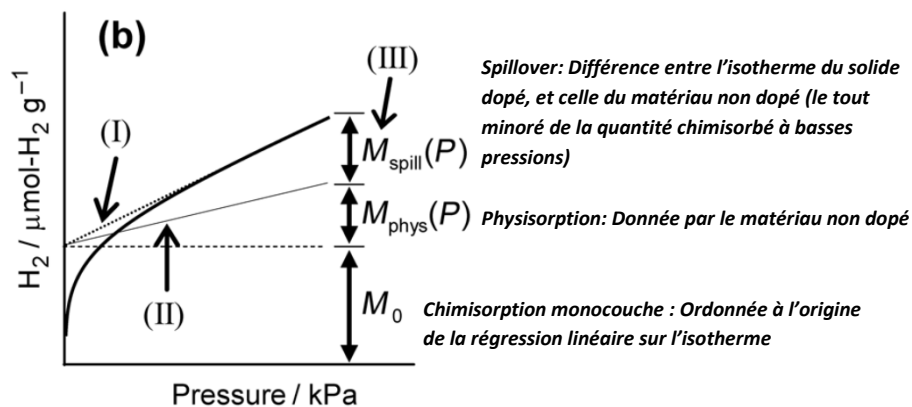


Figure 1.35 : Schématisation de la méthode de Nishihara et al. pour la quantification du spillover [161]

Cette méthode est approximative pour trois raisons. La première est que le spillover peut avoir lieu à basse pression, mais qu'aux basses pressions on le néglige devant la quantité chimisorbée en monocouche à la surface du matériau [156]. Ensuite, le dopage peut réduire la surface spécifique et

changer la distribution de tailles de pores, ce qui a pour effet de diminuer le potentiel d'adsorption et donc les propriétés apparentes du matériau. Si la condition d'égalité des surfaces spécifiques n'est pas respectée, alors il faut raisonner en termes de quantité de H₂ adsorbé par unité de surface comme il a été montré par Mokaya et al. [150]. Si les distributions de tailles de pores sont trop affectées par le dopage (changement trop important de la taille moyenne de pores), alors il se peut que les solides ne soient en aucun cas comparables et la méthode ne pourra alors pas être appliquée. Une illustration du problème de variation de la surface spécifique est donnée en [Figure 1.36](#).

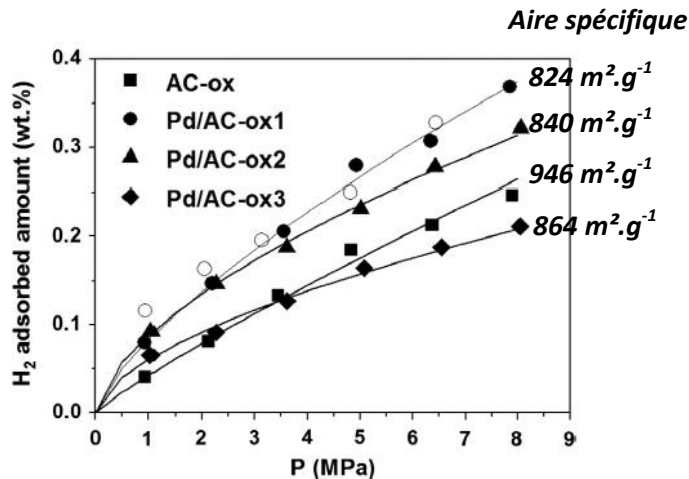


Figure 1.36 : Isothermes d'adsorption sur des charbons actifs dopés au palladium à 298K [68]

Le point de croisement entre les isothermes des solides Pd/AC-ox3 (dopé au palladium) et AC-ox (non dopé) est appelé point d'inversion par les auteurs. Si on applique la méthode de Nishihara et al. à ce cas, les quantités engagées dans un processus de spillover seront forcément négatives à partir de ce point (ou même avant). Cela montre la nécessité de raisonner en termes de quantités adsorbées par unité de surface et non par gramme de matériau. De plus, cette méthode ne serait absolument pas applicable ici car le palladium absorbe l'hydrogène au point de former des hydrides, ce qui fausserait encore le résultat.

Malgré l'abondance de la littérature existante sur le phénomène de spillover depuis les années 60, celui-ci reste sujet à caution dans la communauté scientifique. Des études complémentaires sont donc requises afin de l'expliquer au mieux. En particulier sur les métaux de transition tels que le fer le nickel, le cobalt qui sont, certes, bien moins onéreux que le palladium ou le platine, mais qui exhibent des propriétés moindres. La difficulté de mesure des quantités chimisorbées et engagées dans un processus de spillover sur des charbons dopés à l'aide de ces métaux est principalement due à la petitesse des quantités adsorbées [162].

Dopage des matériaux carbonés : Effet du support et intimité de contact

Le support doit pouvoir être partiellement réductible afin de permettre le spillover. A ce titre, les groupes de surface oxygénés ont un effet bénéfique sur le spillover. Ces fonctions oxygénées sont en effet attractives pour l'hydrogène sur le support au sens où elles peuvent favoriser la physisorption de H₂, la migration d'hydrogène atomique engagé dans un processus de spillover et la formation d'îlots d'hydrogène atomique autour de ces fonctions oxygénées. La [Figure 1.37](#) illustre le phénomène d'îlots [67, 163].

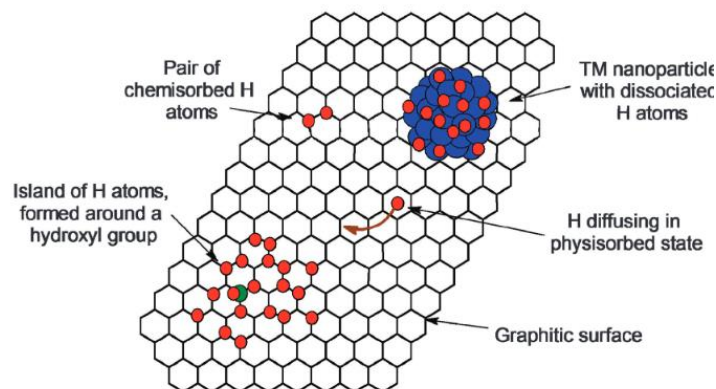


Figure 1.37 : Phénomène d’îlots d’hydrogène atomique autour d’un groupement hydroxyle [67]

Expérimentalement, l’oxydation partielle de matériaux a déjà fait ses preuves en ce qui concerne l’augmentation de l’effet de spillover à basse pression. Des charbons activés décorés avec des nanoparticules de platine et oxydés avec de l’acide sulfurique ont, en effet, montré des capacités environ 20% supérieures à celle du charbon non oxydé pour des pressions inférieures à 0.15MPa [68].

Le dopage au bore permet, quant à lui, lorsqu’il est fait en amont du dépôt de nanoparticules, d’obtenir de meilleures distributions de particules et de stabiliser ces particules à la surface du carbone. Ces particules en contact avec le bore ont en effet une affinité moindre pour le carbone. Ceci est dû à la formation d’un nano-alliage entre le métal précieux (Pt ou Ru) et le bore [164].

En outre, le bore et l’azote ont des effets similaires sur le stockage de l’hydrogène, à savoir de perturber la structure électronique du carbone initial et ainsi d’induire une adsorption polarisée qui peut ensuite favoriser le spillover en abaissant la barrière d’activation de la dissociation. Des charbons activés dopés à l’azote par voie plasma puis décorés par du palladium ont montré des capacités d’adsorption égales à 4% à 298K et 4MPa. Des quantités aussi élevées ne sont bien sûr pas uniquement du fait du spillover (le palladium étant un adsorbant pouvant s’hydrurer). Néanmoins, il a été théoriquement démontré que l’azote pouvait jouer un rôle non négligeable dans les propriétés de sorption de tels matériaux par le biais de la polarisation qu’il induit [137].

L’intimité du contact entre les nanoparticules et le matériau support revêt une grande importance. Diverses techniques servant à maximiser le contact entre les nanoparticules ont été développées par Yang, Lueking, et Li et al. [69, 155, 165]. Ces techniques consistant en des réductions des nanoparticules sur le support, par exemple, permettent ainsi d’avoir un meilleur contact entre les nanoparticules et le carbone. Les solides dopés par Yang et al. et réduits de cette manière ont permis d’obtenir jusqu’à 1.54 % de H₂ adsorbé en quantité absolue [157].

2.4 Objectifs de la thèse

L’objectif principal de cette thèse est l’observation des effets du dopage sur la sorption d’hydrogène sur des supports carbonés microporeux. L’idée maîtresse et finale de cette thèse est l’augmentation des capacités de stockage grâce à une amélioration de l’emploi des différents phénomènes

d'adsorption. Dans cette thèse, le parti pris est de jouer majoritairement sur la chimisorption dissociative et le spillover. Néanmoins une approche par chimisorption polarisée (alcalins) pourra aussi être utilisée le cas échéant. De plus, un accent est mis sur le côté durable et « vert » des matériaux synthétisés. A ce titre, les matériaux supports seront en partie issus de biomasse ou de la filière agroalimentaire lorsque cela ne court-circuite pas les emplois de telle ou telle ressource. Des précurseurs tels que le saccharose, les tannins ou encore la paille de riz pourront être utilisés.

En outre, les métaux utilisés devront être relativement courants, peu onéreux et présentant tout de même une activité catalytique intéressante. C'est donc naturellement que nous nous sommes tournés vers le fer, le nickel, et le cobalt. De plus, des méthodes innovantes telles les synthèses hydrothermales pourraient être avantageuses à la fois pour augmenter la teneur en carbone du matériau, mais aussi comme moyen d'imprégnation ou de dopage par décoration de nanoparticules ou adjonction d'hétéroatomes. La **Figure 1.38** récapitule les données d'entrée du problème (faible coût et faible empreinte écologique) en dessous desquelles sont représenté les deux objectifs principaux.

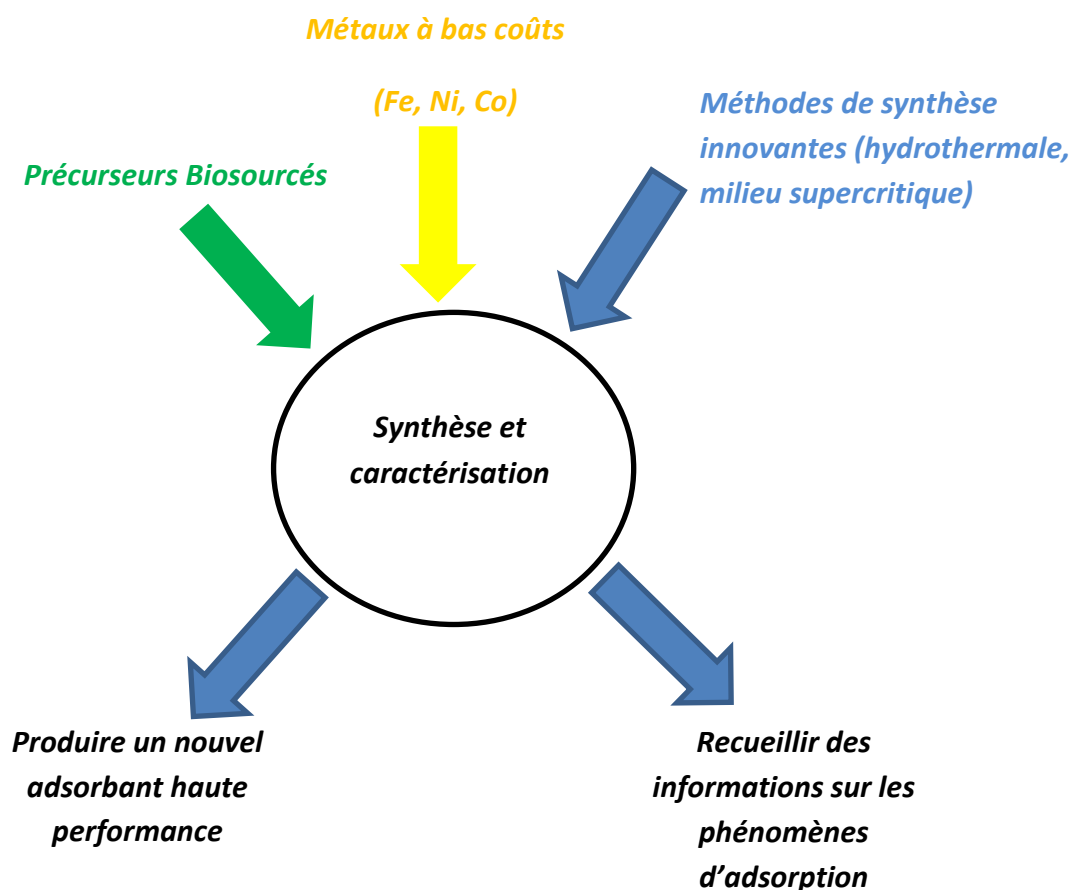


Figure 1.38 : Récapitulatif de la démarche exploratoire suivie dans la thèse

Bibliographie :

- [1] J.-C.-F. Hœfer, La chimie enseignée par la bibliographie de ses fondateurs, Hachette, 1865.
- [2] M. Doré, Leçons de Chimie élémentaire appliquées aux arts industriels et faites aux ouvriers du XII^e arrondissement, Librairie des corps impériaux des ponts et chaussées et des mines, 1855.
- [3] H. K.P, H. G, Molecular spectra and molecular structure, Van Nostrand Reinhold Company, 1979.
- [4] K. Piszczatowski, G. Lach, M. Przybytek, J. Komasa, K. Pachucki, B. Jeziorski, Theoretical Determination of the Dissociation Energy of Molecular Hydrogen, Journal of Chemical Theory and Computation 5(11) (2009) 3039-3048.
- [5] D.W. Breck, Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use, Wiley, 1973.
- [6] W.B. Leung, N.H. March, H. Motz, Primitive phase-diagram for hydrogen, Physics Letters A 56(6) (1976) 425-426.
- [7] J.W. Leachman, R.T. Jacobsen, S.G. Penoncello, E.W. Lemmon, Fundamental Equations of State for Parahydrogen, Normal Hydrogen, and Orthohydrogen, Journal of Physical and Chemical Reference Data 38(3) (2009).
- [8] W. Heisenberg, Mehrkörperproblem und Resonanz in der Quantenmechanik, Zeitschrift für Physik, 1926, pp. 411-426.
- [9] A. Farkas, Orthohydrogen, Parahydrogen and Heavy Hydrogen, Cambridge University Press, New York, 1936.
- [10] B.A. Younglove, Thermo-physical properties of fluids .1. argon, ethylene, para-hydrogen, nitrogen, nitrogen trifluoride, and oxygen, Journal of Physical and Chemical Reference Data 11 (1982) 1-353.
- [11] R.D. McCarty, Interactive Fortran IV computer programs for the thermodynamic and transport properties of selected cryogens (fluids packs), National Bureau of Standards, 1980.
- [12] N. Sakoda, K. Shindo, K. Shinzato, M. Kohno, Y. Takata, M. Fujii, Review of the Thermodynamic Properties of Hydrogen Based on Existing Equations of State, International Journal of Thermophysics 31(2) (2010) 276-296.
- [13] S. Luidold, H. Antrekowitsch, Hydrogen as a reducing agent: State-of-the-art science and technology, Jom 59(6) (2007) 20-26.
- [14] S. Luidold, H. Antrekowitsch, Hydrogen as a reducing agent: Thermodynamic possibilities, Jom 59(10) (2007) 58-62.
- [15] J. Bilik, P. Pustejovska, S. Brozova, S. Jursova, Efficiency of hydrogen utilization in reduction processes in ferrous metallurgy, Scientia Iranica 20(2) (2013) 337-342.
- [16] T.A. Utigard, M. Wu, G. Plascencia, T. Marin, Reduction kinetics of Goro nickel oxide using hydrogen, Chemical Engineering Science 60(7) (2005) 2061-2068.
- [17] R. Ramachandran, R.K. Menon, R. Morton, T. Bailey, An overview of industrial uses of hydrogen, Hydrogen Energy Progress Xi, Vols 1-3 (1996) 1407-1417.
- [18] A. Bain, W.D. Van Vorst, The Hindenburg tragedy revisited: the fatal flaw found, International Journal of Hydrogen Energy 24(5) (1999) 399-403.
- [19] V.A. Goltsov, Memorandum on the transition from the fossil system to hydrogen economy and then to hydrogen civilization, International Journal of Hydrogen Energy 27(7-8) (2002) 725-726.
- [20] V.A. Goltsov, T.N. Veziroglu, A step on the road to Hydrogen Civilization, International Journal of Hydrogen Energy 27(7-8) (2002) 719-723.
- [21] J.-M. Petit, J.-L. Poyard, Les mélanges explosifs. Partie 1 : gaz et vapeurs, Institut National de recherche et de Sécurité (INRS), 2004.
- [22] M. Ricci, P. Bellaby, R. Flynn, What do we know about public perceptions and acceptance of hydrogen? A critical review and new case study evidence, International Journal of Hydrogen Energy 33(21) (2008) 5868-5880.
- [23] K. Holtappels, V. Schroeder, Explosion characteristics of hydrogen-air and hydrogen-oxygen mixtures at elevated pressures, PISA, International Conference on *Hydrogen Safety*, 2005.

- [24] U. Behrens, G. Langer, M. Stock, I. Wirknerbott, Deflagration detonation transition in hydrogen air steam mixtures - relevance of the experimental results for real accident situations, *Nuclear Engineering and Design* 130(1) (1991) 43-50.
- [25] A. Teodorczyk, Scale effects on hydrogen-air fast deflagrations and detonations in small obstructed channels, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 21(2) (2008) 147-153.
- [26] I.E. Agency, *World energy outlook*, 2011.
- [27] R. Kothari, D. Buddhi, R.L. Sawhney, Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods, *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 12(2) (2008) 553-563.
- [28] C. Darras, M. Muselli, P. Poggi, C. Voyant, J.C. Hogue, F. Montignac, PV output power fluctuations smoothing: The MYRTE platform experience, *International Journal of Hydrogen Energy* 37(19) (2012) 14015-14025.
- [29] <http://www.merlin.unsw.edu.au/energyh/about-hydrogen-energy/>.
- [30] IFPEN, <http://www.ifpenergiesnouvelles.fr/espace-decouverte/les-cles-pour-comprendre/le-stockage-massif-de-l-energie/les-technologies-actuelles-de-stockage-et-leur-etat-de-maturite> (visited 2014).
- [31] <http://energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-storage>, 2013.
- [32] G. Petitpas, P. Benard, L.E. Klebanoff, J. Xiao, S. Aceves, A comparative analysis of the cryo-compression and cryo-adsorption hydrogen storage methods, *International Journal of Hydrogen Energy* 39(20) (2014) 10564-10584.
- [33] R.K. Ahluwalia, T.Q. Hua, J.K. Peng, S. Lasher, K. McKenney, J. Sinha, M. Gardiner, Technical assessment of cryo-compressed hydrogen storage tank systems for automotive applications, *International Journal of Hydrogen Energy* 35(9) (2010) 4171-4184.
- [34] P. Mazabraud, F. Nony, D. Lemoine, P. Serre-Combe, S. Villalonga, New Generation of Full Composite Vessels for 70MPa Gaseous Hydrogen Storage, *Fuel cell seminar & energy exposition*, 2009.
- [35] U. Bossel, Does a hydrogen economy make sense?, *Proceedings of the IEEE* 94(10) (2006) 1826-1837.
- [36] N.S. Sullivan, D. Zhou, C.M. Edwards, Precise and efficient insitu ortho-hydrogen para-hydrogen converter, *Cryogenics* 30(8) (1990) 734-735.
- [37] R.J.M. Pellenq, F. Marinelli, J.D. Fuhr, F. Fernandez-Alonso, K. Refson, Strong physisorption site for H₂ in K- and Li-doped porous carbons, *Journal of Chemical Physics* 129(22) (2008).
- [38] S. Barman, A. Khutia, R. Koitz, O. Blacque, H. Furukawa, M. Iannuzzi, O.M. Yaghi, C. Janiak, J. Hutter, H. Berke, Synthesis and hydrogen adsorption properties of internally polarized 2,6-azulenedicarboxylate based metal-organic frameworks, *Journal of Materials Chemistry A* 2(44) (2014) 18823-18830.
- [39] L. Duclaux, S. Los, P. Azais, R. Pellenq, Y. Breton, O. Isnard, Deuterium adsorption in carbon single walled carbon nanotubes doped by lithium and potassium: Adsorption isotherms and in situ neutron diffraction, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 67(5-6) (2006) 1122-1126.
- [40] I. Cabria, M.J. Lopez, J.A. Alonso, Hydrogen storage in pure and Li-doped carbon nanopores: Combined effects of concavity and doping, *Journal of Chemical Physics* 128(14) (2008).
- [41] T. Enoki, S. Miyajima, M. Sano, H. Inokuchi, Hydrogen alkali-metal graphite ternary intercalation compounds, *Journal of Materials Research* 5(2) (1990) 435-466.
- [42] V.V. Bhat, C.I. Contescu, N.C. Gallego, F.S. Baker, Atypical hydrogen uptake on chemically-activated, ultramicroporous carbon, *Carbon* 48(5) (2010) 1331-1340.
- [43] R.J. Dombrowski, C.M. Lastoskie, A two-stage Horvath-Kawazoe adsorption model for pore size distribution analysis, *Characterization of Porous Solids VI* 144 (2002) 99-106.
- [44] W.A. Steele, Physical interaction of gases with crystalline solids .1. gas-solid energies and properties of isolated adsorbed atoms, *Surface Science* 36(1) (1973) 317-352.
- [45] W.A. Steele, Physical interaction of gases with crystalline solids .2. 2-dimensional second and third virial-coefficients, *Surface Science* 39(1) (1973) 149-175.

- [46] K. Vasanth Kumar, M.C. Monteiro de Castro, M. Martinez-Escandell, M. Molina-Sabio, F. Rodriguez-Reinoso, Heat of adsorption and binding affinity for hydrogen on pitch-based activated carbons, *Chemical Engineering Journal* 168(2) (2011) 972-978.
- [47] S.E. Collins, M.A. Baltanas, A.L. Bonivardi, Hydrogen chemisorption on gallium oxide polymorphs, *Langmuir* 21(3) (2005) 962-970.
- [48] R. Juarez, S.F. Parker, P. Concepcion, A. Corma, H. Garcia, Heterolytic and heterotopic dissociation of hydrogen on ceria-supported gold nanoparticles. Combined inelastic neutron scattering and FT-IR spectroscopic study on the nature and reactivity of surface hydrogen species, *Chemical Science* 1(6) (2010) 731-738.
- [49] Züttel Andreas, Borgschulte Andreas, Schlapbach Louis, *Hydrogen as a future energy carrier*, Wiley, 2008.
- [50] G. Papoian, J.K. Norskov, R. Hoffmann, A comparative theoretical study of the hydrogen, methyl, and ethyl chemisorption on the Pt(111) surface, *Journal of the American Chemical Society* 122(17) (2000) 4129-4144.
- [51] K.W. Frese, Calculation of surface binding-energy for hydrogen, oxygen, and carbon-atoms on metallic surfaces, *Surface Science* 182(1-2) (1987) 85-97.
- [52] C.M. Varma, A.J. Wilson, Systematics of the binding-energy of oxygen and hydrogen on transition-metal surfaces .1, *Physical Review B* 22(8) (1980) 3795-3804.
- [53] A.J. Wilson, C.M. Varma, Systematics of the binding-energy of oxygen and hydrogen on transition-metal surfaces .2, *Physical Review B* 22(8) (1980) 3805-3811.
- [54] E. Miyazaki, Chemisorption of diatomic-molecules (H₂, N₂, CO) on transition d-metals, *Journal of Catalysis* 65(1) (1980) 84-94.
- [55] J. Hepola, P. Simell, Sulphur poisoning of nickel-based hot gas cleaning catalysts in synthetic gasification gas - I. Effect of different process parameters, *Applied Catalysis B-Environmental* 14(3-4) (1997) 287-303.
- [56] R. Pellegrini, G. Leofanti, G. Agostini, L. Bertinetti, S. Bertarione, E. Groppo, A. Zecchina, C. Lamberti, Influence of K-doping on a Pd/SiO₂-Al₂O₃ catalyst, *Journal of Catalysis* 267(1) (2009) 40-49.
- [57] P. Trens, R. Durand, B. Coq, C. Coutanceau, S. Rousseau, C. Lamy, Poisoning of Pt/C catalysts by CO and its consequences over the kinetics of hydrogen chemisorption, *Applied Catalysis B-Environmental* 92(3-4) (2009) 280-284.
- [58] B.R. Powell, S.E. Whittington, Encapsulation - A new mechanism of catalyst deactivation, *Journal of Catalysis* 81(2) (1983) 382-393.
- [59] T.E. Fisher, *Atomistics of fracture*, NATO conference series, Serie VI: Materials science, 1981.
- [60] I. Toyoshima, G.A. Somorjai, Heats of chemisorption of O₂, H₂, CO, CO₂ and N₂ on polycrystalline and single-crystal transition-metal surfaces, *Catalysis Reviews-Science and Engineering* 19(1) (1979) 105-159.
- [61] L. Znak, J. Zielinski, Interaction of hydrogen with unsupported and supported nickel, *Langmuir* 22(21) (2006) 8758-8763.
- [62] Christma.K, O. Schober, G. Ertl, M. Neumann, Adsorption of hydrogen on nickel single-crystal surfaces, *Journal of Chemical Physics* 60(11) (1974) 4528-4540.
- [63] J.H. Sinfelt, P.J. Lucchesi, Kinetic evidence for migration of reactive intermediates in surface catalysis, *Journal of the American Chemical Society* 85(21) (1963) 3365-&.
- [64] A.J. Robell, E.V. Ballou, M. Boudart, Surface diffusion of hydrogen on carbon, *Journal of Physical Chemistry* 68(10) (1964) 2748-&.
- [65] S. Khoobiar, Particle to particle migration of hydrogen atoms on platinum-alumina catalysts from particle to neighboring particles, *Journal of Physical Chemistry* 68(2) (1964) 411-&.
- [66] R. Prins, Hydrogen Spillover. Facts and Fiction, *Chemical Reviews* 112(5) (2012) 2714-2738.
- [67] G.M. Psofogiannakis, G.E. Froudakis, Fundamental studies and perceptions on the spillover mechanism for hydrogen storage, *Chemical Communications* 47(28) (2011) 7933-7943.

- [68] T.-Y. Chung, C.-S. Tsao, H.-P. Tseng, C.-H. Chen, M.-S. Yu, Effects of oxygen functional groups on the enhancement of the hydrogen spillover of Pd-doped activated carbon, *Journal of Colloid and Interface Science* 441 (2015) 98-105.
- [69] N.R. Stuckert, L. Wang, R.T. Yang, Characteristics of Hydrogen Storage by Spillover on Pt-Doped Carbon and Catalyst-Bridged Metal Organic Framework, *Langmuir* 26(14) (2010) 11963-11971.
- [70] H. Cheng, L. Chen, A.C. Cooper, X. Sha, G.P. Pez, Hydrogen spillover in the context of hydrogen storage using solid-state materials, *Energy & Environmental Science* 1(3) (2008) 338-354.
- [71] Y. Li, R.T. Yang, Hydrogen storage on platinum nanoparticles doped on superactivated carbon, *Journal of Physical Chemistry C* 111(29) (2007) 11086-11094.
- [72] A.K. Singh, M.A. Ribas, B.I. Yakobson, H-Spillover through the Catalyst Saturation: An Ab Initio Thermodynamics Study, *Acs Nano* 3(7) (2009) 1657-1662.
- [73] G.J. Kubas, Metal-dihydrogen and sigma-bond coordination: the consummate extension of the Dewar-Chatt-Duncanson model for metal-olefin bonding, *Journal of Organometallic Chemistry* 635(1-2) (2001) 37-68.
- [74] G.J. Kubas, Activation of dihydrogen and coordination of molecular H₂ on transition metals, *Journal of Organometallic Chemistry* 751 (2014) 33-49.
- [75] F.L. ROUQUEROL, L. LLEWELLYN, P. DENOYEL, R. ROUQUEROL, J, *Texture des matériaux pulvérulents ou poreux*, *Techniques de l'Ingénieur*, 2003, pp. 1050-1078.
- [76] K. Kaneko, N. Setoyama, T. Suzuki, H. Kuwabara, Ultramicroporosimetry of porous solids by He adsorption, *Proceedings of the Fourth International Conference on Fundamentals of Adsorption*, 1993.
- [77] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, Reporting physisorption data for gas solid systems with special reference to the determination of surface-area and porosity (recommendations 1984), *Pure and Applied Chemistry* 57(4) (1985) 603-619.
- [78] A.L. Myers, Characterization of nanopores by standard enthalpy and entropy of adsorption of probe molecules, *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* 241(1-3) (2004) 9-14.
- [79] J. Yang, A. Sudik, C. Wolverton, D.J. Siegel, High capacity hydrogen storage materials: attributes for automotive applications and techniques for materials discovery, *Chemical Society Reviews* 39(2) (2010) 656-675.
- [80] Hydrogen Storage Technical Team Roadmap June 2013, US_DRIVE, 2013.
- [81] U.S.D.O. Energy, Fuel Cell Technologies Program Multi-Year Research, Development and Demonstration Plan, Section 3.3 Hydrogen Storage, 2012.
- [82] K.J. Gross, Recommended Best Practices for the Characterization of Storage Properties of Hydrogen Storage Materials, in: S.B. K. Russell Carrington, Abhi Karkamkar, Justin Purewal, Shengqian Ma, Hong-Cai Zhou, Pierre Dantzer, Kevin Ott, Tony Burrell, Troy Semeslberger, Yevheniy Pivak, Bernard Dam, Dhanesh Chandra, (Ed.) U.S. Department of Energy, http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/best_practices_hydrogen_storage.pdf, 2012.
- [83] U.S.D.O.E Energy), Hydrogen Fuel Cell fact sheet, https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/doe_fuelcell_factsheet.pdf, 2006.
- [84] L. Simpson, HSCoE Final Report Executive Summary, U.S. Department of Energy Office of Energy Efficiency and Renewable, Energy Fuel Cell Technologies Program, Hydrogen Sorption Center of Excellence (HSCoE), 2010.
- [85] S. Patchkovskii, J.S. Tse, S.N. Yurchenko, L. Zhechkov, T. Heine, G. Seifert, Graphene nanostructures as tunable storage media for molecular hydrogen, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 102(30) (2005) 10439-10444.
- [86] A.C. Chien, S.S.C. Chuang, Static and dynamic hydrogen adsorption on Pt/AC and MOF-5, *International Journal of Hydrogen Energy* 36(10) (2011) 6022-6030.

- [87] C.D. Saquing, T.T. Cheng, M. Aindow, C. Erkey, Preparation of platinum/carbon aerogel nanocomposites using a supercritical deposition method, *Journal of Physical Chemistry B* 108(23) (2004) 7716-7722.
- [88] M.P. Suh, H.J. Park, T.K. Prasad, D.-W. Lim, Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks, *Chemical Reviews* 112(2) (2012) 782-835.
- [89] J.L.C. Rowsell, O.M. Yaghi, Strategies for hydrogen storage in metal-organic frameworks, *Angewandte Chemie-International Edition* 44(30) (2005) 4670-4679.
- [90] O.K. Farha, A.O. Yazaydin, I. Eryazici, C.D. Malliakas, B.G. Hauser, M.G. Kanatzidis, S.T. Nguyen, R.Q. Snurr, J.T. Hupp, De novo synthesis of a metal-organic framework material featuring ultrahigh surface area and gas storage capacities, *Nature Chemistry* 2(11) (2010) 944-948.
- [91] H. Furukawa, N. Ko, Y.B. Go, N. Aratani, S.B. Choi, E. Choi, A.O. Yazaydin, R.Q. Snurr, M. O'Keeffe, J. Kim, O.M. Yaghi, Ultrahigh Porosity in Metal-Organic Frameworks, *Science* 329(5990) (2010) 424-428.
- [92] S.S. Han, W.A. Goddard, III, Lithium-doped metal-organic frameworks for reversible H₂ storage at ambient temperature, *Journal of the American Chemical Society* 129(27) (2007) 8422-+.
- [93] J. Goldsmith, A.G. Wong-Foy, M.J. Cafarella, D.J. Siegel, Theoretical Limits of Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks: Opportunities and Trade-Offs, *Chemistry of Materials* 25(16) (2013) 3373-3382.
- [94] J.G. Nguyen, S.M. Cohen, Moisture-Resistant and Superhydrophobic Metal-Organic Frameworks Obtained via Postsynthetic Modification, *Journal of the American Chemical Society* 132(13) (2010) 4560-+.
- [95] I.a.S. Edwards, H. Marsh, R. Menendez, *Introduction to Carbon Science*, Elsevier, 1989.
- [96] M. Inagaki, F. Kang, M. Toyoda, H. Konno, *Advanced Materials Science and Engineering of Carbon*, 1st Edition, Elsevier, Butterworth-Heinemann, 2013.
- [97] W.A. Chalifoux, R.R. Tykwinski, Synthesis of extended polyyenes: Toward carbyne, *Comptes Rendus Chimie* 12(3-4) (2009) 341-358.
- [98] W.A. Chalifoux, R.R. Tykwinski, Synthesis of polyyenes to model the sp-carbon allotrope carbyne, *Nature Chemistry* 2(11) (2010) 967-971.
- [99] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature* 354(6348) (1991) 56-58.
- [100] A.C. Dillon, K.M. Jones, T.A. Bekkedahl, C.H. Kiang, D.S. Bethune, M.J. Heben, Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes, *Nature* 386(6623) (1997) 377-379.
- [101] C. Liu, Y.Y. Fan, M. Liu, H.T. Cong, H.M. Cheng, M.S. Dresselhaus, Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes at room temperature, *Science* 286(5442) (1999) 1127-1129.
- [102] G.G. Tibbetts, G.P. Meisner, C.H. Olk, Hydrogen storage capacity of carbon nanotubes, filaments, and vapor-grown fibers, *Carbon* 39(15) (2001) 2291-2301.
- [103] L. Zhou, Y.P. Zhou, Y. Sun, A comparative study of hydrogen adsorption on superactivated carbon versus carbon nanotubes, *International Journal of Hydrogen Energy* 29(5) (2004) 475-479.
- [104] C. Zlotea, P. Moretto, T. Steriotis, A Round Robin characterisation of the hydrogen sorption properties of a carbon based material, *International Journal of Hydrogen Energy* 34(7) (2009) 3044-3057.
- [105] J. Lu, J.-x. Yang, J. Wang, A. Lim, S. Wang, K.P. Loh, One-Pot Synthesis of Fluorescent Carbon Nanoribbons, Nanoparticles, and Graphene by the Exfoliation of Graphite in Ionic Liquids, *Acs Nano* 3(8) (2009) 2367-2375.
- [106] A. Guermoune, T. Chari, F. Popescu, S.S. Sabri, J. Guillemette, H.S. Skulason, T. Szkopek, M. Siaz, Chemical vapor deposition synthesis of graphene on copper with methanol, ethanol, and propanol precursors, *Carbon* 49(13) (2011) 4204-4210.
- [107] Y. Zhang, S. Liu, L. Wang, X. Qin, J. Tian, W. Lu, G. Chang, X. Sun, One-pot green synthesis of Ag nanoparticles-graphene nanocomposites and their applications in SERS, H₂O₂, and glucose sensing, *Rsc Advances* 2(2) (2012) 538-545.
- [108] N.V. Russell, J.R. Gibbins, J. Williamson, Structural ordering in high temperature coal chars and the effect on reactivity, *Fuel* 78(7) (1999) 803-807.

- [109] Q. Jeangros, T.W. Hansen, J.B. Wagner, C.D. Damsgaard, R.E. Dunin-Borkowski, C. Hebert, J. Van Herle, A. Hessler-Wyser, Reduction of nickel oxide particles by hydrogen studied in an environmental TEM, *Journal of Materials Science* 48(7) (2013) 2893-2907.
- [110] N.J. Welham, J.S. Williams, Extended milling of graphite and activated carbon, *Carbon* 36(9) (1998) 1309-1315.
- [111] A.D. Lueking, L. Pan, D.L. Narayanan, C.E.B. Clifford, Effect of expanded graphite lattice in exfoliated graphite nanoribers on hydrogen storage, *Journal of Physical Chemistry B* 109(26) (2005) 12710-12717.
- [112] L. Zhang, F. Zhang, X. Yang, G. Long, Y. Wu, T. Zhang, K. Leng, Y. Huang, Y. Ma, A. Yu, Y. Chen, Porous 3D graphene-based bulk materials with exceptional high surface area and excellent conductivity for supercapacitors, *Scientific Reports* 3 (2013).
- [113] H. Marsh, F. Rodriguez-Reinoso, *Activated carbon*, 2005.
- [114] F. Rodriguezreinoso, M. Molinasabio, Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and or physical activation - an overview, *Carbon* 30(7) (1992) 1111-1118.
- [115] P. Nowicki, J. Kazmierczak, R. Pietrzak, Comparison of physicochemical and sorption properties of activated carbons prepared by physical and chemical activation of cherry stones, *Powder Technology* 269 (2015) 312-319.
- [116] Y.-J. Heo, S.-J. Park, A role of steam activation on CO₂ capture and separation of narrow microporous carbons produced from cellulose fibers, *Energy* 91 (2015) 142-150.
- [117] M.S. Contreras, C.A. Paez, L. Zubizarreta, A. Leonard, S. Blather, C.G. Olivera-Fuentes, A. Arenillas, J.P. Pirard, N. Job, A comparison of physical activation of carbon xerogels with carbon dioxide with chemical activation using hydroxides, *Carbon* 48(11) (2010) 3157-3168.
- [118] D. Montane, V. Fierro, J.-F. Mareche, L. Aranda, A. Celzard, Activation of biomass-derived charcoal with supercritical water, *Microporous and Mesoporous Materials* 119(1-3) (2009) 53-59.
- [119] M.A. Lillo-Rodenas, J.P. Marco-Lozar, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, Activated carbons prepared by pyrolysis of mixtures of carbon precursor/alkaline hydroxide, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 80(1) (2007) 166-174.
- [120] M.A. Lillo-Rodenas, D. Lozano-Castello, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, Preparation of activated carbons from Spanish anthracite II. Activation by NaOH, *Carbon* 39(5) (2001) 751-759.
- [121] D. Lozano-Castello, M.A. Lillo-Rodenas, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, Preparation of activated carbons from Spanish anthracite I. Activation by KOH, *Carbon* 39(5) (2001) 741-749.
- [122] M.J.B. Evans, E. Halliop, J.A.F. McDonald, The production of chemically-activated carbon, *Carbon* 37(2) (1999) 269-274.
- [123] V. Fierro, V. Torne-Fernandez, A. Celzard, Methodical study of the chemical activation of Kraft lignin with KOH and NaOH, *Microporous and Mesoporous Materials* 101(3) (2007) 419-431.
- [124] D. Adinata, W.M.A.W. Daud, M.K. Aroua, Preparation and characterization of activated carbon from palm shell by chemical activation with K₂CO₃, *Bioresource Technology* 98(1) (2007) 145-149.
- [125] Y. Sudaryanto, S.B. Hartono, W. Irawaty, H. Hindarso, S. Ismadji, High surface area activated carbon prepared from cassava peel by chemical activation, *Bioresource Technology* 97(5) (2006) 734-739.
- [126] M.A. Lillo-Rodenas, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH - An insight into the chemical activation mechanism, *Carbon* 41(2) (2003) 267-275.
- [127] N. Rey-Raap, E.G. Calvo, A. Arenillas, J. Angel Menendez, High surface area carbon xerogels Microwave vs. conventional activation with KOH, *Chimica Oggi-Chemistry Today* 30(3) (2012) 30-32.
- [128] W. Zhao, V. Fierro, C. Zlotea, E. Aylon, M.T. Izquierdo, M. Latroche, A. Celzard, Optimization of activated carbons for hydrogen storage, *International Journal of Hydrogen Energy* 36(18) (2011) 11746-11751.

- [129] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, Adsorption by powders and porous solids, Academic press, 1999.
- [130] J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Orfao, Modification of the surface chemistry of activated carbons, *Carbon* 37(9) (1999) 1379-1389.
- [131] Y. El-Sayed, T.J. Bandoz, Adsorption of valeric acid from aqueous solution onto activated carbons: role of surface basic sites, *Journal of Colloid and Interface Science* 273(1) (2004) 64-72.
- [132] M.O. Corapcioglu, C.P. Huang, The adsorption of heavy-metals onto hydrous activated carbon, *Water Research* 21(9) (1987) 1031-1044.
- [133] Y. Bian, Z. Bian, J. Zhang, A. Ding, S. Liu, L. Zheng, H. Wang, Adsorption of cadmium ions from aqueous solutions by activated carbon with oxygen-containing functional groups, *Chinese Journal of Chemical Engineering* 23(10) (2015) 1705-1711.
- [134] B.C. Bai, E.A. Kim, C.W. Lee, Y.-S. Lee, J.S. Im, Effects of surface chemical properties of activated carbon fibers modified by liquid oxidation for CO₂ adsorption, *Applied Surface Science* 353 (2015) 158-164.
- [135] R. Pietrzak, XPS study and physico-chemical properties of nitrogen-enriched microporous activated carbon from high volatile bituminous coal, *Fuel* 88(10) (2009) 1871-1877.
- [136] W. Shen, W. Fan, Nitrogen-containing porous carbons: synthesis and application, *Journal of Materials Chemistry A* 1(4) (2013) 999-1013.
- [137] V.B. Parambath, R. Nagar, S. Ramaprabhu, Effect of Nitrogen Doping on Hydrogen Storage Capacity of Palladium Decorated Graphene, *Langmuir* 28(20) (2012) 7826-7833.
- [138] M.C. Tellez-Juarez, V. Fierro, W. Zhao, N. Fernandez-Huerta, M.T. Izquierdo, E. Reguera, A. Celzard, Hydrogen storage in activated carbons produced from coals of different ranks: Effect of oxygen content, *International Journal of Hydrogen Energy* 39(10) (2014) 4996-5002.
- [139] G. Sethia, A. Sayari, Activated carbon with optimum pore size distribution for hydrogen storage, *Carbon* 99 (2016) 289-294.
- [140] P. Benard, R. Chahine, Determination of the adsorption isotherms of hydrogen on activated carbons above the Critical Temperature of the adsorbate over wide temperature and pressure ranges, *Langmuir* 17(6) (2001) 1950-1955.
- [141] P. Benard, R. Chahine, Modeling of adsorption storage of hydrogen on activated carbons, *International Journal of Hydrogen Energy* 26(8) (2001) 849-855.
- [142] L. Schlapbach, A. Züttel, Hydrogen-storage materials for mobile applications, *Nature* 414(6861) (2001) 353-358.
- [143] V. Fierro, A. Szczurek, C. Zlotea, J.F. Mareche, M.T. Izquierdo, A. Albinia, M. Latroche, G. Furdin, A. Celzard, Experimental evidence of an upper limit for hydrogen storage at 77 K on activated carbons, *Carbon* 48(7) (2010) 1902-1911.
- [144] S. Sircar, C.-Y. Wang, A.D. Lueking, Design of high pressure differential volumetric adsorption measurements with increased accuracy, *Adsorption-Journal of the International Adsorption Society* 19(6) (2013) 1211-1234.
- [145] K. Xia, J. Hu, J. Jiang, Enhanced room-temperature hydrogen storage in super-activated carbons: The role of porosity development by activation, *Applied Surface Science* 315 (2014) 261-267.
- [146] Y. Ihm, V.R. Cooper, L. Peng, J.R. Morris, The influence of dispersion interactions on the hydrogen adsorption properties of expanded graphite, *Journal of Physics-Condensed Matter* 24(42) (2012).
- [147] J. Jagiello, J.P. Olivier, 2D-NLDFT adsorption models for carbon slit-shaped pores with surface energetical heterogeneity and geometrical corrugation, *Carbon* 55 (2013) 70-80.
- [148] M. Rzepka, P. Lamp, M.A. de la Casa-Lillo, Physisorption of hydrogen on microporous carbon and carbon nanotubes, *Journal of Physical Chemistry B* 102(52) (1998) 10894-10898.
- [149] I. Cabria, M.J. Lopez, J.A. Alonso, The optimum average nanopore size for hydrogen storage in carbon nanoporous materials, *Carbon* 45(13) (2007) 2649-2658.
- [150] M. Sevilla, R. Mokaya, Energy storage applications of activated carbons: supercapacitors and hydrogen storage, *Energy & Environmental Science* 7(4) (2014) 1250-1280.

- [151] G. Srinivas, Y. Zhu, R. Piner, N. Skipper, M. Ellerby, R. Ruoff, Synthesis of graphene-like nanosheets and their hydrogen adsorption capacity, *Carbon* 48(3) (2010) 630-635.
- [152] Q. Zheng, X. Wang, S. Gao, Adsorption equilibrium of hydrogen on graphene sheets and activated carbon, *Cryogenics* 61 (2014) 143-148.
- [153] B.J. Schindler, M.D. LeVan, The theoretical maximum isosteric heat of adsorption in the Henry's law region for slit-shaped carbon nanopores, *Carbon* 46(4) (2008) 644-648.
- [154] B.Y. Li, X. Huang, R.N. Gong, M.R. Ma, X.J. Yang, L.Y. Liang, B. Tan, Catalyzed hydrogen spillover for hydrogen storage on microporous organic polymers, *International Journal of Hydrogen Energy* 37(17) (2012) 12813-12820.
- [155] A. Lueking, R.T. Yang, Hydrogen spillover from a metal oxide catalyst onto carbon nanotubes - Implications for hydrogen storage, *Journal of Catalysis* 206(1) (2002) 165-168.
- [156] A.D. Lueking, R.T. Yang, Hydrogen spillover to enhance hydrogen storage - study of the effect of carbon physicochemical properties, *Applied Catalysis a-General* 265(2) (2004) 259-268.
- [157] L. Wang, R.T. Yang, Hydrogen storage properties of carbons doped with ruthenium, platinum, and nickel nanoparticles, *Journal of Physical Chemistry C* 112(32) (2008) 12486-12494.
- [158] D. Saha, S. Deng, Hydrogen Adsorption on Ordered Mesoporous Carbons Doped with Pd, Pt, Ni, and Ru, *Langmuir* 25(21) (2009) 12550-12560.
- [159] C.M. Ghimbeu, C. Zlotea, R. Gadiou, F. Cuevas, E. Leroy, M. Latroche, C. Vix-Guterl, Understanding the mechanism of hydrogen uptake at low pressure in carbon/palladium nanostructured composites, *Journal of Materials Chemistry* 21(44) (2011) 17765-17775.
- [160] A. Reyhani, S.Z. Mortazavi, S. Mirershadi, A.Z. Moshfegh, P. Parvin, A.N. Golikand, Hydrogen Storage in Decorated Multiwalled Carbon Nanotubes by Ca, Co, Fe, Ni, and Pd Nanoparticles under Ambient Conditions, *Journal of Physical Chemistry C* 115(14) (2011) 6994-7001.
- [161] H. Nishihara, S. Ittisanronnachai, H. Itoi, L.-X. Li, K. Suzuki, U. Nagashima, H. Ogawa, T. Kyotani, M. Ito, Experimental and Theoretical Studies of Hydrogen/Deuterium Spillover on Pt-Loaded Zeolite-Templated Carbon, *Journal of Physical Chemistry C* 118(18) (2014) 9551-9559.
- [162] M. Zielinski, R. Wojcieszak, S. Monteverdi, M. Mercy, M.M. Bettahar, Hydrogen storage on nickel catalysts supported on amorphous activated carbon, *Catalysis Communications* 6(12) (2005) 777-783.
- [163] G.M. Psofogiannakis, T.A. Steriotis, A.B. Bourlinos, E.P. Kouvelos, G.C. Charalambopoulou, A.K. Stubos, G.E. Froudakis, Enhanced hydrogen storage by spillover on metal-doped carbon foam: an experimental and computational study, *Nanoscale* 3(3) (2011) 933-936.
- [164] S. Wang, T. Cochell, A. Manthiram, Boron-doped carbon nanotube-supported Pt nanoparticles with improved CO tolerance for methanol electro-oxidation, *Physical Chemistry Chemical Physics* 14(40) (2012) 13910-13913.
- [165] A.J. Lachawiec, G.S. Qi, R.T. Yang, Hydrogen storage in nanostructured carbons by spillover: Bridge-building enhancement, *Langmuir* 21(24) (2005) 11418-11424.

Chapitre 2 : Méthodes d'analyse

Chapitre 2 : Méthodes de caractérisation

1. Caractérisation texturale par manométrie d'adsorption	71
1.1. Remplissage des pores par une vapeur condensable	71
1.2. Manométrie et principe de mesure des isothermes	74
1.3. Modèles simples de calcul de surface spécifiques	76
1.4. Modèles utilisant des potentiels et distributions de tailles de pores	80
2. Propriétés d'adsorption d'hydrogène par un substrat	92
2.1. Stockage de H ₂	92
2.2. Réduction-Désorption à température programmée et chimisorption par pulse	102
3. Caractérisation morphologique, structurale et chimique	109
3.1. Morphologie et microscopie des matériaux	109
3.2. Caractérisation structurale	112
3.3. Composition et chimie des matériaux	115
Bibliographie	119

1. Caractérisation texturale par manométrie d'adsorption

1.1. Remplissage et sondage des pores par une vapeur condensable

La structure d'un matériau regroupe les caractéristiques principales de la matrice solide que sont l'agencement des atomes, des molécules ou des édifices supramoléculaires constitutifs du matériau et le cas échéant le degré de cristallinité. La texture d'un matériau regroupe, quant à elle, l'ensemble des caractéristiques décrivant la porosité, à savoir la surface spécifique, la distribution de tailles de pores et la forme des pores. La texture d'un substrat peut être évaluée grâce aux quantités adsorbées en fonction de la pression et de la température. La porosité doit alors être sondée par des espèces capables de pénétrer la plus grande partie de la porosité. Ces espèces chimiques doivent, en outre, interagir de manière réversible avec le substrat sans le modifier chimiquement.

L'exposition d'un substrat à une pression de vapeur condensable induit aux très basses pressions un remplissage des ultramicropores par une monocouche. A des pressions légèrement supérieures, les ultramicropores finissent de se remplir très rapidement tandis que les supermicropores sont progressivement remplis par la formation d'une multicouche d'adsorbat. Lorsque leurs largeurs sont supérieures à 2 monocouches, l'adsorption s'établit de manière dite coopérative. C'est-à-dire que, dans le cas des pores en fentes, les multicouches croissantes sur les deux parois du pore finissent par se rejoindre et ne forment plus qu'un seul ensemble de multicouches ordonnées entre les deux parois. A des pressions plus élevées, la condensation capillaire peut prendre place dans les mésopores selon le modèle de Kelvin. Elle se traduit par la formation de ménisques entre une phase liquide et la phase gaz. Les pressions auxquelles se déroulent ces phénomènes dépendent majoritairement de la nature de l'adsorbat, de la température d'absorption et de la nature chimique du substrat. La **Figure 2.1** récapitule ces différents mécanismes.

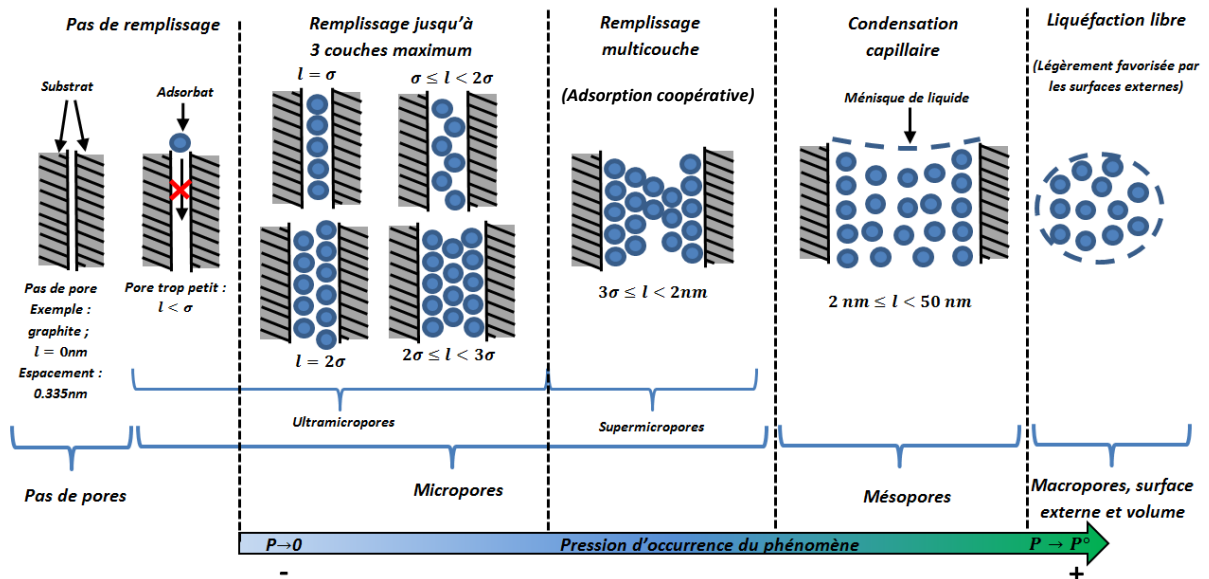


Figure 2.1 : Mécanismes de remplissage des pores en fente en fonction de leur taille (σ est le diamètre cinétique de la molécule de sonde)

Si les phénomènes de condensation se déclenchent à partir de certains seuils de pression dépendant de la géométrie des mésopores, de la température et de la nature de l'adsorbat, les autres phénomènes d'adsorption se déroulent dans toutes les classes de pores de manière simultanée.

L'adsorption est favorisée par le recouvrement des potentiels d'adsorption et donc par la petitesse des pores concernés. A basse pression, l'adsorption est seulement très favorisée dans les pores de petits diamètres, mais elle se déroule aussi, dans une bien moindre mesure, dans les pores de diamètres plus importants. En première approche, et à des fins de caractérisation texturale, on estime que chaque pore d'un diamètre particulier se remplit dans une gamme de pression particulière négligeant ainsi l'adsorption ayant déjà débutée dans les pores de plus grande taille. A titre d'exemple, on considère qu'une adsorption importante dans la partie initiale ($P/P^\circ < 0.01$) d'une isotherme d'adsorption de diazote à 77 K est un marqueur d'une ultramicroporosité dans le matériau. Si cette marche à l'origine possède un élargissement important, alors le matériau possède en plus une supermicroporosité marquée par le remplissage plus progressif des micropores à des valeurs de P/P° supérieures à 0.01-0.05 comme illustré en *Figure 2.2.a*).

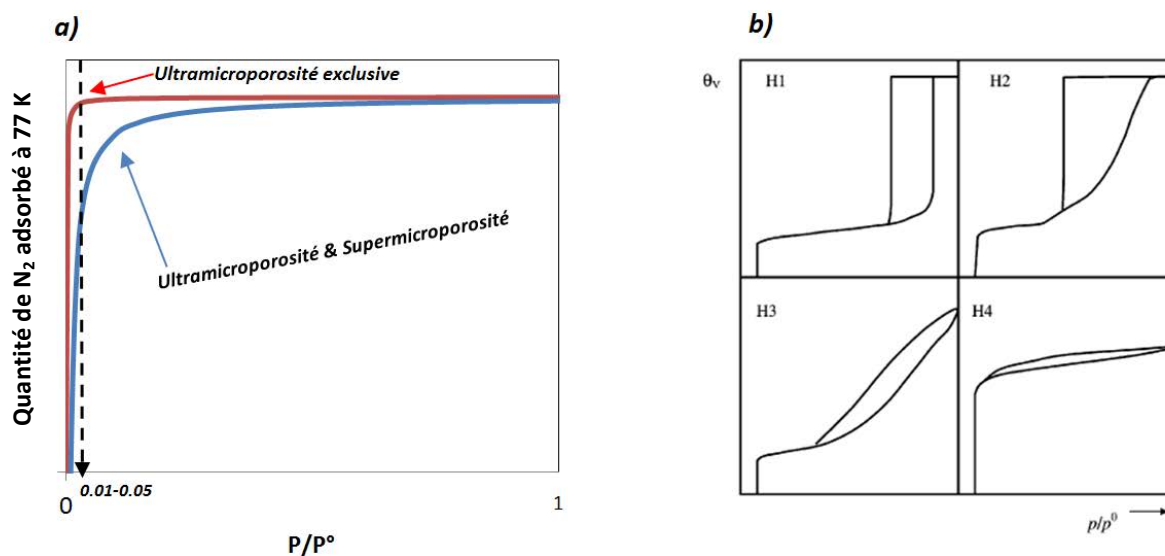


Figure 2.2 : (a) Isothermes d'adsorption de N₂ à 77K sur des matériaux exclusivement ultramicroporeux et supermicroporeux et (b) les différents types d'hystérèses possibles [1].

En cas de présence de mésoporosité, des hystérèses plus ou moins marquées peuvent être présentes sur l'isotherme. La condensation de Kelvin est à l'origine de ce comportement réversible mais non superposable entre adsorption et désorption. On classe ces hystérèses en 4 catégories qui sont représentées dans la *Figure 2.2.b*). Le fait que les branches d'adsorption et de désorption soient non superposables pour les substrats mésoporeux provient du fait que la condensation capillaire dans des pores d'un certain diamètre peut être retardée en pression par le bouchage de plus petits pores contrôlant leurs accès. Il en va de même pour la désorption qui, elle aussi, peut se retrouver retardée dans le cas de l'existence de pores plus petits contrôlant la désorption dans les pores plus larges. Dans ce dernier cas, l'évaporation peut être provoquée par un phénomène de nucléation, puis de cavitation retardée dans les pores encore remplis. Ce phénomène de retard lors de l'adsorption ou de la désorption est souvent appelé effet de pore en bouteille et induit l'apparition d'hystérèse sur les isothermes. Une autre manière de comprendre le phénomène est de considérer que la condensation provient d'une transition passant par un état métastable des couches adsorbées. Cet état métastable induit alors un retard dans la condensation et dans l'évaporation. Les hystérèses de type H1 sont des hystérèses induites par la présence de mésopores ayant une distribution en taille très étroites ou idéalement n'ayant qu'une seule taille. Le parallélisme entre les deux branches est dû

à l'absence d'interconnexion entre les différents pores. Des hystérèses de type H1 dont les branches ne sont pas verticales mais restent, tout de même, parallèles existent aussi lorsque la distribution de taille des mésopores s'élargit. Les hystérèses de type H2 sont dues à des pores avec des interconnexions et dont le mécanisme de remplissage est progressif. Les isothermes de type H3 sont souvent dues à de la porosité intergranulaire et donc, le cas échéant, au tassement du matériau pulvérulent. Elles se produisent sur des isothermes de type II, c'est-à-dire correspondant à des matériaux non poreux ou très peu poreux. Du fait de la localisation de la condensation dans l'espace intergranulaire, ces isothermes sont difficilement reproductibles. Les isothermes de type H4 se produisent lorsqu'un gaz s'adsorbe sur un substrat microporeux possédant une structure en feuillets plus ou moins rigides contenant aussi des mésopores [2].

A des fins de caractérisation texturale, le choix des adsorbats et des températures d'adsorption est donc crucial. Le diazote à 77 K est souvent utilisé car les molécules sont suffisamment petites pour sonder l'extrême majorité de la porosité des matériaux. L'utilisation d'une basse température d'adsorption trouve son sens lors de l'observation des pressions de vapeur saturante. En effet, la pression de vapeur saturante est alors égale à une atmosphère. Le fait de pouvoir utiliser toute la plage de pressions du vide poussé à la pression de liquéfaction permet d'observer différents phénomènes d'adsorption, notamment la condensation capillaire qui se produit généralement à partir de $P/P^\circ = 0.5$ jusqu'à la pression de liquéfaction ($P/P^\circ = 1$). Cela permet donc de caractériser intégralement la texture du matériau des plus petits micropores aux mésopores. En outre, cette pression de vapeur saturante est évaluée par une mesure de température du bain d'azote liquide à l'aide d'un thermocouple. Le fait d'utiliser de basses pressions absolues permet de s'affranchir des problèmes de conversion d'excès en quantité absolue. Pour des matériaux comprenant un important volume d'ultramicropores, ces basses températures peuvent devenir un problème vis-à-vis de la cinétique d'adsorption car elles induisent des temps d'équilibre trop longs. Dans cette situation, l'utilisation de dioxyde de carbone possédant une pression de liquéfaction de 3.46 MPa à 273.15 K permet toutefois de sonder les micropores difficilement accessibles au diazote et ainsi de compléter l'analyse texturale. Le CO_2 est encore gazeux à 273.15 K et ses molécules possèdent une énergie cinétique supérieure à celle des molécules de diazote à 77 K lui permettant de pénétrer plus rapidement dans les petits micropores [3].

Dans le cas des solides possédant de très faibles surfaces spécifiques (inférieures à quelques $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), l'utilisation de krypton à 77K est nécessaire. Le choix du krypton provient de sa pression de vapeur saturante qui est bien plus basse que celle du diazote à 77 K (101325 Pa pour le N_2 contre 267 Pa pour le Kr à 77 K). Dans le cas de matériaux possédant de basses surfaces spécifiques, le problème survient de la petitesse des quantités adsorbées. A pression d'équilibre et température identiques, la même quantité de gaz adsorbé produit une plus grande variation de pression relative. La sensibilité de la mesure est alors meilleure. La configuration adoptée par les atomes de krypton adsorbés est un critère pesant favorablement dans le choix d'un tel adsorbat. Sur des charbons activés possédant une structure locale identique à celle du graphite, et aux basses pressions, le krypton ne formera qu'une monocouche ayant une structure commensurable à celle du substrat. L'évaluation de la surface spécifique est plus facile car la structure de la monocouche d'adsorbat est alors bien définie, considérant que le rapport atomique Krypton/Carbone de l'adsorbat est égal à 1/6 et que le krypton adsorbé adopte une structure hexagonale. Les diamètres cinétiques de quelques espèces « sondes » couramment utilisées, leurs surfaces transversales (surface occupée par une entité adsorbée sur un

substrat spécifique) ainsi que leurs températures d'adsorption usuelles et leurs pressions de vapeur saturantes sont données dans le **Tableau 2.1**.

Tableau 2.1 : Propriétés des principaux gaz utilisés pour sonder la porosité des substrats

Nom et symbole	Diamètre cinétique (nm)	Section transversale de l'adsorbat (nm ²) [4]	Températures classiques d'utilisation (K)	Pression de vapeur saturante (Pa)	Utilisation	Remarque
Hélium (He)	0.26	nd	298.15	nd (Etat supercritique)	Pycnométrie	Pas d'adsorption
Argon (Ar)	0.34	0.147	77.36-87	101325 (à 87K)	Adsorption classique	Très coûteux
Krypton (Kr)	0.36	0.202	77.36-87.3	267 (77.36K)	Adsorption sur substrat de faible surface spécifique	Coûteux
Xénon (Xe)	0.40	0.232	77.36	0.23 (77.36K)	Adsorption sur substrat de faible surface spécifique	Très coûteux
Diazote (N ₂)	0.36	0.162	77.36	101325 (77.36K)	Adsorption classique	Pose des problèmes de cinétique pour le substrat ultramicroporeux
Dioxyde de carbone (CO ₂)	0.33	0.164	273.15	3485100 (273.15K)	Adsorption sur substrat très microporeux	Permet d'éviter les problèmes de cinétique

Si, souvent, les valeurs de section transversale de l'adsorbat sont considérées comme fixes, il a été démontré qu'elles varient en fonction du substrat et de la température de l'expérience [4]. De plus, des transitions telles que la transition commensurable-incommensurable du krypton peuvent survenir. Lors d'une telle transition, les atomes de krypton adoptent une autre conformation qui ne correspond plus à celle du substrat. L'évaluation de surfaces spécifiques sur des substrats hétérogènes en utilisant de simples considérations géométrique est alors très peu précise. Il faut alors faire appel à des modèles d'adsorption plus complexes et robustes afin de s'affranchir dans un premier temps des problèmes liés à cette transition puis aux variations de section transversale.

1.2. Manométrie et principe de mesure des isothermes

La mesure de quantités adsorbées en fonction de la pression, et donc le tracé des isothermes d'adsorption, peuvent s'effectuer de deux manières :

- La méthode gravimétrique au cours de laquelle un échantillon de matériau initialement sous vide puis exposé de manière incrémentielle à la pression d'un gaz permet d'obtenir, par l'intermédiaire d'une balance, la masse adsorbée sur le matériau en fonction de la pression. Le relevé de la masse s'effectue après que l'équilibre en pression ait été atteint et à température constante durant toute la durée de l'expérience. La balance, placée dans une enceinte résistante à la pression et étanche au gaz, est maintenue à température constante par le biais d'un thermostat. La masse ainsi mesurée à une pression d'équilibre doit toutefois être corrigée d'un terme de poussée d'Archimède. De surcroît, la mesure de quantité adsorbée requiert un niveau de précision de la balance important. Les balances d'adsorption sont délicates et peuvent souffrir d'imprécisions d'étalonnage ou dues à des vibrations dans le bâtiment ou encore de détériorations importantes lors des utilisations successives.
- La méthode manométrique ne souffre pas de ces problèmes de sensibilité car la mesure est effectuée à l'aide de manomètres qui sont généralement beaucoup plus robustes que les balances.

La méthode manométrique consiste à injecter une quantité de gaz connue dans une cellule de volume connu, contenant une quantité d'adsorbant connue, elle aussi. La différence entre la pression estimée par l'équation d'état du gaz et la pression mesurée permet de calculer la quantité adsorbée par unité de masse de matériau. La représentation de ces quantités adsorbées en fonction de la pression est appelée isotherme. Un schéma de principe général d'un appareil de mesure manométrique d'adsorption est donné en *Figure 2.3*.

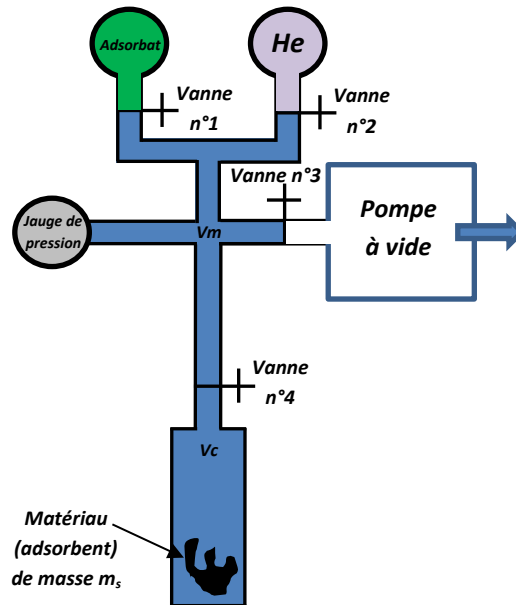


Figure 2.3 : Schéma de principe d'un appareil manométrique de mesure d'adsorption

L'ensemble des tubes compris entre les vannes 1, 2, 3 et 4 est appelé manifold. Son volume est noté V_m . C'est le volume qui permet de quantifier les quantités injectées dans le système. Au-delà de la vanne 4 se trouve la cellule d'adsorption de volume noté V_c . Avant toute expérience d'adsorption, l'échantillon de matériau est dégazé sous vide et à chaud. La température atteinte durant la chauffe dépend de la nature du matériau et elle est choisie de manière à ne pas le dégrader. Elle doit être bien inférieure à la température de décomposition du matériau car le matériau est placé sous vide poussé ce qui le rend plus sensible aux dégradations thermiques. Pour des matériaux exclusivement carbonés, la température classique de dégazage est généralement de 250 °C. Une fois que la condition de pression est atteinte à cette température, la chauffe est arrêtée, permettant un retour à température ambiante de l'échantillon. Un remplissage à l'azote de la cellule permet alors son retrait de l'appareil afin d'effectuer la pesée de la cellule contenant le matériau dégazé. Cette étape permet d'obtenir la masse vraie (m_s) du matériau sans adsorbat à sa surface. La cellule est ensuite replacée sur l'appareil et évacuée rapidement sous vide pour éliminer l'azote et les éventuelles pollutions atmosphériques dues au retrait de la cellule de l'appareil.

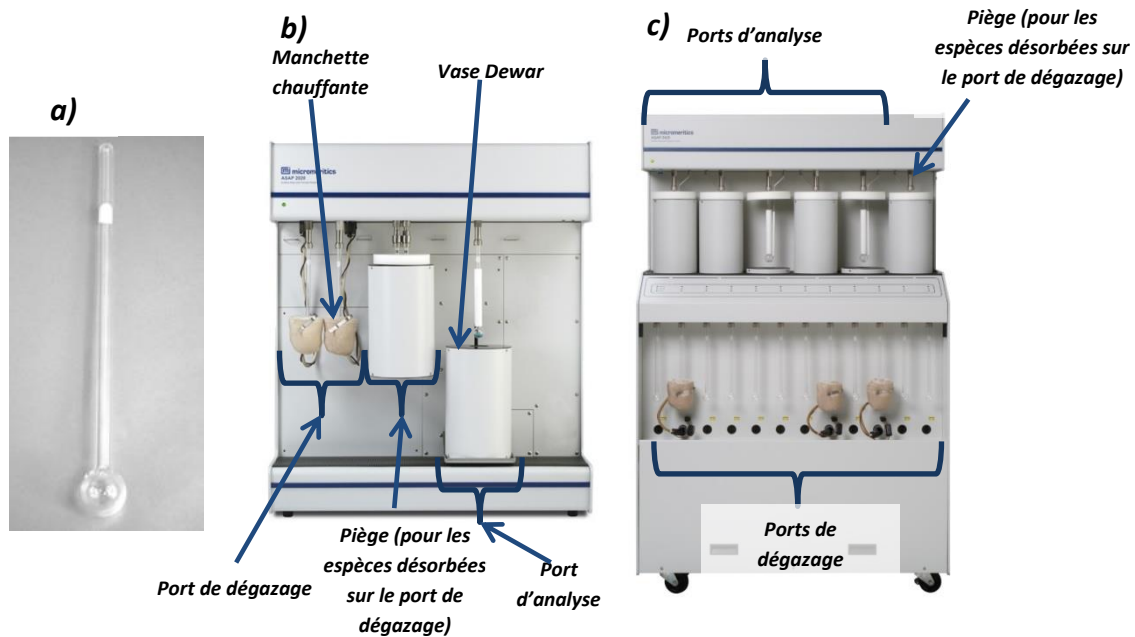


Figure 2.4 : Appareils d'adsorption manométriques utilisés pour la caractérisation au laboratoire : **a)** Porte échantillon (cellule d'analyse), **b)** ASAP 2020, **c)** ASAP 2420

1.3. Modèles de calcul simples de surface spécifiques

1.3.1. La méthode de Langmuir

Irving LANGMUIR présenta un modèle d'isothermes pour une adsorption monocouche en 1916. Les hypothèses du modèle de Langmuir sont les suivantes : *i) La surface d'adsorption est énergétiquement homogène; ii) Les espèces adsorbées sont immobiles à la surface; iii) Les sites d'adsorption sont tous identiques; iv) Chaque site d'adsorption peut recevoir une et une seule molécule d'adsorbat; v) Les molécules adsorbées n'influencent pas le comportement des sites adjacents.*

Pour une espèce chimique (X) sous forme gazeuse à la température T choisie, on a l'équilibre suivant qui s'instaure à l'interface entre le solide et le milieu gazeux :



avec \vec{k} la constante cinétique d'adsorption et \overleftarrow{k} la constante cinétique de désorption. On appelle alors θ le degré de recouvrement du solide tel que :

$$\theta(P) = \frac{\text{nombre (nb) sites occupés}}{\text{nb sites pouvant être occupés (au total)}} = \frac{\text{Surface occupée par les molécules}}{\text{Surface totale du substrat}} = \frac{n_{\text{ads}}(P)}{n_{\text{ads, mono}}}$$

(équation 4)

avec n_{ads} la quantité de gaz adsorbé sur le substrat, et $n_{\text{ads, mono}}$ la quantité adsorbée correspondant à la monocouche. Ici P est la pression partielle du gaz. A l'équilibre, les vitesses d'adsorption et de désorption sont égales et Langmuir proposa alors l'équation d'équilibre suivante :

$$\bar{k}.P.(1 - \theta).S = \bar{k}.\theta.S \quad (\text{équation 5})$$

avec S la surface spécifique totale du matériau. Ainsi, rapidement, il vient:

$$\theta = \frac{b.P}{1+b.P} \quad (\text{équation 6})$$

avec b le rapport des constantes cinétiques. La description de l'isotherme peut alors être obtenue grâce à la définition du taux de recouvrement. On a alors :

$$n_{ads}(P) = n_{ads, mono} \cdot \frac{b.P}{1+b.P} \quad (\text{équation 7})$$

A très faible pression, on retrouve la loi de Henry telle que:

$$n_{ads}(P) \approx n_{ads, mono} \cdot bP = KP \quad (\text{équation 8})$$

avec K la constante de Henry du système adsorbat-substrat.

En manipulant l'équation 7, on trouve rapidement:

$$\frac{P}{n_{ads}(P)} = \frac{n_{ads}^{mono}}{b} + n_{ads}^{mono} \cdot P \quad (\text{équation 9})$$

Le tracé de $P/n_{ads}(P)$ en fonction de P permet d'obtenir une droite dont l'ordonnée à l'origine correspond à l'inverse de la capacité de monocouche du substrat. Connaissant la géométrie de la monocouche adsorbée, il est alors possible de déterminer la surface spécifique du substrat, comme montré dans le schéma suivant :

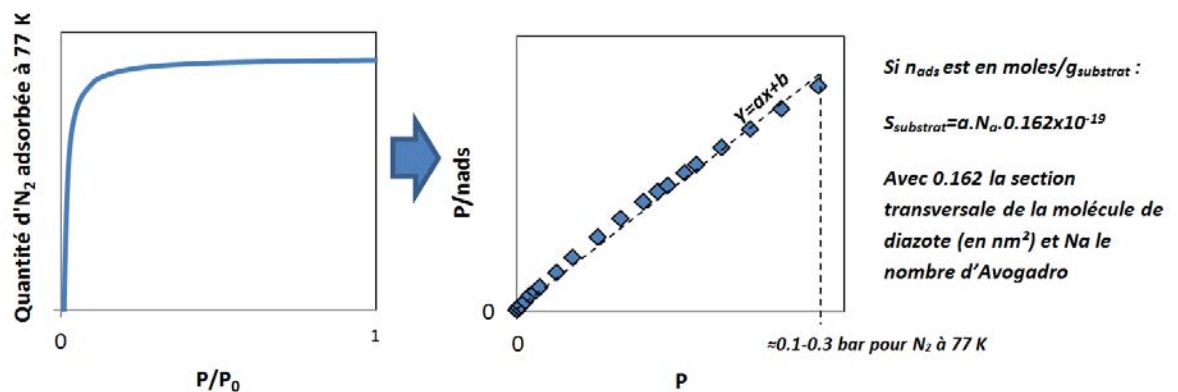


Figure 2.5 : Méthodologie de calcul de l'aire spécifique à l'aide du modèle de Langmuir pour une adsorption de diazote à 77 K sur un substrat microporeux.

L'intervalle de régression est ajusté en fonction du type de matériau analysé et de la qualité intrinsèque de la régression. En l'occurrence, ce modèle doit être utilisé avec précaution lorsqu'il s'agit d'évaluer l'aire spécifique de substrats microporeux car l'adsorption dans les solides microporeux se déroule suivant un remplissage très rapide et éventuellement en multicouches en fonction de la pression. La quantité ainsi adsorbée dans les multicouches est alors prise en compte comme une seule monocouche par le modèle, ce qui amène à une surévaluation de la surface spécifique du substrat. De même pour ces raisons, Rouquerol et al. recommandent d'utiliser ce

modèle uniquement lorsque qu'il s'agit d'un processus de chimisorption monocouche [5]. Concernant le caractère énergétiquement homogène du substrat, il est possible, si les hétérogénéités de surfaces sont bien connues et distinctes, de proposer un modèle de Langmuir modifié prenant en compte ces dernières. Pour une adsorption d'un gaz sur un substrat comprenant n types de sites d'adsorption distincts à sa surface, le modèle de Langmuir modifié est alors :

$$n_{ads}(P) = \sum_{i=1}^n N_i \cdot \frac{b_i \cdot P}{1 + b_i \cdot P} \quad (\text{équation 10})$$

avec N_i les capacités de monocouche de chacun des types de sites et b_i les coefficients respectifs pour chacun de ces sites.

Dans le cas d'un substrat tel que le nickel de Raney par exemple, adsorbant le gaz par un processus de chimisorption dissociative, l'équation d'équilibre devient :

$$k_A^{\rightarrow} \cdot P \cdot (1 - \theta)^2 \cdot S = k_A^{\leftarrow} \cdot \theta^2 \cdot S \quad (\text{équation 11})$$

Par une démonstration analogue à la précédente, on obtient:

$$n_{ads}(P) = n_{ads}^{mono} \cdot \frac{\sqrt{b \cdot P}}{1 + \sqrt{b \cdot P}} \quad (\text{équation 12})$$

Le modèle de Langmuir est donc bien adapté lorsqu'il s'agit de caractériser un substrat adsorbant un gaz en une monocouche simple. En revanche, concernant une adsorption de gaz à des températures cryogéniques, en particulier sur un substrat microporeux, la formation de multicouches dans les micropores rend ce modèle peu adapté.

1.3.2. La méthode BET

Le modèle de Brunauer, Emmett et Teller (BET), qui fût proposé en 1938, permet de prendre en compte cet effet de multicouche [6]. Les six hypothèses de ce modèle sont les suivantes : **i) Seules les forces de van de Waals sont responsables du processus d'adsorption; ii) Le nombre de couches adsorbées n'est pas limité; iii) Chaque molécule adsorbée constitue un site d'adsorption pour la couche supérieure. Le nombre de sites est donc identique pour toutes les couches; iv) Tous les sites d'une même couche sont équivalents et les interactions latérales sont négligeables. Les sites se vident et se remplissent donc de manière indépendante à celle des sites adjacents; v) Seule l'énergie d'adsorption de la première couche (E_1) diffère de celles des autres couches qui sont toutes égales à l'énergie de liquéfaction (E_l) de l'adsorbat; vi) L'adsorption de la première monocouche suit le modèle de Langmuir.**

Le processus d'adsorption est décrit par la [Figure 2.6](#).

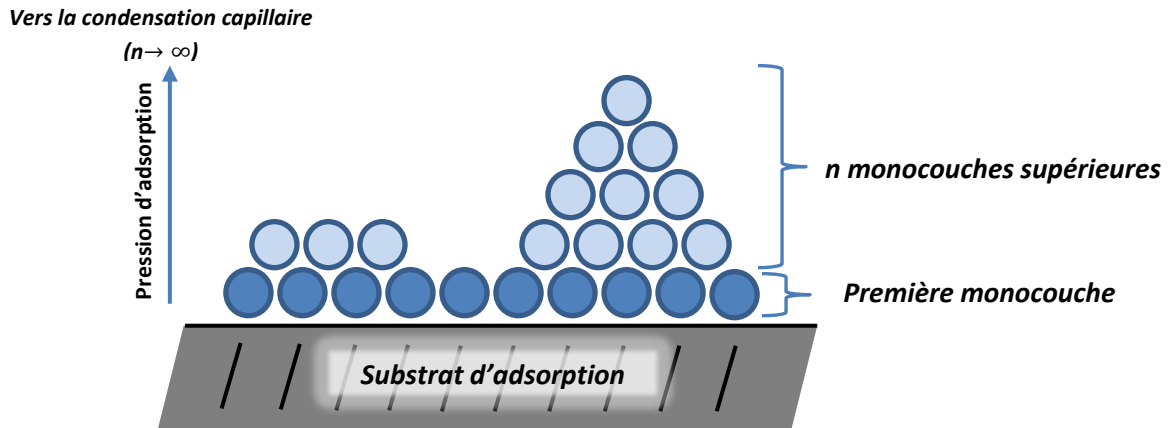


Figure 2.6 : Processus d'adsorption multicouche selon le modèle BET

Par une démonstration similaire à celle effectuée pour le modèle de Langmuir, on arrive à la formule suivante :

$$\frac{P}{(1-P).n_{ads}} = \frac{1}{C.n_{ads}^{mono}} + \frac{(C-1).P}{C.n_{ads}^{mono}} \quad (\text{équation 13})$$

avec P la pression de gaz et C un coefficient s'exprimant de la manière suivante :

$$C = A \cdot e^{\left(\frac{E_1 - E_l}{RT}\right)} \quad (\text{équation 14})$$

avec A un coefficient qui dépend des fréquences d'oscillations des molécules adsorbées. Le tracé de la quantité $\frac{P}{(1-P).n_{ads}}$ en fonction de P permet alors de décrire une droite dont l'ordonnée à l'origine (OO) et la pente (α) sont connues. La capacité de la monocouche est alors définie par :

$$n_{ads}^{mono} = \frac{1}{(OO) + \alpha} \quad (\text{équation 15})$$

La surface spécifique peut alors être déterminée à l'aide de section transversale d'une molécule d'adsorbat ($s_{N_2} = 0.162 \text{ nm}^2$ pour le diazote) de la manière suivante :

$$S_{BET} = n_{ads}^{mono} \cdot N_a \cdot s_{N_2} \quad (\text{équation 16})$$

La méthode BET s'applique généralement dans l'intervalle de pression $0.05-0.3 P/P^\circ$. Ce domaine est celui dans lequel la monocouche a le plus de chance d'être formée sans multicouches. Néanmoins, pour des solides très microporeux, cet intervalle peut être remplacé par l'intervalle $0.01-0.05$ car le remplissage des pores est plus précoce. Afin de formaliser le choix de l'intervalle de pression, Rouquerol et al. proposent de choisir l'intervalle de pression en fonction de la valeur du paramètre C et de l'évolution de la valeur de la quantité $n_{ads} \cdot (1 - P/P^\circ)$. Premièrement, le paramètre C doit être positif sous peine d'avoir des données non cohérentes avec la thermodynamique. Deuxièmement, la quantité $n_{ads} \cdot (1 - P/P^\circ)$ doit être croissante sur cet intervalle. Toutefois, ils soulignent que l'application de la BET aux données d'adsorption sur des substrats microporeux devrait être prise avec précautions. A ce titre, les surfaces obtenues par application de la BET seront appelées surfaces apparentes car elles aboutissent à une surestimation des surfaces réelles des

substrats microporeux. A titre d'exemple, il est commun d'avoir des surfaces, données par la BET, de charbons activés très microporeux aux alentours de $3000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Le maximum pour les matériaux carbonés étant celui du graphite parfaitement exfolié dont la valeur est $2630 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, il est aisé de constater que, dans ce cas, l'application de la BET aboutit à une surestimation des surfaces spécifiques. Ceci est principalement vrai dans le cas de son application à des substrats microporeux.

1.3.3. La méthode t de De Boer

Afin d'évaluer les volumes microporeux des substrats, De Boer propose une méthode basée sur la comparaison entre un matériau de référence non poreux (au moins non microporeux et non mésoporeux) mais de même nature chimique que le matériau testé. Concernant les carbonés, il s'agit souvent d'un noir de carbone. Cette méthode est appelée t -plot ou méthode t de De Boer car elle utilise l'épaisseur statistique « t » du film adsorbé comme variable et non la pression [7]. L'avantage d'utiliser l'épaisseur de la couche d'adsorbat est que, sur un substrat non microporeux, les quantités adsorbées évoluent de manière proportionnelle à l'épaisseur de film (t). Un écart à cette linéarité trahit donc la présence d'une microporosité. L'équation 17 rend compte de cette proportionnalité.

$$n_{ads} = a \cdot t = n_{ads}^{mono} \cdot \frac{t}{t_{mono}} \quad (\text{équation 17})$$

avec t_{mono} l'épaisseur d'une monocouche d'adsorbat. L'épaisseur statistique t a été liée expérimentalement de différentes manières à la pression. Une manière très courante de lier t à la pression est l'équation de Harkins et Jura [8].

$$t = \left(\frac{13.99}{\log(P/P^0) + 0.034} \right)^{1/2} \quad (\text{équation 18})$$

Pour les charbons activés, il est en outre possible d'utiliser une équation de référence évaluée originellement pour des noirs de carbone. Cette équation, appelée équation STSA (pour *Statistical Thickness Surface Area*), est donnée dans la norme ASTM-D6556-10 (*Standard Test Method for Carbon Black—Total and External Surface Area by Nitrogen Adsorption*). La représentation de la quantité adsorbée sur un substrat (n_{ads}) en fonction de l'épaisseur statistique (t) permet, le cas échéant, de mettre en lumière un écart de comportement entre les quantités adsorbées sur le substrat de l'expérience et sur un substrat de nature chimique identique mais non microporeux. L'écart matérialise alors la quantité adsorbée dans les micropores. Une approximation sur la densité de la phase adsorbée permet ensuite de calculer le volume microporeux.

1.4. Modèles utilisant des potentiels et distributions de tailles de pore

1.4.1. Potentiels utilisés pour la caractérisation

Avant de décrire des méthodes d'utilisation des données d'adsorption plus complexes, il est nécessaire d'introduire les potentiels sur lesquels ces méthodes sont basées. En l'occurrence, ces méthodes utilisent des potentiels d'adsorption qui dépendent du phénomène d'adsorption ou du point de vue des auteurs les ayant développées. Il en existe trois grandes catégories : Les potentiels de paires, les potentiels thermodynamiques, et les potentiels capillaires. Ces derniers dérivent directement des potentiels thermodynamiques. Les potentiels de paires sont des potentiels utilisés pour décrire les interactions entre les molécules d'adsorbat et le substrat. Ces potentiels de paires

peuvent prendre la forme du potentiel de Lennard-Jones ou encore du potentiel de Steele [9, 10]. On rappelle ici l'expression générale du potentiel de Lennard-Jones dans le cas d'une interaction gaz-substrat:

$$U(z) = 4\varepsilon_{sf} \cdot \left[\left(\frac{\sigma_{sf}}{z} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{sf}}{z} \right)^6 \right] \quad (\text{équation 19})$$

avec $U(z)$ le potentiel à la distance z d'une surface, ε_{sf} le paramètre d'interaction entre le solide et le fluide, et σ_{sf} le diamètre effectif de la molécule d'adsorbant par rapport à son substrat. Ce dernier est aussi appelé paramètre de Lennard-Jones. Dans ce cas, il s'agit du potentiel 12-6 de Lennard-Jones. Lorsque ce potentiel est intégré sur toute la surface de l'adsorbant, on obtient le potentiel 10-4 de Lennard-Jones. Un autre type de potentiel est constitué par l'ensemble des potentiels thermodynamiques. On peut citer l'exemple du potentiel de Polanyi qui décrit le changement d'enthalpie libre, à la pression de vapeur saturante P° et à une température T , entre la phase liquide de l'adsorbant et sa phase gazeuse. Cette dernière étant à une pression quelconque P et à une température T . Ce potentiel s'exprime alors sous la forme suivante [11] :

$$A = R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{P^\circ}{P} \right) = -\Delta G_{liq \rightarrow ads} \quad (\text{équation 20})$$

Cette quantité représente le travail élémentaire pour adsorber une mole d'adsorbant à une pression P et à une température T donnée.

Enfin, lors de la condensation capillaire, un potentiel plus macroscopique peut être utilisé. Il s'agit du potentiel capillaire ψ , donné par la loi de Laplace qui, dans le cas d'un ménisque hémisphérique dans un pore cylindrique, s'exprime comme :

$$\psi = -P_c = P_m - P_n = \frac{\gamma}{R_c} \quad (\text{équation 21})$$

avec P_c la pression capillaire, P_m la pression dans le fluide mouillant (gaz adsorbé en phase liquide), P_n la pression dans le fluide non mouillant (gaz non adsorbé), γ la tension interfaciale du système gaz – liquide qui dépend essentiellement de la nature du couple liquide-gaz, et R_c le rayon de courbure du ménisque.

Différentes méthodes ont alors permis de lier ces potentiels à la pression et aux quantités adsorbées afin d'en déduire la texture du substrat.

1.4.2. La méthode de Barrett, Joyner et Halenda

La méthode de Barrett-Joyner et Halenda (BJH) est basée sur ce potentiel capillaire de Kelvin et plus particulièrement sur l'équation de Kelvin appliquée à un pore cylindrique (équation 22):

$$\ln \left(\frac{P_0}{P} \right) = \frac{-2 \cdot \gamma \cdot V_l}{r \cdot R \cdot T} \cdot \cos(\theta) \quad (\text{équation 22})$$

avec r le rayon d'un pore, V_l le volume molaire de l'adsorbant sous forme liquide, γ la tension interfaciale du système et θ l'angle de contact. On considère souvent que le mouillage est parfait et donc que $\cos(\theta)$ est égal à 1. Cette équation permet donc d'obtenir la pression partielle à laquelle un pore est complètement rempli par la vapeur liquéfiée. Cette pression partielle désigne le pore de plus important diamètre dans lequel on peut trouver un ménisque de liquide. Les pores de diamètres

inférieurs sont totalement remplis de liquide tandis que ceux de diamètre supérieurs ne sont recouverts que d'une multicouche d'adsorbat. Par une méthode itérative appliquée aux données obtenues sur la branche de désorption, Barret, Joyner et Halenda permirent le calcul des distributions de tailles de pores dans le domaine des mésopores. L'ensemble de la démonstration peut être trouvé dans la publication originale de Barrett et al., [12]. Cette méthode présente toutefois quelques inconvénients dans ce cas précis. Le premier est que les pores doivent être cylindriques et deuxièmement, cela exclut les phénomènes de retard dus à des pores en bouteille. La taille des pores peut donc être surestimée dans le cas de l'application de cette méthode.

1.4.3. Les méthodes de Dubinin

A la suite de la formalisation thermodynamique de l'adsorption par Polanyi sur la base d'une étude expérimentale importante et sur l'hypothèse que les distributions de tailles de micropores sont de forme gaussiennes, Dubinin et Radushkevich lièrent le degré de remplissage des micropores (θ) au potentiel thermodynamique de Polanyi (A) selon l'expression suivante:

$$\theta = \frac{V_{ads}}{V_0} = e^{-[A/E]^2} \quad (\text{équation 23})$$

avec V_0 le volume total des micropores, V_{ads} le volume total adsorbé et E l'énergie caractéristique d'adsorption pour le système adsorbat-substrat donné. Cette énergie caractéristique peut être calculée grâce au coefficient d'affinité β du gaz.

$$E = \beta \cdot E_0 \quad (\text{équation 24})$$

avec E_0 l'énergie caractéristique d'adsorption d'une vapeur standard (souvent du benzène) sur un substrat donné. β est le rapport du potentiel thermodynamique de l'adsorbat utilisé sur celui d'une vapeur standard.

$$\beta = \frac{A}{A_0} = \frac{\left[R.T.\ln\left(\frac{P^\circ}{P}\right) \right]_{\text{vapeur utilisée}}}{\left[R.T.\ln\left(\frac{P^\circ}{P}\right) \right]_{\text{vapeur standard}}} \quad (\text{équation 25})$$

Le calcul de E_0 peut être effectué grâce à une équation donnée par Dubinin en fonction de la taille de pore. E_0 symbolise en effet l'intensité moyenne des forces d'attraction du substrat [13].

$$E_0 = \frac{K_0}{L_0} \quad (\text{équation 26})$$

avec K_0 une constante obtenue par expériences successives sur le même type de substrat et L_0 la taille moyenne des micropores. Stoeckli a, quant à lui, donné une relation un peu plus facile d'utilisation unissant E_0 à L_0 . Cette relation est donnée comme valable si les pores ont un diamètre compris entre 0.5 et 1.8 nm [14, 15].

$$L_0 = \frac{10.8}{E_0 - 11.4} \quad (\text{équation 27})$$

avec E_0 en kJ.mol^{-1} . Il est alors possible de linéariser la formule initiale de Dubinin si on en connaît tous les paramètres nécessaires. La forme linéarisée est la suivante (équation 28):

$$\ln(V_{ads}) = \ln(V_0) + \left(\frac{RT}{\beta E_0} \right)^2 \cdot \left[\ln\left(\frac{P^\circ}{P}\right) \right]^2 \quad (\text{équation 29})$$

Les valeurs de β étant tabulées, la représentation de $\left[\ln \left(\frac{P^\circ}{P} \right) \right]^2$ en fonction de $\ln(V_{ads})$ permet de tracer une droite dont le coefficient directeur permet de déterminer E_0 et donc in-fine L_0 par la formule de Stoeckli (*équation 27*). Le volume des micropores peut aussi être déterminé grâce à l'ordonnée à l'origine de cette droite. Classiquement, la linéarité et donc le domaine d'application de la régression linéaire sur des points expérimentaux se réalisent entre 4 et 10 pour les valeurs de $\left[\ln \left(\frac{P^\circ}{P} \right) \right]^2$.

D'autres formes d'isothermes (expression de $\frac{V_{ads}}{V_0}$ en fonction de $\frac{P^\circ}{P}$) ont été développées par Dubinin, Astakhov et Stoeckli [16, 17].

Quel que soit le modèle choisi, le calcul des distributions de tailles de pores peut s'effectuer en simulant l'isotherme d'adsorption dans des substrats fictifs comprenant chacun des pores d'un unique diamètre. Les diamètres sont alors fixés et, pour chaque substrat modèle, les quantités calculées sont alors les volumes, les quantités adsorbées ou encore les taux de recouvrement en fonction du potentiel thermodynamique A ou en fonction de la pression. On obtient alors un noyau d'isothermes modèles, $n_{ads\text{modèle}}(P/P^\circ, r)$, avec lequel il est possible de formuler l'hypothèse suivante : « L'isotherme expérimentale $n_{ads}(P/P^\circ)$ est égale au produit de convolution des isothermes modèles par la distribution de tailles de pores $f(r)$ ». On peut alors donner une expression théorique de l'isotherme expérimentale sous la forme :

$$n_{ads}(P/P^\circ) = \int_0^{+\infty} n_{ads\text{modèle}}(P/P^\circ, r) \cdot f(r) \cdot dr \quad (\text{équation 30})$$

avec $f(r)$ la distribution de tailles de pores du substrat. L'algorithme utilisé pour la déconvolution et l'obtention de la distribution de tailles de pores nécessite de donner une expression générale de la distribution de tailles de pores. Originellement, Dubinin estima que la distribution des pores était gaussienne au sein des solides tandis que Stoeckli utilisa une fonction gamma ce qui, *in fine*, donne des résultats de déconvolution différents et des distributions de tailles de pores différentes.

1.4.4. Théorie de la fonctionnelle de densité

La théorie de la fonctionnelle de densité (« *Density Functional Theory* » : DFT) est une théorie dont le but premier est le calcul de densité d'objets physiques (électrons, atomes, molécules) relatifs à un système de plus grande taille (molécule, ensemble de molécules dans un volume) en fonction de paramètres du système. Le calcul de ces densités permet ensuite de prédire les propriétés physicochimiques de l'objet de plus grande taille. La DFT peut donc s'appliquer à plusieurs échelles. Elle est donc bien adaptée à la simulation des propriétés chimiques d'édifices moléculaires.

Cet outil de modélisation, grandement développé dans les années 60, a été initialement utilisé pour deux types de problèmes. Le premier type de problèmes originellement traité par la DFT concerne l'obtention des densités électroniques dans des édifices chimiques dans leurs états fondamentaux [18, 19]. Le second type de problèmes concerne la modélisation des fluides inhomogènes et plus particulièrement des fluides en milieu très confiné (gaz ou liquide dans des micropores ou des mésopores). L'application de la DFT à ce type de problèmes a été principalement développée par Morita, Hiroike, de Dominicis, Stillinger, Buff, Lebowitz et Percus [20-24].

Dans le cadre de ce travail, la DFT est introduite comme outil de modélisation permettant d'obtenir les distributions de tailles de pores des solides étudiés via les données expérimentales que constituent les isothermes d'adsorption. L'application de la DFT se fait ici à une échelle plus grande que l'atome ou que la molécule. Les densités calculées dans ce cas ne sont pas des densités électroniques, mais des densités de molécules à l'approche de la surface d'un substrat. Ces densités sont calculées en fonction de différents paramètres du système fluide/solide (adsorbat/substrat) que sont la pression, la température, la géométrie des pores du substrat ainsi que sa nature chimique. Afin de simplifier le problème, l'adsorbat est considéré comme un corps pur. Ainsi, la DFT est appliquée au calcul de densités de molécules dans un fluide à l'approche de la surface d'un substrat. Le fluide est alors considéré comme hétérogène car sa densité varie en fonction de la position dans l'espace du pore. Le fluide considéré est l'adsorbat dans un état d'équilibre à proximité de la surface d'un substrat. Par équilibre on entend l'existence d'une invariabilité du système en termes de densités de molécule en fonction du temps. Les hétérogénéités sont des variations de densité de molécules dans l'espace du fluide. Ces hétérogénéités trouvent leurs origines dans les interactions entre les molécules du fluide elles-mêmes et entre les molécules et la surface du substrat.

Les interactions au sein du système fluide/solide lors d'une adsorption sont des interactions de type électrostatique, modélisées par les forces de Van der Waals. Ces interactions ont lieu entre les molécules du fluide elles-mêmes et entre les molécules du fluide et le substrat. Ainsi, il est possible de formaliser le problème avec l'Hamiltonien du système. L'Hamiltonien d'un système de N particules s'écrit de la manière suivante :

$$H(P^N; r^N; N) = \sum_{i=1}^N \frac{P_i^2}{2m} + \phi(r^N) + \sum_{i=1}^N V(r_i) \quad (\text{équation 31})$$

où P^N et r^N sont respectivement les vecteurs quantités de mouvement et position des particules. $V(r_i)$ est le potentiel décrivant l'interaction du milieu extérieur sur la particule i , c'est-à-dire l'interaction de chaque particule avec la surface du substrat. Cette dernière peut par exemple être décrite par le potentiel de Steele [9, 10].

$\phi(r^N)$ est l'interaction effective entre les particules du fluide et s'exprime sous la forme :

$$\phi(r^N) = \frac{1}{2} \cdot \sum_{j \neq i} \sum_{i=1}^N v(|r_i - r_j|) \quad (\text{équation 32})$$

$$v(r) = 4\varepsilon_{ff} \left(\left(\frac{\sigma_{LJ}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{LJ}}{r} \right)^6 \right) \quad (\text{équation 33})$$

Néanmoins, résoudre ce problème à l'aide de ces interactions en s'intéressant directement aux fonctions de partition du système (vitesses, positions, et donc densités des molécules) est ardu et calculatoire. Cela équivaldrait à trouver les positions d'équilibre ou le comportement de chacune des N molécules en prenant en compte le fait qu'elles interagissent entre elles. On introduit alors la fonctionnelle du grand potentiel. Cette fonctionnelle est unique et lie la densité moyenne locale de particules, l'excès d'énergie libre de Gibbs, au potentiel chimique μ , au potentiel induit par les interactions « extérieures » et à la densité de particules [24] :

$$\Omega_V = F(\rho'(r)) - \int dr \cdot \rho'(r) \cdot (\mu - V_{ext}(r)) \quad (\text{équation 34})$$

avec $\rho'(r)$ la densité locale de particules, $F(\rho'(r))$ la fonctionnelle d'énergie libre et $V_{ext}(r)$ le potentiel d'interaction entre le substrat et les molécules. Il y a équilibre (au sens où la densité est stable pour des conditions fixes) lorsque la dérivée de Ω_V par rapport à $\rho'(r)$ s'annule et donc que :

$$\left(\frac{\delta\Omega_V[\rho'(r)]}{\delta\rho'(r)}\right)_{P,T} = 0 \quad (\text{équation 35})$$

On fixe alors la pression, la température et la largeur du pore dans lequel se déroule l'adsorption. La résolution de l'équation 35 à différentes pression permet d'obtenir une isotherme modèle pour un substrat ne comportant qu'une seule taille de pores. L'influence de la pression est introduite dans le problème au travers de sa fugacité, celle-ci étant un terme du potentiel chimique. Cette opération est ensuite répétée pour un grand nombre de tailles de pores et on obtient alors un ensemble d'isothermes appelé noyau d'isothermes. La méthodologie est alors la même que pour l'obtention des distributions de tailles de pores par l'application de la théorie de Dubinin. On postule que l'isotherme expérimentale, $n_{ads}(P/P^\circ)$, est une convolution des isothermes modèles $n_{ads_{modèle}}(P/P^\circ, r)$ par la distribution de tailles de pores $f(r)$.

$$n_{ads}(P/P^\circ) = \int_0^{+\infty} n_{ads_{modèle}}(P/P^\circ, r) \cdot f(r) \cdot dr \quad (\text{équation 36})$$

La déconvolution permet alors d'obtenir la distribution de tailles de pores $f(r)$.

Tarazona et al. ont proposé une résolution non locale de ce problème en introduisant dans l'expression du grand potentiel une contribution due à la densité moyenne des particules afin de niveler les singularités du modèle. Le terme non local provient du fait que dans ce modèle, on considère que le comportement d'une molécule du gaz dépend aussi de celui de ses voisines. On obtient alors le grand potentiel pour la Non-Local Density Functionnal Theory (NLDFT) tel que [25, 26] :

$$\Omega_V = F(\rho'(r)) + \frac{1}{2} \int \int dr \cdot dr' \cdot \overline{\rho'(r)} \cdot \rho'(r) \cdot u_{ff}(|r - r'|) - \int dr \cdot \rho'(r) \cdot (\mu - V_{ext}(r)) \quad (\text{équation 37})$$

avec u_{ff} le potentiel entre les molécules du fluide, r' la distance entre deux molécules et $\overline{\rho'(r)}$ cette densité moyenne. Toutefois, les distributions résultantes exhibant encore des singularités aux alentours de 0.9-1 nm, une correction des interactions solide-fluide a été apportée à cette équation en considérant que la surface du substrat n'est pas homogène. La surface a alors été modélisée par un ensemble de sphères dures, caractérisant la rugosité de la surface du substrat, et le terme $V_{ext}(r)$ n'est alors plus global, mais calculé entre chaque atome de la surface du substrat et molécules du gaz [27-29]. On a alors la nouvelle expression du potentiel telle que :

$$\Omega_V = F(\rho'(r)) + \frac{1}{2} \int \int dr \cdot dr' \cdot \overline{\rho'(r)} \cdot \rho'(r) \cdot u_{ff}(|r - r'|) + \int \int dr \cdot dr' \cdot \overline{\rho'(r)} \cdot \rho'(r) \cdot u_{sf}(|r - r'|) - \mu \int dr \cdot \rho'(r) \quad (\text{équation 38})$$

où u_{sf} est le nouveau potentiel entre les particules du gaz et les atomes de surface du substrat. Ce grand potentiel décrit la QSDFT (Quenched Solid Non-Local Density Functional Theory). La prise en compte de la rugosité s'effectue alors au travers de cette nouvelle équation. Une approche concurrente consiste à garder le potentiel V_{ext} mais à l'exprimer dans un système de deux coordonnées afin de simuler des hétérogénéités énergétiques périodiques à la surface du matériau. Ces hétérogénéités périodiques sont introduites dans le modèle afin de simuler certaines

fonctionnalités chimiques présentes à la surface des matériaux carbonés et s'approcher ainsi du comportement d'un substrat réel [30, 31]. En plus de cela, les géométries des pores ont été ajustées afin de simuler une non planéité des surfaces et donc un effet de corrugation des pores. Cette approche, développée par Jagiello et Olivier, est appelée 2D-NLDFT et est celle utilisée pour traiter les données d'adsorption par déconvolution de l'isotherme expérimentale [32, 33]. Un exemple de profils de densités à différentes pressions pour une surface périodiquement hétérogène est fourni en **Figure 2.7**.

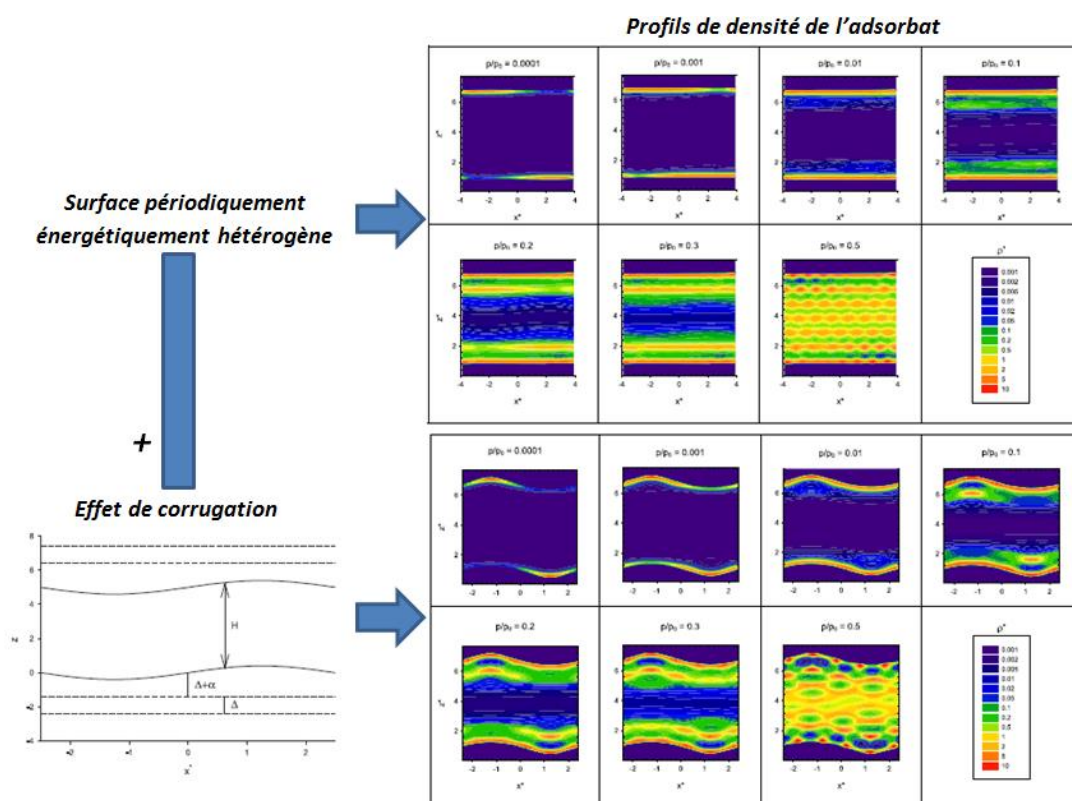


Figure 2.7 : Effet des hétérogénéités énergétiques de surface et de la corrugation de surface sur les densités de la phase adsorbée du diazote à 77 K sur une matériau carboné ayant une taille de pore unique en fonction de la pression (d'après[32])

Les hétérogénéités de surface donnent un aspect moiré au gradient de densité. La corrugation a, quant à elle, pour conséquence une alternance entre des zones de très forte densité attenantes à des zones de faible densité. Ceci permet alors de déterminer les isothermes modèles pour chaque taille de pores. L'utilisation de la 2D-NLDFT prendra toujours en compte ces deux effets (hétérogénéités de surface et corrugation) dans les modèles implémentés dans les logiciels utilisés pour cette thèse. En outre, cette méthode est intégrée à un logiciel appelé SAIEUS (« *Solution of Adsorption Integral Equation using Splines* ») dans lequel un couplage des isothermes expérimentales de diazote et de dioxyde de carbone peut être effectué pour déterminer la distribution de tailles de pores du matériau. Un schéma récapitulatif de cette méthodologie peut être trouvé en **Figure 2.8**.

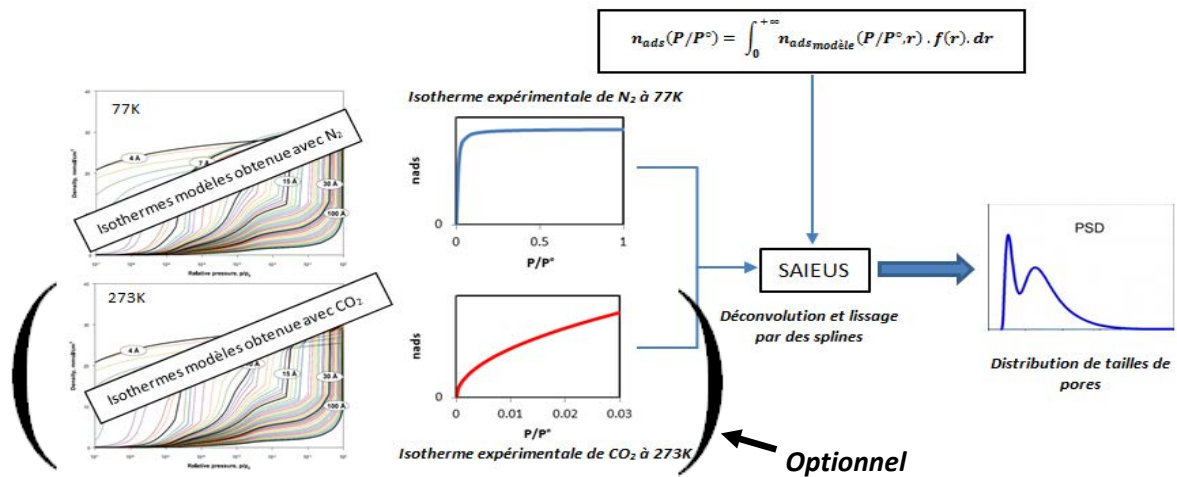


Figure 2.8 : M\u00e9thodologie g\u00e9n\u00e9rale d'obtention des distributions de tailles de pores avec le logiciel SAEIUS

Le programme permet en plus d'ajuster le param\u00e8tre de lissage de la distribution qui est alors appel\u00e9 λ . Ce param\u00e8tre est optimis\u00e9 pour avoir le lissage le plus important possible de la distribution de tailles de pores et faire consid\u00e9rablement diminuer les erreurs dues aux singularit\u00e9s restantes du mod\u00e8le. Ces derni\u00e8re sont repr\u00e9sent\u00e9es dans le logiciel \u00e0 l'aide d'une courbe appel\u00e9e *L-curve*. N\u00e9anmoins, un lissage trop important fait perdre son caract\u00e8re particulier \u00e0 une distribution de tailles de pores. Cette perte d'information est quantifi\u00e9e et repr\u00e9sent\u00e9e par une courbe appel\u00e9e erreur de r\u00e9gression ou *fitting error*. Une repr\u00e9sentation de la variation des distributions de tailles de pores en fonction du param\u00e8tre est montr\u00e9e en **Figure 2.9**.

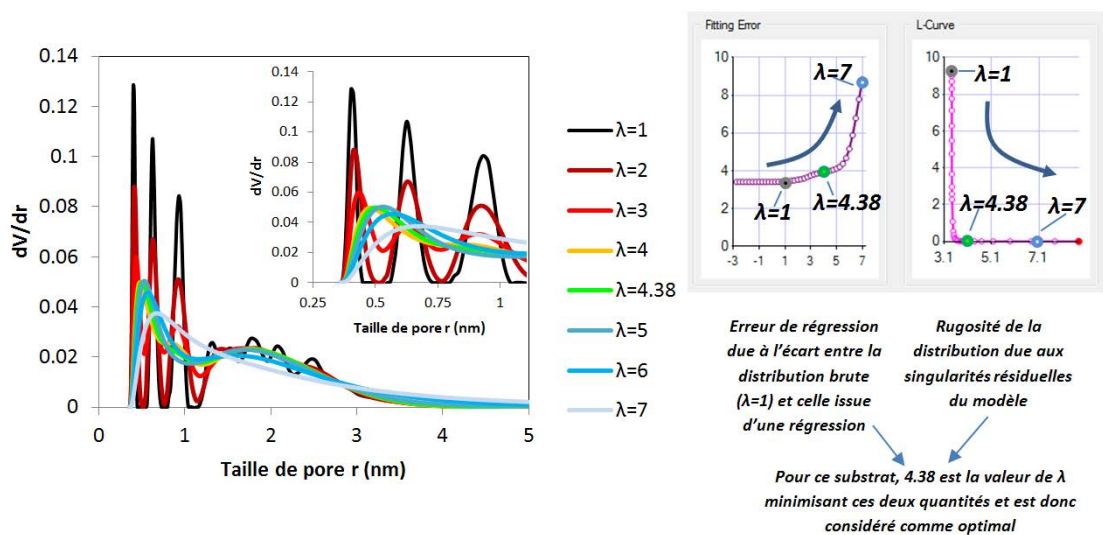


Figure 2.9 : Effet du param\u00e8tre de lissage λ sur une distribution de tailles de pores d'un charbon activ\u00e9

L'optimisation est r\u00e9alis\u00e9e automatiquement par le logiciel. Lors de la comparaison d'un ensemble d'\u00e9chantillons issus d'une m\u00eame s\u00e9rie de synth\u00e8ses, ce param\u00e8tre est laiss\u00e9 libre une premi\u00e8re fois sur toutes les distributions, puis les distributions sont recalcul\u00e9es en for\u00e7ant le param\u00e8tre \u00e0 \u00eatre \u00e9gal \u00e0 la plus petite valeur de λ pour la premi\u00e8re \u00e9valuation des distributions de tailles de pores. Ce faisant, on minimise l'erreur de r\u00e9gression m\u00eame si la rugosit\u00e9 de distribution augmente l\u00e9g\u00e8rement.

Cette méthode n'est valable que si les valeurs initialement optimisées de λ sont relativement proches les unes des autres. Dans le cas opposé, il y a un risque d'obtenir des distributions de tailles de pores très « rugueuses » pour celles ayant été obtenues avec les plus grand λ initiaux. L'avantage prodigué par la 2D-NLDFT est de pouvoir décrire plus finement et de manière plus lisible les distributions de tailles de pores pour les tailles les plus petites. Ces distributions de tailles de pores ont été obtenues sur un substrat microporeux dont les isothermes d'adsorption de diazote à 77 K et de dioxyde de carbone à 273 K sont représentées en [Figure 2.10](#).

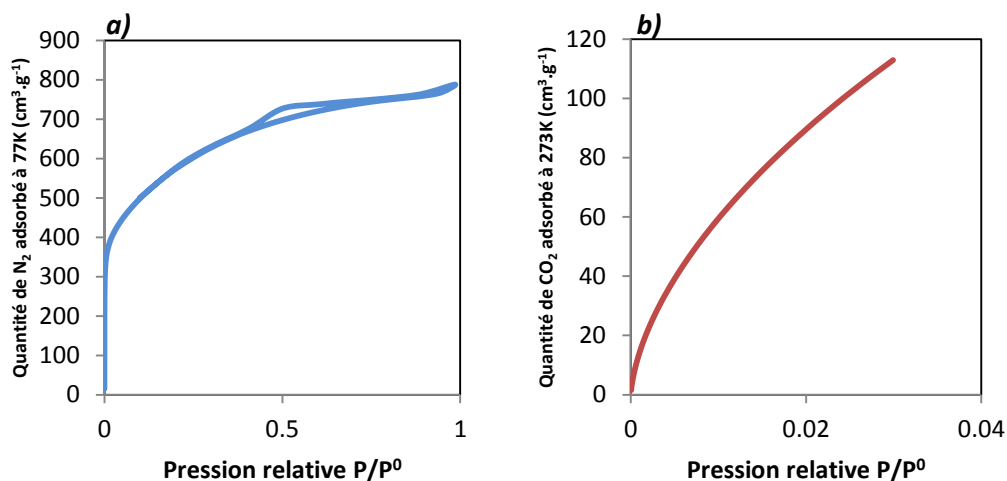


Figure 2.10 : Exemple d'isothermes de : **(a)** diazote et **(b)** de dioxyde de carbone réalisées sur un substrat carboné

Pour l'isotherme de diazote à 77 K, on note alors la présence d'un genou très large qui est un indicateur d'une microporosité dont la distribution de taille de pores est large. Cela indique notamment la présence de supermicropores. La très petite hystérèse (à $P/P^0=0.5$) et le fait que le plateau soit légèrement de biais indique la présence d'une mésoporosité, mais faiblement développée. Cette hystérèse est une hystérèse de type H4, elle est donc un marqueur d'une mésoporosité attenante en taille à la microporosité.

La [Figure 2.11.a](#)) met en évidence la capacité de la NLDFT et de la 2D-NLDFT à décrire plus finement les plus petits micropores que la DFT. Le lissage des distributions a été effectué comme il a été expliqué précédemment c'est-à-dire en prenant la valeur minimale de λ de manière à diminuer de manière préférentielle l'erreur de régression.

Ainsi, le fait d'utiliser la NLDFT déplace les distributions de tailles de pores vers les petites tailles. Cela signifie que ce modèle prend en compte de manière plus précise les ultramicropores.

Comme il a été vu précédemment, l'utilisation du CO₂ permet, quant à elle, de sonder plus rapidement les plus petits micropores. Cela décale encore un peu les distributions de tailles de pores vers les petites valeurs ([Figure 2.11.b](#))).

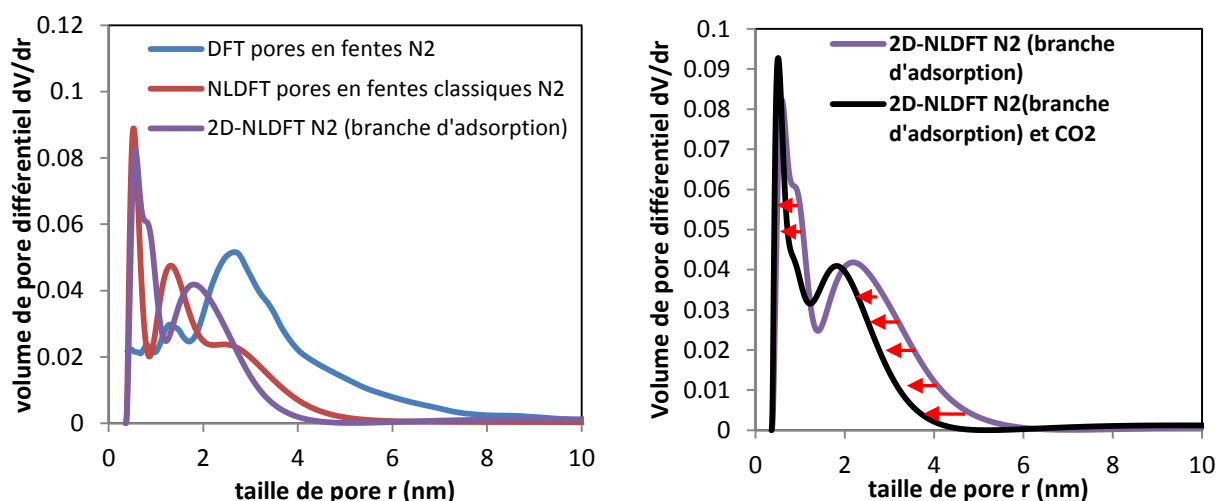


Figure 2.11 : (a) Effet de l'utilisation des données d'adsorption de dioxyde de carbone sur les distributions de tailles de pores lors de l'utilisation du modèle de 2D-NLDFT, et (b) Effet des modèles sur les distributions de tailles de pores calculées à l'aide des isothermes d'adsorption de diazote (77 K) et de dioxyde de carbone (273 K)

En outre, l'utilisation de la branche d'adsorption permet une analyse plus rapide du substrat dans les appareils manométriques puisque la désorption n'est pas requise. En revanche, comme on peut le voir dans la **Figure 2.12**, l'utilisation de la branche de désorption (et donc de l'isotherme entière) re-décale légèrement les distributions de tailles de pores vers de plus grandes valeurs. Ceci est dû à la prise en compte des effets d'hystérèse sur les isothermes, lorsqu'il y en a. Néanmoins, les isothermes étant obtenues de manière incrémentale, l'erreur de mesure est plus importante lors de la désorption que lors de l'adsorption et ainsi, si la désorption n'est pas bien réalisée, cela peut avoir un impact négatif et donc fausser les distributions de tailles de pores. De plus, ce travail se focalisant sur les substrats microporeux, la grande mesoporosité sera souvent négligeable et ne nécessitera pas de prise en compte particulière. On considèrera juste que le volume des mésopores est égal au volume total de l'échantillon mesuré à $P/P^0=0.97$ minoré du volume de micropores calculé avec la 2D-NLDFT :

$$V_{\text{mésopores}} = V_{\text{total}}(P/P^0 = 0.97) - V_{\text{micropores}_{2D-NLDFT N_2-CO_2}} \quad (\text{équation 39})$$

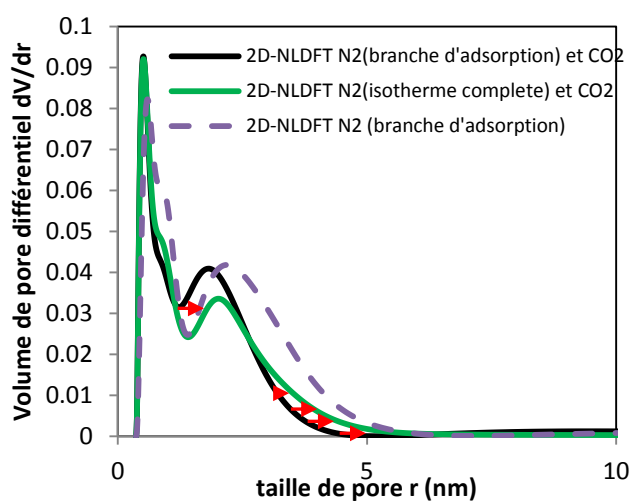


Figure 2.12 : Effet de la prise en compte de la branche de désorption de l'isotherme de diazote sur les distributions de tailles de pores (utilisation du modèle de 2D-NLDFT)

L'impact de ces différents modèles sur la surface spécifique calculée est étudié en **Figure 2.13**.

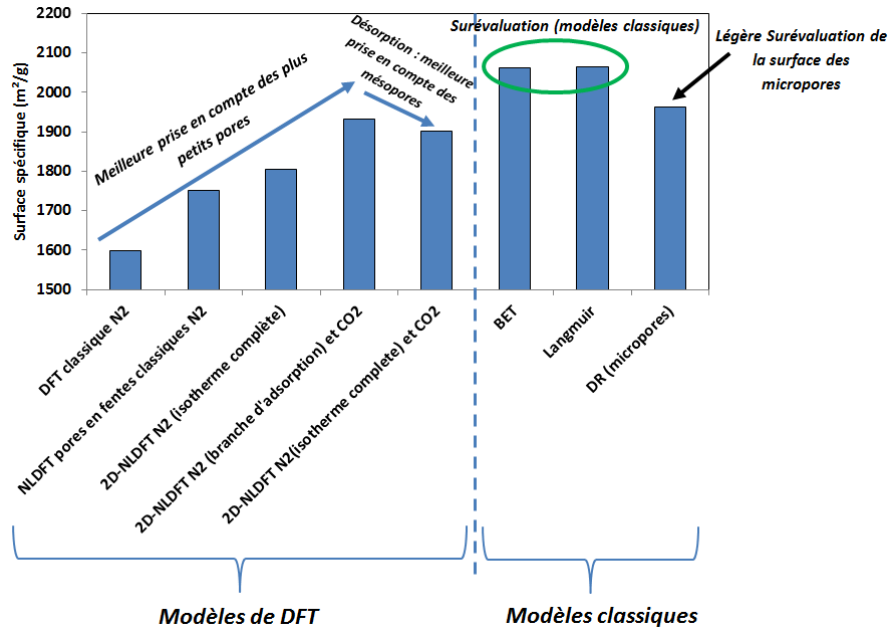


Figure 2.13 : Impact du modèle d'évaluation des distributions de tailles de pores sur la surface spécifique, et comparaison avec les modèles classiques

Les modèles donnant alors les résultats les plus réalistes et cohérents avec les modèles classiques sont les deux modèles de 2D-NLDFT utilisant les données d'adsorption de diazote et de dioxyde de carbone. Dans cette thèse, le modèle utilisé couramment sera le modèle 2D-NLDFT utilisant les données d'adsorption de diazote et celles de dioxyde de carbone. Afin d'appréhender plus facilement les distributions de tailles de pores, une segmentation de celles-ci sera effectuée à chaque fois. Lors de cette segmentation, les distributions de tailles de pores sont intégrées sur différents intervalles de tailles de pores. Les intervalles choisis sont les suivants : $l < 0.5$ nm, $0.5 < l < 0.7$ nm, $0.7 < l < 2$ nm et $l > 2$ nm. La **Figure 2.14** met en évidence l'effet des différents modèles de DFT sur les volumes intégrés dans ces différents intervalles.

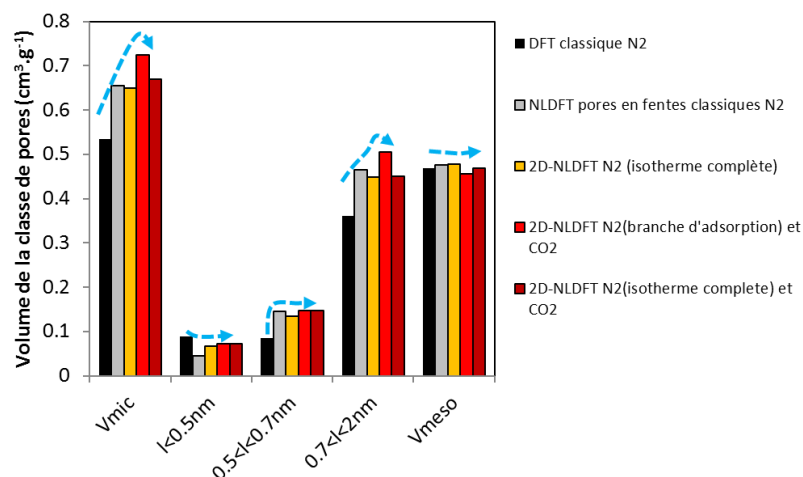


Figure 2.14 : Effet du choix du modèle de DFT sur les volumes de classes de pores d'un même substrat

Encore une fois, cela met en évidence la meilleure prise en compte de l'ensemble des micropores par les modèles les plus sophistiqués (2D-NLDFT) et par l'utilisation de données d'adsorption de dioxyde

de carbone. Ceci est particulièrement vrai pour les pores dont la largeur est comprise entre 0.5 et 0.7 nm (partie supérieures des ultramicropores) et entre 0.7 et 2 nm (supermicropores). Par ailleurs, l'utilisation de l'isotherme complète de diazote met en évidence une légère diminution des volumes de micropores. La légère augmentation du volume des mésopores ne compense pas cette diminution. Cela peut être dû à un léger artefact du modèle.

La taille moyenne des micropores peut alors être calculée en se servant des distributions de tailles de pores. Pour cela, le calcul peut s'effectuer à l'aide de trois méthodes de pondération différentes. Ces méthodes sont les suivantes :

$$\langle l \rangle_{longueur} = \frac{\sum_i \left(\frac{dS}{dr}\right)_i \cdot r_i}{\sum_i \left(\frac{dS}{dr}\right)_i} \quad (\text{équation 40})$$

$$\langle l \rangle_{surface} = \frac{\sum_i dS_i \cdot r_i}{\sum_i dS_i} = \frac{\sum_i \left(\frac{dV}{dr}\right)_i \cdot r_i}{\sum_i \left(\frac{dV}{dr}\right)_i} \quad (\text{équation 41})$$

$$\langle l \rangle_{volume} = \frac{\sum_i dV_i \cdot r_i}{\sum_i dV_i} \quad (\text{équation 42})$$

Les distributions de tailles de pores peuvent en effet correspondre au tracé de $\frac{dS}{dr}$, de $\frac{dV}{dr}$ ou encore de dV en fonction de r . La **Figure 2.15** montre la différence de forme des distributions en fonction de la quantité considérée. Elle montre aussi l'équivalence entre les distributions obtenues en utilisant dS et $\frac{dV}{dr}$.

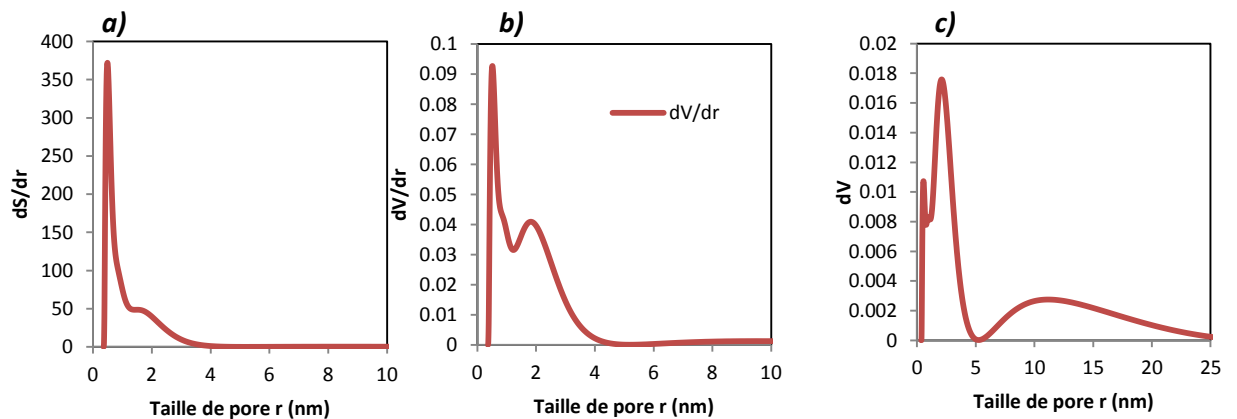


Figure 2.15 : Effet de la quantité considérée (a) dS/dr , (b) dS ou (c) dV sur les distributions de tailles de pores

La validité des modélisations de type DFT est contestable lorsqu'il s'agit de substrats mésoporeux car le phénomène de condensation capillaire n'est souvent pas pris en compte dans celles-ci. Il existe toutefois certains modèles de NLDFT qui la prennent en compte. Le premier type comprend ceux basés sur une transition de phase à l'équilibre (*NLDFT equilibrium transition*) qui prennent donc en compte l'évaporation capillaire [34]. Le deuxième est constitué par les modèles basés sur une condensation métastable ou spinodale (*NLDFT spinodal condensation*)[34]. La prise en compte ou la non prise en compte des effets de métastabilité est responsable des différences majeures lorsque les distributions de tailles de pores issues de la NLDFT sont comparées avec celles obtenues à l'aide du modèle BJH [34-36]. En outre, la méthode BJH fonctionne assez mal pour les mésopores dont les tailles avoisinent 2 nm. La **Figure 2.16** met les divergences de ces modèles en lumière.

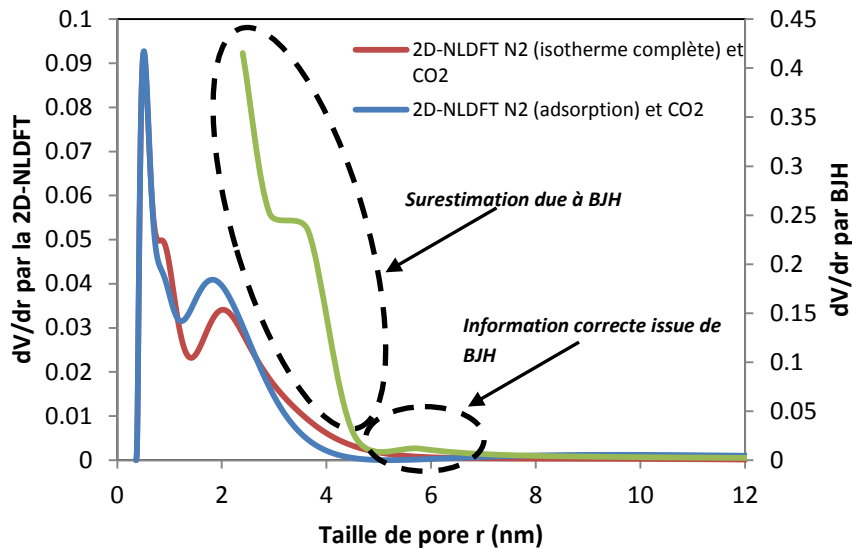


Figure 2.16 : Comparaison des distributions de tailles de pores issues de l'utilisation de modèles de NLDFT et du modèle BJH

Ainsi, les matériaux synthétisés pour les besoins de cette thèse étant très largement microporeux, la mauvaise prise en compte par la NLDFT des mésopores ne sera pas un problème majeur. Pour des raisons de rapidité et de précision, ce sera le modèle 2D-NLDFT N₂ (branche d'adsorption) et CO₂ qui sera utilisé.

2. Propriétés d'adsorption d'hydrogène par un substrat

2.1. Stockage de H₂

2.1.1. Appareillage

Dans le cadre de ce travail, un appareil manométrique a été utilisé pour mesurer les isothermes d'adsorption de H₂. Cet appareil manométrique peut être décrit de manière identique aux appareils fonctionnant aux basses pressions et utilisés pour la caractérisation texturale.

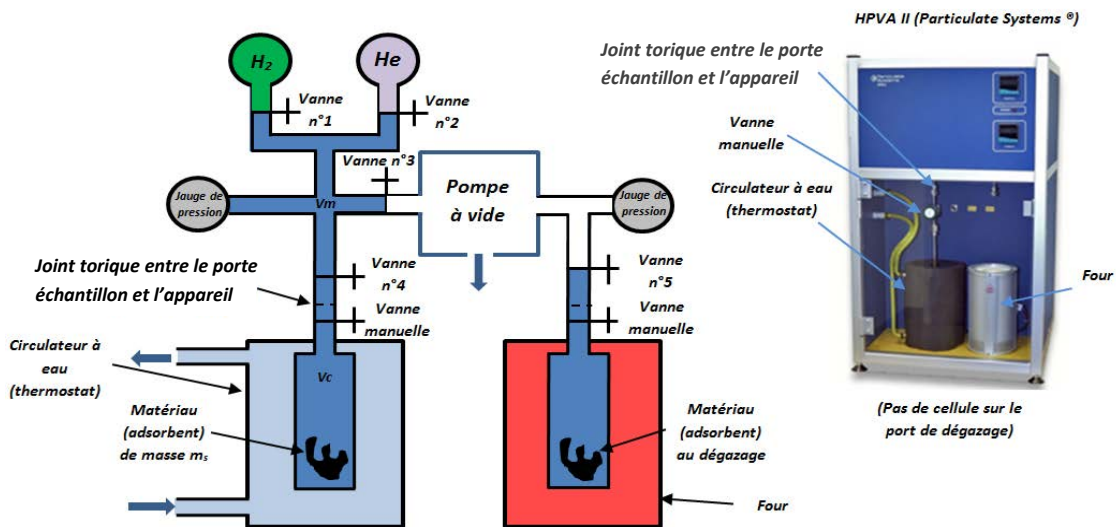


Figure 2.17 : Schéma d'un appareil de sorption manométrique pour la haute pression

L'appareil utilisé est un analyseur manométrique haute pression fabriqué par Micromeritics-Particulate Systems® (*High Pressure Volumetric Analyzer II* : HPVA II) dont la capacité de montée en pression est de 11 MPa. En conséquence, les isothermes peuvent être réalisées jusqu'à 10 MPa sur cet appareil. En outre, la gamme de température dans laquelle il peut opérer est relativement large. Le four peut être utilisé pour effectuer des adsorptions à haute température en plus de sa fonction de base de chauffe pour le dégazage. Des adsorptions peuvent alors être réalisées à température cryogénique (bains de gaz liquéfiés tels que l'azote à 77 K) jusqu'à des températures élevées (four : 323-773 K) en passant par des températures proches de l'ambiante (circulateur à eau : 278-333 K).

2.1.2. Condition expérimentales

Le dégazage des échantillons est effectué de manière à avoir le moins possible d'espèces chimiques parasites adsorbées à leurs surfaces. L'échantillon est placé dans la cellule d'analyse et évacué sous vide et chauffé jusqu'à 523 K (250 °C) s'il s'agit d'un matériau constitué de carbone sans hétéroatomes particuliers souhaités à sa surface. En cas de présence de nanoparticules à la surface du substrat, la chauffe est alors réduite à 423 K (150 °C) afin d'éviter les phénomènes de frittage. Si à l'issue de la synthèse du substrat, des hétéroatomes particuliers sont souhaités et espérés à sa surface, l'échantillon, même s'il a été carbonisé à haute température ne sera dégazé qu'à une température de 125 °C afin d'éviter la désorption, aggravée sous vide, de fonctionnalités chimiques intéressantes. Si la température maximale de dégazage gouverne le type d'espèces pouvant être dégazées, la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone, l'azote et l'oxygène physisorbés à la surface du matériau (i.e., les principales espèces qu'il est souhaitable d'éliminer avant de réaliser l'adsorption) se désorbent à assez basse température ($\leq 120\text{ °C}/393\text{ K}$). La température n'est alors majoritairement qu'un paramètre cinétique permettant de dégazer plus ou moins rapidement un échantillon.

Le groupe de vide utilisé pour le dégazage est constitué d'une pompe à membrane, qui est la pompe primaire, et d'une pompe turbo-moléculaire. Cette dernière permet d'atteindre un vide secondaire de bonne qualité. Il s'agit ici d'une pompe de modèle Hicube-Pfeiffer® ayant une vitesse nominale de fonctionnement de $90000\text{ t}\cdot\text{min}^{-1}$. Le critère de dégazage d'un échantillon utilisé dans cette thèse est d'atteindre sous chauffe une pression sous tirage au vide de 5.5×10^{-6} torr soit environ 7.3×10^{-9} bar. La pression minimale atteignable au niveau du port de dégazage par les pompes turbo-moléculaires sans échantillon est comprise entre 1 et 3×10^{-6} torr. En outre, la première fois que l'échantillon est dégazé, même si la pression de consigne est atteinte rapidement, la durée du dégazage est fixée à 24 h au minimum.

A la fin du dégazage, la chauffe est arrêtée et la cellule est laissée à refroidir sous vide. La cellule étant trop lourde pour être posée en l'état sur une balance (une vanne, installée au début de l'expérience pour protéger l'échantillon de l'atmosphère durant son transfert du port de dégazage au port de d'analyse, ferme sa partie supérieure), l'échantillon est préalablement pré-dégazé dans un four classique à une température de 105 °C durant une demi-journée au minimum. Cette durée et cette température sont suffisantes pour éliminer la majeure partie de l'eau adsorbée sur celui-ci et obtenir une masse sèche. Ainsi après ce pré-dégazage, même si la surface de l'échantillon n'est pas suffisamment propre pour subir une adsorption, sa masse est bien stabilisée et la contribution des espèces adsorbées restantes est négligeable. En outre, après l'expérience, la cellule d'analyse (porte échantillon sans sa vanne manuelle supérieure) est pesée à nouveau pour obtenir la masse de

l'échantillon sans adsorbat à sa surface. La différence de masse entre l'échantillon pré-dégazé et l'échantillon parfaitement dégazé excède rarement 1 % et n'est jamais supérieure à 2 %. La masse de l'échantillon pré-dégazé constitue donc une valeur acceptable pour calculer l'excès de H₂ adsorbé à partir des données manométriques.

A la suite de ce dégazage, la cellule, affublée de sa vanne manuelle, est placée sur le port d'analyse où elle est rapidement évacuée à nouveau afin d'éviter que les éventuelles pollutions atmosphériques entrées durant le transfert d'un port à l'autre ne s'adsorbent à la surface de l'échantillon. La température du bain thermostaté est alors fixée à 293.15 K (20 °C) ce qui correspond à la température de la pièce dans laquelle se trouve l'appareil. L'évacuation dure jusqu'à ce qu'un vide poussé soit retrouvé (5.5×10^{-6} torr) et sa durée minimale est de 45 min à partir du moment où la température du bain atteint 293.15K. Cette durée minimale est garantie par l'opérateur qui ne débute pas le lancement du programme durant ce temps. Cette durée est fixée ainsi afin de permettre à l'échantillon de s'équilibrer correctement en température.

Le programme d'analyse spécifique à l'échantillon est alors créé, et un critère d'équilibre en pression est fixé à $0.3 \text{ mbar} \cdot \text{min}^{-1}$ pour les basses pressions (0-1.5 MPa) et à $3 \text{ mbar} \cdot \text{min}^{-1}$ aux hautes pressions (1.5-10 MPa). La durée d'équilibre maximale est aussi fixée à 20 min pour chaque point de mesure. La température de réalisation de l'expérience est aussi fixée dans ce programme. Les isothermes sont donc réalisées aux abords de la température ambiante (autour de 298.15 K) et à trois températures différentes afin de déterminer les chaleurs isostériques d'adsorption de H₂ sur les substrats. Ces trois températures sont 283.15, 298.15 et 313.15 K (10, 25 et 40 °C). L'expérience d'adsorption est alors débutée et une pycnométrie à l'hélium est réalisée à 293.15 K. Elle permet de déterminer le volume de la cellule à la température du laboratoire. A la suite de cette pycnométrie, le programme demande à l'opérateur de changer la température et de l'amener à la température d'analyse sans évacuer l'hélium. Une fois la température d'analyse atteinte, la pression est à nouveau relevée et une deuxième pycnométrie est alors effectuée à cette température. Cette dernière permet d'évaluer le volume de la cellule à la température de l'expérience. Cette « double pycnométrie » est nécessaire car une partie du porte échantillon ne plonge pas dans le bain d'analyse. Un schéma met en lumière ces différences de température le long du porte échantillon (**Figure 2.18**).

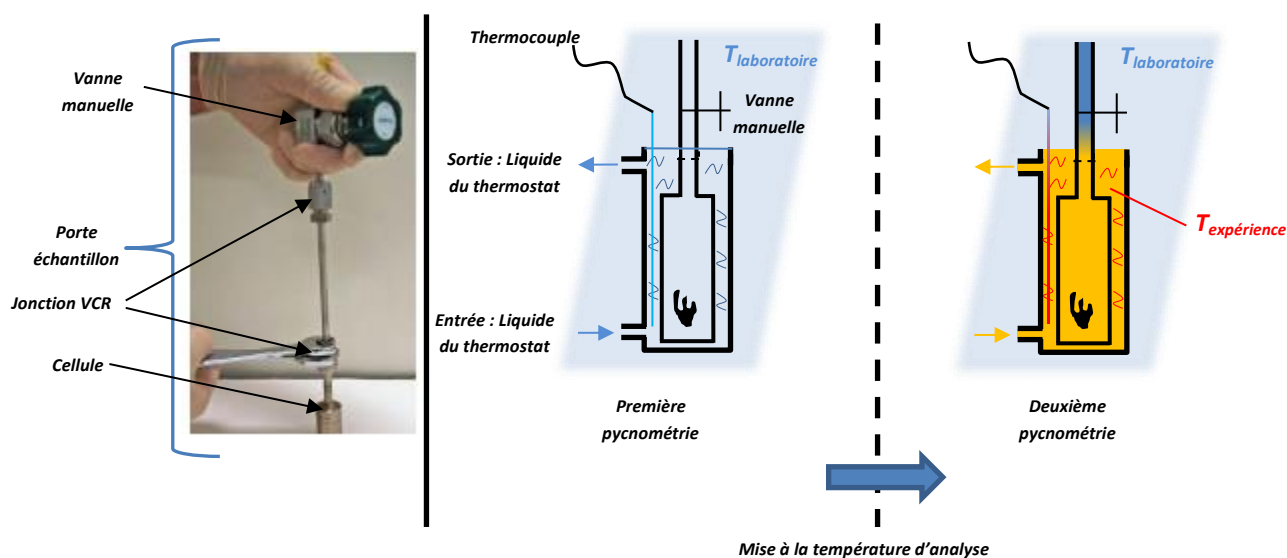


Figure 2.18 : Différences de température le long du porte échantillon aux étapes initiales d'une expérience d'adsorption de H₂

La température varie donc le long du porte échantillon et le volume réel de celui-ci ne peut alors être obtenu qu'à l'aide de ces deux pycnométries.

A la suite de cette étape, le porte échantillon est évacué rapidement sous vide. Lorsque le vide est atteint, toutes les vannes ouvertes sont fermées. La vanne 1 est ensuite ouverte, puis refermée et la quantité de H₂ introduite dans le manifold est calculée à l'aide de la différence de pression et de l'équation de Leachman et al. [37]. La vanne 4 est ensuite ouverte et la quantité adsorbée est alors calculée grâce à l'équation de Leachman et al. L'isotherme est ensuite tracée à l'aide des quantités adsorbées aux différents paliers de pression effectués. Un résumé de toutes les étapes de préparation de l'échantillon peut être trouvé en *Figure 2.19*.

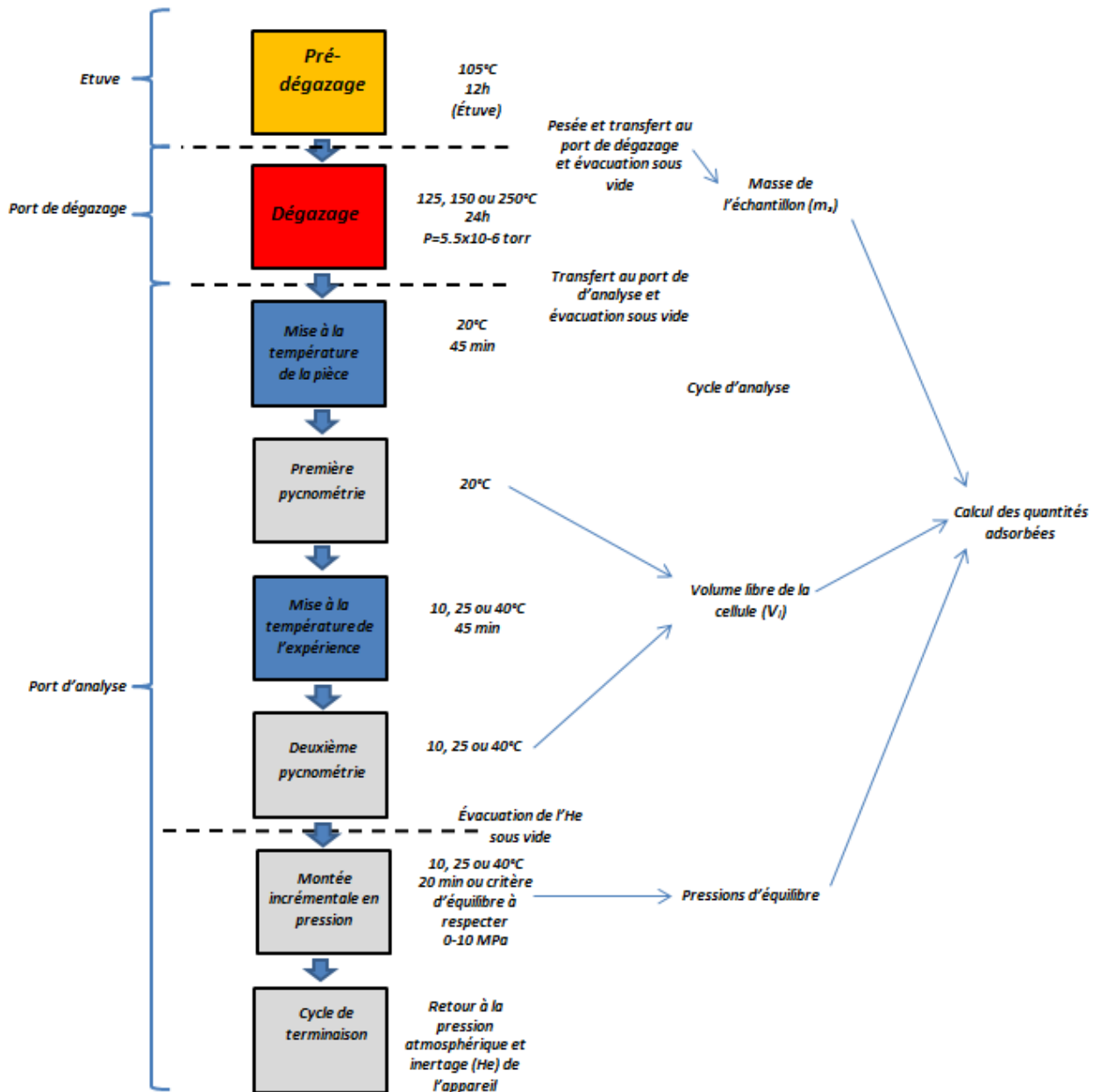


Figure 2.19 : Schéma de principe de la préparation d'un échantillon pour la mesure d'une isotherme d'adsorption

2.1.3. Grandeurs considérées

L'isotherme obtenue en fin d'expérience est une isotherme de quantité adsorbée en excès. Afin d'effectuer un traitement fin des isothermes, il est alors nécessaire de transformer celles-ci en isothermes en quantité absolue. Un exemple de visualisation de la différence entre ces deux quantités est fourni en **Figure 2.20**.

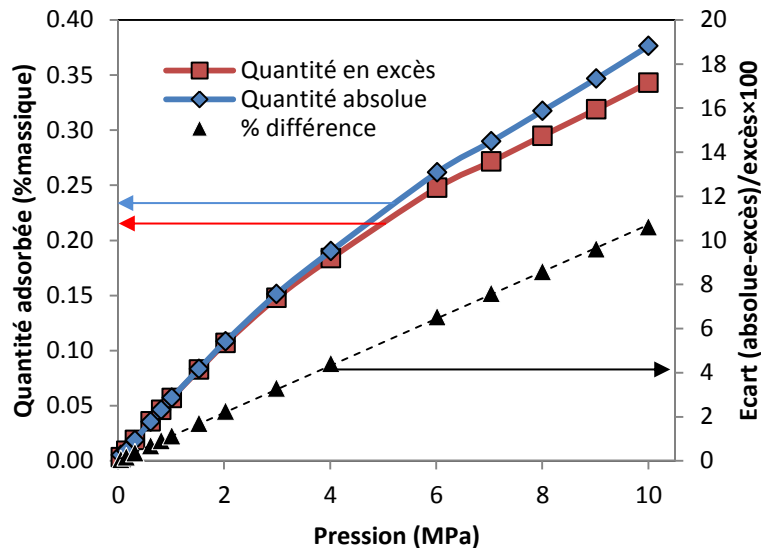


Figure 2.20 : Exemple de comparaison des isothermes en excès et en quantité absolue de H₂ adsorbé sur un charbon activé

La grandeur principale calculée à l'aide des isothermes obtenues sur un même échantillon à différentes températures est la chaleur isostérique d'adsorption. Pour calculer cette grandeur, il faudrait en théorie transformer les données en quantité absolue adsorbée. L'application de la démarche de calcul aux isothermes en excès donne accès à des chaleurs isoexcès qui peuvent être théoriquement différentes des chaleurs isostériques. Néanmoins, le paramètre majeur influençant les chaleurs isostériques étant les positions relatives des isothermes entre elles, les valeurs de chaleur d'adsorption ne sont pas censées changer beaucoup entre la méthode isostérique et isoexcès. En outre, les valeurs de chaleurs isostériques d'adsorption peuvent être obtenues à l'aide de l'équation de Clapeyron-Clausius directement sur les valeurs expérimentales ou dans un autre cas, les isothermes peuvent être modélisées par une courbe polynomiale afin de lisser les chaleurs isostériques obtenues. Dans les deux cas, on montre que les chaleurs d'adsorption (obtenues sur le même adsorbat) qu'elles soient isostériques ou isoexcès sont équivalentes (**Figure 2.21**).

Dans tout le reste du travail, la chaleur isostérique d'adsorption sera approximée par la chaleur d'adsorption obtenue sur les quantités en excès. Différents modèles d'isothermes pourront en outre être utilisés afin de lisser les isothermes d'adsorption pour obtenir des valeurs moins bruitées de chaleur isostériques. Les modèles fréquemment utilisés pour modéliser les isothermes d'adsorption de H₂ sur un substrat poreux sont ceux de Langmuir, Freundlich, Sips, Tóth et enfin le modèle de Langmuir pour des sites d'adsorption multiples dont les équations sont les suivantes :

$$n_{ads}(P) = N \cdot \frac{b \cdot P}{1 + b \cdot P} \quad (\text{modèle de Langmuir}) \quad (\text{équation 43})$$

$$n_{ads}(P) = K \cdot P^n \quad (\text{modèle de Freundlich}) \quad (\text{équation 44})$$

$$n_{ads}(P) = N \cdot \frac{(b.P)^{1/n}}{1+(b.P)^{1/n}} \quad (\text{modèle de Sips ou Langmuir-Freundlich}) \quad (\text{équation 45})$$

$$n_{ads}(P) = N \cdot \left(\frac{(b.P)^n}{1+(b.P)^n} \right)^{1/n} \quad (\text{modèle de Tóth}) \quad (\text{équation 46})$$

$$n_{ads}(P) = N \cdot \sum_{i=1}^n \frac{b_i.P}{1+b_i.P} \quad (\text{modèle Langmuir pour des sites multiples}) \quad (\text{équation 47})$$

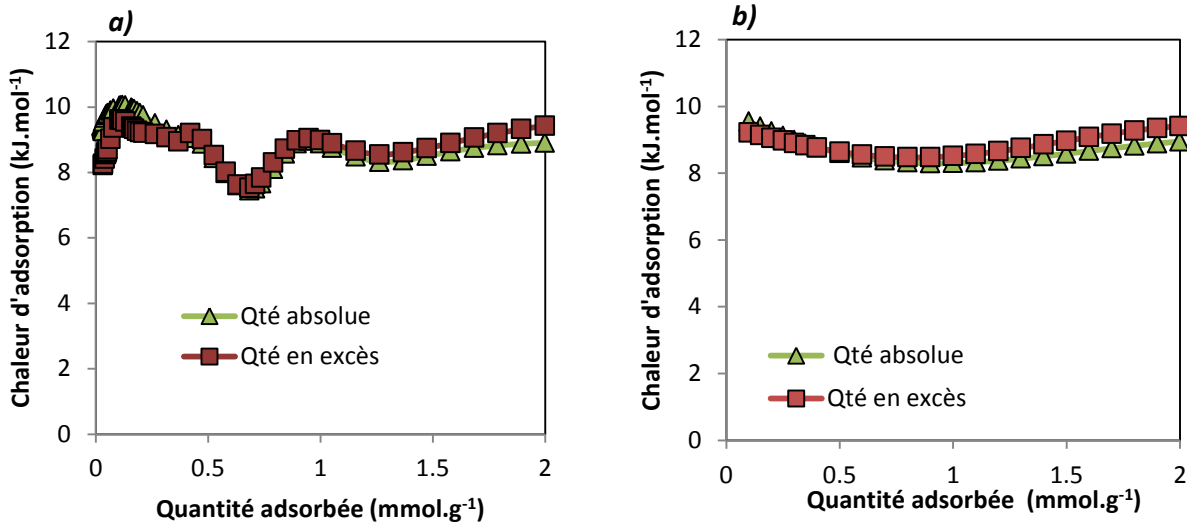


Figure 2.21 : Chaleurs d'adsorption calculées en utilisant : **a)** les données d'adsorption brutes, et **b)** les données d'adsorption issues d'une régression des isothermes par des fonctions polynomiales

Les chaleurs isostériques ainsi obtenues sont beaucoup plus lisses et correspondent mieux à la réalité de l'adsorption, sous réserve d'avoir une très bonne qualité de régression. Généralement, pour les gaz supercritiques, les modèles de Sips, de Tóth et le modèle de Langmuir pour sites d'adsorption multiples offrent la meilleure qualité de régression. Une comparaison des chaleurs isostériques obtenues est donnée en **Figure 2.22**.

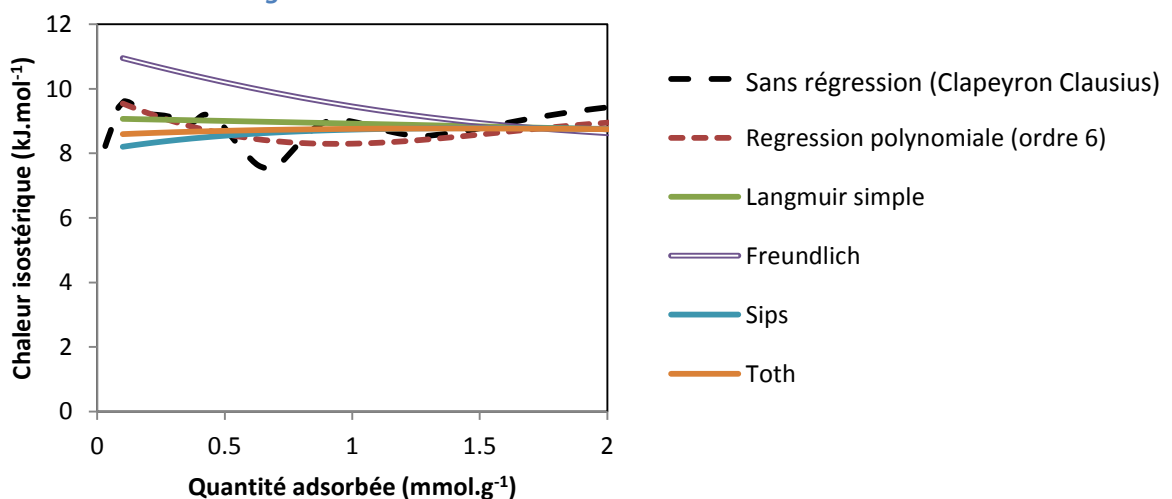


Figure 2.22 : Comparaison de la chaleur isostérique d'adsorption de H₂ sur un charbon activé issue de la régression des isothermes d'adsorption de H₂ (283.15, 298.15 et 313.15 K) par différents modèles d'isothermes

On constate alors que les valeurs les plus en accord avec la chaleur isostérique d'adsorption obtenue par traitement des données brutes sont celles obtenues par les modèles de Sips, Tóth et Langmuir. Ce dernier étant un modèle relativement simple à implémenter dans le cas des sites d'adsorption multiples pourra, en dépit de sa simplicité, être utilisé facilement. On définit alors aussi les chaleurs isostériques à recouvrement nul qui s'expriment de la manière suivante :

$$\lim_{n \rightarrow 0} Q_{st} = Q_{st}^{\circ} \quad (\text{équation 48})$$

Ces chaleurs isostériques à recouvrement nul permettent d'avoir une idée des propriétés énergétiques du substrat et en particulier des sites les plus énergétiques. La valeur moyenne de cette chaleur isostérique peut aussi être un indicateur général des propriétés énergétiques du substrat. Cette dernière se calcule alors par la formule suivante :

$$\langle Q_{st} \rangle = \frac{1}{n_{max}} \int_0^{n_{max}} Q_{st}(n) \cdot dn \quad (\text{équation 49})$$

ou plus simplement pour une chaleur isostérique évaluée sur k points espacés de manière identique :

$$\langle Q_{st} \rangle = \frac{\sum_{i=1}^k Q_{st}(k)}{k} \quad (\text{équation 50})$$

Généralement, on attribue des sites d'adsorption pour les substrats carbonés dopés par des métaux en fonctions des valeurs prises par la chaleur isostérique et de sa forme (*Figure 2.23*).

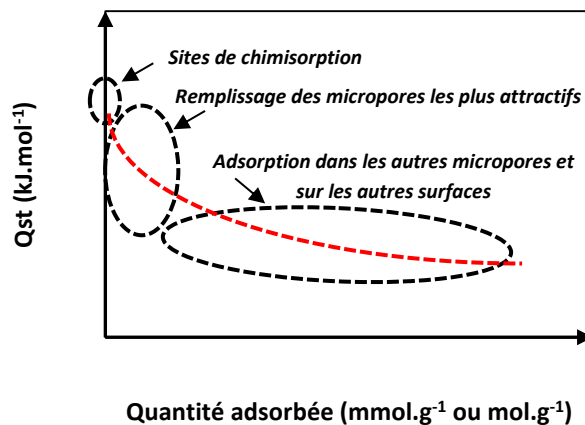


Figure 2.23: Morphologie générale d'une courbe de chaleur isostérique

2.1.4. Blanc et ligne de base pour l'adsorption de H₂

Lors d'une expérience d'adsorption, le porte échantillon peut adsorber une petite fraction de l'hydrogène. Le métal de composition du porte échantillon peut en effet être très peu poreux, mais tout de même contribuer à fausser la mesure des quantités adsorbées. De plus, des erreurs systématiques induites par les changements de température de l'ordre du kelvin durant la journée dans la salle d'expérimentation peuvent influencer légèrement sur la température du manifold et ainsi fausser l'évaluation des quantités introduites. Ceci a pour conséquence de créer des hystérèses artificielles sur les isothermes qui n'ont absolument pas lieu d'être pour H₂ adsorbé entre 0 et 10MPa aux abords de la température ambiante. La réalisation d'une expérience avec une cellule vide, puis sa

soustraction aux données d'adsorption permet de contourner le problème et d'obtenir des isothermes montrant des capacités plus réalistes (certes un peu plus faibles) et de limiter ces phénomènes d'hystérèse (*Figure 2.24*).

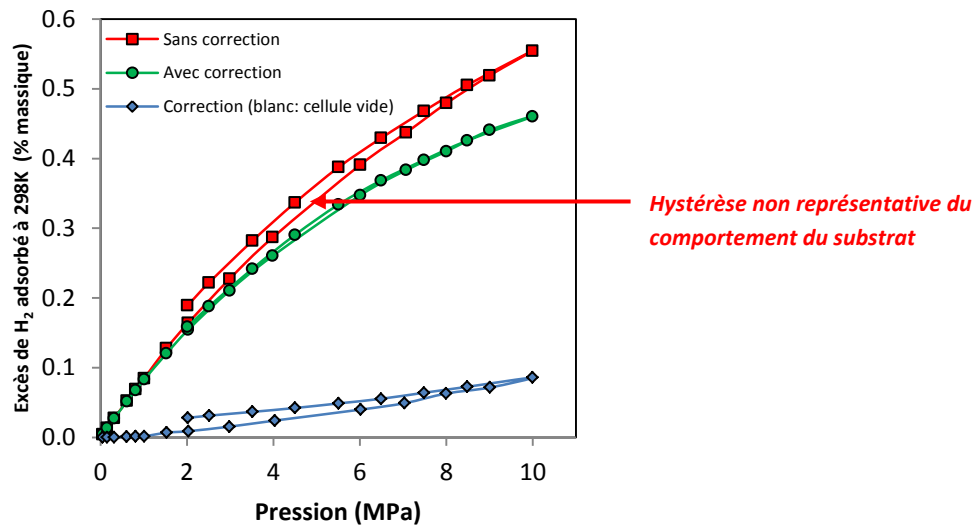


Figure 2.24: Correction d'une isotherme d'adsorption de H₂ à 298 K sur un charbon actif par un blanc expérimental réalisé dans les mêmes conditions

2.1.5. Traitement des isothermes

Une fois les isothermes obtenues et corrigées, une analyse simple de leur morphologie peut être effectuée afin de tenter d'obtenir les différentes fractions d'hydrogène adsorbé à la surface du substrat. Par différentes fractions, on entend les quantités relatives de chaque type d'hydrogène adsorbé (physisorbé, chimisorbé et engagé dans un processus de spillover). En première approche, afin de comparer les propriétés d'adsorption de différents matériaux dopés, il est tout d'abord possible de représenter l'excès adsorbé ou la quantité absolue adsorbée à une pression et une température divisée par unité de surface spécifique. Cette division permet de se rendre compte des propriétés surfaciques d'adsorption du substrat et permet de prendre en compte la texture d'une certaine manière. La seconde prise en compte de la texture consiste à représenter ces quantités adsorbées par unité de surface en fonction de la taille moyenne des micropores. Ceci permet en partie de prendre en compte d'une manière simple les effets de distributions de tailles de pores. On obtient alors le graphique suivant (qui n'est qu'un exemple de ce que peut donner cette représentation) (*Figure 2.25*).

Cette représentation a été effectuée pour la première fois par Mokaya, et Sevilla et a montré son efficacité pour mettre en évidence la décroissance d'attractivité de la surface du substrat lorsque la taille des micropores augmente [38]. Les tailles moyennes des micropores sont calculées à l'aide des distributions de tailles de pores obtenues à l'aide du modèle de 2D-NLDFT appliqué au isothermes d'adsorption de N₂ à 77K (branche d'adsorption uniquement) et de CO₂ à 273.15K. Une différence de comportement entre deux groupes de substrats marque donc l'influence de la chimie de surface, de nanoparticules ou de groupes de surface sur les propriétés d'adsorption de H₂.

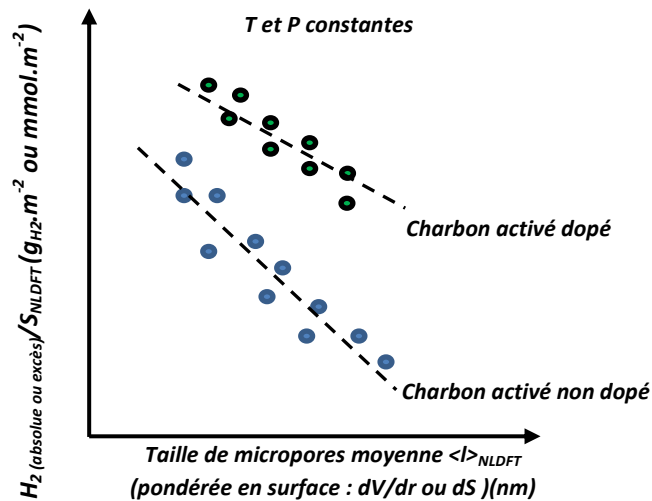


Figure 2.25 : Exemple de prise en compte de la distribution de tailles de pores par deux manières différentes (division par la surface et représentation en fonction de la taille moyenne de micropores) pour la différenciation de l'effet de la chimie de surface sur les propriétés de sorption d'hydrogène des substrats

Une approche complémentaire proposée par Nishihara et al. pour une série de substrats permet d'estimer les différentes contributions de l'hydrogène adsorbé sur le substrat en fonction de la pression [39]. Cette méthode, déjà vue en [partie I](#), requiert la synthèse de plusieurs matériaux dont un matériau constituant la référence. Ce dernier doit avoir une chimie de surface identique à celle des autres matériaux dopés à l'aide de nanoparticules métalliques. En outre, le dopage par les nanoparticules métalliques ne doit pas modifier la taille moyenne des micropores sous peine de changer les propriétés de physisorption du substrat. Dans cette méthode, on attribue cette petite marche au début des isothermes (à basse pression) à la saturation du métal par une chimisorption monocouche (dans le cas des métaux de transition tels que Fe, Ni, CO, et Pt). Ainsi, une partie de la pente de l'isotherme est attribuée aux propriétés de physisorption du matériau support des nanoparticules métalliques et la marche aux basses pressions à la chimisorption monocouche. Ce faisant, la pente restante est attribuée au phénomène de spillover prenant place à la surface du matériau. On peut alors assimiler cette méthode à une méthode mathématique dont le déroulé ressemble à celui de la méthode t-plot. Cette dernière permet, en traçant une régression de la quantité adsorbée en fonction de t , d'obtenir le volume des micropores. La méthode de Nishihara et al. permet d'obtenir la quantité chimisorbée à basse pression sur les métaux et en plus d'estimer les contributions de la physisorption et du spillover. Néanmoins, le dopage peut modifier la texture et les distributions de tailles de pores du substrat. Les propriétés de chimisorption sont donc changées et ainsi la soustraction de la ligne de base (isotherme du substrat non dopé) n'est plus correcte, car ne représente plus le comportement en physisorption des substrats dopés. Une manière d'obtenir tout de même cette information est de s'assurer que les distributions de tailles de pores ont globalement la même forme et que la moyenne de taille des micropores est identique. Partant de ce constat, la division des quantités adsorbées par la surface spécifique des substrats permet de normer ces quantités par rapport à une surface qui devrait avoir les mêmes propriétés de physisorption puisque la taille moyenne de micropore est identique. Ce faisant, on néglige aussi les changements de fonctionnalités chimiques à la surface du support pouvant se produire durant le dopage ainsi que les propriétés physisorptives du métal (qui pourrait éventuellement adsorber physiquement en plus

de la chimisorption) dont la surface est négligée devant celle du matériau support. On peut alors résumer le protocole de calcul de la manière suivante (*Figure 2.26*).

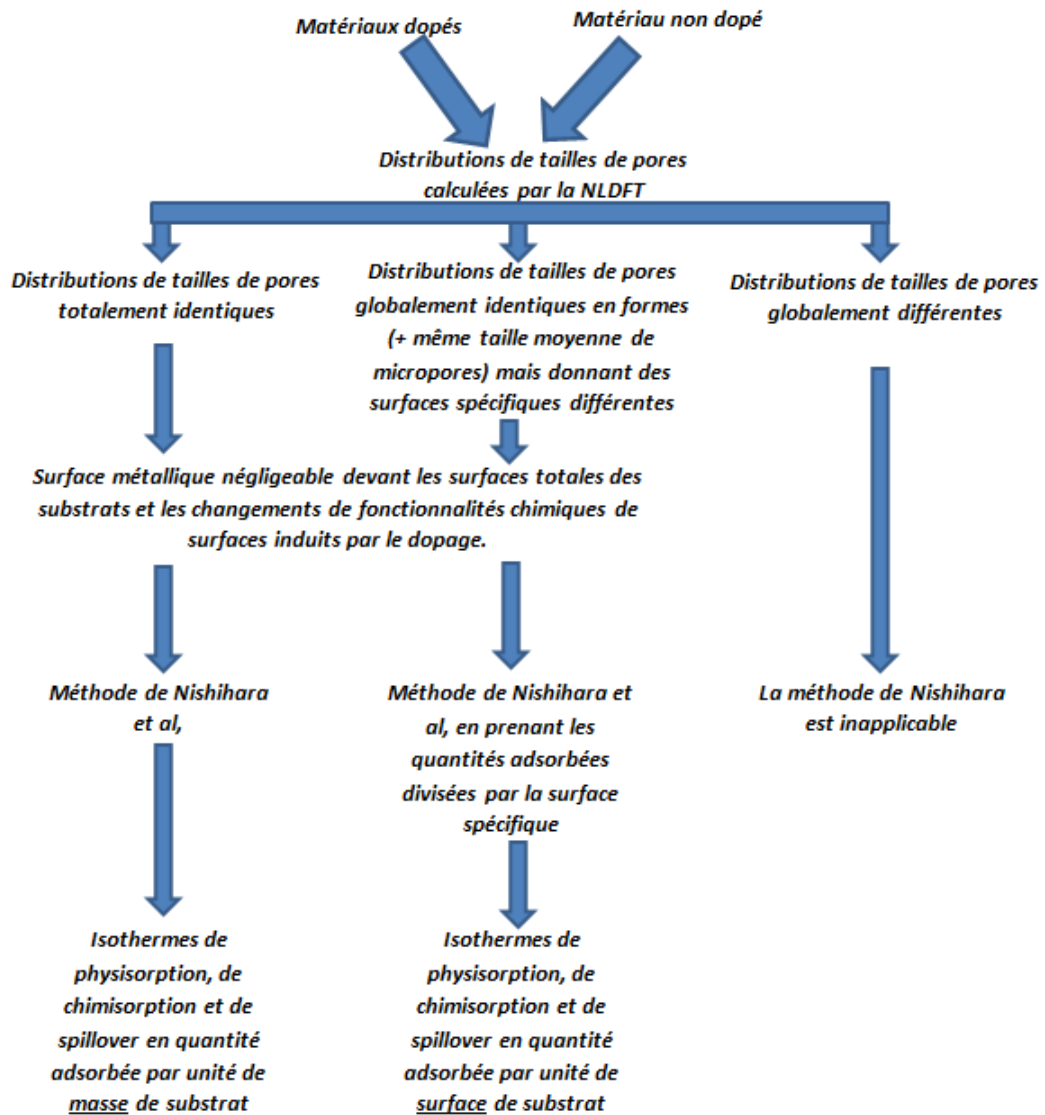


Figure 2.26 : Principe d'application de la méthode d'application de Nishihara et al. [39]

En outre, on propose aussi un modèle d'isotherme composite dans le cas d'un substrat adsorbant de l'hydrogène par physisorption et par chimisorption dissociative. Ce modèle est un modèle de Langmuir à deux sites (un site de chimisorption et un site de physisorption) pouvant être décrit de la manière suivante :

$$n_{ads\ absolute}(P) = N_1 \cdot \frac{b_1 P_{H_2}}{1 + b_1 P_{H_2}} + N_2 \cdot \frac{b_2 \sqrt{P_{H_2}}}{1 + b_2 \sqrt{P_{H_2}}} \quad (\text{équation 51})$$

Le terme en racine carré permettant de modéliser la chimisorption dissociative sur les sites métalliques. Un écart croissant à cette régression en fonction d'une quantité de métal croissante, elle aussi, pourra alors être attribué soit à une chimisorption se déroulant sur des sites multiples soit à un phénomène de spillover.

2.2. Réduction-Désorption à température programmée et chimisorption par pulse

2.2.1. Appareillage

Des informations capitales telles que l'état de dispersion ou de réduction du métal décorant les matériaux supports peuvent être obtenues grâce à la mesure de quantités adsorbées et désorbées d'un gaz en fonction de la température et du temps. A ces fins, un échantillon de substrat est placé dans un tube en U en quartz qui est ensuite balayé par un gaz actif ou inerte. Dans le cas d'une réduction, le balayage sera effectué par un gaz actif qui pourra par exemple être H₂ dilué à 10% dans Ar. Dans le cas d'une désorption d'hydrogène d'un substrat, le gaz utilisé sera de l'argon. Dans le premier cas la consommation d'hydrogène par le substrat en fonction de la température est l'information recherchée tandis que dans l'autre c'est l'hydrogène désorbé et donc émis par le substrat en fonction de la température qui est l'information intéressante. En outre, il est aussi possible de quantifier la quantité adsorbée sur un substrat par une technique appelée chimisorption par pulse. Cette technique permet d'obtenir l'aire métallique active du substrat ($m^2_{\text{métal accessible}}/g_{\text{substrat}}$), la dispersion des particules ainsi qu'une estimation de leurs diamètres. La [Figure 2.27](#) montre le schéma d'un appareil de modèle Autochem 2920 (Micromeritics®) avec lequel les expériences ont été conduites.

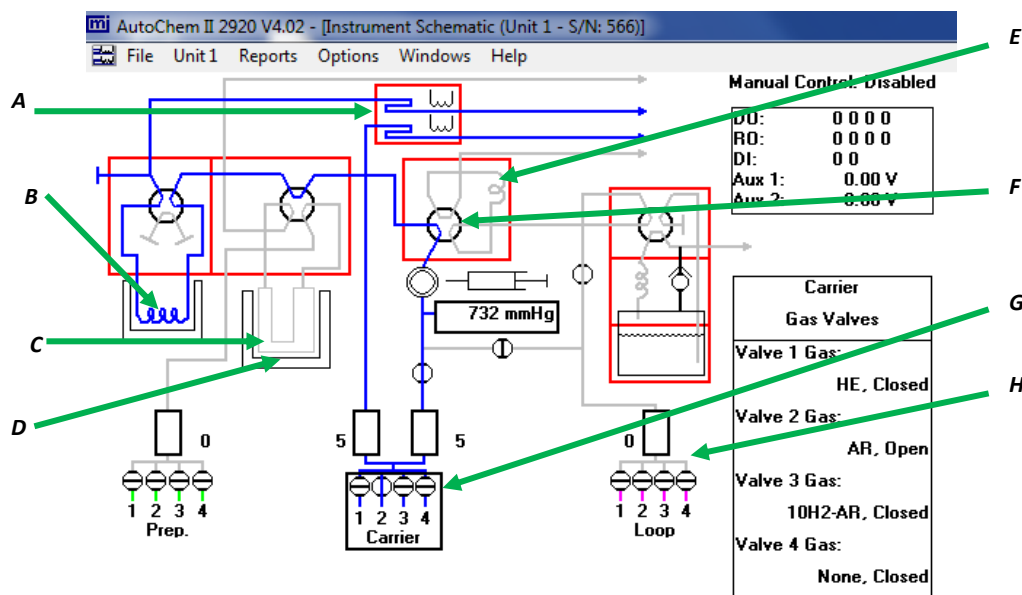


Figure 30 : Schéma de l'architecture interne de l'Autochem 2920 (d'après le logiciel d'utilisation). **A :** Catharomètre (DéTECTEUR à conductivité thermique : TCD); **B :** Piège (protège le filament du TCD); **C :** Porte échantillon (tube en U); **D :** Four; **E :** Boucle de passage du gaz actif pour la chimisorption par pulse; **F :** Distributeur d'injection de la pulse dans le gaz de balayage; **G :** Distributeur de gaz de balayage; **H :** Distributeur de gaz pour la boucle

L'échantillon de substrat peut alors être balayé par un gaz inerte (de l'argon, pour les désorptions d'hydrogène à température programmée) ou un gaz actif (10% d'hydrogène dans l'argon pour les réductions à température programmée). La chimisorption par pulse s'effectue sous balayage constant d'argon puis, lorsque la ligne de base enregistrée par le TCD est stable, le distributeur d'injection pivote et permet à la boucle de se vider dans le circuit de balayage. Selon le type

d'expérience, les variations de conductivité détectées par le TCD peuvent être transformées en variation de flux de gaz (actif ou inerte) et permettent d'obtenir des informations sur le substrat.

2.2.2. Réduction à température programmée (RTP)

La RTP est à la fois une étape de caractérisation du matériau qui permet d'obtenir principalement les températures de réduction du métal supporté, et une méthode de préparation du substrat pour les étapes suivantes (DTP et chimisorption par pulse).

Après la réalisation d'une RTP, on obtient un thermogramme similaire à celui présenté en exemple (Figure 2.28).

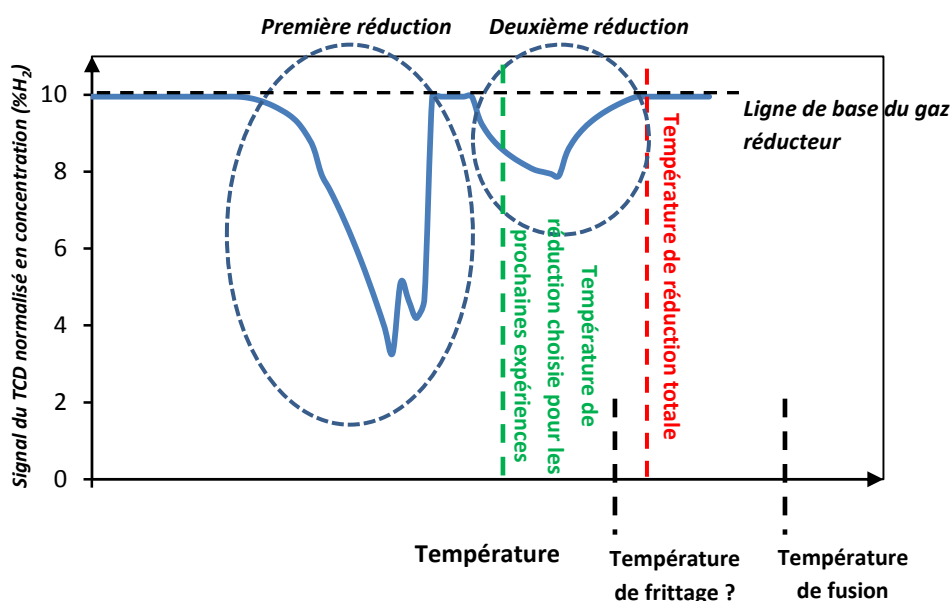


Figure 2.28 : Exemple de thermogramme de réduction par H₂ d'un matériau comportant des métaux

La réduction est alors conduite une première fois jusqu'à de hautes températures afin d'observer la réduction complète du métal (absence de pics à la fin de l'expérience et retour à la ligne de base). Par la suite, l'échantillon est changé en vue de nouvelles expériences car sa structure a été modifiée notamment par le phénomène de frittage possible des particules. La température de réduction choisie en vue de la préparation de l'échantillon pour les prochaines expériences devra donc souvent être inférieure à celle de réduction totale du métal. La température de frittage est une donnée complexe à obtenir car le système chimique défini par la taille exacte des particules, leur nature, leur contact avec le support et l'état du métal qui les composent n'est pas toujours bien connu. Par conséquent, la température de réduction sera toujours choisie comme inférieure à la température rencontrée lors du dernier traitement thermique subi par le substrat durant sa synthèse (carbonisation, activation, décomposition de complexes déposés en surface etc...). La réduction n'est alors pas complète à cette température. On laisse donc l'échantillon sous balayage de gaz réducteur durant 3h à cette température afin de compenser la température relativement basse utilisée. La température étant un paramètre cinétique, une plus longue durée de réduction à une température légèrement plus basse devrait compenser ce manque à gagner tout en évitant le frittage. On s'assure de la qualité de la réduction par le quasi retour à la ligne de base du thermogramme tracé en fonction du temps.

2.2.3. Désorption à température programmée (DTP)

Afin d'obtenir des informations sur les différents sites d'adsorption de l'hydrogène, les désorptions à température programmée sont un outil de choix. Elles permettent en effet d'avoir accès à la température de désorption de chacun des sites et donc d'obtenir le nombre de types de sites d'adsorption présents à la surface du substrat. De plus, plus la température de désorption est élevée, plus on considère que la désorption nécessite un apport énergétique important. Un modèle cinétique présenté dans cette partie permet effectivement de calculer l'énergie de désorption de l'hydrogène adsorbé sur un site particulier grâce aux températures de désorption obtenues à différentes vitesses de chauffe. Les désorptions à température programmées permettent donc d'avoir à la fois accès au nombre de types de sites d'adsorption de l'hydrogène et d'obtenir les énergies d'activation de ces désorptions. Il faut ajouter que, dans le cadre de cette thèse, les désorptions à température programmée concerneront uniquement les désorptions de l'hydrogène des substrats étudiés. Une fois la RTP effectuée, un refroidissement toujours sous gaz réducteur est alors effectué. Après ce refroidissement, le gaz de balayage est alors changé pour un gaz inerte tel que l'argon. Une chauffe sous gaz inerte est alors initiée dans le but d'observer la température de désorption de l'hydrogène. L'hydrogène adsorbé doit impérativement être chimisorbé pour pouvoir être quantifié par DTP. Dans le cas contraire (physisorption), le passage du gaz réducteur à l'argon à température ambiante fait chuter la pression de H_2 et ainsi l'extrême majorité des molécules H_2 physisorbées sont alors désorbées du substrat. Concernant l'obtention des énergies d'activation de désorption, plusieurs désorptions à température programmée sont réalisées sur le même substrat (mais sur différents échantillons du même substrat pour éviter les problèmes de cyclage) en utilisant différentes vitesses de chauffe. Le décalage progressif en température de pics de désorption permet de calculer ces énergies de désorption. Afin d'éviter les phénomènes de vieillissement, une quantité de matériau « frais » est introduite avant chaque expérience dans le tube en quartz de l'appareil (ce dernier ayant été nettoyé au préalable) et subit une RTP avant toute expérience de désorption. A l'issue d'une série d'expériences, on obtient alors un graphique similaire à celui présenté en [Figure 2.29](#).

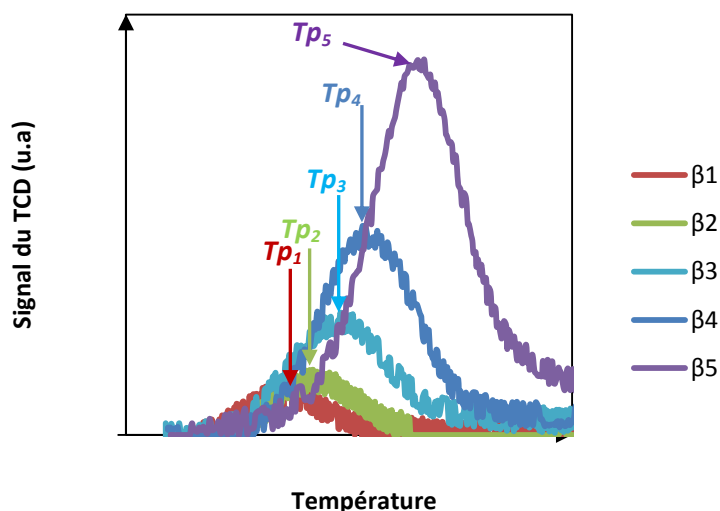


Figure 2.29 : Courbes de désorption de H_2 en température d'un substrat contenant des nanoparticules métalliques (β_i est la vitesse de chauffe associée à une expérience et Tp_i est la température de désorption associée au pic de désorption)

Lorsque les pics sont symétriques (cinétique de désorption d'ordre 2), une régression des données par une fonction gaussienne permet d'obtenir la position en température des pics avec une bonne précision.

La désorption de l'hydrogène chimisorbé d'une surface métallique étant supposée d'ordre 2, on peut alors appliquer l'équation de Polanyi-Wigner telle que :

$$v_{des} = -\frac{d\theta}{dt} = v_n(\theta, T) \cdot e^{\left(\frac{-E_{des}(\theta, T)}{RT}\right)} \cdot \theta^{n(\theta, T)} \quad (\text{équation 52})$$

avec v_{des} la vitesse de désorption, θ le degré de recouvrement des sites d'adsorption, T la température, R la constante des gaz parfaits, n l'ordre de la réaction de désorption, E_{des} l'énergie de désorption, et v_n la constante de fréquence qui dépend de la nature du système et de sa température. Dans le cas d'un ordre de désorption égal à 1 par rapport à l'hydrogène on a alors :

$$\ln\left(\frac{Tp^2}{\beta}\right) = \frac{\Delta E_{des}}{RT_p} + \ln\left(\frac{E_{des}}{v_{1,R}}\right) \quad (\text{équation 53})$$

La représentation de $\ln\left(\frac{Tp^2}{\beta}\right)$ en fonction de $\frac{1}{T_p}$ permet alors d'obtenir E_{des} grâce à la pente issue de la régression linéaire. En connaissant θ_{ini} on peut alors aussi calculer v_2 . La **Figure 2.30** représente le graphique ainsi obtenu :

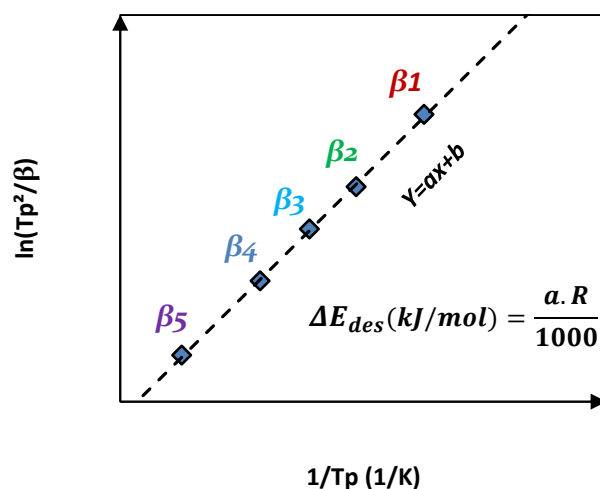


Figure 2.30 : Principe d'obtention d'une énergie d'activation de désorption grâce aux températures de désorption obtenues à différentes rampes de chauffe.

2.2.4. Chimisorption par pulses

A l'issue d'une RTP, il est aussi possible d'effectuer le retour à température ambiante sous gaz inerte afin de désorber toutes les espèces chimisorbées sur les nanoparticules. A la suite de ce retour à température ambiante, une expérience de chimisorption à pulse peut alors être conduite. Durant cette expérience, l'échantillon de substrat est balayé, à température proche de l'ambiante (stabilisée), par un gaz inerte et lorsque la ligne de base du TCD est jugée stable, une pulse d'un volume connu d'un gaz inerte contenant un faible pourcentage de H_2 est alors envoyée dans le système et balaye donc temporairement l'échantillon. L'injection de cette quantité d'hydrogène est effectuée par la mise en place temporaire et automatique d'une boucle habituellement sous

balayage de gaz actif dans le circuit de balayage. La boucle est préalablement calibrée afin de connaître son volume. L'hydrogène contenu dans le gaz peut alors se chimisorber à la surface. Le TCD et la boucle d'injection ayant été étalonnés avant l'expérience, l'aire complète d'un pic correspondant à toute la quantité de H₂ contenue dans la boucle et donc dans une pulse est connue. La chimisorption à la surface de ce matériau faisant diminuer l'aire du pic correspondant à la pulse, il est possible de quantifier l'hydrogène chimisorbé par différence avec le pic de référence. Une fois le pic passé, on attend quelques minutes afin d'obtenir une ligne de base du TCD qui soit bien nette. On répète ensuite l'opération de pulse d'hydrogène jusqu'à obtention d'une série de pics identiques entre eux, car ayant les mêmes aires et mêmes intensités maximales, qui caractérisent la saturation du métal en espèces chimisorbées. La somme des différences en aire entre les premiers pics et les pics après saturation permet de déterminer la quantité totale chimisorbée sur l'échantillon. La **Figure 2.31** récapitule ce protocole.

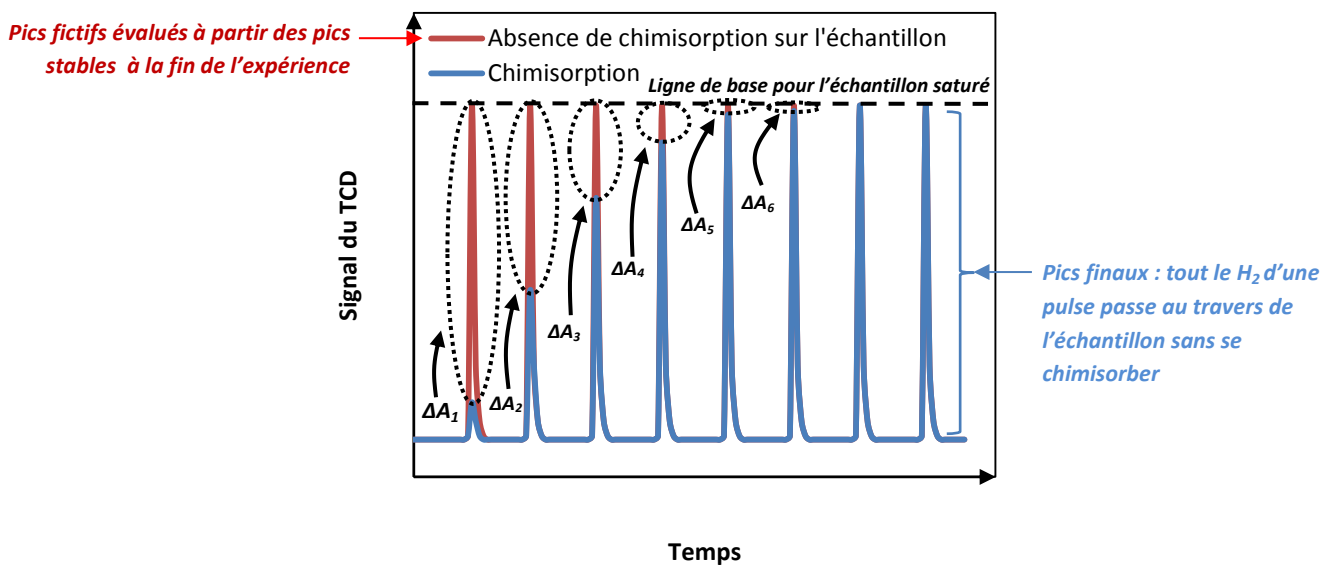


Figure 2.31 : Signal du TCD en fonction du temps lors d'une chimisorption par pulse : Comparaison des différences d'aires (ΔA_i) des pics représentatifs d'une consommation de H₂ avec celles obtenues sur les pics à saturation

Par l'étalonnage de la boucle et connaissant sa température et l'aire d'un pic à saturation (les derniers pics), l'appareil définit une relation liant l'aire du pic détecté par le TCD à la quantité correspondante de H₂ détecté au niveau du TCD. On a alors :

$$n_{\text{détecté}_i} = f(A_i) \quad (\text{équation 54})$$

avec $n_{\text{détecté}_i}$ la quantité de H₂ correspondant à un pic et donc non retenue (non chimisorbée par l'échantillon). Souvent, la relation est proportionnelle et on a alors :

$$n_{\text{détecté}_i} = \frac{A_i}{A_{\text{pic sans chimisorption}}} \cdot n_{\text{tot boucle}} \quad (\text{équation 55})$$

avec $A_{\text{pic sans chimisorption}}$ l'aire des pics à la fin de l'expérience lorsque la saturation a été atteinte depuis un certain nombre de pics. Cette aire correspond à tout le H₂ d'une boucle traversant le lit d'échantillon sans se chimisorber. $n_{\text{tot boucle}}$ correspond au nombre de moles dans la boucle d'injection, et donc au nombre de moles total dans une pulse. Ce nombre est calculé à l'aide du

volume de la boucle (calculé avant par un autre étalonnage), de la composition du gaz de chimisorption (pourcentage de H₂ dans le gaz inerte) et de la température de boucle en se servant de l'équation d'état appropriée (dans le cas le plus simple, l'équation d'état des gaz parfaits).

La quantité chimisorbée totale en fin d'expérience est alors :

$$n_{chem_{tot}} = \frac{\sum_{i=1}^n (n_{tot\ boucle} - n_{détecté_i})}{m_s} \quad (\text{équation 56})$$

avec l'indice n égal au nombre de pulses jusqu'à stabilisation des pics (saturation) et m_s la masse de l'échantillon. Il est alors possible de calculer la surface active (*active surface area* : ASA) ou la surface active spécifique du substrat.

$$ASA = s \cdot n_{chem_{tot}} \cdot N_A \cdot \sigma \quad (\text{équation 57})$$

avec s le coefficient de stœchiométrie entre le métal et, dans notre cas, le dihydrogène (il s'exprime en nombre d'atomes occupés par molécule de H₂ chimisorbée), N_A le nombre d'Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹) et σ la surface d'un atome de métal (m²/atome de surface). Cette aire s'exprime alors en m²·g⁻¹. Le coefficient stœchiométrique peut être calculé pour chaque métal en considérant l'équation suivante :



avec $M_{surface}$ un atome de métal à la surface d'une nanoparticule. s représente le facteur stœchiométrique de la réaction en nombre d'atomes de métaux mobilisés pour chimisorber une molécule de H₂. Cette équation reste identique pour les métaux de transition tels que le fer, le nickel et le cobalt. Ceci constitue une approximation car la surface du métal est jugée homogène quel que soient les faces exposées des cristaux.

On définit maintenant la fraction massique de métal sur masse totale dans le substrat ($g_{métal} \cdot g_{substrat}^{-1}$) par la formule suivante :

$$f_{metal/mtot} = \frac{m_{metal}}{m_{substrat}} = \frac{m_{metal}}{m_{metal} + m_{matériau\ support\ du\ métal}} \quad (\text{équation 59})$$

avec m_{metal} la masse de métal dans la quantité de substrat $m_{substrat}$. $m_{matériau\ support}$ correspond à la quantité de matière non métallique dans la quantité $m_{substrat}$.

Il est alors possible de calculer la dispersion métallique, c'est-à-dire le ratio du nombre d'atomes de métal accessibles en surface par le nombre total d'atomes de métal pour une unité de masse de matériau. C'est la raison pour laquelle la fraction massique de métal a été définie. La dispersion, d , est alors définie par l'équation suivante :

$$d = \frac{nb_{atomes\ métal\ surface}}{nb_{atomes\ métal\ total}} \quad (\text{équation 60})$$

avec $nb_{atomes\ métal\ surface}$ le nombre d'atomes de métal en surface du substrat et accessibles à un adsorbant (nombre d'atomes de métal en surface/ $g_{substrat}$), et $nb_{atomes\ métal\ total}$ le nombre d'atomes de métal total dans le matériau (nombre total d'atomes de métal/ $g_{substrat}$).

En considérant qu'il n'y a pas de solubilisation de l'hydrogène dans le métal, de formation d'hydrures ou encore de changement de stœchiométrie au cours de l'adsorption, on a :

$$d = \frac{s \cdot n_{chemtot} \cdot N_a}{\frac{f_{metal/mtot}}{M_{m\u00e9tal}} \cdot N_a} = \frac{s \cdot n_{chemtot}}{\frac{f_{metal/mtot}}{M_{m\u00e9tal}}} = \frac{M_{m\u00e9tal} \cdot s \cdot n_{chemtot}}{f_{metal/mtot}} \quad (\text{\u00e9quation 61})$$

avec $M_{m\u00e9tal}$ la masse molaire du m\u00e9tal et s le facteur st\u00e9chiom\u00e9trique d\u00e9fini par le nombre d'atomes de m\u00e9tal mobilis\u00e9s pour chimisorber une mol\u00e9cule de gaz. Dans le cas de H_2 sur un m\u00e9tal de transition, ce facteur vaut 2. Tous les param\u00e8tres sont alors connus pour calculer ces dispersions.

Il est, en outre, possible d'obtenir une estimation du diam\u00e8tre des particules par cette m\u00e9thode. Pour ce faire, deux mod\u00e8les st\u00e9r\u00e9ologiques sont g\u00e9n\u00e9ralement choisis et constituent une hypoth\u00e8se de forme des nanoparticules. Classiquement, on consid\u00e8re que les particules peuvent \u00eatre soit h\u00e9misph\u00e9riques, soit cubiques. La raison du choix de ces formes provient de l'observation soit par microscopie soit par diffraction des rayons X des nanoparticules. Dans le premier cas, il est courant d'observer des nanoparticules sph\u00e9riques dont on consid\u00e8rera qu'un des h\u00e9misph\u00e8res est rendu difficile d'acc\u00e8s \u00e0 cause de son contact avec le mat\u00e9riau support. Des particules cubiques peuvent aussi \u00eatre observ\u00e9es par microscopie, mais les structures cubiques faces centr\u00e9es sont courantes et sont observ\u00e9es par diffraction des rayons X. S'il existe beaucoup d'autres formes possibles, les deux cit\u00e9es pr\u00e9c\u00e9demment permettent n\u00e9anmoins de recouvrir un grand nombre de cas. Dans le cas de la g\u00e9om\u00e9trie h\u00e9misph\u00e9rique, la dispersion est alors \u00e9gale \u00e0 :

$$d = \frac{\text{atomes en surface de l'h\u00e9misph\u00e8re}}{\text{atomes dans le volume de l'h\u00e9misph\u00e8re}} = \frac{\frac{1}{2} \cdot 4\pi R^2 \cdot \frac{1}{\sigma}}{\frac{1}{2} \cdot \frac{4}{3}\pi R^3 \cdot \rho_{m\u00e9tal} \cdot N_a} \quad (\text{\u00e9quation 62})$$

avec R le diam\u00e8tre de l'h\u00e9misph\u00e8re. On obtient donc:

$$d = \frac{3 \cdot M_{m\u00e9tal}}{R \cdot \rho_{m\u00e9tal} \cdot \sigma \cdot N_a} \quad (\text{\u00e9quation 63})$$

La dispersion, d , \u00e9tant connue, il est possible de la r\u00e9injecter ici et d'isoler le rayon moyen de la particule h\u00e9misph\u00e9rique. Ce rayon s'exprime alors sous la forme :

$$R = \frac{3 \cdot M_{m\u00e9tal}}{d \cdot \rho_{m\u00e9tal} \cdot \sigma \cdot N_a} = \frac{3 \cdot M_{m\u00e9tal}}{\frac{M_{m\u00e9tal} \cdot s \cdot n_{chemtot}}{f_{metal/mtot}} \cdot \rho_{m\u00e9tal} \cdot \sigma \cdot N_a} = \frac{3 \cdot f_{metal/mtot}}{s \cdot n_{chemtot} \cdot \rho_{m\u00e9tal} \cdot \sigma \cdot N_a} \quad (\text{\u00e9quation 64})$$

On reconna\u00eet alors l'expression de l'ASA et le rayon estim\u00e9 par cette m\u00e9thode est :

$$R = \frac{3 \cdot f_{metal/mtot}}{ASA \cdot \rho_{m\u00e9tal}} \quad (\text{\u00e9quation 65})$$

On peut aussi effectuer la m\u00eame d\u00e9monstration pour des nanoparticules cubiques. La formule est alors :

$$R = \frac{5 \cdot f_{metal/mtot}}{ASA \cdot \rho_{m\u00e9tal}} \quad (\text{\u00e9quation 66})$$

Le facteur 5 provient du fait que l'on consid\u00e8re que, seulement, 5 des 6 faces des nano-cubes sont expos\u00e9es au gaz.

3. Caractérisation morphologique, structurale et chimique

3.1. Morphologie et microscopie des matériaux

3.1.1. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique classique qui permet d'observer la morphologie des matériaux à l'échelle microscopique. La principale utilisation de cette technique est l'obtention d'images de surface des matériaux. A cet effet, pour les microscopes classiques, l'échantillon est placé dans une chambre dans laquelle le vide est réalisé. Dans le cadre de ce travail, la microscopie électronique à balayage ne sera utilisée que pour imager la surface de l'échantillon et, à ce titre, des microanalyses qualitatives ou quantitatives ne seront pas réalisées à l'aide de cette technique. La résolution moyenne des microscopes électroniques à balayage est de l'ordre du nanomètre. Ce dernier point montre bien que les images MEB ont pour utilité principale de décrire la morphologie plutôt que la microstructure.

Des électrons sont générés à l'aide d'une cathode. Celle-ci peut être thermoïonique (filament de Tungstène ou pointe d'hexaborure de lanthane : LaB_6) ou à effet de champ. Ces dernières sont très effilées. Cela leur confère l'avantage de posséder un travail de sortie beaucoup plus faible que les sources thermoïoniques. La dispersion en énergie des électrons est ainsi diminuée, ce qui est un avantage majeur concernant les microanalyses. Avant d'interagir avec l'échantillon, les électrons sont accélérés à l'aide d'une différence de potentiel entre le Wehnelt et l'anode. Un système de lentilles magnétiques permet ensuite la réduction, la focalisation du faisceau électrons sur l'échantillon ainsi que la correction des aberrations. Le faisceau est enfin amené à balayer la surface de l'échantillon grâce à un système de bobines.

L'interaction du faisceau d'électrons avec l'échantillon produit des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés, des électrons Auger, des rayons X et de la lumière visible. A des fins d'imagerie simple, seuls les électrons secondaires sont utilisés. Ceux-ci sont détectés à l'aide d'un détecteur possédant une cage de Faraday ayant pour but de guider les électrons au centre du détecteur. Ce détecteur est en général placé en surplomb de la platine supportant l'échantillon et peut, en outre, être placé à la verticale de celui en mode « in-lens », c'est-à-dire juste en dessous de la lentille. En outre, le détecteur possède un scintillateur chargé positivement (environ 10 KV) permettant de guider les électrons jusque dans le détecteur et un amplificateur de signal permettant une meilleure sensibilité. Afin d'obtenir un meilleur rapport signal sur bruit, la tension d'accélération doit être augmentée. Celle-ci varie de quelques centaines de volts jusqu'à 30-40 KV. Néanmoins, la tension d'accélération a une influence importante sur le volume d'interaction entre le faisceau d'électrons et le matériau observé. Ce volume, qui est de l'ordre du μm^3 , a alors une influence sur la qualité de l'image. Plus ce volume est grand, moins l'image est représentative de la surface de l'échantillon. En somme, plus celui-ci est grand, plus l'image est une moyenne de l'environnement proche de la surface. Il s'agit alors de trouver un compromis entre une tension élevée éliminant le bruit mais donnant une image non représentative de la surface, et une tension basse donnant une image bruitée mais plus représentative de la surface. En outre, les échantillons non conducteurs doivent être métallisés par dépôt de carbone ou d'or, par exemple, afin de les rendre conducteurs et d'éviter les phénomènes de charges locales pouvant fausser l'image. Les matériaux carbonés étant

très généralement conducteurs, la métallisation sera très souvent optionnelle dans ce travail et ne sera pas réalisée.

3.1.2. Microscopie électronique en transmission et distributions de tailles de particules

La microscopie électronique en transmission (MET) utilise des échantillons bien plus fins ainsi que des tensions bien plus élevées que celles utilisées pour la microscopie électronique à balayage. Les tensions d'accélération maximales utilisées en microscopie électronique en transmission varient de 200 à 300 KV. Les MET présentent l'avantage d'avoir des résolutions bien supérieures à celles des MEB. Les modèles les plus récents permettent en effet de distinguer la microstructure des matériaux jusqu'à l'échelle de l'atome et ont donc des résolutions inférieures à celle de l'angström. Le schéma de la morphologie d'un MET est présenté dans la **Figure 35**.

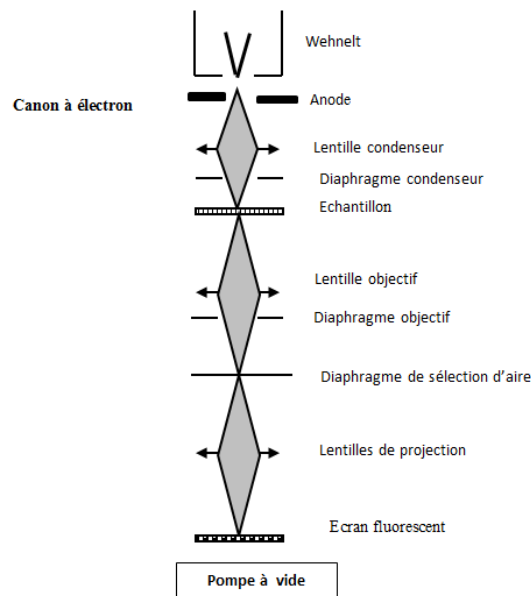


Figure 2.32 : Schéma de principe d'un microscope électronique en transmission

L'image est alors formée dans l'espace image qui, géométriquement, se situe en aval de l'échantillon. L'interaction rayonnement-matière est identique à celle se produisant dans un MEB. Néanmoins, les électrons passant au travers de l'échantillon peuvent être soit des électrons transmis soit diffractés (diffusion élastique) ou encore diffusés inélastiquement. Les électrons transmis servent à l'imagerie MET classique en champ clair. Dans ce cas, les zones peu denses aux électrons apparaissent en clair tandis que les autres sont sombres. Les électrons diffractés servent à effectuer la diffraction électronique ou encore l'imagerie en champ sombre durant laquelle on sélectionne un ou plusieurs faisceaux diffractés. Dans ce cas, seuls les éléments diffractant apparaissent en clair. Il s'agit de l'imagerie en champ sombre. Enfin, les électrons diffusés inélastiquement permettent d'effectuer la spectroscopie de pertes d'énergie. Cette dernière est un outil puissant permettant, dans le cas d'une résolution en énergie très petite, d'identifier la nature chimique des éléments.

Dans le cas de matériaux monolithiques, les échantillons doivent avoir une épaisseur aux alentours de 70 nm. Cette valeur est une valeur moyenne acceptable qui correspond à l'épaisseur idéale pour bon nombre de matériaux et de microscopes électroniques à transmission. Dans le cas des matériaux carbonés, et plus particulièrement des charbons activés, les matériaux se présentent sous forme de poudres formées de grains dont il n'est pas possible de déterminer l'épaisseur exacte par des

moyens simples. Néanmoins, le dépôt d'une telle poudre finement broyée via une suspension dans l'alcool sur une grille porte-échantillon conduit à l'observation d'une grande variété de tailles de grains de carbone. Ces grains, lorsqu'ils sont de tailles trop importantes pour être traversés par le faisceau d'électrons doivent être observés au niveau de leurs bords ou bien, s'ils sont assez petits, peuvent être observés en transmission sur l'ensemble de leur surface. Concernant des nanoparticules décorant un charbon activé, la première caractéristique observable est la taille moyenne des nanoparticules. Les particules n'étant souvent pas parfaitement sphériques, il faut utiliser une mesure permettant d'évaluer la dimension moyenne de celles-ci. Le diamètre moyen de Feret est un bon indicateur de la taille d'une particule non sphérique. Pour une nanoparticule de forme convexe, ce diamètre de Feret est approximé à l'aide de la formule suivante :

$$\langle F \rangle = \frac{P}{\pi} \quad (\text{équation 67})$$

avec P le périmètre de la nanoparticule.

Seul un grand nombre de mesures permet d'obtenir une estimation représentative des diamètres de toute la population de nanoparticules présentes à la surface de l'échantillon. A cet effet, le logiciel ImageJ® est utilisé. L'utilisation de ce logiciel est présentée dans la [Figure 2.33](#).

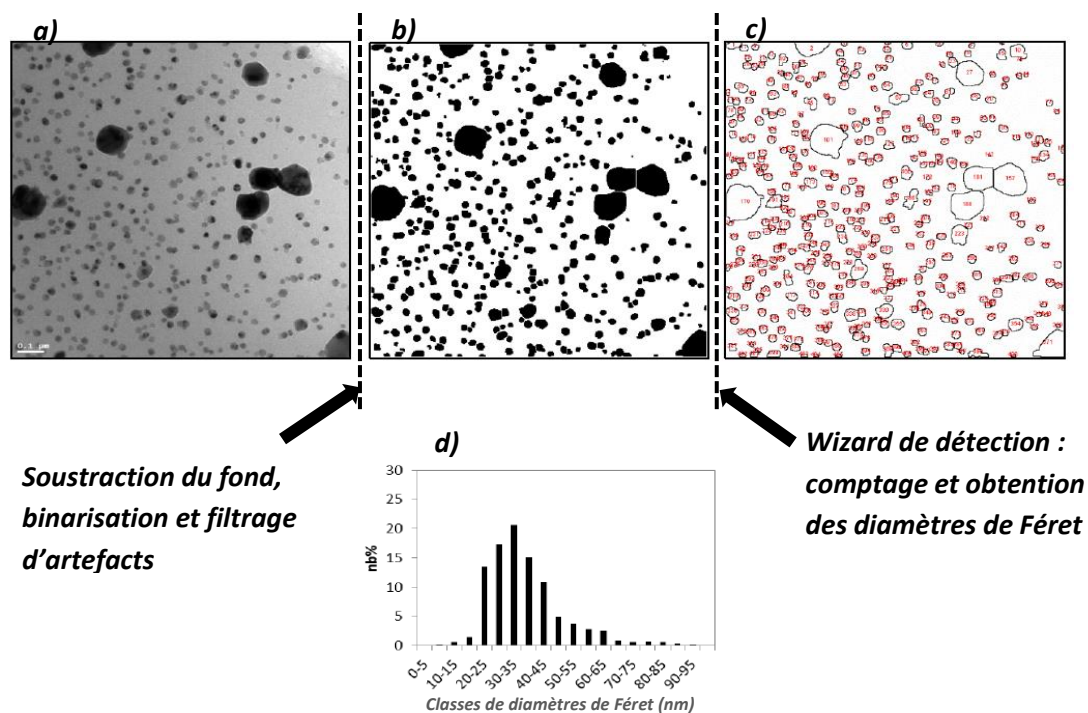


Figure 2.33 : Obtention des distributions de tailles de nanoparticules à partir d'imagerie MET : **(a)** Image brute, **(b)** Image binarisée, **(c)** contour de détection de nanoparticules et **(d)** distribution en nombre des nanoparticules

Tout d'abord, une copie de l'image originale ([Figure 2.33.a](#)) est réalisée puis moyennée à l'aide d'un filtre Gaussien d'une largeur de 20 unités arbitraires (*GaussianBlur, 20*). L'utilisation de ce filtre a pour effet de créer une image de fond moyen. Cette image de fond est ensuite soustraite à l'image originale. L'image résultante est ensuite binarisée. On obtient alors une image en noir et blanc, franche et donc sans plages de gris. Par la suite, et si cela est nécessaire, cette image est traitée à

l'aide d'une combinaison de filtres *erode, open, dilate et close* ce qui a pour effet d'éliminer les artefacts de très petits diamètres. Pour finir, un filtre Watershed est appliqué afin de séparer les nanoparticules faiblement agrégées (on obtient alors la [Figure 2.33.b](#)). Le wizard de détection est ensuite utilisé afin de compter les particules et d'évaluer leurs diamètres de Féret ([Figure 2.33.c](#)). Un histogramme en barres peut ensuite être obtenu directement à l'aide des données recueillies ([Figure 2.33.d](#)). Cet histogramme représente la distribution de tailles des nanoparticules. Sur la base de ces mêmes données, une taille moyenne de particule peut alors être déterminée. En première approche, sur une série de matériaux et une fois les distributions en tailles obtenues, les tailles moyennes des nanoparticules sont calculées grâce à des pondérations en nombre. En faisant l'approximation de particules sphériques, il est aussi possible de calculer des distributions en volume et des tailles moyennes en volume. En s'aidant de ces considérations, il est alors possible de calculer une dispersion de l'élément constitutif de nanoparticules. Le calcul de cette dispersion est alors similaire à celui effectué dans la section relative à la chimisorption à pulse. Dans le cadre de cette thèse, l'imagerie TEM a été réalisée à l'aide d'un microscope Philips CM200. La source d'électrons dans ce microscope est une pointe en LaB₆. La tension d'accélération au sein du canon à électrons varie de 20 à 200 kV. La résolution de ce microscope est comprise entre 0.14 et 0.27 nm. Les grossissements possibles grâce à celui-ci sont compris entre 50 et 750000. Avant l'analyse, les échantillons étaient préalablement broyés dans un mortier en agate avant d'être dispersés dans de l'éthanol absolu. La suspension ainsi obtenue était alors passée dans un bain à ultrasons durant 30 secondes avant d'être déposée sur une grille de cuivre recouverte de carbone amorphe. La goutte ainsi déposée était alors laissée à l'évaporation durant 30 minutes.

3.2. Caractérisation structurale

3.2.1. Diffraction des rayons X

Un cristal est une structure organisée constituée d'atomes. Il est alors possible de définir un motif répétant cet arrangement d'atomes. L'ensemble de tous les nœuds obtenus par pavage de la structure cristallographique est appelé réseau. Si le réseau est tridimensionnel, il est alors possible de le décrire par des familles de plans parallèles entre eux. La distance interréticulaire est la plus petite distance entre deux plans d'une même famille. Une propriété des ondes électromagnétiques est leur capacité à diffracter lorsqu'elles rencontrent un réseau optique. Bragg a établi une relation liant l'angle d'incidence d'une onde à la longueur d'onde et à la distance interréticulaire. La condition de diffraction donnée par l'équation de Bragg s'écrit alors :

$$2d \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda \quad (\text{équation 68})$$

avec d la distance interréticulaire, θ l'angle entre la surface du réseau et le rayon incident ($\pi/2$ -angle d'incidence), et n l'ordre de diffraction. λ est la longueur d'onde de l'onde incidente. θ étant compris entre 0 et $\pi/2$, la valeur maximale de $\sin(\theta)$ est donc de 1. Si on prend le cas de la lumière visible, la longueur d'onde minimisant d est alors de 380 nm environ. La distance interréticulaire minimale pour la diffraction de la lumière visible est alors de 190 nm ce qui est bien trop important au regard des distances interréticulaires connues des cristaux qui, elles, sont de l'ordre de l'angström. De manière simplifiée, on peut noter que la condition de diffraction sur un réseau est la suivante :

$$\lambda_{\text{onde incidente}} \sim d \quad (\text{équation 69})$$

Les rayons X présentent l'avantage d'avoir des longueurs d'onde comprises entre 0.01 nm et 10 nm. Cela leur permet de diffracter sur la totalité des cristaux simples. Dans le cadre de cette thèse, le diffractomètre utilisé est un modèle Bruker-D8 en configuration 2θ . Ceci signifie que l'angle d'incidence est fixe tandis que le détecteur est mobile. Cette configuration est différente d'une configuration plus classique qui est la configuration θ - θ dans laquelle l'angle d'incidence de la source avec la platine (fixe dans ce cas) varie autant que celui du détecteur. La source utilisée est une anticathode en cuivre ($\lambda_{\text{K}\alpha 1}=0.1544$ nm) alimentée sous 40 kV et 40 mA. Le pas de déplacement en angle est de 0.02° . Les tailles de cristaux ont été calculées à l'aide de la formule de Scherrer. La taille d'un cristallite, dont on approxime la forme à celle d'une sphère, est donnée par cette formule :

$$t = \frac{\lambda}{\epsilon \cdot \cos(\theta)} \quad (\text{équation 70})$$

avec λ la longueur d'onde de l'onde incidente ($\lambda_{\text{K}\alpha 1}=0.1544$ nm dans le cas du cuivre), ϵ la largeur totale du pic et θ la position en angle du pic divisée par deux. Dans la pratique, on utilise plutôt la formule suivante :

$$t = \frac{k\lambda}{\sqrt{H^2 - s^2} \cdot \cos(\theta)} \quad (\text{équation 71})$$

avec k un facteur de correction de la largeur ($k \approx 0.89$), H la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction et s la largeur, qui serait donnée par cette méthode, pour un cristallite de taille infinie. La configuration de l'appareil utilisé est présentée en [Figure 2.34](#).

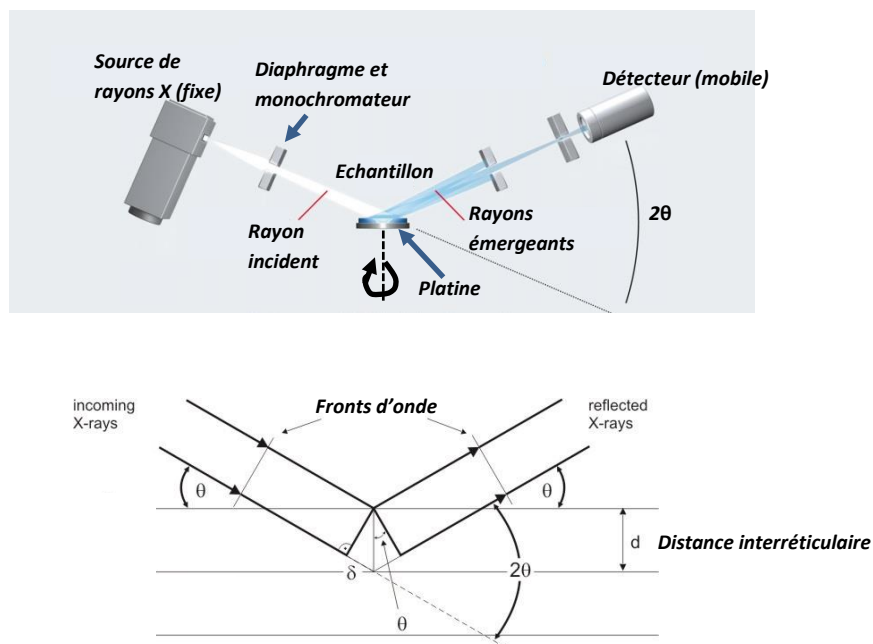


Figure 2.34: Schéma de principe et configuration du diffractomètre utilisé pour les analyses

Les diffractogrammes obtenus ont ensuite été traités en utilisant le logiciel TOPAS et la base de donnée du JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Les modélisations du diffractogramme ont été menées en utilisant la méthode de Pawley [40].

3.2.3. Pycnométrie à l'hélium

La détermination de la densité squelettique du matériau est un paramètre pouvant être déterminé par pycnométrie à l'hélium. La densité squelettique étant totalement dépendante de la chimie du matériau ainsi que de l'arrangement de ses éléments constitutifs, elle est un paramètre dépendant totalement de la structure fine du matériau. L'hélium est choisi car il possède un diamètre cinétique de 2.6 Å, ce qui fait de lui l'espèce chimique gazeuse la plus petite existante, et son adsorption est négligeable dans l'extrême majorité des cas. De plus, la réactivité chimique de l'hélium est nulle. L'hélium est donc idéal pour sonder tout le volume des pores d'un matériau. La densité squelettique est mesurée dans cette thèse par une méthode de pycnométrie à l'hélium. A cet effet, le matériau est placé dans une enceinte étanche au gaz pressurisée à la pression P_2 par rapport à la pression atmosphérique P_1 . Le volume de l'enceinte a été calibré par une pycnométrie préalable. Ce volume total de l'enceinte est appelé V_c . Le volume pris par l'échantillon est appelé V_p . Le volume libre de la cellule est alors $V_c - V_p$. A ce volume est relié un autre volume V_a contenant de l'hélium à une pression P_a . Le volume V_a a aussi été obtenu préalablement lors d'une phase de calibration par pycnométrie à l'hélium. Lorsque la température est bien stabilisée, on ouvre la vanne entre les volumes V_a et $V_c - V_p$. La température dans l'ensemble de l'installation durant toute la durée de l'expérience est T_a . A l'équilibre la pression est P_3 . Par conservation des quantités de matière, on a alors :

$$P_3(V_c - V_p + V_a) = P_a V_a + P_2(V_c - V_p) \quad (\text{équation 72})$$

Très rapidement il vient :

$$V_c - V_p = V_a \cdot \left(\frac{P_a - P_3}{P_3 - P_2} \right) \quad (\text{équation 73})$$

La pression est alors souvent exprimée relativement à P_a . Toutes les pressions sont alors minorées de ce terme. A ce titre, elles sont écrites en minuscules. Le volume de l'échantillon est alors :

$$V_p = V_c + \frac{V_a}{\left(1 - \frac{p_2}{p_3}\right)} \quad (\text{équation 74})$$

Comme la masse de l'échantillon, m_{ech} , a été déterminée par pesée avant l'expérience, on a alors la masse volumique, ρ_{ech} , telle que :

$$\rho_{ech} = \frac{m_{ech}}{V_p} = \frac{m_{ech}}{V_c + \frac{V_a}{\left(1 - \frac{p_2}{p_3}\right)}} \quad (\text{équation 75})$$

La pression P_a étant, pour un très grand nombre de modèles de pycnomètre, prise comme inférieure à la pression P_2 , on a alors une expansion du gaz de la cellule contenant l'échantillon de volume total V_c vers la cellule de volume total V_a . On parle alors de pycnométrie par expansion de gaz. Concernant les matériaux carbonés, on peut donner des valeurs extrêmes de densité des matériaux carbonés pour le diamant et le graphite. Le diamant a une masse volumique égale à 3.52 g.cm⁻³. Le diamant ne pouvant être synthétisé que dans des conditions extrêmes de température et de pression, le matériau le plus ordonné qu'il est théoriquement possible d'obtenir à partir de procédés simples tel qu'une pyrolyse à haute température d'un précurseur carboné est le graphite. La masse volumique théorique du graphite est de 2.26 g.cm⁻³. En pratique, un graphite possède une densité comprise

entre 2.1 et 2.3. Cet intervalle est à la fois dû aux incertitudes de mesures mais aussi au fait qu'expérimentalement il est extrêmement difficile d'obtenir un graphite parfait.

Les mesures ont été réalisées d'un appareil de modèle AccuPyc™ II 1340 de chez Micromeritics® (*Figure 2.35*).



Figure 2.35 : Le pycnomètre à hélium AccuPyc™ II 1340

Préalablement, les échantillons ont été séchés et dégazés sous vide durant 12 h à 383 K (105 °C). L'enceinte du pycnomètre est régulée thermiquement et la température de l'expérience a été choisie et fixée à 303 K (30 °C) afin d'accélérer les cinétiques de diffusion dans la porosité et ainsi d'éviter les phénomènes de porosité partiellement sondée et le piégeage de l'hélium entre deux cycles de pycnométrie. Le pycnomètre n'étant pas équipé de pompe à vide, il est nécessaire d'effectuer la pycnométrie un grand nombre de fois et ce de manière successive. Ces répétitions permettent à la fois de purger, cycle après cycle, le système de tout l'air initialement présent dans le système et, quand la mesure de masse volumique se stabilise, d'obtenir aussi une évaluation statistique de cette mesure.

3.3. Composition et chimie des matériaux

3.3.1. Analyse élémentaire

Les analyses élémentaires ont été réalisées à l'aide d'un analyseur Vario EL cube de chez Elementar® (*Figure 2.36*).

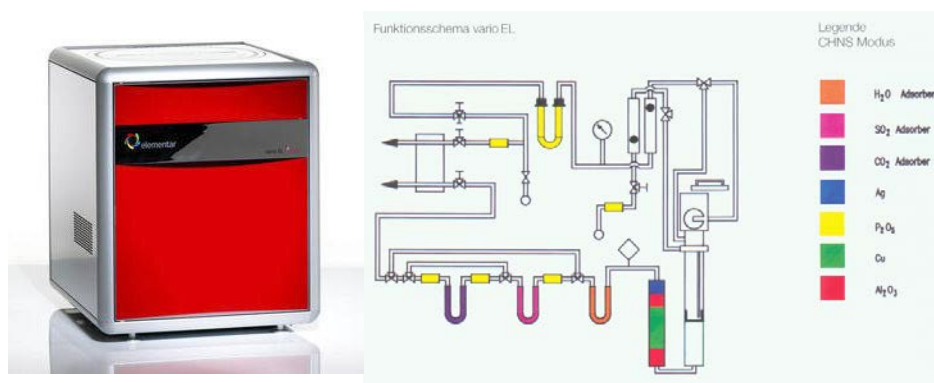


Figure 2.36 : L'analyseur Vario EL Cube (Elementar®)

Ces analyses élémentaires ont été effectuées en deux temps du fait de conception de l'appareil. Les analyses sont en effet réalisées dans un premier temps dans une colonne permettant la détection du carbone, de l'azote, de l'hydrogène et du soufre (analyses CHNS) puis, dans un second temps, dans une deuxième colonne permettant l'analyse du taux d'oxygène (analyses O). Pour chaque matériau,

une analyse CHNS et une analyse O sont réalisées. Chacune de ces analyses sont répétées trois fois afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats. Pour les besoins des analyses, les matériaux sont séchés à 378 K (105 °C) sous vide durant une nuit au minimum. L'eau peut en effet fausser la teneur en oxygène et en hydrogène des matériaux. Par la suite, pour chaque analyse élémentaire, 3 mg de matériau sont placés dans un conteneur en étain. La teneur élémentaire ainsi obtenue à l'issue de l'analyse élémentaire est une teneur massique définie comme telle :

$$\%_m E = \frac{m_E}{\sum_i m_i} \cdot 100 \quad (\text{équation 76})$$

Le passage à la fraction atomique en élément E ($f_{at}E$) s'effectue alors par la formule suivante :

$$f_{at}E = \frac{\%_m E / M_E}{\sum_i \%_m i / M_i} \quad (\text{équation 77})$$

avec M_E la masse molaire atomique de l'élément E et M_i celle d'un l'élément i. Lorsque les matériaux sont suspectés d'avoir un taux de cendres non négligeable (supérieur à quelques pourcents) cette méthode ne sera pas utilisée.

3.3.2. Spectrométrie d'absorption atomique

Afin d'obtenir des mesures précises de teneurs en éléments non combustibles dans les matériaux, il est nécessaire d'avoir recours à des méthodes de quantification spécifiques de ces éléments. C'est le cas des métaux dont le dosage se révèle être complexe. Des phénomènes de précipitation et de complexation peuvent altérer la qualité des dosages et rendre leur réalisation difficile. Afin de pallier ce problème, des techniques de quantification telle que l'analyse par plasma couplé induit existent mais se révèlent coûteuses entre termes d'équipement. Une méthode de spectroscopie un peu moins coûteuse, la spectroscopie d'absorption atomique, est utilisée dans le cadre de cette thèse. Cette spectroscopie est basée sur un principe simple. La transition d'un électron d'un niveau d'énergie élevé vers un niveau plus bas engendre l'émission d'un photon caractéristique de cette transition. A l'inverse, un photon incident possédant l'énergie exacte de transition entre ces deux niveaux d'énergie peut, le cas échéant, exciter l'électron et le faire dans son état d'énergie supérieur. Ces transitions énergétiques dues à des interactions rayonnement/matière (dans un domaine proche de celui de la lumière visible) ne mobilisent que les électrons des couches externes des atomes. Elles sont donc spécifiques de chaque élément. Il est ainsi possible de mesurer l'absorbance d'un gaz contenant un élément atomisé. La spécificité à l'élément choisi de la radiation émise et donc de l'absorbance mesurée est assurée par l'utilisation d'une lampe à cathode creuse faite de l'élément choisi. Grâce à un étalonnage correct du spectromètre et à l'application de la loi de Beer-Lambert, il est alors possible de déterminer la concentration de l'élément dans la solution initiale.

Pour les besoins de cette méthode, il faut tout d'abord minéraliser les échantillons de matériau. Par minéralisation, on entend dissolution totale du matériau dans une solution d'acide concentré. En général 50 à 100 mg d'échantillon sec seront utilisés pour chaque matériau. Cette quantité de matériau est ensuite placée en présence de 3.2 mL d'acide nitrique (HNO₃) (Sigma-Aldrich, 65 %) et de 4.8 mL d'acide sulfurique (H₂SO₄) (Fluka, 95-97 %). Le mélange est ensuite placé dans une bombe de digestion en téflon puis amené à 493 K (220 °C) en 5 minutes et maintenu à cette température durant 45 minutes. La chauffe est assurée par un four microondes de type *Titan MPA* de chez Perkin-Elmer. Durant cette étape, la pression dans les bombes en téflon atteint environ 10 à 15 bars. A la

suite de cette étape, les bombes sont laissées à refroidir durant au moins 6 heures dans le four. Les bombes sont ensuite ouvertes sous une hotte aspirante. Des oxydes d'azote sont en effet dégagés lors de l'ouverture de ces bombes. L'intégralité du digestat (liquide obtenu) est ensuite dilué dans 50 à 100 mL d'un mélange d'eau ultra-pure (Roth, ROTISOLV®, HPLC Gradient Grade, $\geq 18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$) contenant 1 % d'acide nitrique en volume afin d'éviter la précipitation des métaux. La dilution est ensuite adaptée en fonction de la teneur en métal espérée dans le matériau. Les concentrations maximales mesurables par le spectromètre d'absorption atomique sont en effet comprises entre 1 et 4 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en fonction du métal à quantifier. Les solutions sont ensuite passées dans le spectromètre de flamme via un nébuliseur. Préalablement, le spectromètre de flamme a été mis en marche afin de permettre à la flamme formée par la combustion du mélange oxygène/acétylène de se stabiliser avant que sa position soit optimisée afin d'obtenir l'absorbance maximale. Cette optimisation est réalisée avec une solution de cuivre et donc avec une lampe au cuivre. A la suite de cette calibration, la lampe spécifique de l'élément à doser est allumée tandis que celle du cuivre est éteinte. 15 minutes après l'allumage de cette lampe, on passe plusieurs solutions de différentes concentrations dans un ordre croissant dans le spectromètre. Cela permet la calibration finale de l'appareil c'est-à-dire l'obtention de la courbe caractéristique du spectromètre pour l'élément. Celle-ci donne l'absorbance mesurée en fonction de la concentration de la solution atomisée. Les mesures peuvent alors être effectuées sur les solutions préparées à partir du digestat. Le spectromètre utilisé est un spectromètre de modèle PinAAcle 900T de chez Perkin-Elmer® (*Figure 2.37*).



Figure 2.37 : Le spectromètre d'absorption atomique PinAAcle 900T

Les teneurs obtenues sont des teneurs massiques. Il peut s'agir de pourcentage d'un élément par rapport à la masse totale. La définition d'une telle teneur ($F\%_{metal}$) est la suivante :

$$F\%_{metal} = \frac{m_{metal}}{m_{ech}} \cdot 100 \quad (\text{équation 77})$$

avec m_{ech} la masse de l'échantillon digéré (de 50 à 100 mg ici) et m_{metal} la masse de métal obtenue à partir de la concentration évaluée par la spectrométrie d'absorption atomique.

3.3.3. Spectroscopie de photoélectrons

Concernant la chimie de surface, l'analyse élémentaire ne donne accès qu'à une teneur élémentaire sur l'ensemble de l'échantillon. Ainsi, une évaluation réelle des teneurs élémentaires en surface est nécessaire. Pour cela, le bombardement de la surface d'un échantillon par des rayons X monochromatiques peut fournir des informations précieuses. Les rayons X ionisent une partie des atomes à la surface de l'échantillon en cassant des liaisons entre les atomes de cette surface. Cette

ionisation est due à l'éjection des électrons engagés dans les liaisons. Ces électrons sont ensuite analysés et la différence entre leur énergie cinétique et l'énergie du faisceau de rayon X incident donne accès à l'énergie de la liaison rompue. On représente alors en l'intensité du signal obtenu (en coups par seconde) en fonction de cette énergie de liaison (exemple en [Figure 2.38](#)).

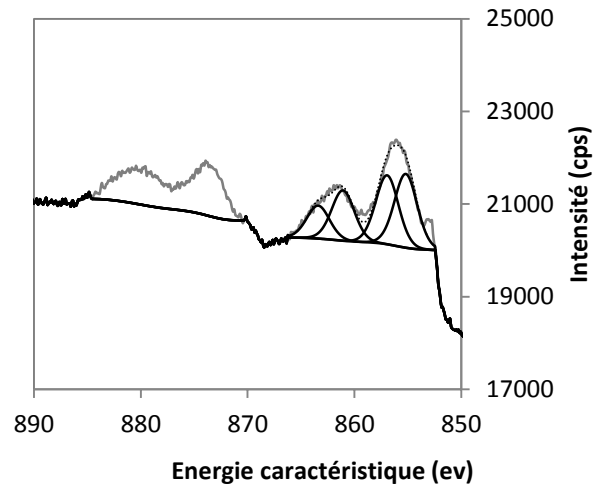


Figure 2.38 : Spectre de spectrométrie photoélectronique X d'un échantillon contenant du nickel

Dans cette thèse, le traitement des spectres est réalisé à l'aide du logiciel CasaXPS®, et le spectromètre utilisé est de type ESCAPlus de chez Scienta-Omicron® ([Figure 2.39](#)).



Figure 2.39 : Spectromètre de type ESCAPlus de chez Scienta-Omicron®

Bibliographie

- [1] D.H. Everett, SOLID-GAS INTERFACE, *Chemistry in Britain* 3(8) (1967) 341-&.
- [2] M. Thommes, Physical Adsorption Characterization of Nanoporous Materials, *Chemie Ingenieur Technik* 82(7) (2010) 1059-1073.
- [3] D. Lozano-Castello, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, Usefulness of CO₂ adsorption at 273 K for the characterization of porous carbons, *Carbon* 42(7) (2004) 1233-1242.
- [4] McClella.Al, Harnsber.Hf, Cross-sectional areas of molecules adsorbed on solid surfaces, *Journal of Colloid and Interface Science* 23(4) (1967) 577-&.
- [5] J. Rouquerol, P. Llewellyn, F. Rouquerol, Is the BET equation applicable to microporous adsorbents?, *Characterization of Porous Solids VII - Proceedings of the 7th International Symposium on the Characterization of Porous Solids (Cops-Vii)*, Aix-En-Provence, France, 26-28 May 2005 160 (2006) 49-56.
- [6] S. Brunauer, P. Emmet, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *American Chemical Society*, 1938, pp. 309-319.
- [7] J.H. Deboer, B.C. Lippens, B.G. Linsen, Broekhof.Jc, Vandenhe.A, T.J. Osinga, T-curve of multimolecular N₂-adsorption, *Journal of Colloid and Interface Science* 21(4) (1966) 405-&.
- [8] H. W.D, J. G, Surfaces of Solids. XII. An Absolute Method for the Determination of the Area of a Finely Divided Crystalline Solid, *J. Am. Chem. Soc.*, 1944, pp. 1362–1366.
- [9] W.A. Steele, Physical interaction of gases with crystalline solids .1. Gas-solid energies and properties of isolated adsorbed atoms, *Surface Science* 36(1) (1973) 317-352.
- [10] W.A. Steele, Physical interaction of gases with crystalline solids .2. 2-dimensional second and third virial-coefficients, *Surface Science* 39(1) (1973) 149-175.
- [11] M. Polanyi, *Verb. Verb. Deutsche Physik Gesellschaft*, 1914, p. 1012.
- [12] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, The determination of pore volume and area distributions in porous substances .1. Computations from nitrogen isotherms, *Journal of the American Chemical Society* 73(1) (1951) 373-380.
- [13] M.M. Dubinin, H.F. Stoeckli, Homogeneous and heterogeneous micropore structures in carbonaceous adsorbents, *Journal of Colloid and Interface Science* 75(1) (1980) 34-42.
- [14] H.F. Stoeckli, P. Rebstein, L. Ballerini, On the assessment of microporosity in active carbons, a comparison of theoretical and experimental-data, *Carbon* 28(6) (1990) 907-909.
- [15] F. Stoeckli, M.V. Lopez-Ramon, D. Hugi-Cleary, A. Guillot, Micropore sizes in activated carbons determined from the Dubinin-Radushkevich equation, *Carbon* 39(7) (2001) 1115-1116.
- [16] M.M. Dubinin, V.A. Astakhov, Description of adsorption equilibria of vapors on zeolites over wide ranges of temperature and pressure, *Advances in Chemistry Series* (102) (1971) 69-&.
- [17] H.F. Stoeckli, On the description of micropore distributions by various mathematical-models, *Carbon* 27(6) (1989) 962-964.
- [18] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Physical Review B* 136(3B) (1964) B864-+.
- [19] W. Kohn, L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Physical Review* 140(4A) (1965) 1133-&.
- [20] T. Morita, K. Hiroike, A New approach to the theory of classical fluids .3. general treatment of classical systems, *Progress of Theoretical Physics* 25(4) (1961) 537-578.
- [21] C. Dedominicis, Variational formulations of equilibrium statistical mechanics, *Journal of Mathematical Physics* 3(5) (1962) 983-+.
- [22] F.H. Stillinger, F.P. Buff, Equilibrium statistical mechanics of inhomogeneous fluids, *Journal of Chemical Physics* 37(1) (1962) 1-&.
- [23] J.L. Lebowitz, J.K. Percus, Statistical thermodynamics of nonuniform fluids, *Journal of Mathematical Physics* 4(1) (1963) 116-&.
- [24] J.S. Rowlinson, J.R. Henderson, R. Evans, D. Henderson, B. Jancovici, L. Blum, *Fundamentals of inhomogeneous fluids*, 1992.

- [25] P. Tarazona, R. Evans, A Simple density functional theory for inhomogeneous liquids - wetting by gas at a solid liquid interface, *Molecular Physics* 52(4) (1984) 847-857.
- [26] P. Tarazona, Free-energy density functional for hard-spheres, *Physical Review A* 31(4) (1985) 2672-2679.
- [27] J. Landers, G.Y. Gor, A.V. Neimark, Density functional theory methods for characterization of porous materials, *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* 437 (2013) 3-32.
- [28] P.I. Ravikovitch, A.V. Neimark, Density functional theory model of adsorption deformation, *Langmuir* 22(26) (2006) 10864-10868.
- [29] P.I. Ravikovitch, A.V. Neimark, Density functional theory model of adsorption on amorphous and microporous silica materials, *Langmuir* 22(26) (2006) 11171-11179.
- [30] B.M. Malo, O. Pizio, A. Patrykiewicz, S. Sokolowski, Adsorption and phase transitions in a two-site associating Lennard-Jones fluid confined to energetically heterogeneous slit-like pores; application of the density functional method, *Journal of Physics-Condensed Matter* 13(7) (2001) 1361-1379.
- [31] P. Rocken, A. Somoza, P. Tarazona, G. Findenegg, Two-stage capillary condensation in pores with structured walls: A nonlocal density functional study, *Journal of Chemical Physics* 108(20) (1998) 8689-8697.
- [32] J. Jagiello, J.P. Olivier, 2D-NLDFT adsorption models for carbon slit-shaped pores with surface energetical heterogeneity and geometrical corrugation, *Carbon* 55 (2013) 70-80.
- [33] J. Jagiello, J. Kevlin, J.P. Olivier, A.R. Lupini, C.I. Contescu, Using a New Finite Slit Pore Model for NLDFT Analysis of Carbon Pore Structure, *Adsorption Science & Technology* 29(8) (2011) 769-780.
- [34] A.V. Neimark, P.I. Ravikovitch, Capillary condensation in MMS and pore structure characterization, *Microporous and Mesoporous Materials* 44 (2001) 697-707.
- [35] A.V. Neimark, P.I. Ravikovitch, A. Vishnyakov, Adsorption hysteresis in nanopores, *Physical Review E* 62(2) (2000) R1493-R1496.
- [36] P.I. Ravikovitch, A.V. Neimark, Characterization of nanoporous materials from adsorption and desorption isotherms, *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* 187 (2001) 11-21.
- [37] J.W. Leachman, R.T. Jacobsen, S.G. Penoncello, E.W. Lemmon, Fundamental Equations of State for Parahydrogen, Normal Hydrogen, and Orthohydrogen, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 38(3) (2009).
- [38] M. Sevilla, R. Mokaya, Energy storage applications of activated carbons: supercapacitors and hydrogen storage, *Energy & Environmental Science* 7(4) (2014) 1250-1280.
- [39] H. Nishihara, S. Ittisanronnachai, H. Itoi, L.-X. Li, K. Suzuki, U. Nagashima, H. Ogawa, T. Kyotani, M. Ito, Experimental and Theoretical Studies of Hydrogen/Deuterium Spillover on Pt-Loaded Zeolite-Templated Carbon, *Journal of Physical Chemistry C* 118(18) (2014) 9551-9559.
- [40] G.S. Pawley, Unit-cell refinement from powder diffraction scans, *Journal of Applied Crystallography* 14(DEC) (1981) 357-361.
- [41] X. Ma, C. Yuan, X. Liu, Mechanical, Microstructure and Surface Characterizations of Carbon Fibers Prepared from Cellulose after Liquefying and Curing, *Materials* 7(1) (2014) 75-84.
- [42] A.C. Ferrari, J. Robertson, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, *Physical Review B* 61(20) (2000) 14095-14107.

Chapitre 3 : Stockage d'hydrogène dans des charbons produits par voie hydrothermale à partir de saccharose

Chapitre 3 : Stockage d'hydrogène dans des charbons produits par voie hydrothermale à partir de saccharose

1. Synthèse des matériaux et composition	127
1.1. Saccharose et carbonisation hydrothermale	127
1.2. Activation par KOH	134
1.3. Comparaison avec des matériaux non traités par voie hydrothermale	137
2. Caractérisation physicochimique des matériaux	145
2.1. Morphologie et microscopie électronique à balayage	145
2.2. Composition élémentaire	147
2.3. Pycnométrie à l'hélium	149
2.4. Caractérisation texturale.....	150
3. Propriétés de stockage de l'hydrogène	161
3.1. Isothermes d'adsorption de H ₂	161
3.2. Lien entre la texture et les propriétés d'adsorption	165
Conclusions	171
Bibliographie	173

1. Synthèse des matériaux et composition

1.1. Carbonisation hydrothermale et étude préliminaire

1.1.1. Description de l'étape de carbonisation hydrothermale

La carbonisation hydrothermale est une étape de choix permettant la préparation de précurseurs issus de la biomasse pour la production de matériaux carbonés. L'augmentation de la teneur en carbone des matériaux par le biais de cette étape permet parfois de maximiser les rendements en matière lors de la production de matériaux carbonés. En outre, la chauffe modérée requise et la pression d'opération auto-générée par la chauffe et le milieu fermé rendent cette étape de synthèse moins coûteuse en consommation d'énergie qu'une carbonisation classique précédant l'activation.

Ici, le saccharose est utilisé car il possède une formule chimique simple. Ainsi, une explication des mécanismes de transformation de celui-ci durant l'étape hydrothermale est plus facile que pour d'autres molécules plus complexes. Même si, comme la majorité des denrées alimentaire, le saccharose raffiné est quelquefois produit en excédent à certains moments et dans certaines régions de la planète, et pourrait à ce titre être utilisé comme précurseur de la production d'hydrochars (charbons hydrothermaux), il est utilisé ici comme précurseur de matériaux modèles.

Le traitement en conditions hydrothermales d'une solution aqueuse d'un précurseur carboné aboutit à la nucléation de microparticules d'hydrochar [1]. Dans la plupart des cas, cette nucléation se produit dans l'intervalle 403-523 K (130-250 °C) [2]. Généralement, les microparticules ainsi formées ont une morphologie sphérique [3-5]. Une grande variété de précurseurs organiques peuvent être traités lors de cette étape de carbonisation hydrothermale afin d'obtenir ces matériaux enrichis en carbone que sont les hydrochars. L'amidon, les sciures de bois, le glucose, les tannins, la glucosamine ou le chitosane en sont des exemples [3, 6-8]. Lorsque des carbohydrates sont utilisés en tant que précurseurs, une séquence réactionnelle complexe est mise en jeu dans le réacteur de synthèse. Une première hydrolyse des carbohydrates peut prendre place produisant majoritairement des monosaccharides. Celle-ci est suivie de déshydratations intermoléculaires entre les produits de cette hydrolyse, à la suite de quoi les composés issus de ces réactions peuvent être fragmentés, aboutissant à la formation de composés furfuryliques, d'acides organiques, de cétones et d'aldéhydes. Ces derniers réagissent entre eux par le biais de réaction de condensation aldol-cétoliques, formant de plus grosses molécules. Parallèlement, des tautoméries éno-cétoliques et des déshydratations intramoléculaires permettent la formation de doubles liaisons. La formation de clusters aromatiques est assurée par la réaction des produits de fragmentation de monosaccharides lors de déshydratation secondaires. Le mécanisme général de formation de l'hydrochar dans le cas des saccharides est donné en [Figure 3.1](#). Les réactions parallèles de formation des composés formant ces clusters aromatiques sont données en [Figure 3.2](#).

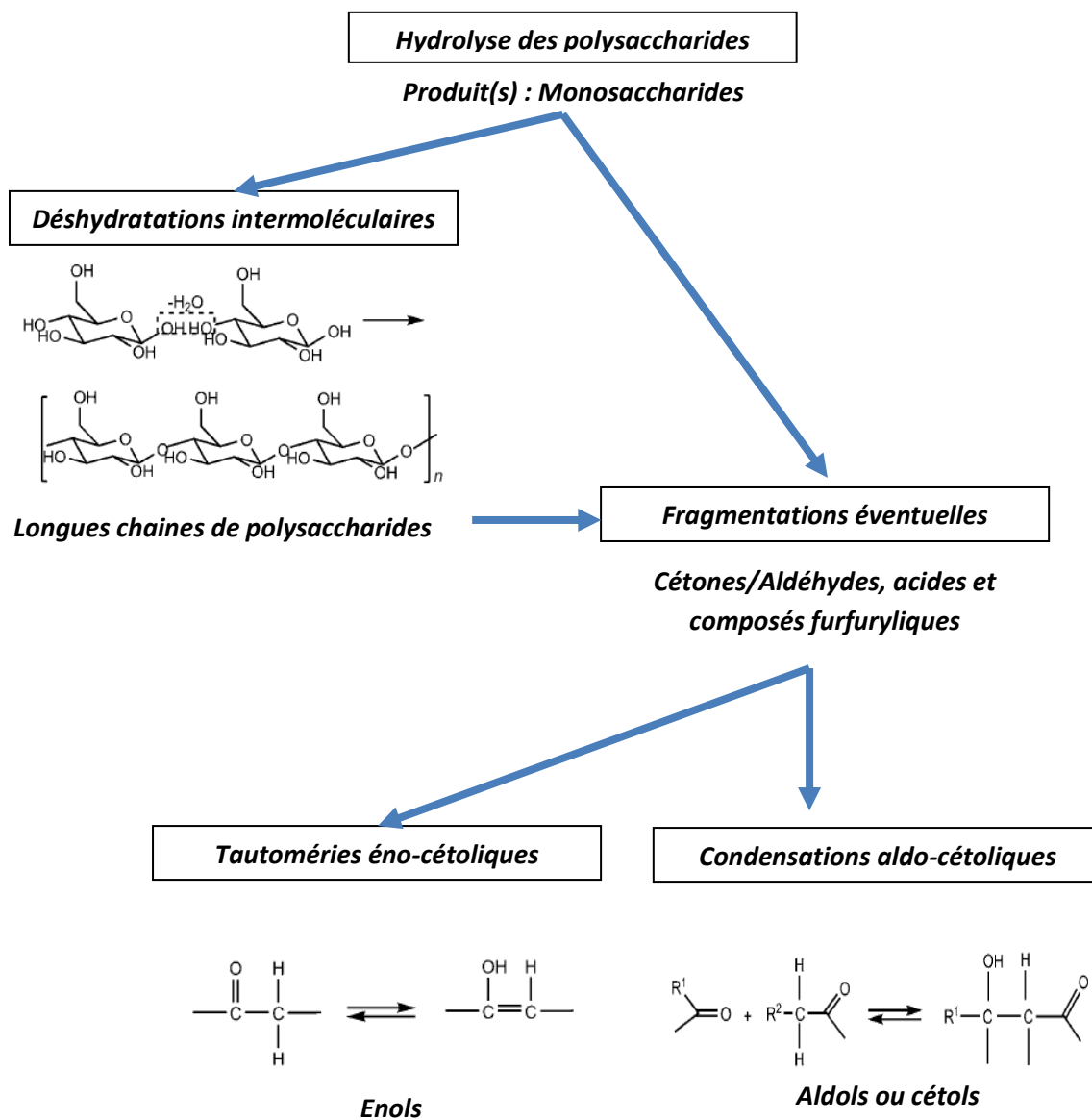


Figure 3.1: Réactions principales de carbonisation hydrothermale d'après [9]

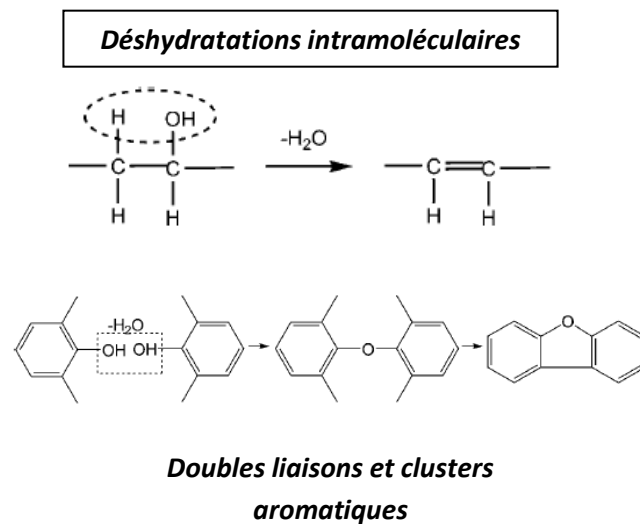


Figure 3.2 : Réactions parallèles lors de carbonisation hydrothermale d'après [9]

Au final, Le couplage de ces différentes réactions aboutit à la formation d'un noyau dont la croissance permet la formation d'une micelle possédant une surface hydrophile. La micelle croît par

le biais d'un mécanisme diffusionnel en son sein [1]. Un schéma-bilan de la carbonisation hydrothermale est alors fourni en **Figure 3.3**.

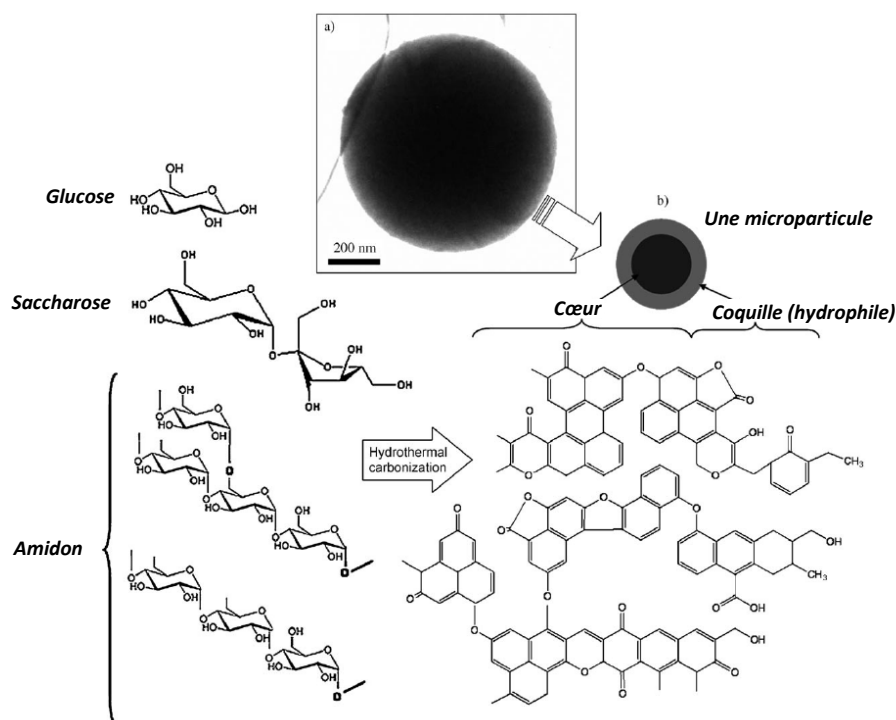


Figure 3.3 : Bilan de la carbonisation hydrothermale pour les polysaccharides d'après [9]

La concentration initiale est un facteur clé concernant la maîtrise de la taille des microparticules. Si l'on considère une série de carbonisations hydrothermales se déroulant dans les mêmes conditions (température, durée et pression identique) et avec le même précurseur organique dissous dans la phase aqueuse, alors l'augmentation de la concentration initiale en précurseur aboutit à l'augmentation de la taille des microparticules [1, 3].

Le temps et la température de synthèse sont aussi des critères importants déterminant la taille, la forme des nanoparticules et la surface spécifique du matériau finalement obtenu. L'augmentation du temps de synthèse aboutit à une augmentation de la taille des particules. Cette dernière tend à se stabiliser après un certain temps de synthèse. L'augmentation de la température aboutit à une augmentation de la taille des particules tout en diminuant leur surface spécifique. Ce point peut-être expliqué par une augmentation de la coalescence des particules lors de la synthèse via un mécanisme de mûrissement d'Ostwald ainsi qu'une condensation accélérée par la température.[3]

Dans ce cas de figure, le choix de la température a été fixé à 453 K (180 °C) et la durée de la carbonisation à 24 h. Le volume total des autoclaves était de 125 mL. Néanmoins, le placement d'un pilulier en verre à l'intérieur du conteneur en téflon de l'autoclave réduit son volume à 100 mL environ. Des solutions de saccharose (Sigma Aldrich®, pureté 99 %) d'une concentration de 0.2, 0.4, 0.8, et 1.6 mol.L⁻¹ ont alors été placées dans le pilulier en verre avant la fermeture de l'autoclave et sa mise à l'étuve. Le choix de ces concentrations est expliqué dans la partie suivante. Le volume de remplissage des autoclaves a été choisi en connaissant, de manière empirique, la pression à l'intérieur de ces derniers. Grosso-modo, compte tenu des micro-fuites et du dégagement d'espèces

gazeuses lors de la synthèse, la pression atteinte, lors de ces synthèses, est comprise entre 1 à 1.5 MPa pour un taux de remplissage volumique de 30 %. Dans ces conditions, le remplissage doit impérativement être inférieur à 50-60 % du volume total de l'autoclave sous peine de voir celui-ci sur-pressurisé. Cette surpression provient du dégagement de vapeur d'eau et de gaz issus de la décomposition des espèces organiques en solution, mais aussi de la dilatation de la phase liquide lors de la chauffe. Il s'agit donc d'un problème non trivial. La pression ne peut donc être calculée simplement lors de cette étape. La Figure de l'*Annexe 1* met en évidence l'augmentation non linéaire et extrêmement rapide de la pression en fonction du taux de remplissage et de la température. En conséquence, le volume de liquide introduit est fixé aux alentours de 30 mL.

1.1.2. Description de l'étape de carbonisation hydrothermale

Une étude préliminaire de cette voie de synthèse a été conduite sur des charbons non activés synthétisés à partir de d'hydrochars. Les solutions de saccharose utilisées dans ce cas avaient pour concentrations respectives 0.1, 0.2, 0.4 et 0.8 mol.l⁻¹. A l'issue de la carbonisation hydrothermale (30 mL de solution, 24 h, 453 K), les hydrochars ont été récupérés dans des filtres en papier puis mis à sécher et enfin pesés. La masse sèche du filtre était connue avant la filtration. Les hydrochars ont ensuite été soumis à une pyrolyse à 1173 K durant 3 h sous un flux de diazote (100 Ncm³.min⁻¹ dans un tube en quartz de 3.5 cm de diamètre placé dans un four Carbolite®). La montée en température a été effectuée à une vitesse de 5 K.min⁻¹. Un résumé de cette voie de synthèse est donné en *Figure 3.4*.

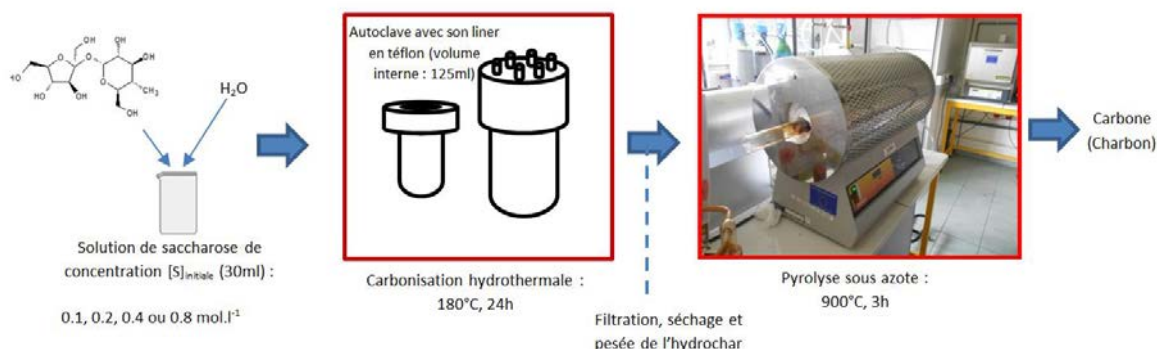


Figure 3.4 : Méthode de synthèse de charbons non activés

La caractérisation texturale est alors effectuée à l'aide de manométries d'adsorption de diazote (N₂) et de dioxyde de carbone (CO₂). Ces isothermes sont consultables en *Annexe 2*. Concernant les isothermes de N₂, celles-ci sont toutes de type I et possèdent un genou très étroit. Ceci montre bien le caractère exclusivement microporeux des matériaux. En outre, les isothermes de N₂ possèdent des plateaux dont la hauteur décroît lorsque la concentration initiale augmente. Même si les isothermes de CO₂ ne possèdent pas de plateaux, elles sont organisées entre elles de la même manière. Plus la concentration est élevée et moins la texture (volume des pores et surface spécifique) est développée. Le traitement des isothermes par la méthode BET et par la 2D-NLDFT appliquée à l'isotherme de N₂ ou, conjointement, aux isothermes de N₂ et de CO₂ obtenues sur chaque matériau permet d'obtenir les surfaces spécifiques de ces matériaux. Celles-ci sont représentées dans la *Figure 5* en fonction du modèle de calcul utilisé. En outre, l'écart par rapport à la surface du charbon synthétisé à l'aide de la solution de concentration 0.1 mol.l⁻¹ est représenté sur le second axe.

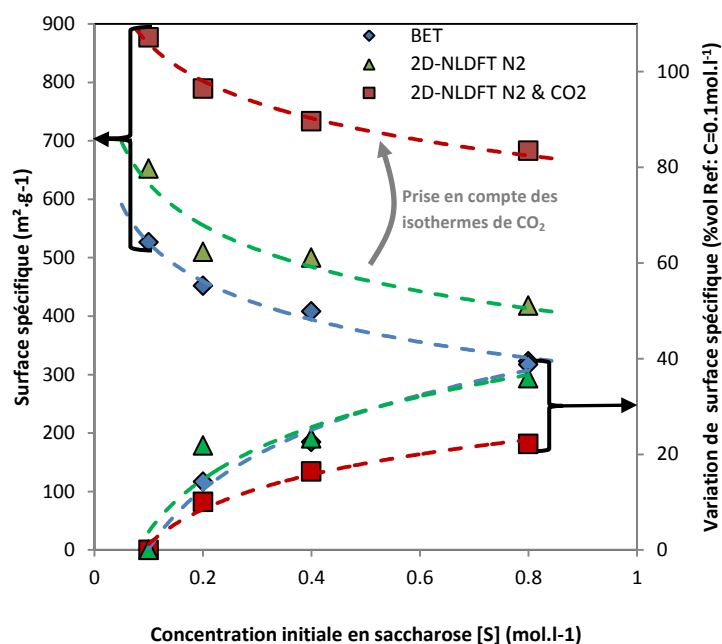


Figure 3.5 : Isothermes d'adsorption de diazote (77 K) et de dioxyde de carbone (273 K) sur les matériaux de l'étude préliminaire

Ce graphique montre bien la décroissance de la surface spécifique lorsque la concentration de la solution initiale augmente. En outre, le couplage des isothermes de diazote et de dioxyde de carbone par le biais de la 2D-NLDFT, donnant des surfaces supérieures, met bien évidence le problème de diffusion du diazote à température cryogénique dans les plus petits pores. L'utilisation d'isothermes de dioxyde de carbone permet de donc de bien prendre en compte la microporosité la plus étroite. Les variations de surface spécifique pour ce modèle montrent une variabilité de 22 % entre le charbon issu de la solution de saccharose à 0.1 mol.L⁻¹ et celui issu de la solution à 0.8 mol.L⁻¹. Les distributions de tailles de pores issues de ce couplage d'isothermes peuvent être consultées en [Annexe 3](#). Celles-ci confirment bien le caractère microporeux de ces matériaux par l'absence de mésoporosité observable. La [Figure 3.6](#) met en évidence les variations de volumes ultramicroporeux ($r < 0.7$ nm), supermicroporeux ($0.7 < r < 2$ nm) et microporeux totaux (somme des deux précédents : $r < 2$ nm) dans ces matériaux pyrolysés lors de l'augmentation de la concentration de saccharose dans la solution initiale.

On constate alors une franche diminution des volumes microporeux lors de l'augmentation de la concentration initiale. Cette diminution de la texture est imputée à l'augmentation du diamètre des microsphères et donc à la diminution de fraction volumique de la couche de matériau hydrophile à l'issue de la synthèse hydrothermale. Cette dernière est alors supposée donner, à la suite de la pyrolyse, un matériau plus poreux que la partie hydrophobe (cœur des microparticules).

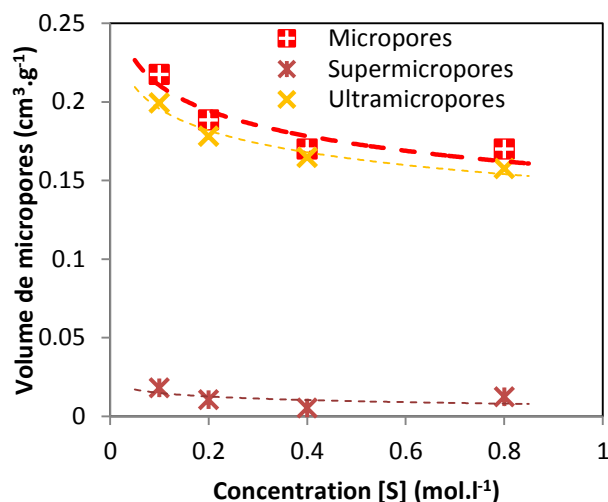


Figure 3.6 : Evolution des différents volumes microporeux en fonction de la concentration des solutions initiales de saccharose.

On pourrait affirmer que ces différences de texture proviennent simplement du fait que le matériau est divisé d'une manière différente, et sont donc dues à des différences de surface externe. De petites particules seraient alors à l'origine de hautes surfaces spécifiques, tandis que de grandes particules seraient à l'origine de basses surfaces spécifiques. Cette explication est néanmoins erronée car la surface spécifique d'un matériau constitué de sphères non poreuses de diamètres égaux à 200 nm et de densité squelettique de 2.2 g.cm^{-3} donne une surface spécifique de $6.8 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. De plus, d'après l'analyse menée à l'aide de la 2D-NLDFT, on sait que les matériaux sont microporeux. Ce phénomène de variation de propriétés texturales ne correspond donc pas à une simple variation de tailles de particules mais bel et bien à un changement de fraction de matière plus (couche externe des particules) ou moins (cœur des particules) poreuse. Cette évolution est fonction du diamètre des particules. L'évaluation des diamètres de microparticules des matériaux pyrolysés a été effectuée par microscopie électronique à balayage. On peut observer des particules assez homogènes en taille et cela permet de conclure sur le caractère quasi-monodisperse des particules (**Figure 3.7.a**). La représentation de la surface spécifique et du diamètre moyen des microparticules en fonction de la concentration en saccharose de la solution initiale montre deux tendances antagonistes, ce qui vient appuyer l'hypothèse selon laquelle l'augmentation du diamètre est responsable de la diminution de porosité (**Figure 3.7.b**).

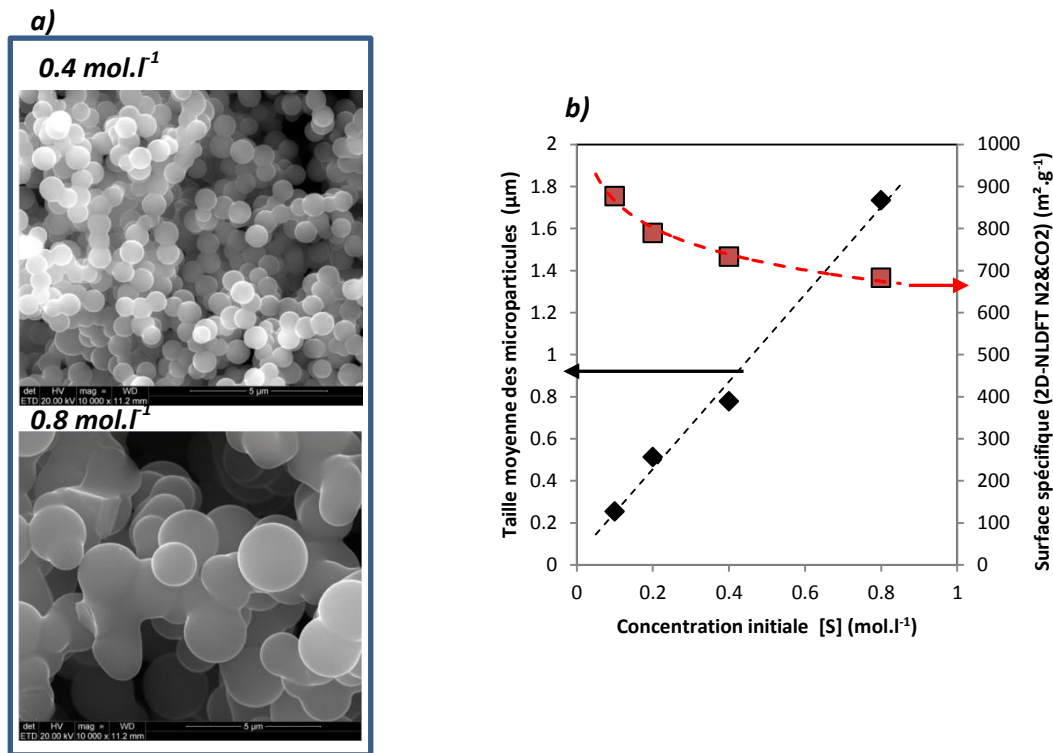


Figure 3.7 : Effet de la concentration en saccharose de la solution initiale sur la taille des microparticules : **(a)** Observation des morphologies et tailles typiques de microsphères présentes dans deux matériaux pyrolysés issus de carbonisation hydrothermale de saccharose par microscopie électronique à balayage (grossissement x10000), **(b)** Tendances antagonistes entre l'évolution de la surface spécifique et la taille des microparticules des matériaux pyrolysés

Ainsi, les différences de concentrations initiales aboutissent à des différences de texture des matériaux finaux. La porosité étant développée lors de l'activation, on s'attend à ce que ces différences soient exacerbées par l'activation. C'est la raison qui motive la synthèse et l'étude de différents matériaux issus de différentes synthèses hydrothermales à partir de solutions de différentes concentrations. Néanmoins, le rendement de la synthèse hydrothermale correspondant à la solution de 0.1 mol.L⁻¹ est inférieur à 40 %. Ce qui est relativement bas surtout sachant que, lors de l'étape d'activation, le rendement total en matière de la synthèse sera encore diminué. Compte tenu du fait que le rendement de l'étape hydrothermale est connu pour croître avec la concentration initiale, et que les quantités de matériau final doivent être supérieures à 0.5-1 g pour autoriser un test de stockage d'hydrogène (adsorption d'hydrogène), de nouvelles concentrations ont été choisies afin d'éviter de trop nombreuses répétitions. Ces concentrations sont celles mentionnées dans la partie précédentes soit 0.2, 0.4, 0.8 et 1.6 mol.L⁻¹.

1.1.3. Rendement de l'étape hydrothermale

Les rendements des carbonisations hydrothermales peuvent être calculés d'après la masse d'hydrochar obtenue après séchage et d'après la masse de saccharose nécessaire pour préparer la solution initiale. L'expression de ce rendement est la suivante (équation 1) :

$$Y_{HTC} = \frac{m_{hydrochar}}{m_{sacch\ ini}} \times 100 \quad (\text{équation 1})$$

avec Y_{HTC} le rendement de la carbonisation hydrothermale, $m_{hydrochar}$ la masse d'hydrochar obtenue après séchage à la fin de cette étape et $m_{sacch\ ini}$ la masse de saccharose initiale nécessaire à la préparation de la solution initiale.

Les rendements de synthèse obtenus sont présentés en [Figure 3.8](#).

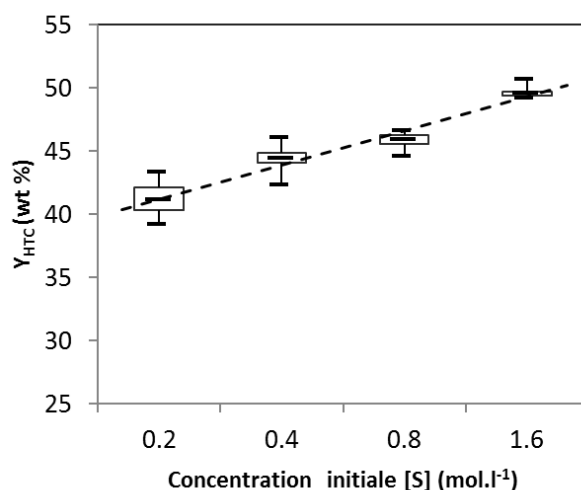


Figure 3.8 : Effet de la concentration initiale de saccharose sur le rendement de la carbonisation hydrothermale

Comme il a déjà été évoqué, le rendement de carbonisation hydrothermale est donc une fonction croissante de la concentration initiale. Les rendements de carbonisation hydrothermale sont alors 41, 44, 46 et 49 % pour les solutions 0.2, 0.4, 0.8 et 1.6 mol.L⁻¹, respectivement. Les boîtes à moustaches représentent le premier et le troisième quartile des ensembles de rendements obtenus pour les répétitions effectuées (environ 10 par concentration). L'écart entre les valeurs obtenues pour les différentes concentrations et, en particulier, pour les concentrations 0.2 et 1.6 mol.L⁻¹, est jugé significatif pour affirmer ce caractère croissant du rendement en fonction de la concentration initiale pour le système eau-saccharose. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés dans la littérature pour le glucose et les tannins [3, 10].

1.2. Activation par du KOH

1.2.1. Description de l'étape d'activation

Afin de développer les surfaces des hydrochars obtenus, l'activation chimique à l'aide d'hydroxyde de potassium a été choisie. De telles activations sont reconnues pour leur efficacité à

développer les surfaces spécifiques. Si ce type d'activation chimique donne de plus faibles rendements que les activations physiques (CO_2) et que certaines autres activations chimiques (NaOH , H_3PO_4), il permet néanmoins d'atteindre généralement des surfaces spécifiques plus élevées que ces dernières [5]. L'activation a été conduite dans un four tubulaire en acier plutôt qu'en quartz puisque le potassium réagit avec le quartz à haute température pour former un verre. Le diamètre du tube est de 0.12 m tandis que sa longueur est de 1.2 m. Avant l'activation, 12 g d'hydrochar ont été mélangés à la quantité correspondante d'hydroxyde de potassium sous forme de lentilles dans une nacelle en nickel. La quantité de KOH introduite est calculée à l'aide du ratio d'activation qui est fixé. On rappelle que l'expression du ratio d'activation est la suivante:

$$W = \frac{m_{\text{KOH}}}{m_{\text{hydrochar}}} \quad (\text{équation 2})$$

avec m_{KOH} et $m_{\text{hydrochar}}$ les masses respectives d'hydroxyde de potassium et d'hydrochar introduites dans la nacelle. Ainsi, pour 12 g d'hydrochar et pour un ratio égal à 3, la quantité de KOH introduite doit être égale à 36 g. L'hydrochar et le KOH ont été mélangés sans apport de liquide. Ce dernier point définit ce que l'on appelle un mélange « physique » en opposition à une imprégnation. La température d'activation était de 1023 K (750 °C) et la rampe de montée en température de 3 K.min⁻¹. Le flux de diazote dans le four était de 70 Ncm³.min⁻¹. A la suite de l'activation et après refroidissement du four sous diazote, la nacelle est retirée du four puis laissée à l'air libre durant une nuit afin d'oxyder le potassium métallique possiblement présent dans la nacelle. Cette étape constitue juste une étape de sécurité évitant une oxydation brutale du potassium métallique par de l'eau de lavage utilisée ensuite. La réaction entre le potassium métallique et l'eau est effet fortement exothermique et génératrice de dihydrogène ce qui peut conduire à de petites explosions. Le mélange de charbon activé et de carbonate de potassium est ensuite extrait à la spatule de la nacelle en s'aidant d'eau bi-distillée. L'adjonction d'eau permet de ramollir la croûte de carbonates et facilite l'extraction du matériau. A la suite de cette étape, le matériau est lavé trois fois à l'acide chlorhydrique dilué (0.1 mol.L⁻¹) afin d'attaquer les carbonates et de les dissoudre. Cette étape permet de libérer la porosité générée lors de l'activation. Entre chaque lavage, le liquide de lavage précédent est extrait du matériau par filtration sur Büchner. Après ces trois lavages à l'acide, le matériau est lavé suivant le même protocole mais à l'eau bi-distillée afin d'éliminer les traces d'acide chlorhydrique. Le matériau est ensuite lavé au Soxhlet dans une cartouche de cellulose avec de l'eau bi-distillée durant 3 jours afin d'être certain de la qualité des lavages et de la libération de la porosité. Puis, la cartouche pleine est séchée à 378 K (105 °C) durant 24 h au minimum. Enfin celle-ci est pesée afin de déterminer la masse de charbon activé final. Un résumé complet du processus de synthèse et donné en *Figure 3.9*.

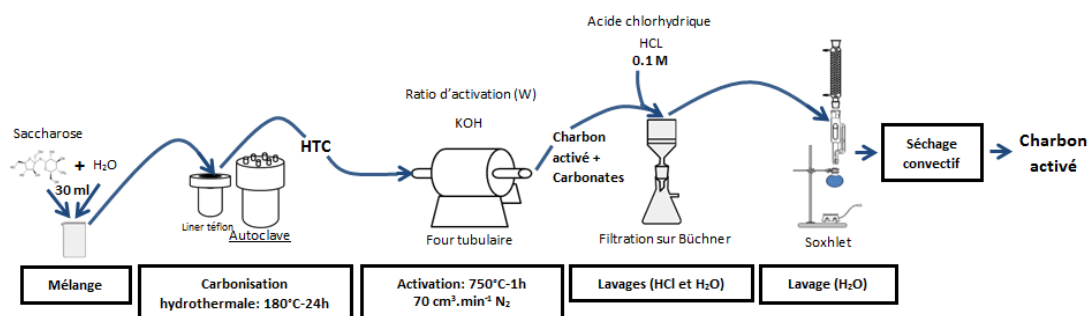


Figure 3.9 : Résumé de synthèse complète des charbons activés

Le plan d'expérience pour cette série de matériaux est résumé dans la **Tableau 3.1**. Celui-ci a été construit autour de la série de matériaux synthétisés à partir de la solution de concentration initiale de 0.4 mol.L⁻¹.

Tableau 3.1 : Plan d'expérience pour la synthèse des charbons activés à partir de saccharose prétraité par carbonisation hydrothermale

w \ [S] _{initiale}	0.2 (mol/l)	0.4	0.8	1.6
1		X		
2		X		
3		X	X	X
4	X	X	X	X
5		X	X	X

1.2.2. Rendement d'activation

Si l'activation permet de développer la porosité, celle-ci consomme du carbone par des mécanismes oxydatifs. Ainsi, la perte de masse entre le précurseur introduit dans la nacelle avant l'activation et le charbon activé final est due non seulement à l'élimination des hétéroatomes par la pyrolyse, mais aussi à l'oxydation du carbone induite par l'activation. De manière similaire au rendement de la carbonisation hydrothermale, on définit un rendement d'activation. Ce rendement s'exprime de la manière suivante :

$$Y_{act} = \frac{m_{\text{charbon activé}}}{m_{\text{hydrochar}}} \times 100 \quad (\text{équation 3})$$

avec $m_{\text{charbon activé}}$ la masse de charbon activé (après lavage et séchage) obtenue à la fin, et $m_{\text{hydrochar}}$ la masse d'hydrochar introduite dans la nacelle avant l'activation.

Les rendements obtenus lors des différentes synthèses sont présentés dans la Figure suivante (**Figure 3.10**).

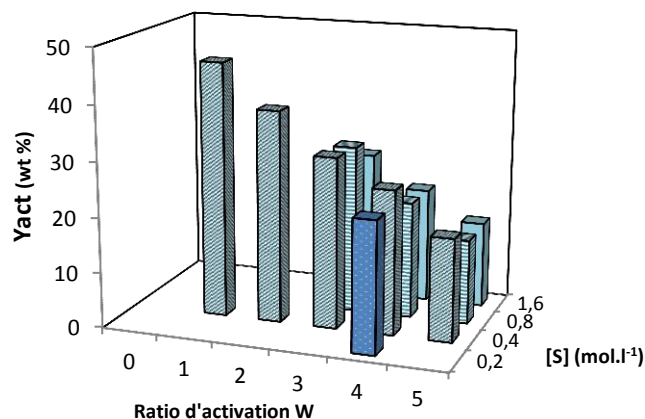


Figure 3.10 : Rendement d'activation des séries de matériaux développés à partir de solutions de saccharose de différentes concentrations et l'analyse en composante principale conduite sur l'ensemble des grandeurs

Cette Figure montre la prévalence de W sur la concentration en ce qui concerne le rendement d'activation. Une analyse en composante principale (ACP) conduite sur l'ensemble des valeurs à l'aide du logiciel R, du package Rcmdr et du plugin FactoMineR permet de compléter l'analyse. Dans ce cas, l'ACP est un outil complémentaire à l'observation directe des rendements. Si l'ACP est un outil ne nécessitant pas, pour sa réalisation, que les distributions de valeurs soient gaussiennes, la précision de cette analyse statistique peut être affectée par une non-normalité des variables. Ainsi, le nombre d'échantillons étant réduit et la condition de normalité n'étant pas respectée (les valeurs prises par les variables sont choisies), le clustering n'est pas effectué. Cette ACP montre alors que l'effet de la concentration en saccharose de la solution initiale sur le rendement d'activation est négligeable devant celui du ratio d'activation. Ainsi, sans prendre en compte la concentration (régression linéaire simple) la régression trouve une autre expression :

$$Y_{act} = 51.626 - 7.13.W \quad (\text{équation 4})$$

Le coefficient de régression étant alors égal à 0.95, on peut donc raisonnablement affirmer que la concentration initiale joue un rôle mineur en ce qui concerne le rendement d'activation final. Ainsi, ces trois observations (**Figure 3.10**, ACP, régressions linéaires) montrent bien l'impact négligeable de la concentration $[S]$ sur le rendement d'activation final.

1.3. Comparaison avec des matériaux non traités par voie hydrothermale

1.3.1. Calcul d'un ratio d'activation équivalent

Afin d'évaluer l'efficacité du prétraitement de carbonisation hydrothermale du saccharose, deux autres séries de matériaux ont été préparées. La première consiste en une série de trois matériaux issus de l'activation directe du saccharose par du KOH. La deuxième consiste en une série de trois matériaux issus de saccharose préalablement pyrolysé puis activé à l'aide de KOH. Cette étape de pyrolyse a été réalisée dans le même four en acier que celui utilisé pour les activations. La température de pyrolyse était de 1023 K (750 °C) avec un temps de plateau à cette température de 1 h et une rampe de montée en température de 3 K.min⁻¹. Le flux de diazote durant toute la durée du traitement était de 70 cm³.min⁻¹. Une masse de 20 g de sucre a été introduite dans la nacelle du four. Le rendement en matière de cette étape est égal à 22 % (massique). Ce rendement est défini de la même manière que le rendement pour la carbonisation hydrothermale. La raison du choix de ces

voies de synthèse réside dans la nécessité de comparer la voie de synthèse choisie (prétraitement par carbonisation hydrothermale) avec deux autres voies de synthèse complètement différentes. La voie « directe », sans prétraitement, est une voie de coût énergétique moindre tandis que la voie dont le prétraitement est une pyrolyse est une voie possédant un coût énergétique important. La voie incluant le prétraitement hydrothermal est donc, par rapport à ces deux alternatives, une voie intermédiaire en termes de coût énergétique. Afin de maintenir une équivalence entre les activations, un ratio d'activation équivalent a été défini. Ce ratio d'activation prend en compte la teneur en carbone du matériau (précurseur) avant son activation. Ainsi, pour un ratio d'activation d'un hydrochar, on définit les ratios d'activation correspondants pour les autres précurseurs (saccharose et saccharose pyrolysé). Cette démarche a pour but de s'affranchir de l'effet de la teneur en carbone qui a un effet direct sur le rendement d'activation. A même ratio d'activation, plus la teneur en carbone d'un précurseur est basse, plus le rendement est bas lui aussi. Le fait de normaliser les ratios d'activation par rapport à la teneur en carbone permet alors de s'affranchir de cet effet. Dès lors, des différences de rendement d'activation pour un même rendement d'activation normalisé ne sont explicables que par les différences de chimie entre les matériaux. L'équivalence des ratios d'activation par rapport à la quantité de carbone introduite dans le four est définie par :

$$W_{/C_{hydrochar}} = W_{/C_{saccharose}} = W_{/C_{saccharose\ pyrolysé}} \quad (\text{équation 5})$$

avec $W_{/C_X}$ le ratio d'activation calculé par rapport à la masse de carbone introduite et contenue dans le précurseur X dans la nacelle du four. Les charbons activés synthétisés à partir de d'hydrochar étant les premiers à avoir été synthétisés, le ratio équivalent à employer pour un précurseur X afin qu'il soit comparable à celui issu d'un hydrochar est défini par rapport à celui utilisé pour l'hydrochar. Ce ratio d'activation est défini de la manière suivante :

$$W_{eq_X} = \frac{\%C_X}{\%C_{hydrochar}} * W_{hydrochar} \quad (\text{équation 6})$$

avec $\%C_X$ le pourcentage massique de carbone présent dans un précurseur autre que l'hydrochar (saccharose ou saccharose pyrolysé). $\%C_{hydrochar}$ est la teneur massique en carbone dans l'hydrochar. Celle-ci est unique et indépendante de la concentration ([Annexe 4](#)). Ce ratio d'activation équivalent permet alors le calcul de la quantité de KOH à introduire dans la nacelle avec le précurseur (saccharose ou saccharose pyrolysé). Le pourcentage de carbone a été évalué par analyse élémentaire. Cette prise en compte permet d'avoir le même ratio par rapport au carbone entre les échantillons de deux séries différentes. Un schéma explicatif récapitule le positionnement des échantillons entre eux en fonction du ratio d'activation ([Figure 3.11](#)). En bilan, 3 charbons activés ont été préparés à partir de saccharose pyrolysé, 12 charbons activés ont été préparés à partir d'hydrochar de saccharose, et 3 charbons activés ont été préparés directement à partir de saccharose.

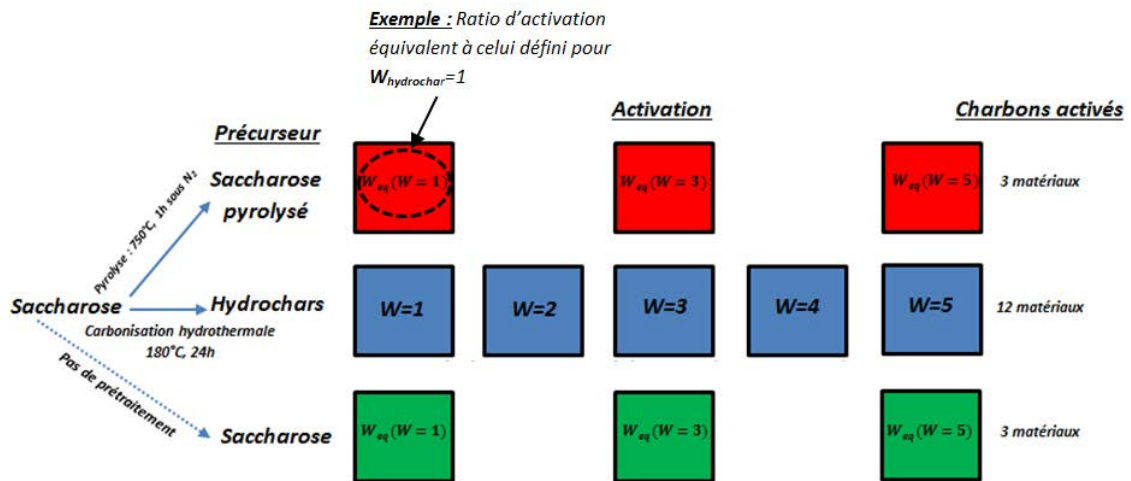


Figure 3.11 : Schéma récapitulatif du plan d'expérience pour les activations des différents précurseurs

Connaissant la teneur en carbone du saccharose, il est alors possible de calculer les différents ratios d'activation équivalents. Les teneurs en carbone des différents précurseurs ainsi que les ratios d'activation équivalents sont alors donnés dans le Figure 3.12 a) et b).

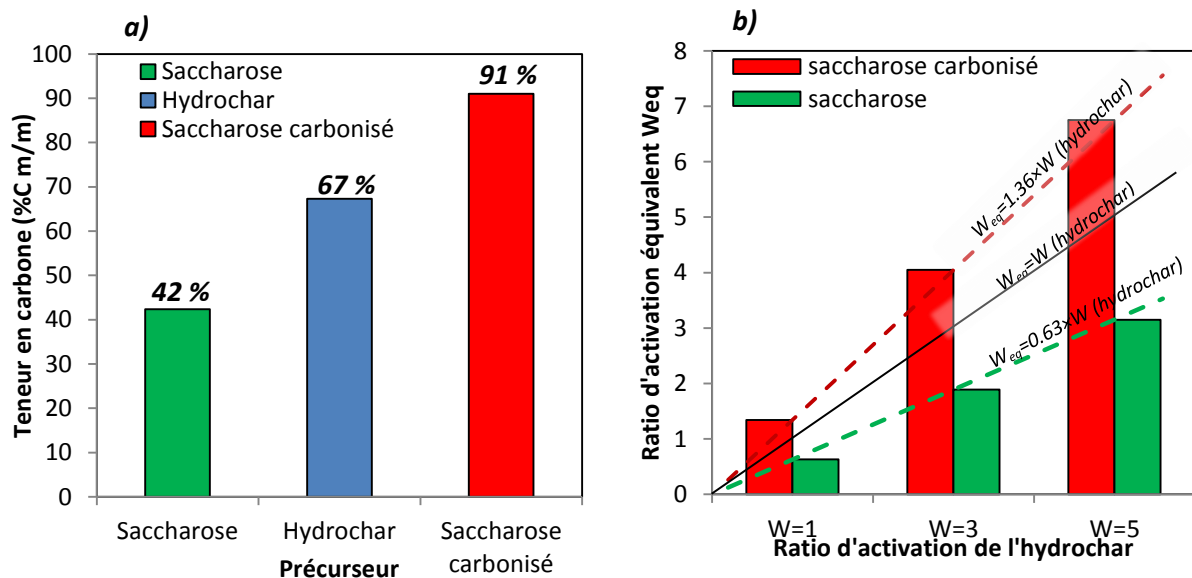


Figure 3.12 : (a) Teneur en carbone des précurseurs, et (b) ratios d'activation équivalents calculés à l'aide de ces teneurs en carbone

On considère qu'utiliser un tel ratio d'activation (par rapport à la masse de carbone et non par rapport à la masse totale de matériau) devrait, si les précurseurs avaient la même sensibilité à la température et la même réactivité vis-à-vis du KOH, donner des rendements d'activation identiques. Dès lors, si les mêmes ratios équivalents donnent des rendements d'activation différents entre les différents matériaux, c'est du fait seul de la chimie du précurseur et non de la masse de carbone introduite dans la nacelle. On présente alors les rendements d'activation des différents charbons activés en Figure 3.13. Dans cette figure, les échantillons des séries correspondant au saccharose pyrolysé et au saccharose activé directement sont représentés en fonction du ratio d'activation de

l'hydrochar. Cette représentation est sensée puisque les ratios d'activation équivalents sont définis à l'aide de la teneur en carbone dans l'hydrochar.

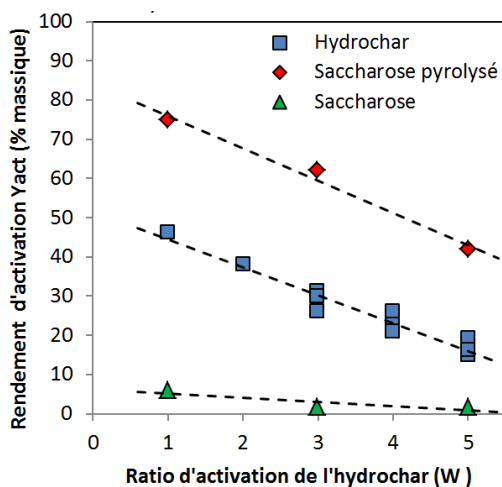


Figure 3.13 : Rendements d'activation en fonction du ratio d'activation de l'hydrochar

Les différences de comportement entre les différents précurseurs ont alors pour origine la chimie du matériau, c'est-à-dire la réticulation du réseau, la taille des molécules, les teneurs en hétéroatomes ainsi que la réactivité des précurseurs. Néanmoins, on constate qu'en moyenne, les ratios d'activation sont ordonnés en fonction de la teneur en carbone. Un précurseur contenant moins de carbone et donc plus d'oxygène et d'hydrogène aura tendance à être plus facilement volatilisable au cours d'un traitement thermique en présence de KOH et le rendement sera donc moindre. Une analyse en composante principale dans laquelle les variables d'entrée sont les rendements d'activation, la teneur en carbone des précurseurs ainsi que les ratios d'activation équivalents est alors effectuée. Cette analyse en composante principale est effectuée pour l'ensemble de ces 18 matériaux (10 charbons activés issus des hydrochars, 3 charbons activés issus directement du saccharose, et 3 charbons activés issus du saccharose carbonisé). Les résultats de l'ACP montrent que le rendement d'activation est très fortement corrélé à la teneur en carbone. Le ratio d'activation équivalent n'a, quant à lui, qu'une influence relativement faible lorsqu'il s'agit de comparer des séries de matériaux aux teneurs de carbone très différentes.

Pour un ensemble de différents précurseurs aux teneurs en carbone relativement différentes, on peut ainsi résumer l'effet d'une telle teneur et du ratio d'activation sur le rendement d'activation comme suit :

$$Effet(\%C) \gg Effet(W)$$

Concernant la série de matériaux synthétisés en deux étapes et utilisant la voie hydrothermale, on a alors :

$$Effet(W) \gg Effet([S]_{initiale})$$

1.3.2. Comportement en température des précurseurs

Afin d'obtenir des informations complémentaires sur l'activation des précurseurs, des analyses thermogravimétriques (ATG) couplées à une spectrométrie de masse ont été réalisées.

L'analyse des thermogrammes et de leurs dérivées premières permet d'avoir accès aux températures de décomposition des précurseurs ainsi qu'à la masse résiduelle à l'issue d'une pyrolyse. La spectrométrie de masse permet quant à elle d'avoir en partie accès aux espèces chimiques émises durant la pyrolyse. La [Figure 3.14](#) présente les thermogrammes des trois différents précurseurs ainsi que leurs pertes de masse finales durant les analyses thermogravimétriques. Ces analyses thermogravimétriques ont été réalisées sous flux d'argon à une vitesse de chauffe de $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. La raison pour laquelle l'hydroxyde de potassium n'a pas été introduit dans le porte échantillon de la thermobalance est que ce dernier est constitué d'alumine. L'alumine peut être endommagée par l'hydroxyde de potassium à haute température et c'est donc dans un souci de préservation des portes échantillons et de la thermobalance qu'il n'a pas été introduit. L'analyse est donc moins complète, mais permet tout de même d'obtenir des informations sur le comportement en température des précurseurs.

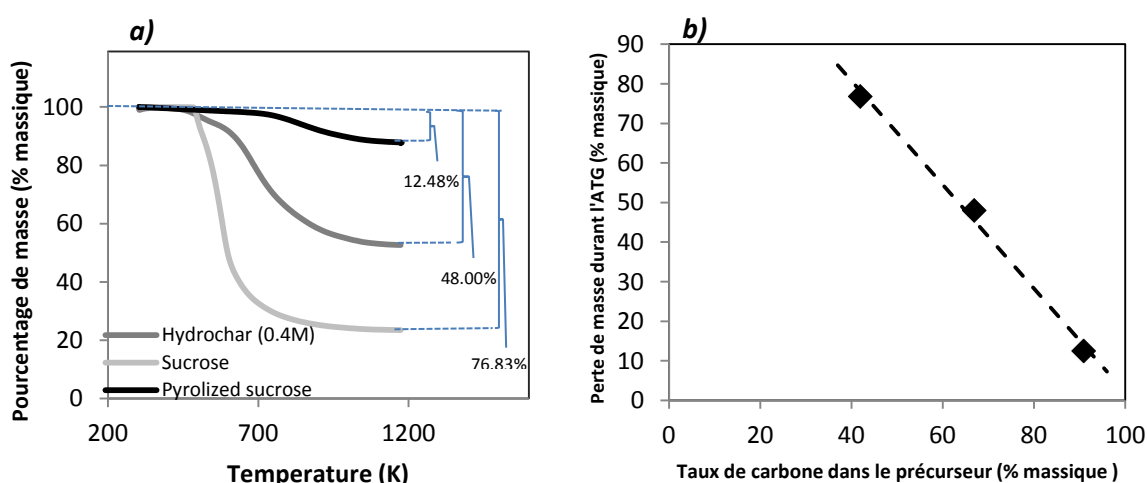


Figure 3.14 : Comportement en température des précurseurs : **(a)** Thermogrammes des trois précurseurs, et **(b)** perte de masse à l'issue de l'ATG en fonction de la teneur en carbone initiale

On constate alors que la perte de masse à l'issue du traitement thermique est fonction de la teneur en carbone du précurseur. En l'occurrence, pour cet ensemble de teneurs initiales, la tendance est linéaire. Dès lors, un précurseur ayant une forte teneur en carbone donnera un rendement plus élevé à l'issue d'une pyrolyse. Ce résultat, s'il est trivial, montre bien la nécessité d'avoir un précurseur ayant une haute teneur en carbone avant d'aborder l'activation. Celle-ci est en effet coûteuse en énergie et en produits chimiques, il faut donc maximiser son rendement. Ici la carbonisation hydrothermale montre son efficacité de ce point de vue. Cette étape peu coûteuse permet d'augmenter la teneur en carbone de près de 25 % (cf. [Figure 3.12.a](#)) par rapport au saccharose et ainsi de diminuer la perte de masse de près de 30 %. En comparaison, la pyrolyse initiale du saccharose permet d'augmenter de 49 % (cf. [Figure 3.12.a](#)) la teneur en carbone et de diminuer la perte de masse de près de 65 %. Cette dernière est toutefois bien plus coûteuse que la carbonisation hydrothermale en énergie et en gaz puisqu'il faut constamment balayer le four à l'aide de diazote et maintenir la température élevée (1023 K dans ce cas présent).

La [Figure 3.15](#) présente la dérivée première de la perte de masse par rapport au temps en fonction de la température. Compte tenu du fait que la température et le temps sont liés par la loi de chauffe

constante ($10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$), ceci revient à présenter la même information que la dérivée première de la variation de masse par rapport à la température, en fonction de la température.

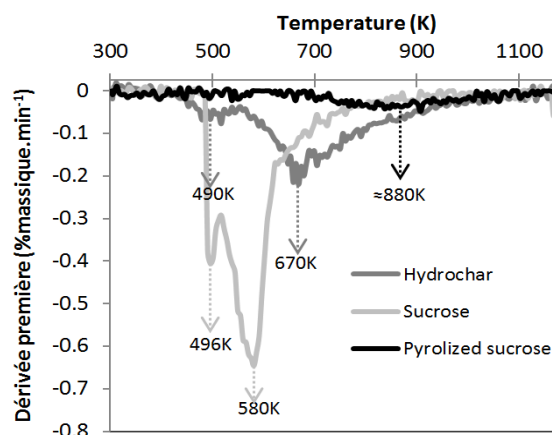


Figure 3.15 : Dérivées premières des courbes d'ATG des trois précurseurs

On note alors que la décomposition du précurseur est d'autant plus précoce que sa teneur en carbone est basse. Ceci est un résultat classique au regard de la réticulation des molécules constitutives du matériau. Le saccharose n'est pas réticulé (molécules simples de bas poids moléculaire) et il est donc très sensible à une élévation de température tandis que l'hydrochar est constitué des microsphères elles même constituées de clusters organiques de tailles importantes. Le saccharose pyrolysé est, quant à lui, majoritairement constitué de carbone désordonné, ce qui le rend beaucoup moins sensible que ces deux autres précurseurs à une élévation de température. Des régressions multiples à l'aide de fonctions gaussiennes sont alors effectuées sur ces dérivées premières afin d'obtenir plus précisément les températures de décomposition. Ces déconvolutions ont été effectuées à l'aide du logiciel Fityk®. Le nombre de fonctions Gaussiennes a été choisi afin d'obtenir une régression satisfaisante de la dérivée première. Le nombre de fonctions choisies varie alors de 2 à 4. La **Figure 3.16** présente le résultat de ce traitement.

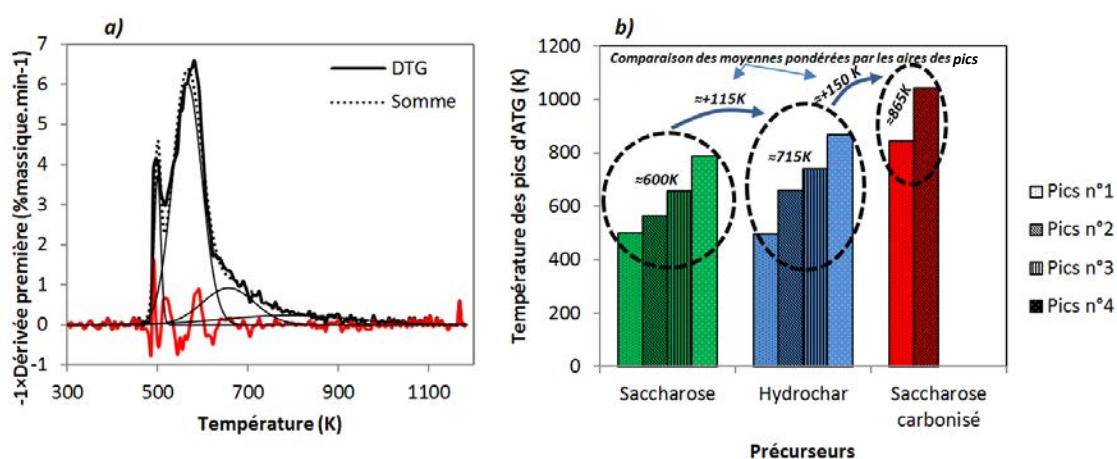


Figure 3.16 : Déconvolution des dérivées premières à l'aide de fonctions Gaussiennes : **(a)** exemple du saccharose, **(b)** températures des pics de chaque précurseur.

La **Figure 3.16.a)** montre qu'en dépit de résidus importants, la déconvolution en fonctions Gaussiennes permet d'approcher avec une qualité satisfaisante la courbe de la dérivée première. En

outre, les pics étant relativement fins, les résidus importants entre 450 et 700 K sont issus de légers décalages avec la courbe d'origine ne modifiant pas le comportement général du matériau. La [Figure 3.16.b](#)) met en évidence le décalage des pics en température en fonction du précurseur choisi. Ainsi cela confirme bien que plus le précurseur possède une haute teneur en carbone, plus sa décomposition est retardée en température. La teneur en carbone a alors deux effets sur le comportement en température des précurseurs. Plus cette dernière est élevée, plus la masse résiduelle est importante et plus la décomposition est tardive. Cet effet de la teneur en carbone trouve son origine dans la taille des édifices moléculaires ou supramoléculaires. Cette tendance à la volatilisation importante, lorsque la longueur des molécules diminue, est une tendance classique en chimie des polymères. La spectrométrie de masse fournit des informations vis-à-vis de la teneur en volatils des précurseurs. On appelle volatil toute espèce chimique susceptible d'être éliminée par le traitement thermique sous forme de gaz. Ici, cette information est qualitative car le spectromètre de masse du laboratoire n'est pas calibré à l'aide de gaz de référence. Les rapports masse sur charge (M/Z) examinés sont les rapports 28 et 44 correspondant respectivement au monoxyde de carbone et au dioxyde de carbone. La [Figure 3.17](#) présente l'évolution des émissions détectées pour ces rapports M/Z.

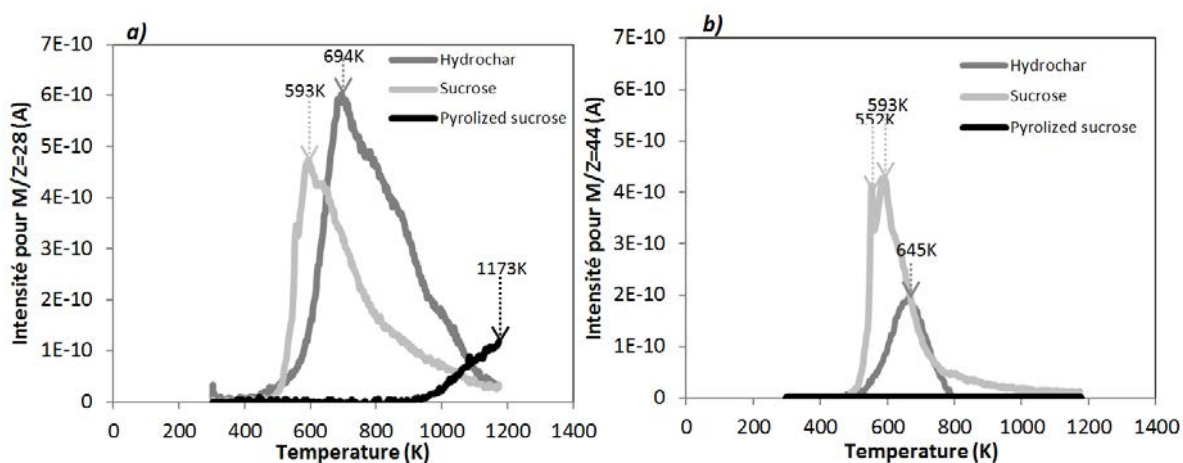


Figure 3.17 : Evolution des rapports M/Z en fonction de la température : **(a)** M/Z=28, et **(b)** M/Z=44

Tout d'abord, les températures d'émissions pour le rapport M/Z dépendent de la teneur en carbone initiale ce qui est un comportement identique à celui décrit sur les thermogrammes. Qu'il s'agisse des rapports M/Z=28 ou M/Z=44, on note que les températures d'émission du CO₂ et du CO augmentent lorsque la teneur en carbone dans le précurseur augmente. Ces dégagements d'espèces volatiles aux basses températures conduisent à un effet de super-activation marqué par une réactivité importante avec le KOH. Il a été démontré que de telles émissions à de basses températures provoquaient l'effondrement des rendements d'activation ainsi que celui des surfaces spécifiques [11]. Le saccharose pyrolysé montre un très faible dégagement de CO à des températures supérieures à 1000 K et un dégagement nul de CO₂. Concernant l'hydrochar, les températures d'émission de CO et de CO₂ sont plus basses que pour le saccharose pyrolysé mais restent inférieures à celles du saccharose brut. Ceci est à mettre en relation avec les analyses thermogravimétriques. Des émissions plus basses et décalées vers de hautes température sont des indicateurs de structures moléculaires plus stables et donc, probablement, plus grandes et plus réticulées. La décroissance des émissions de CO₂ lors de l'augmentation de la teneur initiale en carbone du précurseur va de pair

avec un matériau contenant moins d'oxygène (et donc plus de carbone) et des chaînes, des structures moléculaires ou des domaines carbonés plus étendus.

1.3.3. Rendement totaux des synthèses et rendements en surface

Afin d'effectuer un bilan sur l'efficacité de la synthèse, il est nécessaire de calculer un rendement total de synthèse. On définit le rendement total de la synthèse par le produit du rendement de l'étape de prétraitement et du rendement de l'étape d'activation.

$$Y_{tot} = Y_{prétraitement} \times Y_{act} \quad (\text{équation 7})$$

avec $Y_{prétraitement}$ le rendement de l'étape de prétraitement (ici il s'agit soit d'une carbonisation hydrothermale soit d'une pyrolyse) et Y_{tot} le rendement total de la synthèse.

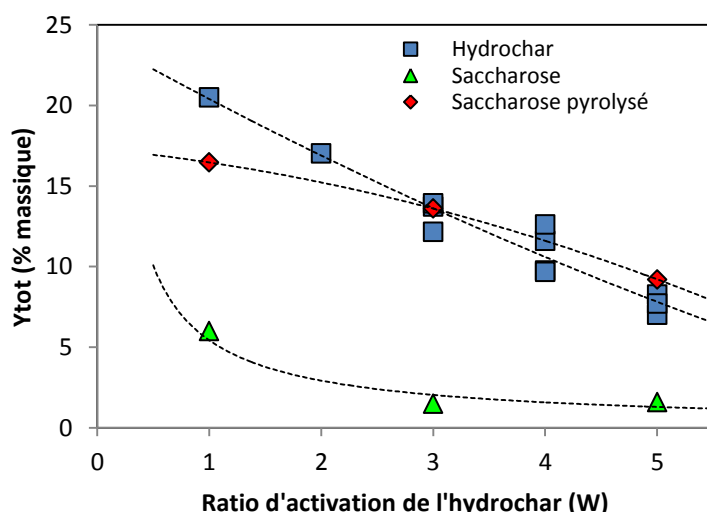


Figure 3.18 : Rendements totaux de synthèse pour les trois précurseurs des charbons activés

Comme il a été montré précédemment, les rendements de synthèse pour saccharose directement activé sont extrêmement bas (compris entre 5 et 1 %). Le rendement total de synthèse pour le saccharose directement activé est le même que pour son étape d'activation puisqu'il n'y a pas de prétraitement dans cette synthèse. En revanche, les rendements totaux des synthèses comportant un prétraitement sont sensiblement identiques lorsque les ratios d'activation sont identiques. En termes de rentabilité en matière, il y a donc équivalence entre une carbonisation hydrothermale suivie d'une activation et une pyrolyse suivie de la même activation au KOH. Néanmoins, en termes de rentabilité énergétique mieux vaut utiliser une carbonisation hydrothermale qui est moins coûteuse en énergie et n'utilise pas de gaz de balayage.

On introduit ici les aires spécifiques des charbons activés par les différents procédés. Des considérations plus complètes seront développées dans la partie consacrée à la caractérisation texturale. Il est possible d'évaluer la rentabilité d'un processus de synthèse en utilisant un indicateur particulier. Cet indicateur est le rendement en surface. Celui-ci désigne le nombre de mètres carrés de surface spécifique développée par gramme de matériau initial. Il est donc défini comme le produit

du rendement total par la surface spécifique (*Annexe 5*). Ce rendement en surface s'exprime donc en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}_{\text{précurseur initial}}$ (saccharose pyrolysé, hydrochar ou saccharose brut). On constate alors que le procédé le plus rentable en surface est celui utilisant la pyrolyse initiale du saccharose. Ce procédé possède des rendements en surface compris entre 140 et $300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Le procédé principalement étudié ici, celui utilisant la synthèse hydrothermale, possède des rendements compris entre 140 et $175 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. L'activation directe du saccharose montre des rendements en surface très bas et compris entre 60 et $15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Ceci montre l'intérêt d'un prétraitement thermique des précurseurs (saccharose) possédant de basses teneurs en carbone afin de les en enrichir. Le choix d'un prétraitement par pyrolyse ou par carbonisation hydrothermale se fait alors à l'aune de ce qui est désiré. Si l'on désire une économie d'énergie sur le procédé, alors mieux vaudra utiliser un prétraitement par carbonisation hydrothermale. En revanche, si l'économie doit être réalisée sur la matière première, alors il sera préférable d'opter pour la synthèse utilisant une pyrolyse.

2. Caractérisation physico-chimique des matériaux

2.1. Morphologie et microscopie électronique à balayage

Comme il a été développé dans la partie précédente, les charbons hydrothermaux non activés ont une morphologie de type microsphère. Cette morphologie est maintenue lors de la pyrolyse, démontrant le caractère non fusible et donc aussi en partie la haute réticulation entre les différents édifices formant l'hydrochar. On rappelle ici la morphologie de ces hydrochars pyrolysés dans la *Figure 3.19*.

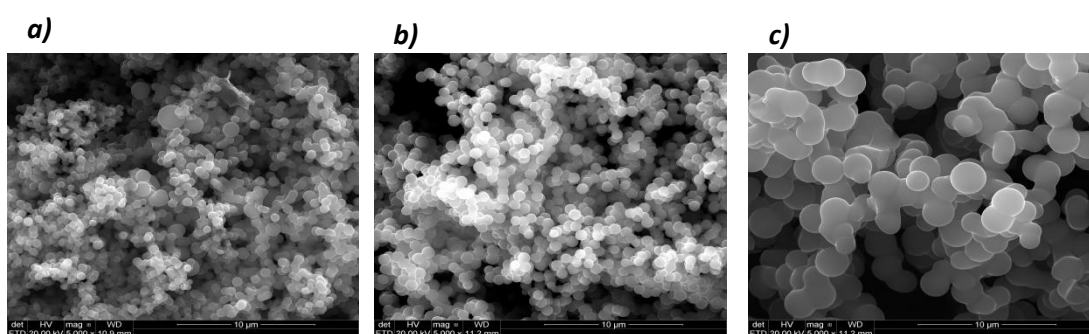


Figure 3.19 : Observation au MEB (20 kV, x5000) de la morphologie des hydrochars de saccharose pyrolysés, synthétisés à partir de solutions de différentes concentrations : **(a)** $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, **(b)** $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et **(c)** $0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Comme il a été expliqué auparavant, la taille des microparticules augmente en fonction de la concentration initiale.

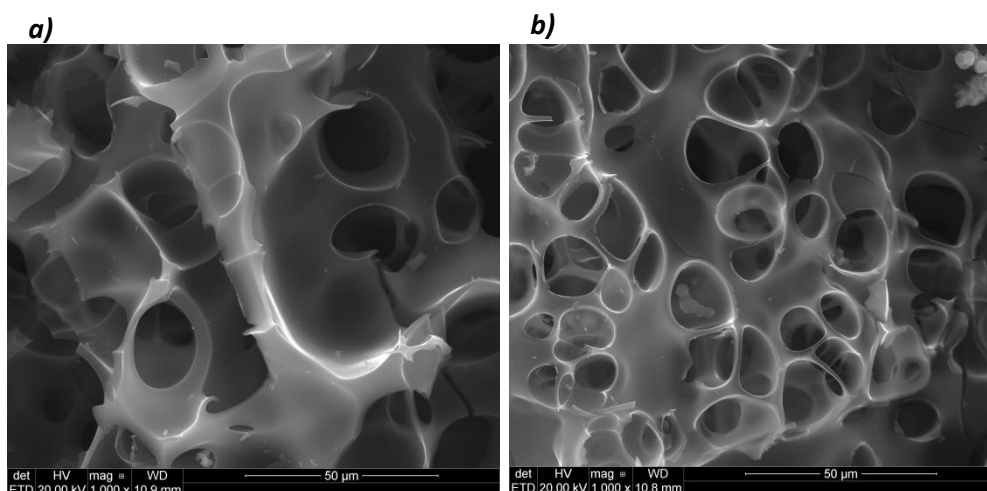
L'observation au microscope électronique en transmission des charbons activés finaux permet d'obtenir, en plus des morphologies, des informations sur différents phénomènes se déroulant durant l'activation ainsi que sur la nature du matériau.

Les matériaux étudiés ici sont ceux ayant subi à la fois une étape hydrothermale et une activation au KOH. Ils sont nommés d'après les conditions de synthèse et ont donc pour nom général :

$$AcHTC_{[S]}_W$$

avec [S] la concentration initiale de la solution de saccharose et W le ratio d'activation.

La [Figure 3.20](#) montre des images de microscopie électronique à balayage pour les matériaux AcHTC_0.4_4 et AcHTC_0.8_5.



[Figure 3.20](#) : Clichés de microscopie électronique à balayage (20 kV, $\times 1000$) sur les matériaux : **(a)** AcHTC_0.4_4, et **(b)** AcHTC_0.8_5.

Tout d'abord, la nature conchoïdale des fractures met en évidence un matériau au comportement fragile ([Figure 3.20.a](#)), typique des carbones vitreux constituant la majorité des charbons actifs. D'autres formes creuses, à la géométrie sphéroïdale, présentes dans l'ensemble du volume du matériau, rappellent la forme de bulles. Ces formes creuses peuvent avoir deux origines. La première est la fusion et l'ébullition du KOH durant le processus d'activation. La température de fusion du KOH étant de 679 K étant ainsi inférieure à la température d'activation (1023 K), il y a bien formation d'un bain fondu. Néanmoins, l'évaporation complète du KOH ne se produit qu'à 1600 K et donc bien au-delà de la température d'activation. La seconde raison invoquée pour expliquer ce bullage est la réaction du KOH avec l'hydrochar dégageant des espèces gazeuses telles que le CO_2 ou le CO. En outre, dans la [Figure 3.20.b](#) il est possible de distinguer les brins inférieurs au travers du matériau. Ceci est à la fois dû à la faible densité du carbone mais aussi à la finesse de certaines parois entre les cellules. La raison pour laquelle l'ensemble des clichés de tous les matériaux n'a pas été représenté est que la morphologie est identique d'un matériau à un autre. Cette structure de type mousse à cellules de diamètre compris entre 10 et 50 μm est la plus présente dans le matériau. Cette dernière représente approximativement 80% de son volume. Il existe toutefois deux autres structures pouvant être remarquées sur certains clichés. Celles-ci sont présentées dans la [Figure 3.21](#).

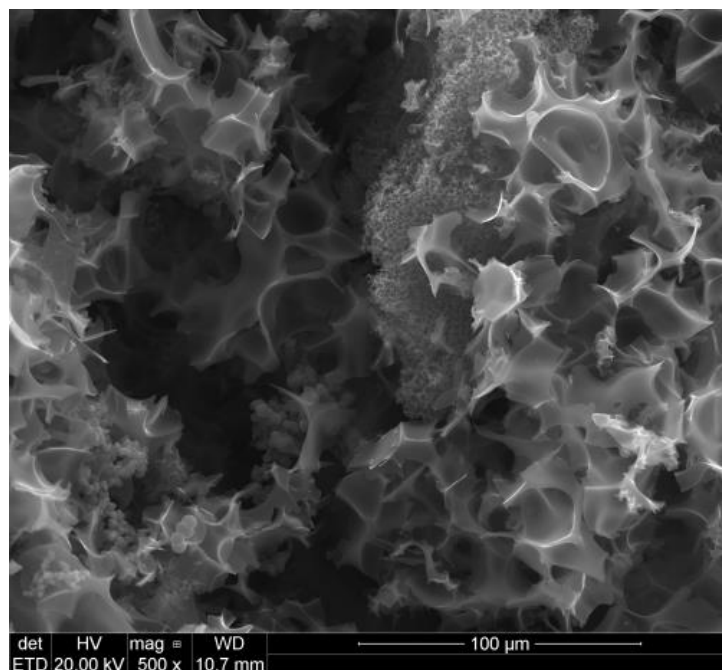


Figure 3.21 : Clichés de microscopie électronique à balayage du matériau AchTC_0.8_4

Les deux autres structures présentées ici sont une structure poreuse de type mousse ayant des pores de diamètre inférieur à 5 μm ainsi qu'une structure de type microsphère de carbone caractéristique de l'hydrochar initial. Concernant la structure de type mousse, l'existence d'une telle structure est justifiable par l'évaporation du KOH ainsi que le bullage des espèces gazeuses dégagées. Les microsphères sont quant à elles présentes sous forme d'îlots très localisés. Cette dernière observation permet de formuler l'hypothèse que cette morphologie de type microsphère provient, certes, de la morphologie initiale de l'hydrochar, mais surtout d'une conservation de celle-ci dans des zones épargnées par le KOH. Le carbone étant moins dense que le KOH, ces microsphères peuvent avoir flotté à la surface du bain fondu. Cette structure de type microsphère étant rare dans le matériau final, on peut raisonnablement supposer que l'attaque oxydative du KOH est tellement forte qu'elle détruit complètement les microsphères concernées. Ceci a pour effet de réduire les microsphères en de très petites particules de carbone se réorganisant entre elles et formant une structure vitreuse, poreuse et relativement rigide. La porosité, qu'il s'agisse de micropores invisibles au microscope ou de macropores, est libérée par le lavage à l'acide chlorhydrique dilué et à l'eau distillée.

2.2. Composition élémentaire

L'analyse élémentaire permet d'obtenir la composition des matériaux développés dans cette partie. Compte tenu de la pureté du saccharose utilisé, les teneurs en azote et en soufre sont nulles ou négligeables. La représentation des ratios atomiques H/C et O/C contient donc la majeure partie des informations relatives à la composition élémentaire de ces matériaux. La représentation de tels rapports dans un graphique conduit à la représentation de Van Krevelen. Cette représentation est très utilisée pour observer l'enrichissement ou l'appauvrissement en un des trois éléments susmentionnés. En outre, cette représentation est surtout utilisée en géologie et en pétrochimie afin de modéliser les transformations chimiques des matériaux carbonés ayant subi un changement d'environnement [12]. La **Figure 3.22** montre ces rapports H/C et O/C dans le diagramme de Van

Krevelen pour le saccharose, les hydrochars et les charbons activés. Concernant ces derniers, seules les moyennes de chaque série ($[S]=0.2, 0.4, 0.8$ et 1.6 mol.L^{-1}) ont été représentées dans ce diagramme. Les barres d'erreur et les boîtes à moustaches n'ont pas été représentées dans celui-ci car leurs valeurs respectives sont extrêmement petites au regard des ratios H/C et O/C. Pour le saccharose, ces rapports sont respectivement égaux à 1.83 et 0.92. En raison des réactions de déshydratation, ces ratios diminuent significativement lors de la synthèse des hydrochars. Selon Sevilla et al., le saccharose s'hydrolyse en glucose et fructose se déposant en acides tels que les acides lévulinique, acétique, lactique et formique. Les protons dégagés par ces acides accélèrent et favorisent alors l'hydrolyse du saccharose. D'autre part, la déshydratation et la fragmentation des monosaccharides obtenus conduit à la formation de composés furfuryliques. Ces derniers peuvent ensuite se décomposer en aldéhydes et en cétones, pouvant ainsi polymériser par condensation aldo-cétoliques. Ces déshydratations et condensations induisent alors une diminution des rapports O/C et H/C. Les rapports O/C et H/C sont très similaires pour tous les hydrochars et étaient respectivement compris dans les intervalles respectifs 0.33-0.3 et 0.82-0.86. L'encart dans cette figure présente toutefois une légère tendance.

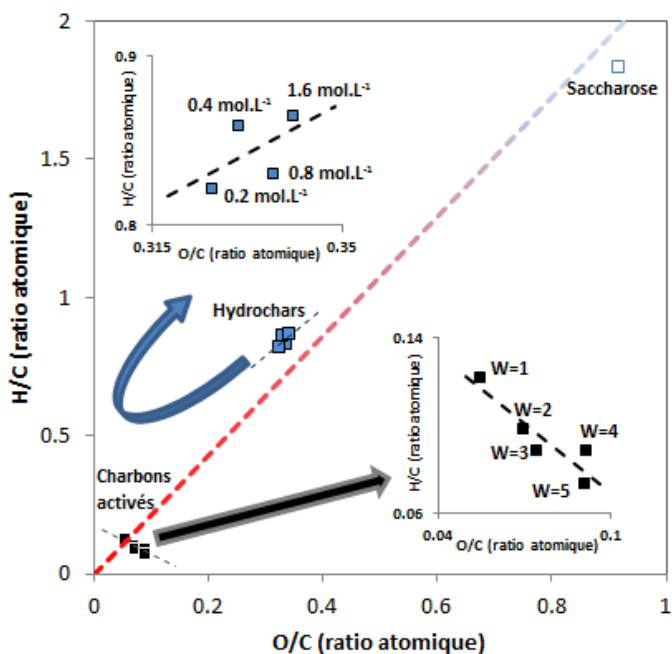


Figure 3.22 : Diagramme de Van Krevelen des matériaux synthétisés en utilisant la voie hydrothermale

L'encart supérieur de la figure montre que les rapports H/C et O/C augmentent très légèrement en fonction de la concentration initiale de la solution. Cette très légère tendance pourrait être due à la différence de composition entre la partie intérieure et la partie extérieure des particules. Le diamètre des particules croissant en fonction de la concentration, la fraction de couche superficielle a tendance à diminuer et la composition chimique a tendance à varier. L'encart inférieur de cette Figure montre que les rapports O/C et H/C des charbons activés finaux sont beaucoup plus bas que pour les hydrochars. Dans cet encart, seules les moyennes pour chaque série de W ont été représentées. Ces rapports sont compris dans les intervalles 0.05-0.09 et 0.07-0.12. Cela provient du fait que l'activation élimine l'oxygène sous forme de CO , de CO_2 et de H_2O [12]. L'augmentation

du rapport O/C en fonction de W est due à l'oxydation du carbone produit par le CO_2 issu de la décomposition du K_2CO_3 formé *in situ*. L'activation est en fait un processus d'activation chimique (KOH) mais aussi physique (CO_2) [13].

2.3. Pycnométrie à l'hélium

Des pycnométries à l'hélium ont été réalisées afin de connaître la densité squelettique des différents charbons activés. Ces pycnométries ont été réalisées à une température légèrement supérieure à l'ambiante (303 K) afin d'éviter le piégeage de l'hélium dans le matériau. Préalablement, les matériaux ont été dégazés à 378 K dans une étuve. La [Figure 3.23](#) présente l'évolution de la densité mesurée en fonction du ratio d'activation W.

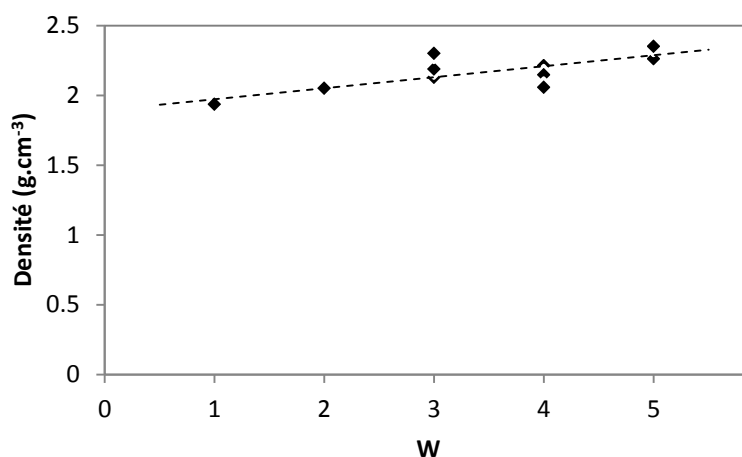


Figure 3.23 : Densité squelettique des charbons activés en fonction du ratio d'activation W

On note alors une croissance de cette densité en fonction du ratio d'activation. Cette densité peut être, le cas échéant, supérieure à celle du graphite (2.26 g.cm^{-3}). L'augmentation au-delà de cette densité peut être due à une intercalation d'atomes de potassium au sein du matériau final. Il est, en effet, extrêmement difficile d'éliminer tout le potassium présent dans le matériau après activation. Une petite partie du potassium issu de l'activation soit sous forme de métal intercalé, soit sous forme de carbonates, peut éventuellement rester dans le matériau [14, 15].

L'effet de concentration initiale en saccharose sur la densité a été aussi examiné à l'aide d'une ACP. La quasi-orthogonalité de la composante de densité avec celle de la concentration initiale montre que l'effet de la concentration est négligeable. En revanche, la quasi-colinéarité de la composante de densité avec celle du ratio d'activation montre une excellente corrélation.

2.4 Caractérisation texturale

2.4.1. Isothermes d'adsorption de diazote et de dioxyde de carbone

Morphologie des isothermes :

Des expériences de manométrie d'adsorption ont ensuite été réalisées sur des appareils dédiés de modèle ASAP 2020 en ce qui concerne l'adsorption de N_2 et de modèle ASAP 2420 en ce qui concerne l'adsorption de CO_2 . Le dégazage des matériaux a été effectué à 523 K sous vide jusqu'à atteindre une pression de 2 à 3 $\mu\text{m Hg}$ (0.27 à 0.4 Pa environ) stable durant au moins une minute. Le caractère ultramicroporeux attendu des matériaux pousse à réaliser la pycnométrie à l'hélium après l'analyse et non à son début. En effet, après le dégazage, dans le cas habituel, l'échantillon est mis sur le port d'analyse et une pycnométrie à l'hélium est réalisée au début de l'expérience afin d'obtenir le volume libre de la cellule. A la suite de cette pycnométrie, l'analyse est débutée après une rapide évacuation à température ambiante. La pycnométrie à l'hélium étant réalisée à la fois à température ambiante puis à température cryogénique, cette dernière peut dans le cas de solides très microporeux engendrer une adsorption et donc un piégeage de l'hélium qui ne sera pas désorbé totalement lors de l'évacuation rapide précédant l'analyse. Afin de pallier ce problème, la pycnométrie est conduite en fin d'expérience après un dégazage directement effectué sur le port d'analyse. Le matériau ayant été préalablement dégazé avant l'expérience, il n'y a aucune crainte à avoir quant à l'éventuelle pollution du manifold par des espèces adsorbées. Ces dernières ne pouvant être que du N_2 ou du CO_2 résiduel, il n'y aura pas de pollution au sens où ces espèces sont celles introduites classiquement dans le manifold (pas de vapeur d'eau ou de graisses évaporées). Après l'analyse et la pycnométrie ainsi effectuée, les volumes libres à température ambiante et à température d'expérience sont réintroduits dans le fichier d'analyse afin de corriger les données d'adsorption. Ces charbons actifs étant alors supposés très microporeux, des adsorptions de CO_2 (273.15 K) ont été réalisées de manière conjointe à celles de N_2 (77K) afin de pallier les problèmes de diffusion et d'obtenir une meilleure description des ultramicropores. La [Figure 3.24.a\)](#) présente les isothermes d'adsorption de N_2 réalisées sur la série d'échantillon AcHTC_0.4_W. Il s'agit de la série la plus longue et la plus représentative de l'ensemble des matériaux pour laquelle seul le ratio d'activation varie.

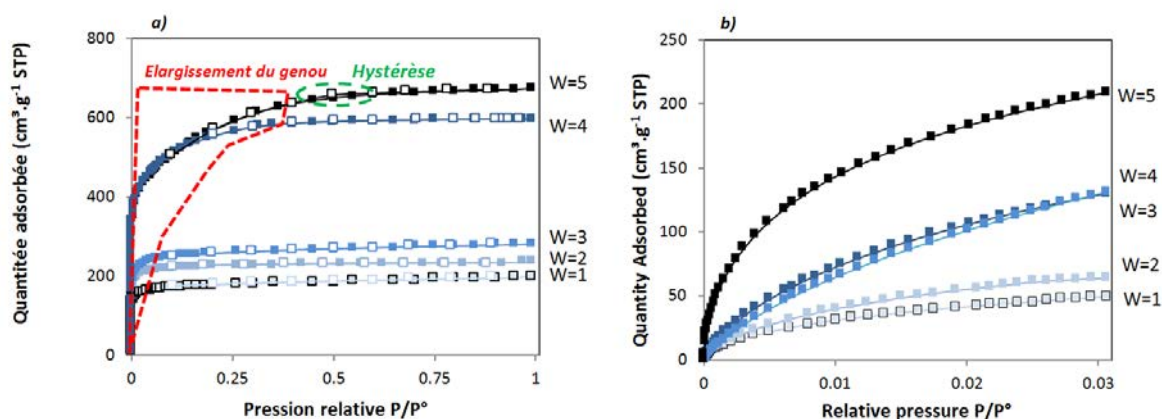


Figure 3.24 : (a) Isothermes d'adsorption de N_2 à 77 K sur les charbons actifs de la série AcHTC_0.4_W, et (b) Isothermes d'adsorption de CO_2 à 273.15 K sur les charbons actifs de la série AcHTC_0.4_W. Les marqueurs remplis correspondent aux branches d'adsorption tandis que les marqueurs vides sont relatifs aux branches de désorption.

Tout d'abord, ces isothermes sont de type I selon la classification IUPAC. Elles sont marquées par une brusque augmentation des quantités adsorbées à très basse pression. Cette brusque augmentation est ensuite suivie d'un plateau quasiment horizontal. Ces isothermes sont donc caractéristiques de matériaux quasi-exclusivement microporeux. Une très légère mésoporosité peut toutefois être décelée en observant la très légère pente des plateaux ainsi que la très petite hystérèse sur l'isotherme du matériau AcHTC_0.4_5. Cette mésoporosité peut donc d'ores et déjà être considérée comme quasiment négligeable et probablement constituée de pores de très petites tailles vraisemblablement contigus aux micropores. Globalement, les isothermes sont étagées en fonction du ratio d'activation. Plus ce dernier est élevé, plus la valeur maximale atteinte par le plateau est élevée. Ceci montre bien la capacité de l'activation à développer la porosité. Toutefois, il est connu qu'une activation trop forte peut entraîner une diminution de porosité. Cette dernière est due à l'élargissement trop important des pores. Dans ce cas de figure, de tels régimes d'activation ou de sur-activation ne sont toutefois pas atteints au regard de la croissance des quantités adsorbées en fonction de W . Concernant les genoux des isothermes, ceux-ci sont très étroits ce qui est un marqueur d'une microporosité étroite et donc de la présence d'une ultramicroporosité. On note que les genoux s'élargissent lorsque W augmente ce qui montre l'élargissement progressif des micropores. Les matériaux deviennent alors petit à petit plus supermicroporeux sans doute au détriment des ultramicropores qui sont ainsi élargis par l'activation. Pour le matériau AcHTC_0.4_5, on note la présence d'une très petite hystérèse qui peut signifier que des mésopores relativement étroits commencent à se développer. Les isothermes de CO_2 effectuées sur les mêmes matériaux sont présentées dans la [Figure 3.24.b](#)). Comme observé précédemment pour N_2 , on constate un étagement des isothermes en fonction du ratio d'activation. Ces isothermes sont toutefois plus représentatives de la microporosité que de la porosité totale. Ceci montre que dans le cas de cette série de matériaux, la microporosité continue à se développer lorsque W augmente.

Volumes poreux totaux :

Le volume total des pores de chacun des charbons activé est calculé en utilisant les quantités de N_2 adsorbées à $P/P^\circ=0.99$. Dans certains cas, il est nécessaire de prendre ces valeurs à $P/P^\circ=0.97$ ou même 0.95 afin d'éviter la surévaluation dans le cas d'une importante condensation. Dans le cas présent, les isothermes n'exhibent pas de comportements singuliers sous forme d'éventuelles augmentations brutales à de telles pressions. Il est alors possible de prendre ces valeurs à $P/P^\circ=0.99$. La transformation de ces volumes adsorbés en volumes « géométriques » s'effectue par une transformation en $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ à la température de l'adsorbat et non STP. Ce faisant, on approxime la densité de la phase adsorbée à celle du N_2 liquide. La formule de passage du volume adsorbé (CNTP) au volume des pores est alors :

$$V_{tot} = V_{N_2 \text{ adsorbé}} \frac{\rho_{CNTP}}{\rho_{liq \ 77K}} = V_{N_2 \text{ adsorbé}} \times 0.00154 \quad (\text{équation 8})$$

Les volumes totaux des pores ainsi calculés pour chaque matériau sont alors donnés dans la [Figure 3.25](#).

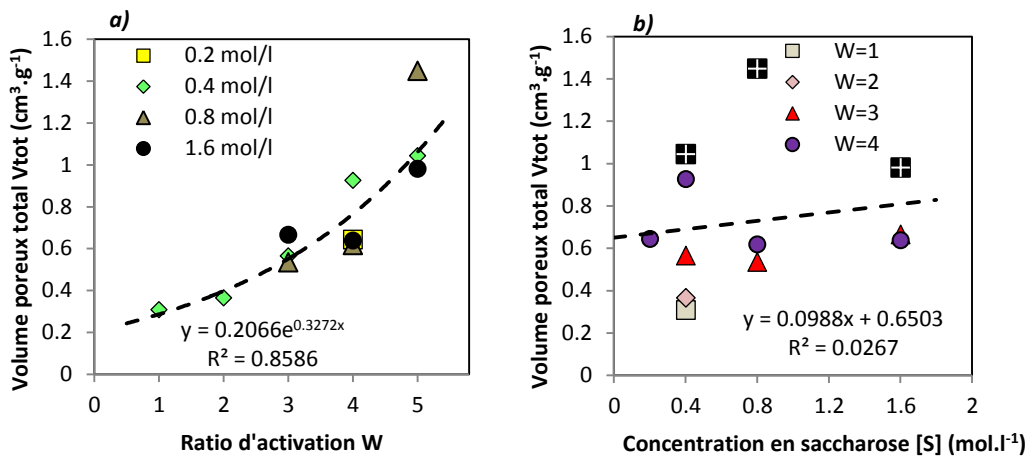


Figure 3.25 : Volumes poreux totaux (a) en fonction du ratio d'activation W, et (b) de la concentration initiale en saccharose

Les volumes poreux totaux sont compris entre 0.31 et 1.45 cm³.g⁻¹. Une corrélation nette est alors trouvée entre le volume poreux total et le ratio d'activation. La croissance de ce volume poreux est exponentielle en fonction du ratio d'activation W (Figure 25.a). Il n'y aucune corrélation significative entre ce volume poreux total et la concentration initiale en saccharose [S] (Figure 25.b).

2.4.2. Modèles classiques et comparaison avec les résultats obtenus par 2D-NLDFT

Modèles classiques :

La porosité des matériaux peut alors être décrite par des modèles vus dans le Chapitre 1 et appliqués aux données d'adsorption afin de mieux appréhender la texture des matériaux développés ici. On entend, par modèles classiques, des modèles tels que la théorie BET (Brunauer, Emmett et Teller), le modèle DR (de Dubinin et Raduskevich) et la méthode *t* de De Boer. On représente les surfaces spécifiques obtenues par la théorie BET en fonction de W dans la Figure 3.26.a).

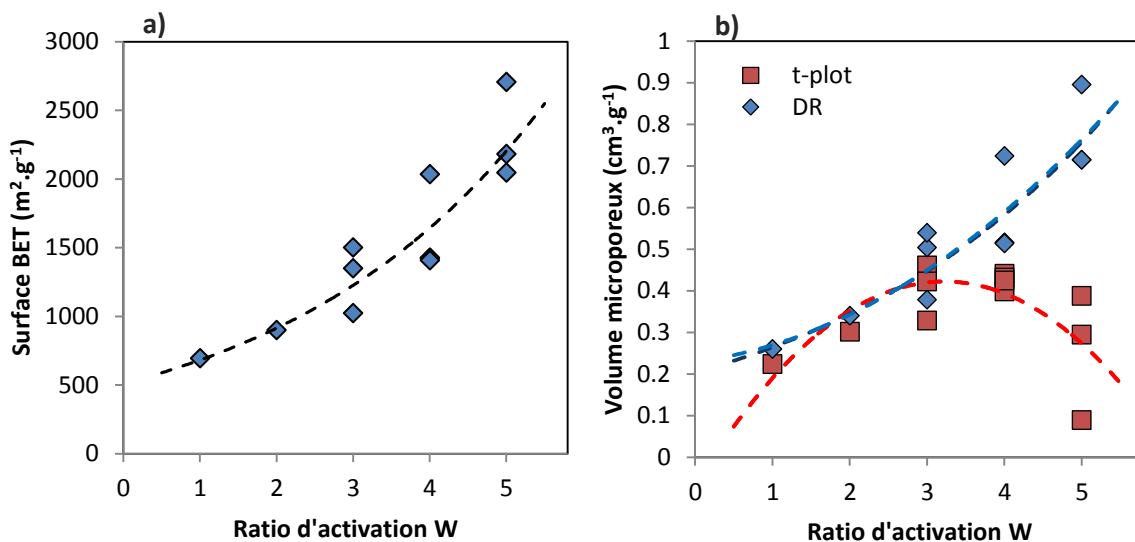


Figure 3.26 : (a) Surfaces spécifiques des matériaux obtenues par la méthode BET en fonction du ratio d'activation, et (b) Volume microporeux selon DR et t-plot en fonction de W

Comme pour les volumes poreux totaux, on assiste à une croissance des surfaces spécifiques en fonction de W. Cette tendance est cohérente avec l'augmentation du volume poreux total. En

revanche, des valeurs supérieures à $2630 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ étant irréalistes pour des matériaux carbonés, on constate bien la surévaluation des surfaces spécifiques par cette théorie. Les surfaces spécifiques données ici sont en effet comprises entre 692 et $2703 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Les volumes microporeux peuvent alors être calculés en utilisant la méthode DR et la méthode t-plot. La méthode t-plot utilise dans ce cas l'équation d'Harkins et Jura. Les résultats sont présentés dans la *Figure 3.26.b*). On constate alors que l'observation des volumes microporeux, obtenus par la méthode DR, donne des résultats similaires à l'observation des surfaces spécifiques en termes de tendance. Ainsi, la méthode t-plot donne des résultats peu cohérents avec le développement de la porosité observé sur les isothermes. Cette dernière ne sera donc plus utilisée dans ce travail.

NLDFT et distributions de tailles de pores :

Le traitement des isothermes de N_2 et de CO_2 permet d'obtenir les distributions de tailles de pores. On présente ici les distributions de tailles de pores de la série ACHTC_0.4_W. Celles-ci ont été obtenues à l'aide du logiciel SAIEUS® en utilisant un coefficient de lissage des distributions (λ) égal à 4.25 pour tous les matériaux. Cette valeur correspond au minimum obtenu pour toute la série de matériaux. Sans ajustement manuel, celui-ci était compris entre 4.25 et 5.5. On présente ici (*Figure 3.27*) les distributions de tailles de pores des matériaux de la série ACHTC_0.4_W.

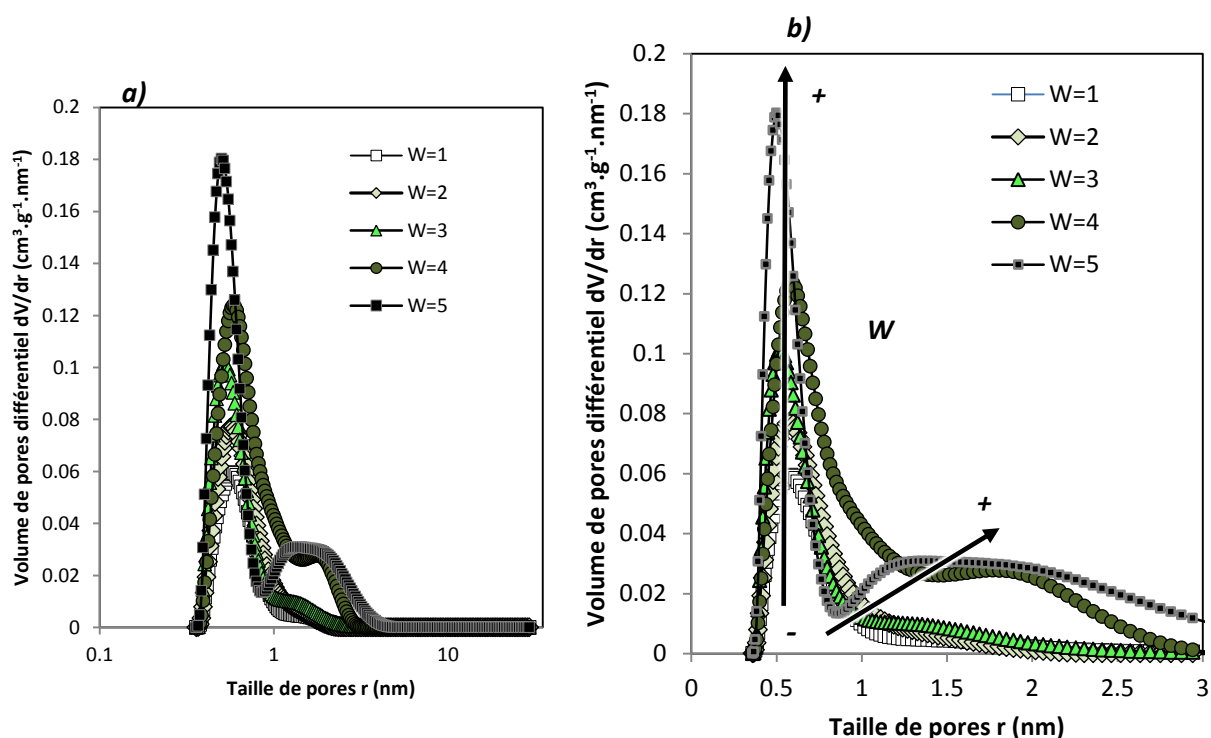


Figure 3.27 : Distributions de tailles de pores des matériaux de la série ACHTC_0.4_W : (a) Sur l'ensemble des tailles de pores (0.36-29 nm), et (b) sur un ensemble plus réduit (0-3 nm)

On constate que la porosité est majoritairement comprise dans le domaine des micropores, ce qui confirme bien le caractère microporeux observé à l'aide de la méthode de Dunin et de Radushkevich. De plus, on constate que ces distributions sont grossièrement bimodales avec un pic de porosité aux alentours de 0.6 nm tandis que le second, lorsqu'il existe, est localisé entre 1 et 2 nm. De l'observation conjointe de ces distributions avec le ratio d'activation, on peut noter qu'une

augmentation de ce ratio d'activation augmente la porosité surtout en ce qui concerne les petits micropores. De plus, une telle augmentation décale les distributions vers les tailles de pores plus importantes ce qui engendre l'apparition de ce second pic de porosité. D'un point de vue phénoménologique, on peut expliquer cela par le fait que l'activation va, certes, développer une nouvelle porosité et donc former de nouveaux petits micropores mais aussi en élargir certains. En utilisant le logiciel Scilab®, on peut effectuer une représentation tridimensionnelle des distributions de tailles de pores en maintenant, soit la concentration initiale constante, soit le ratio d'activation constant. Ces représentations tridimensionnelles permettent d'observer plus facilement les variations des distributions de tailles de pores en fonction d'un seul paramètre de synthèse. Celles-ci sont données en **Figure 3.28** pour les séries de matériaux ACHTC_0.4_W et ACHTC_[S]_4.

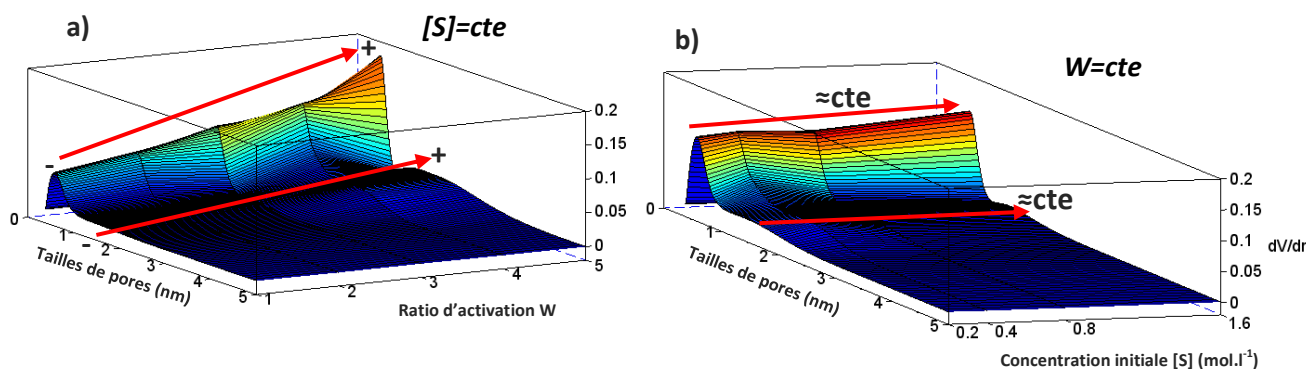


Figure 3.28 : Distributions de tailles de pores des séries : **(a)** ACHTC_0.4_W, et **(b)** ACHTC_[S]_4

On constate alors, effectivement, l'élargissement des distributions de tailles de pores lorsque W augmente tandis que la concentration initiale de saccharose n'a pas d'effet significatif. En outre, l'augmentation du ratio d'activation, pour ces différents matériaux, montre que les distributions de tailles de pores s'élargissent. On note toutefois l'absence d'effondrement de porosité aux petites tailles de pores. Ceci montre bien qu'il n'y a pas, dans ce cas, d'effet de sur-activation par le KOH entraînant une destruction des petits micropores dans cette gamme de ratio d'activation. L'activation a alors pour effet d'augmenter les volumes poreux de toutes les classes de pores. La très faible variabilité des distributions de tailles de pores, en fonction de la concentration initiale, montre encore une fois le faible impact d'une variation de texture initiale au sein d'une famille de précurseurs de composition similaire (hydrochars) sur la texture finale. La **Figure 3.29** présente l'évolution des volumes microporeux en fonction du ratio d'activation (W) (a) ou de la concentration initiale.

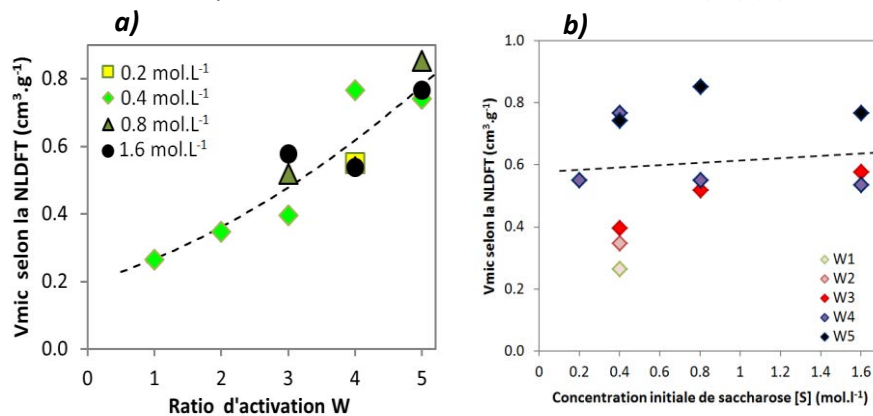


Figure 3.29 : Volumes microporeux de charbons activés issus de l'activation des hydrochars en fonction du **(a)** ratio d'activation W et, **(b)** de la concentration initiale en saccharose [S]

Dans cette dernière Figure, on constate que l'évolution des volumes de micropores en fonction de W est similaire à celle du volume total (*Figure 3.25*). Aucune corrélation nette ne peut être trouvée entre la concentration initiale de saccharose et le volume des micropores. Cette observation montre encore une fois, dans ce cas, l'impact négligeable de la texture des précurseurs (hydrochars) sur celle des charbons activés finaux.

L'intégration des distributions de tailles de micropores données en surfaces différentielles (dS) permet d'avoir accès à la surface apparente de chaque échantillon. On montre ce processus dans la *Figure 3.30*.

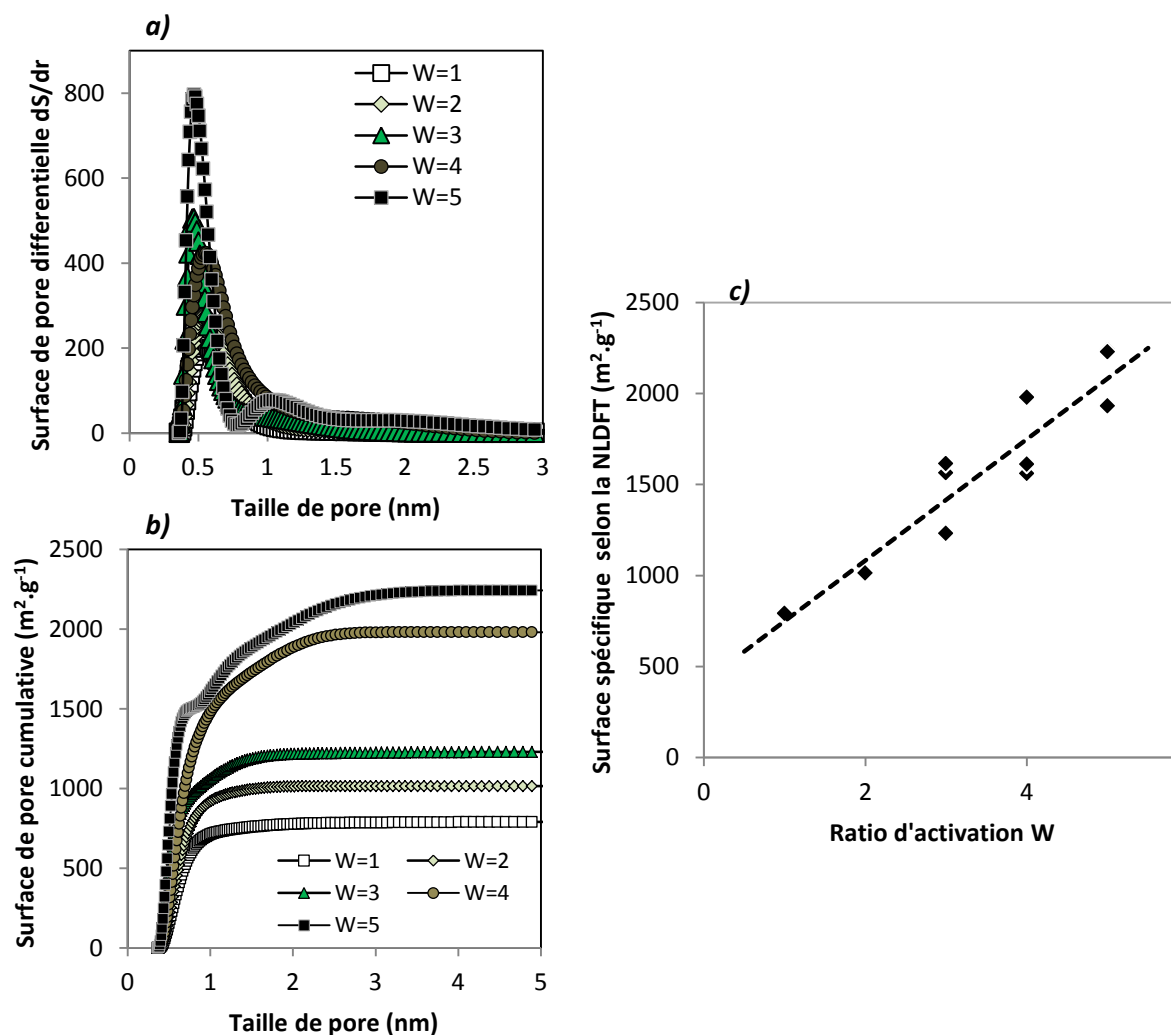


Figure 3.30 : Intégration des (a) distributions de tailles de pores en surface permettant l'obtention des (b) surfaces de pores cumulatives puis des (c) surfaces spécifiques.

Cette méthodologie de calcul permet d'observer que les distributions de tailles de pores en surface sont plus décalées vers les petites tailles de pores que leurs homologues en volume. Ceci est dû au fait que les distributions de tailles de pores en volume différentiel (dV/dr) favorisent la prise en compte des pores de plus larges tailles. Une augmentation de taille de pores entraîne en effet une augmentation relative plus importante du volume du pore que de sa surface. Par le biais de la *Figure 31.b*) et de la *Figure 31.c*), on constate l'augmentation quasi linéaire des aires spécifiques pour cette famille de matériaux (toujours la même : AcHTC_[S]_W) en fonction de W . Les aires sont

globalement comprises entre 790 et 2240 m².g⁻¹. Concernant la méthode BET utilisée préalablement, l'aire maximale était de 2700 m².g⁻¹ et donc supérieure à l'aire théorique d'un graphite parfaitement exfolié (2630 m².g⁻¹). L'utilisation de la NLDFT permet donc, dans ce cas, d'éviter ce type de déconvenues grâce à une bonne description de la distribution d'adsorbat, qui est inhomogène, dans chaque pore.

Afin d'observer de manière plus précise cette tendance à l'élargissement des distributions de tailles de pores, on représente les fractions de micropores et de mésopores en fonction du ratio d'activation *W* (**Figure 3.31**). Ces fractions sont définies en pourcentages du volume total. Aussi, on néglige le volume des macropores, ce qui est une hypothèse sensée au regard de la forme des isothermes et de la faible capacité d'adsorption de ces derniers. Ainsi la texture des charbons activés n'est constituée que de micropores et, dans une moindre mesure, de mésopores. Cette hypothèse est confirmée par la faible différence entre les surfaces spécifiques trouvées en utilisant la BET et la NLDFT (2D-NLDFT sur les isothermes de N₂ et de CO₂). Cette dernière ne prend en compte que les pores dont le diamètre est inférieur à 30 nm. Ainsi on peut raisonnablement affirmer que la porosité de ces matériaux est négligeable au-delà de 30 nm.

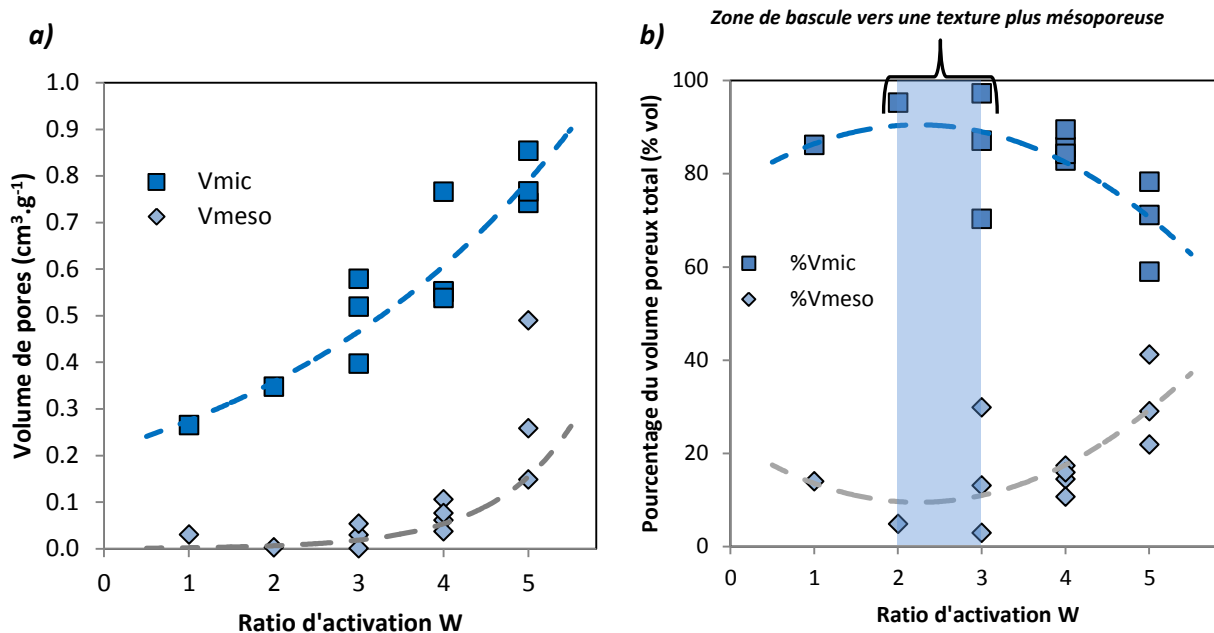


Figure 3.31 : Variation des volumes poreux (**a**) et de leurs pourcentages (**b**) pour tous les matériaux issus d'hydrochars en fonction du ratio d'activation *W*. V_{mic} et V_{meso} sont respectivement les volumes des micropores et des mésopores.

Si l'augmentation du volume des micropores est quasi linéaire en fonction du ratio d'activation, celle des mésopores s'enclenche à partir de *W*=3 avec une pente relativement raide caractéristique d'une exponentielle (**Figure 3.31.a**). Ceci montre que les volumes de pores, qu'il s'agisse des micropores ou des mésopores, varient de manière monotone en fonction du ratio d'activation *W*. Cette augmentation brutale des mésopores induit toutefois une décroissance du pourcentage de micropores dans les matériaux (**Figure 3.31.b**). Sur cette **Figure 3.31.b** on note alors l'apparition d'une zone de bascule au-delà de laquelle la mésoporosité augmente plus rapidement en fonction de *W* que la microporosité. L'observation de cette bascule est une autre manière d'observer cet

élargissement des distributions de tailles de pores remarquée préalablement sur les distributions non intégrées. (Figure 3.27). On peut supposer que l'augmentation de W autorise une exploration plus profonde du matériau par le KOH, développant ainsi la microporosité dans des zones non atteintes par celui-ci. Les mésopores se développent plus vite que les micropores dès que W est supérieur ou égal à 3. En observant les distributions de tailles de pores (Figure 3.27), on constate que la mésoporosité est attenante en taille à la microporosité. Elle est en effet majoritairement comprise dans l'intervalle 2-3 nm. Cette dernière observation vient corroborer la précédente, c'est-à-dire que le développement d'une telle mésoporosité se fait aux dépens de celui de la microporosité et peut être dû à un élargissement supérieur des micropores lorsque W augmente. L'augmentation de W a alors deux effets distincts. Le premier est le développement de la microporosité dans des zones non atteintes par le KOH aux bas ratios d'activation, tandis que le deuxième est un élargissement des micropores formés les faisant basculer dans le domaine des mésopores.

Comme vu dans la première partie de la thèse, la microporosité peut être segmentée en deux sous-ensembles qui sont l'ultramicroporosité ($r < 0.7$ nm) et la supermicroporosité ($0.7 < r < 2$ nm). La Figure 3.32 présente l'évolution de leurs volumes respectifs ainsi que leur représentation en pourcentage de la microporosité.

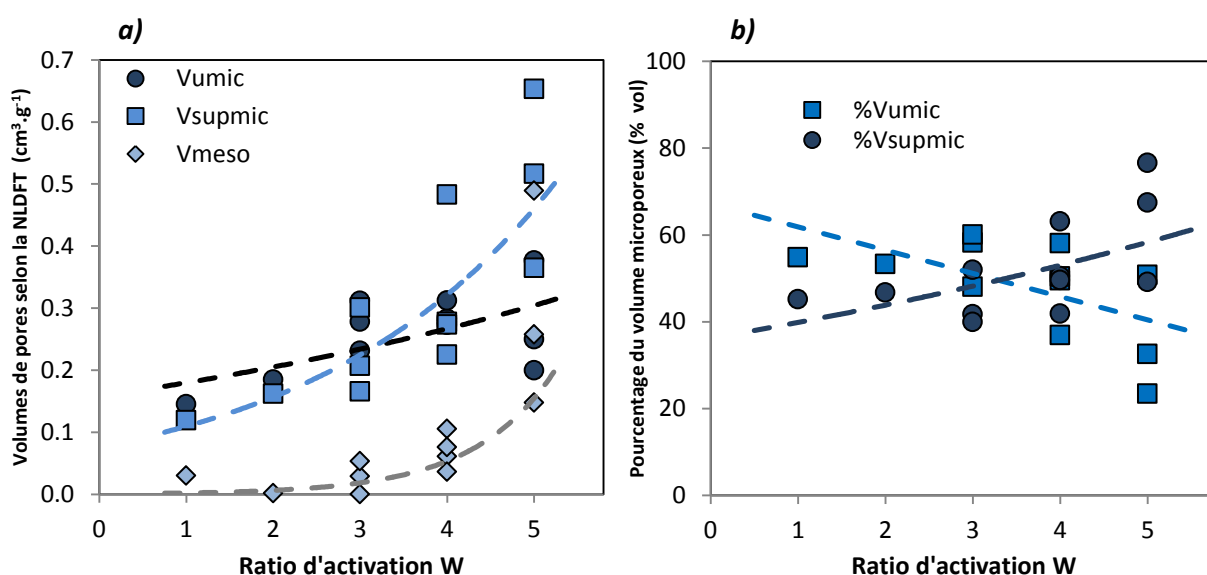


Figure 3.32 : (a) Volumes des ultramicropores, des supermicropores et des micropores ainsi que (b) leurs fractions respectives, en fonction du ratio d'activation W . Vumic, Vsupmic et Vmeso sont respectivement les volumes des supermicropores, des supermicropores et des mésopores.

La Figure 3.32.a) permet alors d'observer que les volumes des différentes classes de micropores augmentent quel que soit l'intervalle de ratio d'activation choisi. Toutefois, lors de l'observation de leurs pourcentages de représentation dans les micropores, on constate que la fraction (Figure 3.32.b)) d'ultramicropores diminue progressivement au profit de celle des supermicropores. A l'aune du raisonnement effectué précédemment sur les volumes des micropores et des mésopores, on peut supposer que cette évolution est due à un élargissement des micropores les plus petits, et donc des

ultramicropores lors de l'activation, favorisant ainsi l'élargissement des distributions de tailles de pores.

Cet élargissement peut aussi s'observer grâce à la représentation des tailles moyennes de micropores en fonction du ratio d'activation. La **Figure 3.33** représente les tailles de pores calculées à l'aide des distributions de tailles de pores en utilisant trois méthodes de calcul différentes. On peut en effet calculer les distributions pondérant les tailles de pores avec un volume élémentaire dV , une surface élémentaire dS (ou dV/dr ce qui est équivalent) ou encore une longueur élémentaire dS/dr (pondération en dl).

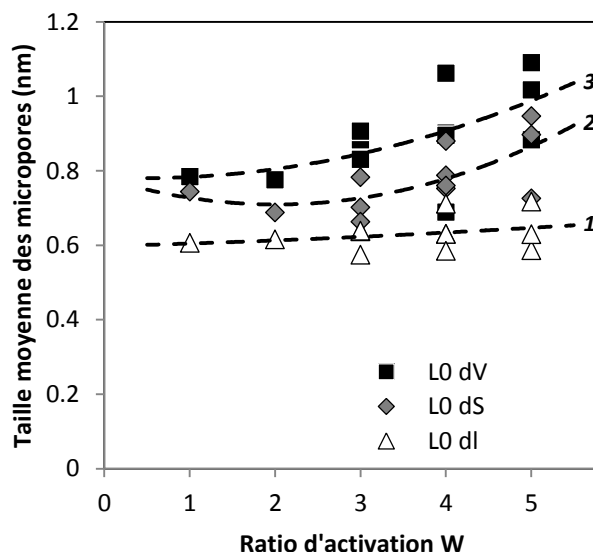


Figure 3.33 : Tailles moyennes de micropores en fonction du ratio d'activation W pour la série de solides issus des hydrochars

Mis-à-part la pondération en longueurs élémentaires, on constate que la taille moyenne des micropores augmente progressivement en fonction du ratio d'activation au-delà de $W=2$. Cette constatation, en particulier pour la pondération en surface élémentaire, permet de conforter l'observation précédente. Cette dernière était qu'un décalage progressif des micropores vers des tailles plus importantes survient lorsque W augmente. En outre, on constate que plus la dimension de l'élément de pondération est grande (1 pour dl , 2 pour dS et 3 pour dV), plus la taille de micropores est élevée. Cette tendance est classique puisque, plus la dimension est élevée, plus le calcul des tailles moyennes offre de l'importance au volume. Pour les formes géométriques simples, le ratio volume sur surface croît, en effet, très rapidement.

Afin d'observer plus finement les variations de texture et donc de caractériser encore mieux cette dernière, on segmente la porosité en quatre intervalle qui sont les intervalles 0-0.5 nm (les plus petits ultramicropores), 0.5-0.7 nm (ultramicropores de tailles plus importantes), 0.7-2 nm (supermicropores) et >2 nm (mésopores).

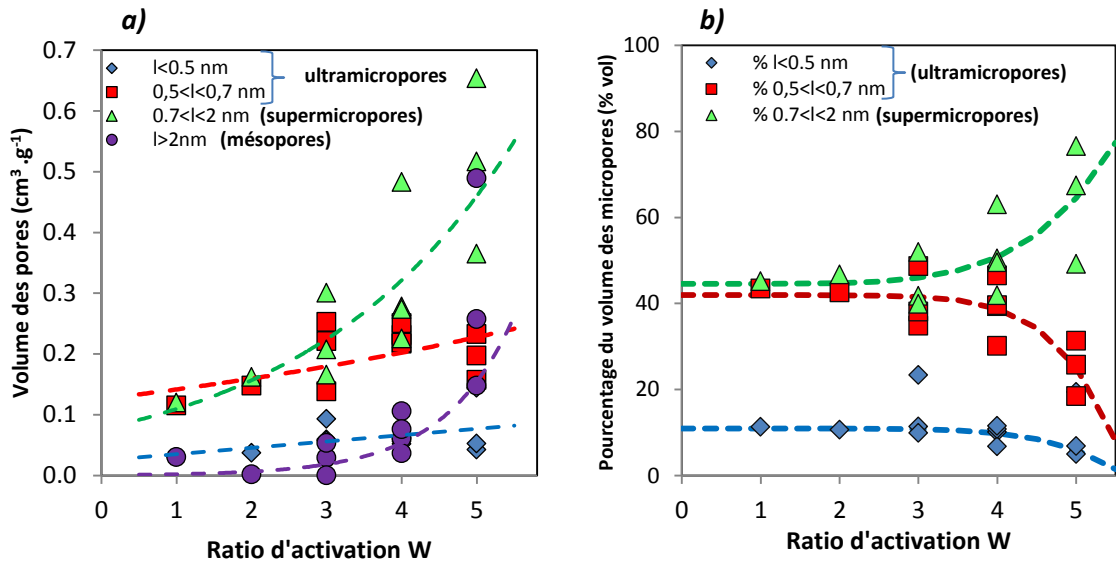


Figure 3.34 : (a) Variations des volumes des différentes classes de pores et (b) de leurs pourcentages respectifs en fonction de W

La Figure 3.34.a) permet de noter la croissance progressive de tous les volumes microporeux en fonction de W . Cependant, la croissance de ces volumes est toutefois moins forte en ce qui concerne les ultramicropores et en particulier ceux dont la taille est inférieure à 0.5 nm. Cette différence de croissance peut être expliquée par le phénomène évoqué précédemment. Celui-ci consiste en un élargissement progressif des micropores les plus petits. Cet élargissement étant synchrone à une génération de ces mêmes micropores, il permet tout de même leur croissance en volume. La Figure 3.34.b) permet aussi d'observer la diminution en fraction des ultramicropores tandis que les volumes des supermicropores se trouvent augmentés par l'activation. Ce phénomène apparaît comme plus marqué à partir de $W=3$.

Comparaison entre les modèles :

Afin de valider l'étude par la NLDFT, une comparaison des grandeurs obtenues par la NLDFT, la méthode BET et la méthode DR a été effectuée et est représentée en Figure 3.35.

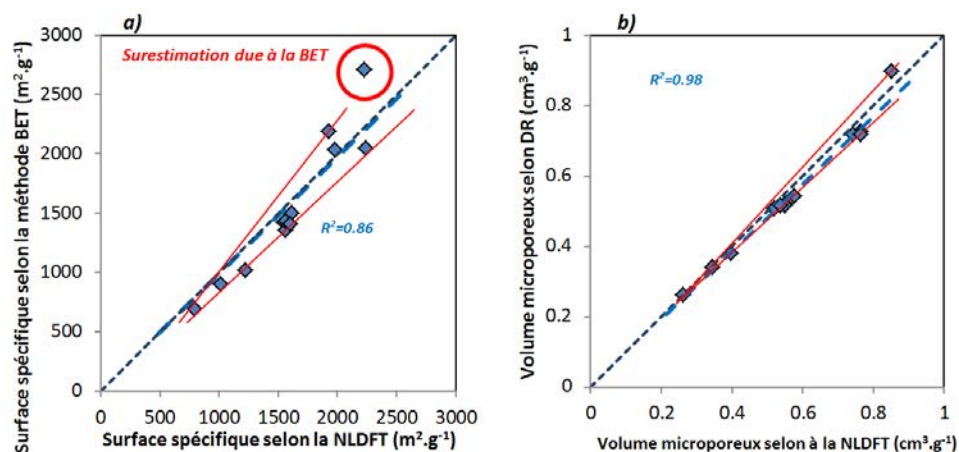


Figure 3.35 : Comparaison entre : (a) La surface spécifique issue de la BET et de la NLDFT, et (b) entre les volumes microporeux issus de DR et de la NLDFT

La Figure 3.35.a) met en évidence la surestimation de la surface spécifique par la BET aux hautes surfaces spécifiques. Cette Figure met aussi en évidence une dispersion relativement importante

entre les valeurs obtenues par la BET et la NLDFT. La BET prenant en compte beaucoup moins de paramètres que la NLDFT, on peut supposer qu'elle est bien moins sujette à décrire la texture du matériau et son aire spécifique. On incrimine donc la BET en ce qui concerne cette dispersion. On affirme, en effet, que l'aire spécifique la plus exacte est donnée par la NLDFT, ce qui rejoint aussi le constat fait sur les surestimations des aires spécifiques par la BET. De plus, on constate que la BET (pour des surfaces inférieures à $2000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) peut éventuellement aboutir à une très légère sous-estimation de la surface spécifique par rapport à celle donnée par la NLDFT. Ceci provient de la meilleure prise en compte des plus petits pores par la NLDFT via l'utilisation des isothermes de CO_2 . La **Figure 3.35.b)** permet de mettre en évidence la fiabilité de la méthode de Dubinin qui surestime néanmoins très légèrement le volume microporeux par rapport à celui donné par la NLDFT. Dans un souci de cohérence, ce sera le volume microporeux donné par la NLDFT qui sera utilisé dans les calculs à venir.

Concernant les tailles moyennes des micropores (L_0), on compare les résultats donnés par l'équation de Stoeckli à ceux donnés par le calcul sur les distributions de tailles de pores avec une pondération en volume en surface ou en longueur (**Figure 3.36**).

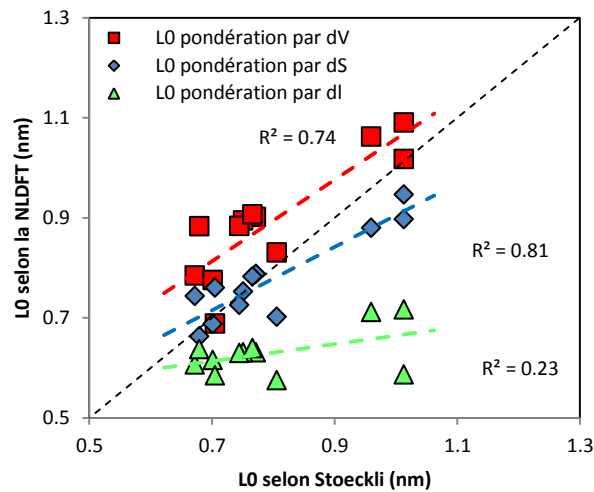


Figure 3.36 : Comparaison des tailles de micropores calculées par la NLDFT en fonction de celles calculées par Stoeckli

La pondération en aire donne les résultats les plus en accord avec les valeurs obtenues par Stoeckli. En outre le coefficient de corrélation est, lui aussi, plus grand. Si, d'un point de vue phénoménologique, il peut y avoir une incertitude quant au choix de la pondération, il ne fait aucun doute que la pondération en longueur est un mauvais choix. Cette dernière exhibe, dans le cas présent, un piètre coefficient de corrélation et est isolée des deux autres groupes. Lors de l'analyse future des quantités de H_2 adsorbées sur les matériaux et aux faibles degrés de recouvrement du substrat, il pourra être pertinent de représenter les quantités adsorbées par unité de surface en fonction de la taille de micropores obtenue par pondération en aire. En revanche, aux hauts degrés de recouvrement, il sera peut-être plus avantageux d'utiliser la pondération en volume.

3. Propriétés de stockage de l'hydrogène

3.1. Isothermes d'adsorption d'hydrogène

3.1.1. Isothermes d'adsorption à température cryogénique

L'appareil d'adsorption utilisé dans le laboratoire étant d'un nouveau modèle (HPVAII, Micromeritics®), il convient de vérifier la validité des expériences. Cette validation est effectuée par la réalisation d'isothermes d'adsorption à 77 K sur une partie des charbons actifs. La réalisation de telles expériences permet de vérifier que les matériaux stockent bien H₂ suivant la règle de Chahine [16, 17]. La quantité maximale adsorbée en excès à cette température est égale 0.5 % par tranche de 500 m².g⁻¹ et est atteinte pour des valeurs de pressions comprises entre 3 et 4 MPa. La validité de l'expérience sera donc vérifiée si les quantités adsorbées sont bien conformes à cette règle.

Les expériences d'adsorption à de telles températures ont été réalisées dans une cellule de 1 cm³ pour une quantité de matériau allant de 0.15 à 0.3 g. Avant l'introduction du matériau dans la cellule d'analyse, ce dernier a été séché et dégazé dans une étuve sous vide modéré (0.01 MPa) à 80°C (353 K) durant 6 h puis dans une étuve classique à 105 °C (378 K) jusqu'à ce que la masse de l'échantillon soit stable à 0.5 % près. L'étape de séchage à l'étuve à vide a juste pour fonction d'accélérer le processus de dégazage mais n'est pas nécessaire en tant que telle. La pesée de l'échantillon a été effectuée après retour à la température ambiante dans un dessiccateur. Les matériaux ayant été traités à haute température et n'espérant pas avoir de fonctionnalités chimiques sensibles à la température à leurs surfaces, les charbons activés ont été dégazés sous vide à une température de 523 K (250 °C). La durée du dégazage était comprise entre 12 et 24 h ce qui correspond à la durée nécessaire pour atteindre un vide acceptable. La pression doit effectivement atteindre 5.5×10⁻⁶ Torr (environ 7.3×10⁻⁹ MPa) ce qui correspond à un vide secondaire. A la suite de ce dégazage, la pycnométrie à l'hélium n'est pas réalisée car, à 77 K, une partie de l'hélium peut se trouver piégé dans le matériau et ainsi peut ne pas être évacué avant l'analyse. On préfère alors autoriser le logiciel à calculer les volumes libres à température ambiante (293 K) et à 77 K en lui fournissant la masse d'échantillon introduit dans la cellule d'analyse ainsi que sa densité préalablement obtenue par pycnométrie à l'hélium.

La **Figure 3.37** présente les isothermes d'adsorption de H₂ sur trois matériaux de la série AcHTC_0.4_W (concentration initiale de saccharose constante et égale à 0.4 mol.L⁻¹). Ces matériaux sont les suivants : AcHTC_0.4_1, AcHTC_0.4_3 et AcHTC_0.4_4. Leurs surfaces spécifiques données par la NLDFT ont pour valeurs respectives: 792, 1232 et 2242 m².g⁻¹.

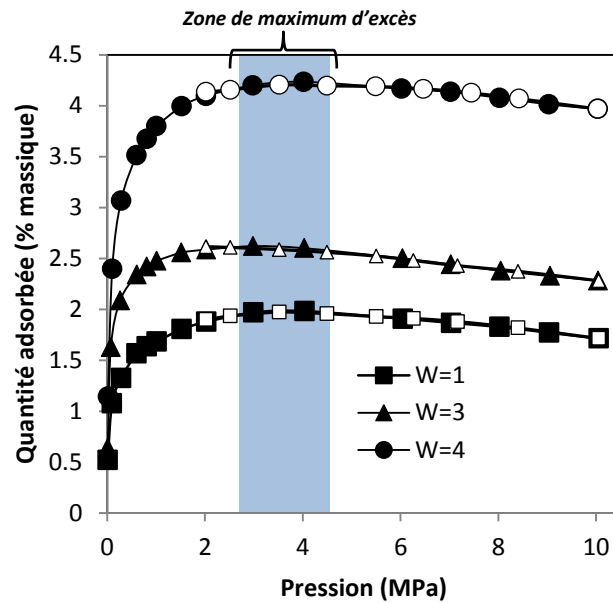


Figure 3.37 : Isothermes d'adsorption de H₂ à 77 K sur trois charbons activés issus de la série AcHTC_0.4_W. Les marqueurs blancs représentent la branche de désorption.

On constate que la forme de ces isothermes est classique au sens où la quantité en excès croît très rapidement des pressions basses aux pressions modérées. Un maximum classique pour ce type d'isotherme est aussi repérable entre 3 et 4 MPa. Globalement, on observe une décroissance de la quantité adsorbée en excès lorsque la pression est supérieure à 4MPa. La raison de cette décroissance est la suivante. Plus la pression augmente, plus la densité de l'hydrogène non-adsorbé augmente. De cette manière, la quantité de gaz soustraite lorsque la quantité en excès est calculée devient de plus en plus importante. Au-delà de 4MPa, la quantité adsorbée en excès diminue. Ce phénomène met en évidence le fait que la croissance de la densité de la phase adsorbée devient plus lente que celle de la phase non adsorbée. Dans tous les cas, cela ne signifie pas que la phase adsorbée perd de la matière ou que la croissance en densité se stoppe définitivement. Cette dernière se retrouve juste très ralentie par la saturation de H₂ adsorbé. Les quantités maximales adsorbées en excès sont environ égales à 2, 1.6 et 4.2 % pour ces trois matériaux (W=1,3 et 4 respectivement). On note aussi que les branches de désorption sont superposées aux branches d'adsorption. Ce dernier trait de caractère montre bien la réversibilité de l'adsorption de H₂ sur de tels matériaux à de telles températures.

On représente alors ces quantités maximales adsorbées en excès en fonction de la surface spécifique des matériaux dans la **Figure 3.38**.

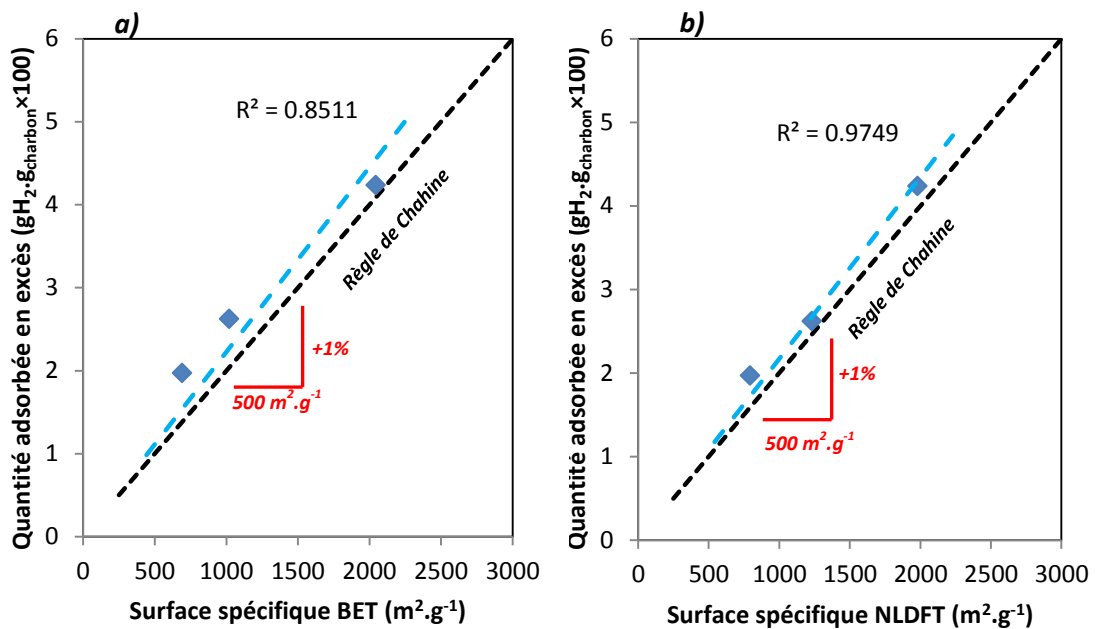


Figure 3.38 : Quantité maximale de H₂ adsorbée en excès sur les matériaux AcHTC_0.4_W avec (W=1, 3 et 4) en fonction de **(a)** l'aire spécifique donnée par la BET, et **(b)** celle donnée par la NLDFT

On constate alors sur la **Figure 3.38.a)** que la déviation à la règle Chahine est plus importante que sur la **Figure 3.38.b)**. Le coefficient de corrélation R^2 est en outre inférieur lorsque la BET est utilisée. Ceci provient du fait que la surface spécifique de ces charbons activés a pu être très légèrement sous-estimée par rapport à celle donnée par la NLDFT. Comme dans la partie précédente, on explique cette différence par la meilleure prise en compte des plus petits micropores par la NLDFT. Quelle que soit la méthode utilisée pour calculer la surface spécifique, cette déviation est mineure, ce qui conforte la méthode de mesure des quantités adsorbées à l'aide de cet appareil.

L'adsorption de H₂ à température cryogénique sur des substrats carbonés est un phénomène bien étudié par de nombreux auteurs (**Chapitre I**). De plus, visant un moyen simple de stockage de H₂ et éventuellement à l'usage du particulier, l'utilisation d'enceinte cryogénique est difficile à mettre en œuvre à grande échelle (**Chapitre I**). Le stockage de H₂ n'a dès lors qu'un intérêt majeur à température ambiante. La partie suivante se focalise donc sur l'adsorption de H₂ à température ambiante sur les matériaux développés ici.

3.1.2. Isothermes d'adsorption à température ambiante

Les conditions de réalisation des isothermes d'adsorption de H₂ réalisées à température ambiante diffèrent légèrement de celles utilisées pour les mesures à température cryogénique. En effet, à température ambiante, on considère que l'hélium s'adsorbe très peu et n'est pas piégé dans le matériau à l'issue de l'obtention des volumes libres. En conséquence, le dégazage a été réalisé dans les mêmes conditions que pour les isothermes soit à 523 K (250 °C) jusqu'à ce qu'un vide de 5.5×10^{-6} Torr (environ 7.3×10^{-10} MPa) soit atteint. Après refroidissement, la cellule d'analyse est alors transférée sur le port d'analyse et plongée dans un bain thermostaté à l'aide d'un circulateur à eau. La température du bain est fixée aux alentours de l'ambiante afin d'effectuer la première mesure de volume libre. A la suite de cette mesure, la température est changée pour atteindre la température d'expérience. Dans le cas de tous les matériaux du plan d'expérience, une isotherme au moins a été réalisée à 298 K (25 °C). Dans les cas de 4 matériaux de ce plan d'expériences, les isothermes ont aussi été réalisées à deux autres températures afin d'autoriser le calcul des chaleurs isostériques

d'adsorption. Les deux autres températures choisies sont 15 et 35 °C (288, 308 K). Ces quatre matériaux étaient les suivants : AcHTC_0.4_1, AcHTC_0.4_2, AcHTC_0.4_3, AcHTC_0.4_4. La **Figure 3.39** présente les isothermes d'adsorption de H₂ à 298 K sur la série de matériaux des séries AcHTC_[S]_4 ([S] constante) et AcHTC_0.4_W (W constant). Dans le cas des mesures à température ambiante, la cellule d'analyse possède un volume de 10 cm³ et les quantités de matériau introduites dans celle-ci sont de l'ordre du gramme.

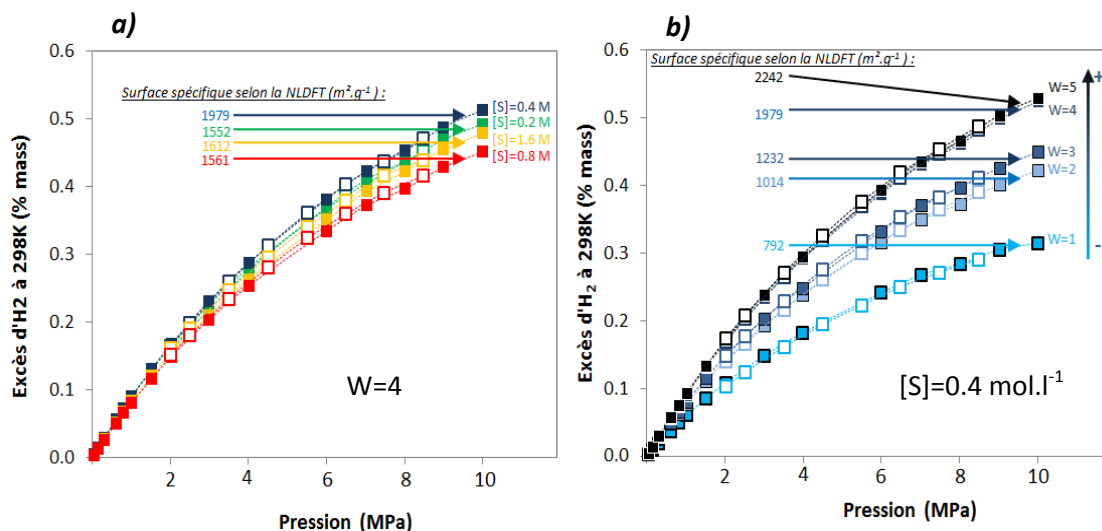


Figure 3.39 : Isothermes d'adsorption de H₂ sur les charbons activés de **(a)** la série AcHTC_[S]_4, et de **(b)** la série AcHTC_0.4_W à 298 K

A ces températures, les isothermes en excès n'exhibent aucun maximum local mis à part ceux définis par la pression la plus élevée (10MPa). L'évolution de la quantité de H₂ adsorbée en excès dans cette gamme de pression à cette température est donc monotone. Ceci provient du fait que la densité de la phase gaz à cette température reste bien en deçà de celle de la phase adsorbée même si les quantités adsorbées à cette température sont bien moindres que celles adsorbées à 77 K. Les branches d'adsorption et de désorption sont parfaitement superposées, ce qui montre bien la réversibilité totale de l'adsorption d'hydrogène à ces températures. Le principe de mesure et de calcul des quantités adsorbées étant itératif, cette superposition montre aussi la fiabilité de la mesure. Une erreur de mesure à un moment de l'expérience entraînerait une erreur qui n'aurait qu'une très faible probabilité d'être compensée par une erreur similaire. Celle-ci entraînant ainsi l'apparition d'une hystérèse sans lien avec le comportement du matériau sur l'isotherme. L'absence de telles hystérèses est donc un gage de fiabilité nécessaire afin de valider la mesure. La **Figure 39.a)** met évidence le fait que la concentration initiale en saccharose n'a pas d'effet sur le comportement d'adsorption de H₂ des isothermes. En effet, il n'y a pas de relation d'ordre entre les différentes concentrations et la position relative des isothermes. L'écart entre les différentes isothermes est explicable par la variabilité de la qualité de l'activation entre les différents matériaux ayant été activés en utilisant le même ratio d'activation. Cette variabilité conduit en effet à des variations de texture entre les différents matériaux induisant ainsi une variation de la capacité d'adsorption La **Figure 39.b)** met en évidence l'importance du ratio d'activation vis-à-vis des capacités d'adsorption. Les isothermes sont effet étagées de manière croissante en fonction du ratio d'activation. Ceci trouve son sens lors de l'observation des paramètres texturaux des matériaux. Comme il a été

observé dans la partie précédentes, les surfaces spécifiques données sont aussi croissantes en fonction du ratio d'activation. Sur la [Figure 39.a\)](#) l'isotherme du matériau AcHTC_0.2_4 ne respecte pas la tendance croissante des quantités adsorbées en fonction de la surface spécifique. Ceci peut être dû à une faible erreur de mesure lors de la caractérisation texturale ou de l'adsorption de H₂. Quels que soient les matériaux, la quantité maximale adsorbée en excès reste inférieure à 0.6 % ce qui est relativement faible au regard des quantités maximales qu'il est possible d'atteindre à température cryogénique. Les quantités maximales adsorbables en excès sont en effet de l'ordre de 6.7 % en excès à 77 K sur des substrats carbonés ayant une surface spécifique proche de celle du graphite parfaitement exfolié [18, 19]. En dépit des performances relativement faibles des substrats carbonés dans ce domaine, la prochaine partie s'attachera à mettre en relation l'adsorption de H₂ avec la texture.

3.2. Lien entre la texture et les propriétés d'adsorption

3.2.1. Influence du volume de micropores sur les quantités adsorbées

Les molécules H₂ ne se répartissent pas en une monocouche uniforme lors de l'adsorption à température ambiante. Elles occupent en effet différentes zones du volume des pores. Comme il a été observé auparavant, les matériaux développés dans cette partie sont très largement microporeux. De plus, il est connu et a été démontré de nombreuses fois que les micropores exhibent les plus hauts potentiels d'adsorption ([Chapitre I](#)). C'est la raison pour laquelle on préférera représenter les quantités adsorbées en fonction du volume microporeux plutôt que de la surface qui est énergétiquement inhomogène à cause des variations de taille de pores le long de celle-ci. La [Figure 3.40](#) présente l'évolution d'hydrogène adsorbé en excès en fonction de la pression et du volume microporeux des matériaux.

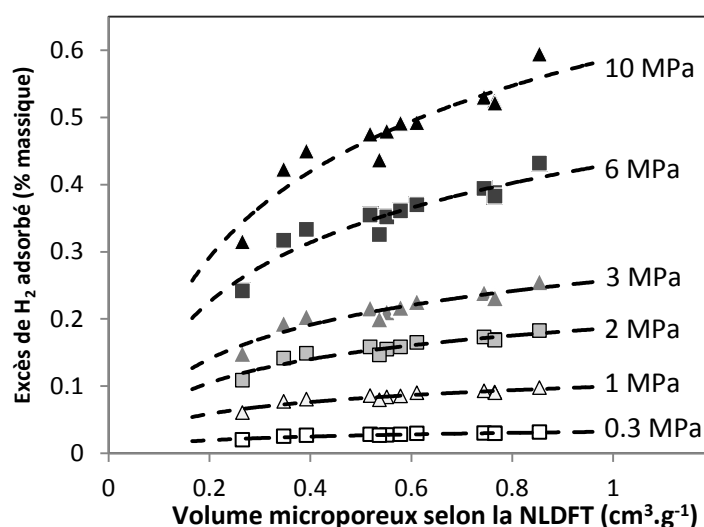


Figure 3.40 : Quantités adsorbées en excès en fonction du volume microporeux pour les différents matériaux de la famille AcHTC_[S]_W

On constate une croissance des quantités adsorbées en fonction du volume microporeux. On constate aussi que la dispersion autour des courbes de tendances augmente légèrement lorsque la pression augmente. Cela provient du fait que le volume microporeux, s'il permet d'expliquer correctement les variations de quantités adsorbées, ne prend pas en compte les petites variations de

distributions de tailles de micropores. Ces dernières peuvent en effet induire les petites fluctuations observées.

En outre, afin de valider cette tendance, ces résultats sont comparés avec ceux d'autres auteurs. Cette validation a été effectuée sur des quantités de H₂ obtenues en excès à 298 K, 2 et 3 MPa. Ces Figures sont les [Figure 3.41.a\)](#) et [b\)](#). Dans ces figures, les volumes de micropores sont issues de la méthode DR et non de la NLDFT car les auteurs n'avaient pas encore à disposition cet outil.

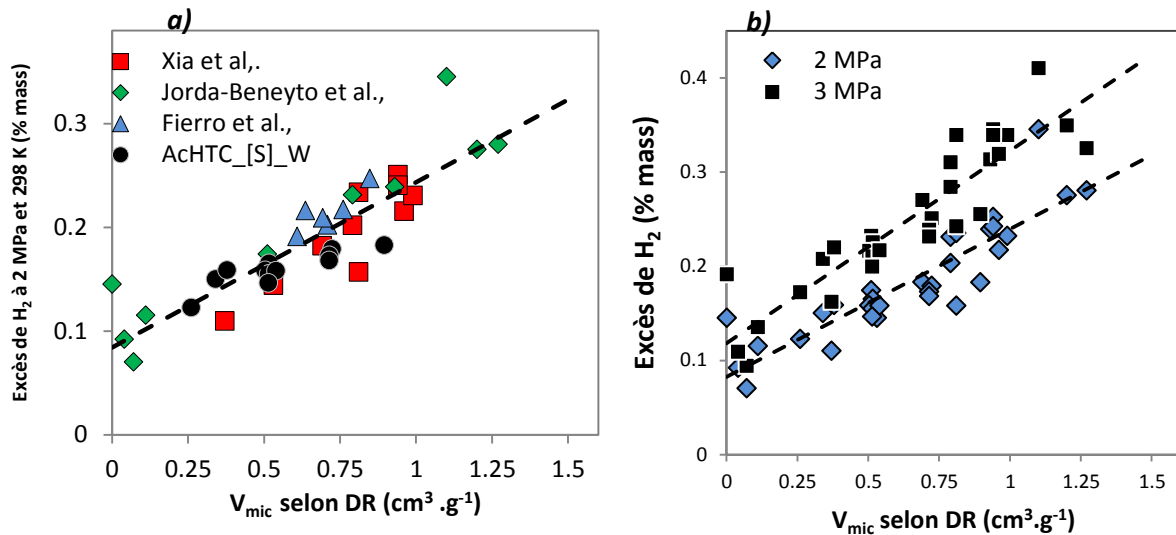


Figure 3.41 : Quantités adsorbées en excès en fonction du volume microporeux à **(a)** 298K et 2 MPa, et **(b)** à 298K et 2MPa et 3MPa. Valeurs d'après Xia et al. [22] Jorda-Beneyro et al. [23] et Fierro et al. [24]

A la suite de ces observations, les volumes de chacune des classes de pores mentionnées dans le [Chapitre II](#) ont été utilisés afin de fournir un modèle prédictif et empirique des quantités adsorbées en excès. Dans ce modèle prédictif, les volumes de classes de pores dont la taille est comprise dans les intervalles $l < 0.5$ nm, $0.5 < l < 0.7$ nm, $0.7 < l < 2$ nm et $l > 2$ nm ont été utilisés. Une régression linéaire multiple a alors été conduite entre les volumes de ces différentes classes de tailles de pores et les quantités adsorbées en excès à une pression donnée et à 298K. Cette régression a été effectuée sous la forme :

$$H_{2_{ex}} = \sum_{i=1}^4 a_i V_i \quad (\text{équation 9})$$

où $H_{2_{ex}}$ désigne la quantité adsorbée en excès par un matériau à 298 K et à une pression donnée, V_i désigne le volume de la classe de pore i dans un des matériaux. Les coefficients a_i sont à valeurs réelles. Les valeurs de l'indice i sont 1, 2, 3 et 4 et correspondent respectivement au classes de pores $l < 0.5$ nm, $0.5 < l < 0.7$ nm, $0.7 < l < 2$ nm et $2 \text{ nm} < l$. A l'issue de la régression sur les 12 matériaux du plan d'expériences et pour des valeurs d'excès prises à 2 MPa, on trouve alors l'expression suivante :

$$H_{2_{ex}} (2 \text{ MPa}, 298\text{K}) = 0.173V_1 + 0.556V_2 + 0.070V_3 + 0.060V_4 \quad (\text{équation 10})$$

Le coefficient de corrélation R^2 de cette régression vaut 0.97. Les quantités adsorbées en excès estimées par cette équation sont alors représentées dans la [Figure 3.42.a\)](#).

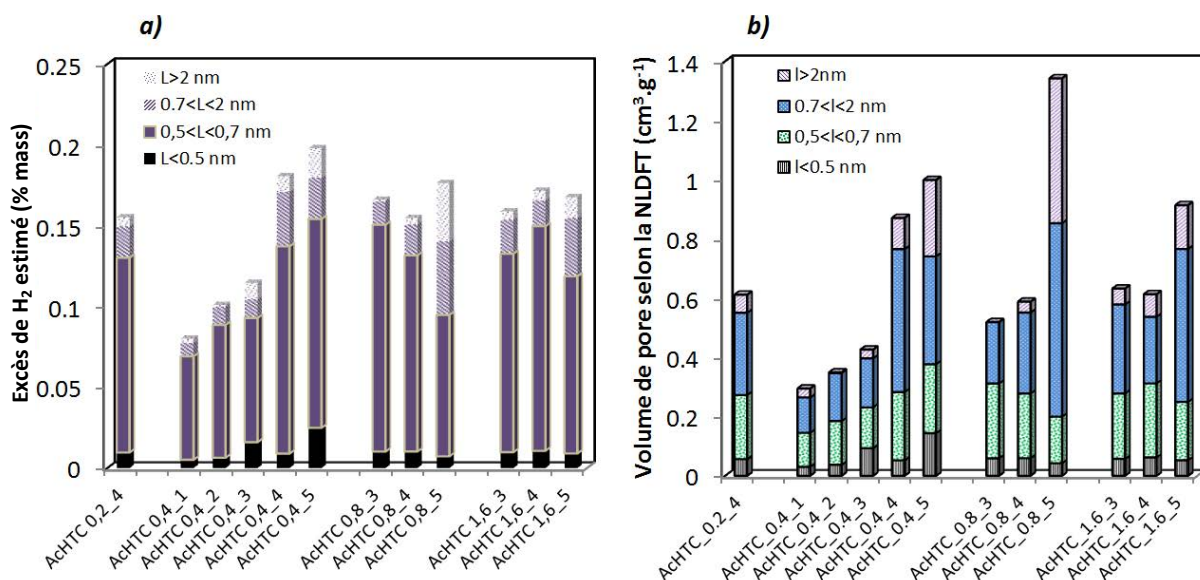


Figure 3.42 : (a) Excès de H₂ estimé à l'aide de la régression linéaire multiple à 2 MPa et 298 K, et (b) volume des différentes classes de pores issues de l'analyse texturale

La **Figure 3.42.a)** permet de mettre en évidence l'importance de la classe de pores dont la taille est comprise entre 0.5 et 0.7 nm. On constate que la prédominance est telle qu'il n'est pas possible d'incriminer le volume des pores en tant que tel. En effet, si le potentiel d'adsorption ne variait pas en fonction de la taille des pores alors la classe de pores adsorbant la plus grande quantité de H₂ serait tout simplement celle possédant le plus grand volume. Or, la **Figure 3.42.b)** met bien en évidence que la classe de pores la plus représentée en volumes est celle dont les tailles sont comprises entre 0.7 et 2 nm. La **Figure 3.43** montre le pourcentage en volume de ces deux classes de pores par rapport au volume poreux total et permet de conclure à la prédominance de la classe 0.7-2 nm. Ceci montre bien l'effet de taille de pore qui est alors prédominant sur l'effet de du volume dans ce cas.

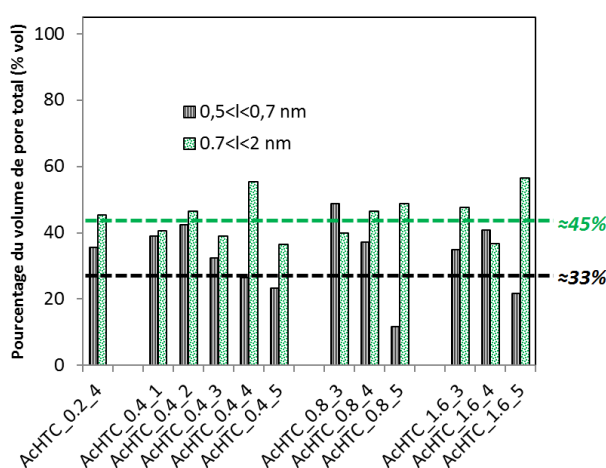


Figure 3.43 : Pourcentages volumiques des classes de pores 0.5-0.7 nm et 0.7-2 nm au sein des matériaux

Pour un grand nombre de matériaux de même type (présentant des distributions de tailles de pores de formes similaires), la contribution d'une classe de pore i est égale au rapport du coefficient a_i sur la somme de tous les coefficients a_i obtenus par régression. Ces contributions sont présentées dans

la **Figure 3.44** pour différentes régressions effectuées à 2, 4 et 10 MPa à 298 K, et à 4 MPa et 77 K. Les données obtenues à 4 MPa et 77 K sont issue du travail de Zhao et al. [24].

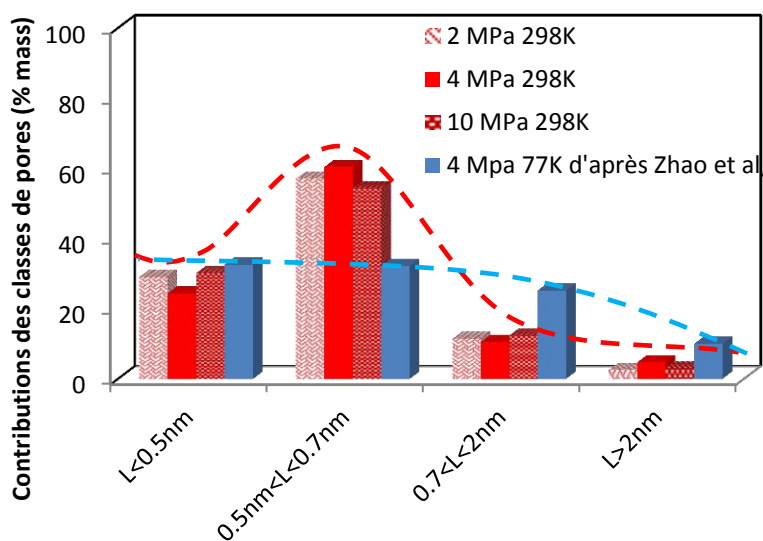


Figure 3.44 : Contributions des différentes classes de pores aux quantités adsorbées en excès. Valeurs de Zhao et al., d'après [24].

On note alors que la contribution majeure est effectivement celle des pores dont la taille est comprise entre 0.5 et 0.7 nm. En revanche, à basse température, on note que les contributions entre les classes de micropores sont relativement similaires. Ce qui permet d'affirmer que plus la température augmente, plus il est nécessaire que les pores soient proches d'une taille optimale. Cette taille optimale a été estimée par plusieurs auteurs [25, 26]. A température ambiante, Cabria et al. trouvèrent que la taille de pores optimale devrait être d'environ 0.6 nm afin de maximiser les quantités adsorbées [25]. Cette valeur correspond bien à l'optimum trouvé ici.

D'autres représentations, plus directes, permettent aussi d'observer la dépendance de la quantité adsorbée à la taille de micropores. Ces représentations ne permettent toutefois pas d'avoir accès à cet optimum mais permettront dans des parties ultérieures de mettre en exergue l'importance de la chimie de surface vis-à-vis des propriétés d'adsorption. Pour effectuer ces représentations, il est nécessaire de diviser la quantité de H_2 adsorbée par la surface spécifique. Ceci permet d'obtenir une quantité de H_2 adsorbée par unité de surface. Ensuite, à une pression et à une température fixe, on peut représenter ces différentes quantités en fonction de la taille de micropore moyenne. A l'aune de ce qui a été observé précédemment, la quantité de H_2 adsorbée par unité de surface doit alors diminuer lorsque la taille moyenne des micropores augmente. Le potentiel d'adsorption moyen du matériau décroît, en effet, si la taille des micropores augmente.

3.2.2. Chaleurs isotériques

Les isothermes, réalisées à trois températures différentes (288.15, 293.15 et 308.15 K), permettent de calculer les chaleurs d'adsorption de H_2 sur les matériaux, aussi appelées chaleurs isotériques (Q_{st}). Le calcul de ces chaleurs isotériques a été effectué pour quatre matériaux de la série AcHTC_0.4_W (W=1,2,3 et 4). Les chaleurs isotériques ainsi obtenues sont représentées en **Figure 3.45**.

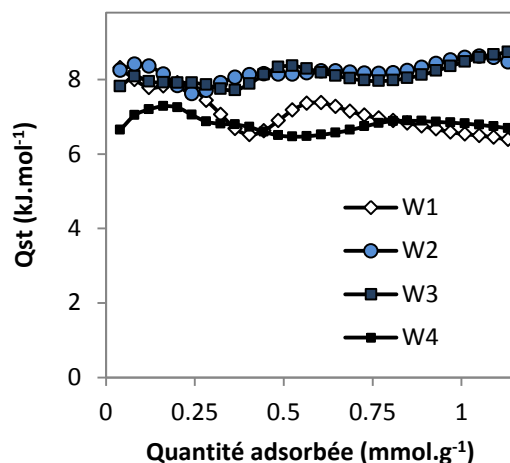


Figure 3.45 : Chaleur isostériques obtenues pour les matériaux de la série AcHTC_0.4_W

Ces chaleurs isostériques, si elles ne sont pas constantes, varient peu en fonction du recouvrement du substrat. Ceci est dû au fait que le recouvrement à cette température est très bas. La saturation des sites de surface est beaucoup plus progressive qu'à température cryogénique. Les valeurs obtenues sont plus élevées que pour le graphite qui possède une chaleur isostérique moyenne comprise entre 4 et 6 kJ.mol⁻¹[27-30]. Néanmoins, il a été démontré que les chaleurs isostériques sur des charbons activés pouvaient dépasser cette valeur de 6 kJ.mol⁻¹ [30, 31]. Sevilla et al. [8] ont trouvé des valeurs comprises entre 6 et 8 kJ mol⁻¹ et ont conclu que celles-ci étaient dues à de fortes interactions entre H₂ et les charbons activés dérivés de précurseurs préalablement carbonisés par voie hydrothermale puis activés à l'aide de KOH. Ces fortes interactions pourraient être dues à un phénomène de physisorption polarisée induit par des atomes de potassium intercalés dans la structure du charbon activé. Enoki et al. [32] ont étudié l'intercalation d'alcalins dans des composés carbonés et ont conclu qu'un phénomène de chimisorption et de physisorption de l'hydrogène pouvait se dérouler à la surface de ces systèmes. L'activité de ces alcalins vis-à-vis de H₂ est décrite par la relation d'ordre suivante : Cs < Rb < K. Contescu et al. [14, 33-36] observèrent des phénomènes similaires tout en les expliquant d'une manière différente. Ils conclurent, en se basant sur les chaleurs isostériques élevées observées, à l'existence d'un phénomène de physisorption polarisée.

La **Figure 3.46** présente de manière simultanée les variations de tailles de micropores et de chaleur isostérique moyenne en fonction du ratio d'activation W. Dans un premier temps, L₀ diminue de 0.74 à 0.69 nm lorsque le ratio d'activation passe de 1 à 2. Ceci a pour origine le développement de la surface spécifique du matériau (passage de 792 à 1014 m².g⁻¹). Dans un second temps, l'augmentation du ratio d'activation produit un élargissement des pores dont la taille passe de 0.7 à 0.88 nm pour les ratios 3 et 4. Les variations opposées de chaleurs isostériques et de tailles de micropores sont en parfait accord avec la littérature [37, 38]. Plus les pores sont petits, dans une certaine limite, plus ils sont attractifs pour l'hydrogène.

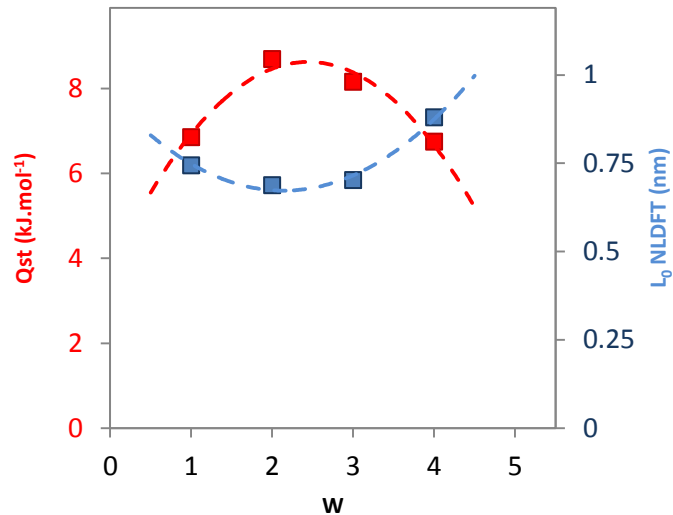


Figure 3.46 : Chaleurs isostériques et tailles moyennes de micropores en fonction du ratio d'activation pour la série AcHTC_0.4_W (W = 1, 2, 3 and 4).

La **Figure 3.47** présente la dépendance directe entre la chaleur isostérique d'adsorption et la taille moyenne de micropores. Ces résultats sont comparés avec ceux de Schindler et Le Van [31].

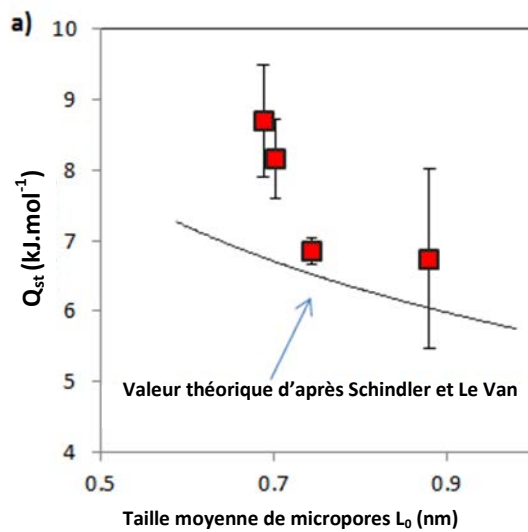


Figure 3.47 : Chaleurs isostériques des matériaux de la série AcHTC_0.4_W (W = 1, 2, 3 and 4) comparées aux valeurs théorique de Schindler et Le Van

On note ici directement la décroissance des chaleurs isostériques d'adsorption lorsque la taille de pores augmente. Toutefois, celles-ci sont supérieures aux valeurs théoriques ce qui abonde dans le sens d'un matériau plus attractif que du graphite pur. Comme expliqué juste avant, ces valeurs élevées peuvent avoir pour origine la présence de potassium induisant un phénomène de physisorption polarisée.

Conclusions

L'étude préliminaire développée dans cette partie montre que la synthèse hydrothermale fournit comme seul avantage d'augmenter la teneur en carbone du précurseur par des mécanismes de condensation nucléation. Cette augmentation de la teneur est nécessaire afin d'obtenir des matériaux aux propriétés texturales bien développées après l'activation au KOH. Toutefois, d'autres voies se montrent plus performantes en ce qui concerne ce dernier point. C'est le cas par exemple d'un prétraitement par pyrolyse. Dans ce cas, la teneur en carbone, très élevée, permet d'accéder à de très hautes surfaces spécifiques proches de la valeur théorique d'un graphite exfolié. Néanmoins, une étape de pyrolyse est plus coûteuse en énergie et en gaz qu'une étape hydrothermale qui constitue donc une alternative intéressante.

Les conclusions notables de cette partie sont les suivantes :

- La concentration initiale en saccharose de la solution utilisée pour la carbonisation hydrothermale n'a pas d'effet majeur sur la texture et sur les propriétés de sorption d'hydrogène des charbons activés finaux. En effet le carbone est tellement remanié durant l'activation à haute température par le KOH que la texture initiale n'a, dans ce cas particulier, que très peu d'importance.
- A température ambiante, l'adsorption d'hydrogène est majoritairement gouvernée par les pores dont la taille est comprise entre 0.5 et 0.7 nm, ce qui correspond aux valeurs théoriques données dans la bibliographie. En dessous de 0.5 nm, les potentiels d'adsorption seraient trop répulsifs tandis qu'au-dessus de 0.7 nm leur recouvrement devient très faible à mesure que leur taille augmente. Si des tendances similaires, dénotant des effets de tailles moins importants, avaient déjà été montrées à température cryogénique, c'est la première fois qu'une telle tendance est montrée expérimentalement de cette manière à température ambiante.
- Les chaleurs isotériques d'adsorption dépendent de la taille des micropores mais ont des valeurs relativement élevées (7-9 kJ.mol⁻¹) comparées aux valeurs théoriques (4-6 kJ.mol⁻¹). De telles valeurs laissent à penser qu'un phénomène complémentaire de type « physisorption polarisée » se déroule sur des atomes de potassium résiduels dans le carbone.

Bibliographie

- [1] C.Y. Chen, X.D. Sun, X.C. Jiang, D. Niu, A.B. Yu, Z.G. Liu, J.G. Li, A Two-Step Hydrothermal Synthesis Approach to Monodispersed Colloidal Carbon Spheres, *Nanoscale Research Letters* 4(9) (2009) 971-976.
- [2] M.M. Titirici, R.J. White, C. Falco, M. Sevilla, Black perspectives for a green future: hydrothermal carbons for environment protection and energy storage, *Energy & Environmental Science* 5(5) (2012) 6796-6822.
- [3] F.L. Braghiroli, V. Fierro, M.T. Izquierdo, J. Parmentier, A. Pizzi, A. Celzard, Kinetics of the hydrothermal treatment of tannin for producing carbonaceous microspheres, *Bioresource Technology* 151 (2014) 271-277.
- [4] M. Sevilla, A.B. Fuertes, The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose, *Carbon* 47(9) (2009) 2281-2289.
- [5] A.J. Romero-Anaya, M. Ouzzine, M.A. Lillo-Rodenas, A. Linares-Solano, Spherical carbons: Synthesis, characterization and activation processes, *Carbon* 68 (2014) 296-307.
- [6] M. Sevilla, A.B. Fuertes, R. Mokaya, High density hydrogen storage in superactivated carbons from hydrothermally carbonized renewable organic materials, *Energy & Environmental Science* 4(4) (2011) 1400-1410.
- [7] X.Q. Fan, L.X. Zhang, G.B. Zhang, Z. Shu, J.L. Shi, Chitosan derived nitrogen-doped microporous carbons for high performance CO₂ capture, *Carbon* 61 (2013) 423-430.
- [8] L. Zhao, N. Baccile, S. Gross, Y. Zhang, W. Wei, Y. Sun, M. Antonietti, M.-M. Titirici, Sustainable nitrogen-doped carbonaceous materials from biomass derivatives, *Carbon* 48(13) (2010) 3778-3787.
- [9] M. Sevilla, A.B. Fuertes, Chemical and Structural Properties of Carbonaceous Products Obtained by Hydrothermal Carbonization of Saccharides, *Chemistry-a European Journal* 15(16) (2009) 4195-4203.
- [10] M. Li, W. Li, S.X. Liu, Hydrothermal synthesis, characterization, and KOH activation of carbon spheres from glucose, *Carbohydrate Research* 346(8) (2011) 999-1004.
- [11] M.A. Lillo-Rodenas, J.P. Marco-Lozar, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, Activated carbons prepared by pyrolysis of mixtures of carbon precursor/alkaline hydroxide, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 80(1) (2007) 166-174.
- [12] Van Krevelen, D. W., Development of coal research-A review, *Fuel*, 1982, pp. 786-790.
- [13] J. Alacanz-Monge, M.J. Illan-Gomez, Insight into hydroxides-activated coals: Chemical or physical activation, *Journal of Colloid and Interface Science* 318(1) (2008) 35-41.
- [14] V.V. Bhat, C.I. Contescu, N.C. Gallego, F.S. Baker, Atypical hydrogen uptake on chemically-activated, ultramicroporous carbon, *Carbon* 48(5) (2010) 1331-1340.
- [15] V.V. Bhat, C.I. Contescu, N.C. Gallego, Kinetic effect of Pd additions on the hydrogen uptake of chemically-activated ultramicroporous carbon, *Carbon* 48(8) (2010) 2361-2364.
- [16] P. Benard, R. Chahine, Determination of the adsorption isotherms of hydrogen on activated carbons above the Critical Temperature of the adsorbate over wide temperature and pressure ranges, *Langmuir* 17(6) (2001) 1950-1955.
- [17] P. Benard, R. Chahine, Modeling of adsorption storage of hydrogen on activated carbons, *International Journal of Hydrogen Energy* 26(8) (2001) 849-855.
- [18] A. Celzard, V. Fierro, J.F. Mareche, G. Furdin, Advanced preparative strategies for activated carbons designed for the adsorptive storage of hydrogen, *Adsorption Science & Technology* 25(3-4) (2007) 129-142.
- [19] V. Fierro, A. Szczurek, C. Zlotea, J.F. Mareche, M.T. Izquierdo, A. Albiniak, M. Latroche, G. Furdin, A. Celzard, Experimental evidence of an upper limit for hydrogen storage at 77 K on activated carbons, *Carbon* 48(7) (2010) 1902-1911.
- [20] W.A. Steele, Physical interaction of gases with crystalline solids .1. Gas-Solid energies and properties of isolated adsorbed atoms, *Surface Science* 36(1) (1973) 317-352.

- [21] W.A. Steele, Physical interaction of gases with crystalline solids .2. 2-Dimensional second and third virial-coefficients, *Surface Science* 39(1) (1973) 149-175.
- [22] K. Xia, J. Hu, J. Jiang, Enhanced room-temperature hydrogen storage in super-activated carbons: The role of porosity development by activation, *Applied Surface Science* 315 (2014) 261-267.
- [23] M. Jorda-Beneyto, F. Suarez-Garcia, D. Lozano-Castello, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, Hydrogen storage on chemically activated carbons and carbon nanomaterials at high pressures, *Carbon* 45(2) (2007) 293-303.
- [24] W. Zhao, V. Fierro, C. Zlotea, E. Aylon, M.T. Izquierdo, M. Latroche, A. Celzard, Optimization of activated carbons for hydrogen storage, *International Journal of Hydrogen Energy* 36(18) (2011) 11746-11751.
- [25] I. Cabria, M.J. Lopez, J.A. Alonso, The optimum average nanopore size for hydrogen storage in carbon nanoporous materials, *Carbon* 45(13) (2007) 2649-2658.
- [26] W. Zhao, V. Fierro, C. Zlotea, E. Aylon, M.T. Izquierdo, M. Latroche, A. Celzard, Activated carbons with appropriate micropore size distribution for hydrogen adsorption, *International Journal of Hydrogen Energy* 36(9) (2011) 5431-5434.
- [27] E. Dundar, R. Zacharia, R. Chahine, P. Benard, Modified potential theory for modeling supercritical gas adsorption, *International Journal of Hydrogen Energy* 37(11) (2012) 9137-9147.
- [28] Q. Zheng, X. Wang, S. Gao, Adsorption equilibrium of hydrogen on graphene sheets and activated carbon, *Cryogenics* 61 (2014) 143-148.
- [29] K. Vasanth Kumar, M.C. Monteiro de Castro, M. Martinez-Escandell, M. Molina-Sabio, F. Rodriguez-Reinoso, Heat of adsorption and binding affinity for hydrogen on pitch-based activated carbons, *Chemical Engineering Journal* 168(2) (2011) 972-978.
- [30] A. Gigras, S.K. Bhatia, A.V.A. Kumar, A.L. Myers, Feasibility of tailoring for high isosteric heat to improve effectiveness of hydrogen storage in carbons, *Carbon* 45(5) (2007) 1043-1050.
- [31] B.J. Schindler, M.D. LeVan, The theoretical maximum isosteric heat of adsorption in the Henry's law region for slit-shaped carbon nanopores, *Carbon* 46(4) (2008) 644-648.
- [32] T. Enoki, S. Miyajima, M. Sano, H. Inokuchi, Hydrogen alkali-metal graphite ternary intercalation compounds, *Journal of Materials Research* 5(2) (1990) 435-466.
- [33] L. Duclaux, S. Los, P. Azais, R. Pelleng, Y. Breton, O. Isnard, Deuterium adsorption in carbon single walled carbon nanotubes doped by lithium and potassium: Adsorption isotherms and in situ neutron diffraction, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 67(5-6) (2006) 1122-1126.
- [34] H. Zhang, V.V. Bhat, P.X. Feng, C.I. Contescu, N.C. Gallego, Effect of potassium-doping on the microstructure development in polyfurfuryl alcohol - derived activated carbon, *Carbon* 50(14) (2012) 5278-5285.
- [35] C. Contescu, N. Gallego, V. Bhat, Effect of metal additions on the hydrogen uptake of microporous carbon at near-ambient temperature, Conference: Carbon 2010, the Annual World COConference on Carbon, Clemson, SC, USA, 20100711, 20100716, 2010.
- [36] R.J.M. Pelleng, F. Marinelli, J.D. Fuhr, F. Fernandez-Alonso, K. Refson, Strong physisorption site for H-2 in K- and Li-doped porous carbons, *Journal of Chemical Physics* 129(22) (2008).
- [37] Y.F. He, N.A. Seaton, Monte Carlo simulation and pore-size distribution analysis of the isosteric heat of adsorption of methane in activated carbon, *Langmuir* 21(18) (2005) 8297-8301.
- [38] S.H. Jung, H.K. Kim, J.W. Yoon, J.S. Chang, Low-temperature adsorption of hydrogen on nanoporous aluminophosphates: Effect of pore size, *Journal of Physical Chemistry B* 110(19) (2006) 9371-9374.
- [39] V. Fierro, W. Zhao, M.T. Izquierdo, E. Aylon, A. Celzard, Adsorption and compression contributions to hydrogen storage in activated anthracites, *International Journal of Hydrogen Energy* 35(17) (2010) 9038-9045.

Chapitre 4 : Stockage d'hydrogène sur des charbons dopés au nickel

Chapitre 4 : Stockage d'hydrogène dans des charbons dopés au nickel

1. Synthèse des matériaux	181
1.1. Préparation du gel à base de résorcinol et de formaldéhyde	181
1.2. Pyrolyse et activation	183
1.3. Dopage à l'aide d'un précurseur métallo-organique	184
2. Caractérisation morphologique, structurale et composition	189
2.1. Absorption atomique et quantification du nickel.....	189
2.2. Morphologie et microscopie électronique en transmission	190
2.3. Diffraction des rayons X.....	193
2.4. Spectrométrie photoélectronique.....	195
2.5. Caractérisation texturale.....	197
3. Propriétés de stockage de l'hydrogène	206
3.1. Isothermes d'adsorption de H ₂ sur les matériaux dopés au nickel..	206
3.2. Lien entre la texture et les propriétés d'adsorption	213
3.3. Contributions de la physisorption, de la chimisorption et du spillover	216
Conclusions	218
Bibliographie	221

1. Synthèse des matériaux

1.1. Préparation du gel à base de résorcinol et de formaldéhyde

Les gels sont des matériaux solides ayant l'avantage de posséder une porosité relativement bien développée sans nécessiter de carbonisation ou d'activation. Une pyrolyse suivie d'une activation peut être utilisée afin de développer encore leur porosité et d'augmenter leur surface spécifique. Les gels peuvent être synthétisés à l'aide de précurseurs synthétiques, tels que le résorcinol, ou naturels tels que les tannins [1-3]. Souvent, la synthèse de gels consiste à préparer une solution contenant un ou des composés phénoliques ainsi qu'un agent de réticulation et un catalyseur. La formation du gel s'effectue alors via une polymérisation primaire des composés phénoliques. Dans le cas du résorcinol, il s'agit d'une polycondensation. Parallèlement, la réticulation permet la mise en place d'un réseau tridimensionnel. A une échelle supérieure, ces mécanismes entraînent la séparation de la phase solide et de la phase liquide contenant les réactifs par la formation de nodules. Ces nodules s'assemblent et forment une structure de type collier de perles. Très souvent, une chauffe est nécessaire afin que la vitesse de réticulation soit acceptable et autorise la formation du réseau cohérent constitutif du gel [4]. A l'issue de cette étape sol-gel, on obtient un matériau poreux appelé hydrogel. Le suffixe « hydro » est utilisé afin de décrire ce matériau humide qui est encore saturé d'eau dans ses pores. Un séchage est alors nécessaire afin d'obtenir le gel à proprement parler. La **Figure 4.1** présente ce processus de gélification.

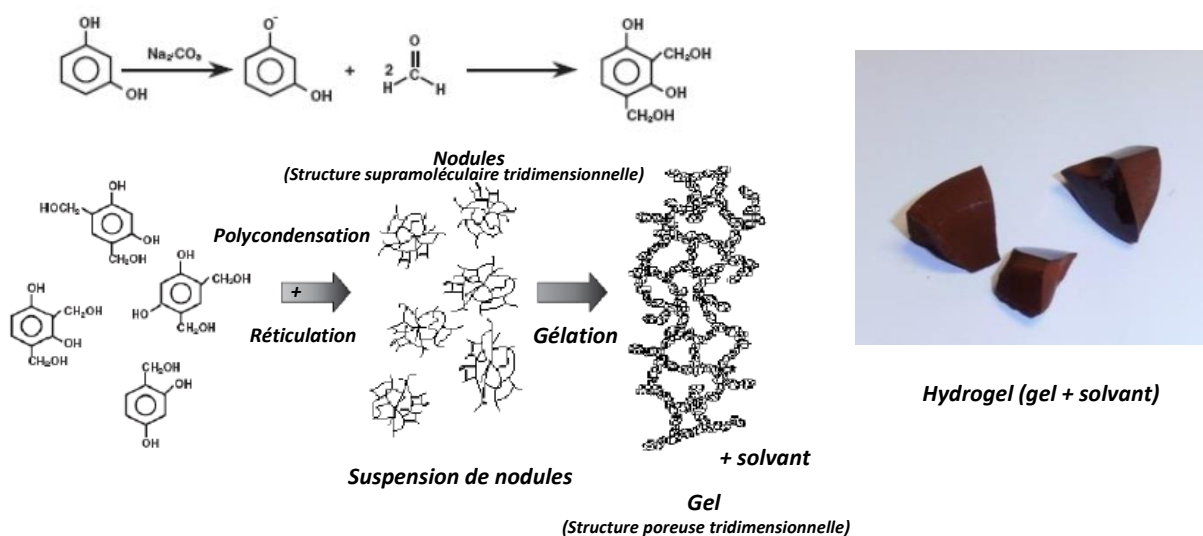


Figure 4.1 : Mécanisme de formation du xérogel de résorcinol et de formaldéhyde (d'après [5])

La voie de séchage conditionne le type de gel obtenu. Il existe trois types de gels : aerogels, cryogels et xérogels qui correspondent, respectivement, aux séchages par voie supercritique, par cryodessiccation, ou par voie évaporatoire classique (**Figure 4.2**).

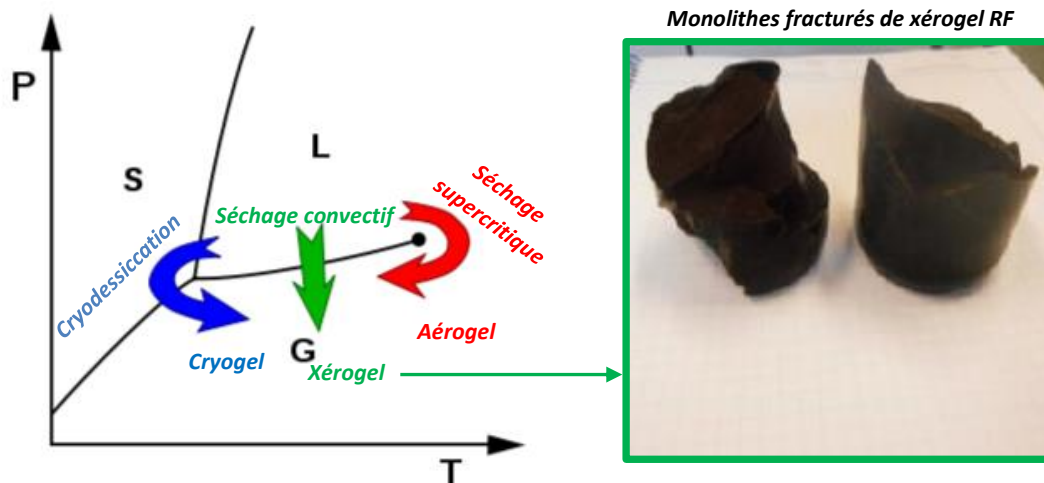


Figure 4.2 : Les différentes voies de séchage des gels dans le diagramme pression-température

L'utilisation du séchage convectif classique peut engendrer une destruction de porosité. Les ménisques de liquide dans les pores sont à l'origine de forces de tension superficielle pouvant induire un effondrement des pores. Cet effondrement est généralisé à l'ensemble du matériau lors du retrait progressif du ménisque durant le séchage. Pour pallier ce problème, la cryodessiccation ou le séchage par voie supercritique peuvent être employés. La cryodessiccation engendre néanmoins la formation de cristallites susceptibles d'élargir les pores et de former ainsi ce que l'on appelle des mégapores. Ces derniers ne sont autres que des fractures et des cavités provoquées par des cristaux de glace. Le séchage supercritique, quant à lui, évite la formation de ménisques et donc le déplacement de ceux-ci sur l'ensemble des pores. On passe alors de la phase liquide à la phase gaz sans qu'une séparation de phase n'apparaisse. On évite ainsi l'effondrement des pores. La variation de formulation des gels et des voies de séchage fait alors des gels des matériaux à porosité contrôlable [6]. Si ces techniques de séchage améliorées permettent d'obtenir des matériaux aux surfaces spécifiques relativement élevées, elles sont néanmoins coûteuses en temps et en énergie. De plus, la porosité est développée ultérieurement grâce à une pyrolyse et une activation. Ainsi, la voie de séchage évaporatif par convection a été choisie afin d'épargner du temps de synthèse. En outre, les quantités de matériaux qu'il est possible de sécher au laboratoire en utilisant la voie supercritique sont trop faibles au regard des quantités nécessaires afin d'effectuer les mesures des isothermes d'adsorption de H_2 (1 gramme de matériau final). La formulation de base du gel synthétisé ici est issue de la formulation originale des gels de résorcinol et de formaldéhyde mise au point par Pelaka et al. à la fin des années 90 [4]. Des formulations similaires ont été réalisées plus récemment par Job et al. [6].

La première étape de la synthèse consiste à mélanger 160 g de résorcinol (99 %, Sigma Aldrich®) avec 263.1 mL de formaldéhyde (37 %, Sigma Aldrich®), 303.5 mL d'eau bi-distillée et 0.154 g de carbonate de sodium (99 %, Sigma Aldrich®). Le carbonate de sodium est utilisé en tant que catalyseur de la condensation. Le mélange est réalisé suivant un ordre précis. Premièrement, le résorcinol est solubilisé dans l'eau puis le carbonate de sodium est ajouté. La solution est ensuite agitée jusqu'à obtenir une solution parfaitement transparente. Le formaldéhyde est ensuite ajouté et la solution est homogénéisée par agitation une dernière fois. La solution est ensuite versée dans des flacons universels qui sont fermés de manière étanche à l'aide de bouchons possédant un joint. Les flacons fermés sont ensuite placés dans une étuve à 356 K durant 72 h afin que la polycondensation

se réalise. A la suite de cette étape, les flacons sont ouverts et la température de l'étuve est changée pour 378 K. Cette étape de séchage dure 5 jours. On obtient alors un monolithe de xérogel de résorcinol et de formaldéhyde dans chaque flacon universel utilisé. L'extraction du xérogel du flacon est réalisée en fracturant le xérogel à l'aide d'une tige métallique (*Figure 4.2*).

1.2. Pyrolyse et activation

La pyrolyse et l'activation sont réalisées de manières simultanées. Les conditions d'activation sont les mêmes que pour les hydrochars du *Chapitre 3*. Un four tubulaire en acier a été utilisé à ces fins. Le xérogel est alors réduit en morceau d'environ 5 mm à l'aide d'un mortier et d'un pilon en agate tout en prenant garde à ne pas trop écraser celui-ci. Un broyage trop important pourrait altérer la texture du xérogel. Un ratio d'activation (**W**) égal à 3 est utilisé. 30 g de xérogel et 90 g de KOH sous forme de lentilles sont donc mélangés dans un creuset en nickel. Le creuset est ensuite placé dans le four. Le four est balayé par de l'azote et mis en chauffe à une vitesse de 3 K.min⁻¹ jusqu'à atteindre une température plateau de 1023 K. Cette température est maintenue durant 1 h. A l'issue de ce palier, le four est laissé à refroidir sous balayage d'azote. Le lendemain, four est ouvert, le creuset est extrait du four et laissé avec son contenu (charbon activé, carbonates et potassium métallique) sous hotte durant 12 h afin que l'humidité ambiante oxyde lentement le potassium éventuellement présent. A la suite de cette étape, le produit est ramolli à l'eau bi-distillée puis lavé trois fois à l'eau en utilisant une filtration sur Büchner. Un lavage à l'acide chlorhydrique (0.1 mol.L⁻¹) est ensuite répété trois fois afin d'éliminer les restes de carbonates. Un lavage à l'eau bi-distillée est ensuite à nouveau réalisé dans le but d'éliminer les résidus d'acide chlorhydrique. Le charbon est alors placé dans une cartouche en cellulose préalablement séchée et pesée. Cette cartouche est fermée à l'aide de laine de quartz et placée dans un Soxhlet (eau bi-distillée) durant 3 jours. La cartouche est ensuite séchée puis pesée afin d'obtenir le rendement d'activation. Cette opération a été intégralement réalisée 8 fois afin d'obtenir la quantité suffisante de matériau nécessaire aux prochaines expériences et de prévoir un stock de sécurité en cas d'échec. Le matériau obtenu est un charbon activé qui est utilisé plus tard comme support de nanoparticules. Dans ce cas, le rendement d'activation vaut 37.8 %.

Un essai a aussi été réalisé dans les mêmes conditions mais sans agent d'activation et donc sans étape de lavage afin de quantifier la plus-value au niveau de la texture apportée par l'étape d'activation. On obtient donc, à l'issue de cette étape, un charbon non activé. En première approche, les textures du xérogel non activé et non pyrolysé (**XRF**), du xérogel pyrolysé (**cXRF**) et du xérogel activé (**AcXRF**) ont été évaluées par adsorption de diazote. Les isothermes d'adsorption d'azote sont présentées en *Figure 4.3*.

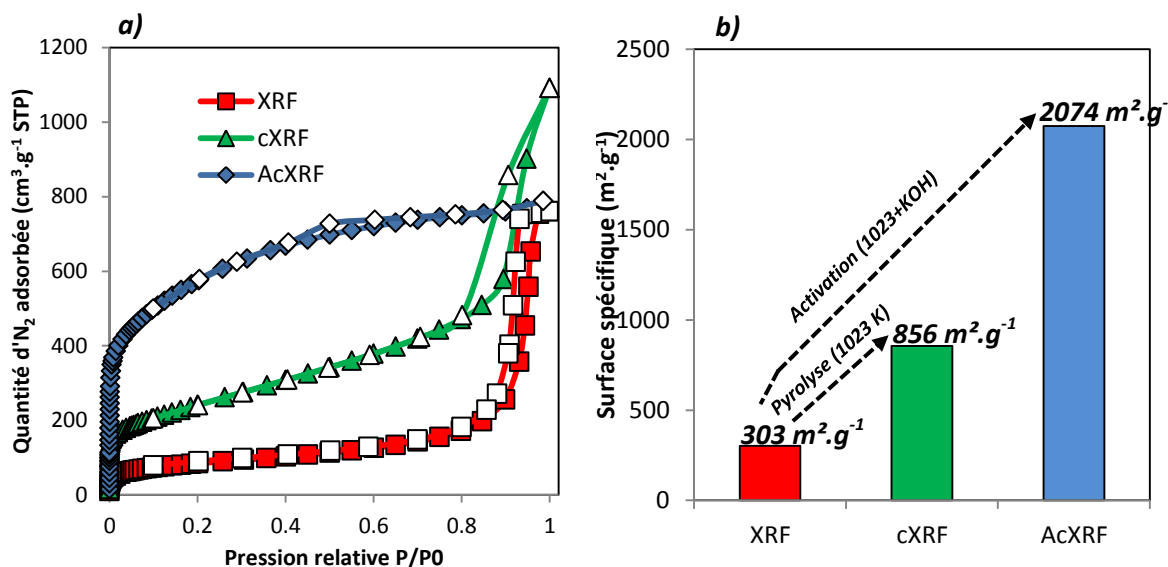


Figure 4.3 : Données d'adsorption pour l'analyse texturale des trois matériaux : **(a)** Isothermes d'adsorption de diazote à 77 K (marqueurs vides pour la désorption), **(b)** surfaces spécifiques selon la méthode BET

Les isothermes du xérogel (XRF) et du xérogel carbonisé (cXRF) sont de type IV ce qui montre le caractère principalement mésoporeux de ces matériaux. L'isotherme d'adsorption sur le charbon activé (AcXRF) est une isotherme mixte combinant les types I et IV. Son plateau est en effet le marqueur d'une isotherme de type I et donc d'un matériau microporeux. La non horizontalité du plateau ainsi que la très petite hystérèse présente vers $P/P^0=0.5$ montrent qu'une mésoporosité relativement étroite existe. Les surfaces spécifiques calculées à l'aide de la méthode BET montrent le développement de la surface spécifique lié à la pyrolyse ainsi qu'à l'action conjointe de la pyrolyse et de l'activation (**Figure 4.3.b**). L'activation apparaît donc encore une fois comme une étape nécessaire pour développer la surface spécifique des matériaux mais aussi les rendre plus microporeux que mésoporeux, et ainsi les rendre compatibles avec une application de type stockage de H₂ par sorption.

1.3. Dopage à l'aide d'un précurseur métallo-organique

1.3.1 Principe du dopage, choix du métal et du complexe

Afin d'améliorer les propriétés d'adsorption des matériaux carbonés, le dopage via une décoration par des nanoparticules métalliques est une option envisageable. Le nickel, comme une grande partie des métaux de transition, peut chimisorber H₂ à température ambiante [7-9]. Des études de l'impact d'une décoration avec des nanoparticules métalliques sur les propriétés de sorption de matériaux carbonés ont déjà été réalisées [10-12]. Cependant, les études concluant réellement sur l'efficacité d'un tel dopage sont rares [12, 13]. Ceci provient en partie du fait que sur certains de ces métaux, l'hydrogène, en opposition au palladium par exemple, ne s'absorbe pas et ne forme pas d'hydrures [14, 15]. Il a en effet été démontré que la formation de telles structures dans l'intervalle 0-75 MPa est hautement improbable [16-18]. En outre, par rapport à des métaux tels que le platine, on observe une contribution plus importante des orbitales s et d lors de la chimisorption de H₂. Ceci est à l'origine de grandes différences en termes de propriétés de chimisorption [19]. Les conséquences de cette absence de formation d'hydrures et d'une chimisorption plus faible sont que les quantités adsorbées par le nickel sont souvent plus basses que sur des métaux nobles tels que le rhodium, le palladium, le ruthénium, l'iridium et le platine. Néanmoins, en raison de leur rareté, le coût de tels métaux nobles reste prohibitif vis-à-vis d'une application à grande échelle. A titre

d'exemple, le platine est donné, par la bourse des métaux de Londres (*London Metal Exchange* : LME), à 33 €.g⁻¹ (achat à l'once) environ tandis que le nickel n'est qu'à 0.008 €.g⁻¹ (achat à la tonne) sur les 6 premiers mois de 2016. Sans prendre en compte les économies d'échelle, le rapport de prix de revient entre ces deux métaux est alors environ égal à 4000. Ces prix ne prennent pas en compte l'impact écologique, géopolitique ainsi que la toxicité éventuelle des métaux. Ils sont seulement des indicateurs permettant de monter la potentialité économique qu'aurait l'utilisation d'un métal plutôt qu'un autre. Ainsi, en se basant sur ce seul critère économique et pour une utilisation à grande échelle, le nickel semble être un candidat de choix.

Ici, une voie innovante de synthèse de nanoparticules a été choisie. Il s'agit d'une nucléation hétérogène en milieu supercritique. Le principe consiste à solubiliser un complexe métallo-organique dans un fluide supercritique (du dioxyde de carbone dans ce cas) afin d'entraîner une nucléation hétérogène sur un matériau support (le charbon activé). C'est une voie connue et communément utilisée dans le milieu de la recherche pour synthétiser des nanoparticules [20-24]. En outre, cette voie de synthèse a fait ses preuves en ce qui concerne la synthèse de nanoparticules en vue d'améliorer les propriétés de stockage de H₂ sur des matériaux carbonés ou non [25-27].

Le complexe métallo-organique choisi ici pour décorer le charbon activé est l'acétylacétonate de nickel (II) ou 2,4-Pentanedione de nickel(II) (Ni(acac)₂). La solubilité de ce complexe se situe entre 0 et 0.6 mmol.mol_{CO₂}⁻¹ à 333 K et à une pression comprise entre 10 et 30 MPa. Il existe des complexes plus solubles tels que le nickelocène ou Bis(cyclopentadienyl) de nickel(II) (Ni(cp)₂) dont la solubilité varie entre 1.8 et 2.18 mmol.mol_{CO₂}⁻¹ à 333 K et à une pression comprise entre 10 et 17.5 MPa [28]. Néanmoins, les fournisseurs de ces complexes ne sont pas nombreux. On pourra citer Merck® et Sigma Aldrich®. Chez le fournisseur que nous avons choisi, le prix du Ni(cp)₂ est d'environ 30 €.g⁻¹ tandis que celui du Ni(acac)₂ est d'environ 5 €.g⁻¹ ce qui représente un rapport de 1 pour 6. Le Ni(cp)₂ présente en plus l'inconvénient d'être inflammable. Le prix ainsi que les risques liés à la manipulation des complexes de nickel ont alors déterminé le choix du Ni(acac)₂ (*Figure 4.4*).

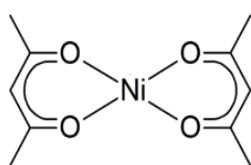


Figure 4.4 : Formule topologique de l'acétylacétonate de nickel (II) ou Ni(acac)₂ de formule brute Ni(C₅H₇O₂)₂

1.3.2 Etude du complexe par analyse thermogravimétrique

Après l'étape de décoration, et afin de décomposer la partie organique du complexe et d'obtenir des nanoparticules métalliques, il est possible de chauffer le matériau obtenu à l'issue du dopage supercritique sous atmosphère inerte. A ces fins, une étude par thermogravimétrie a été menée sur le complexe métallo-organique. Celle-ci consiste en une chauffe à 5 K.min⁻¹ jusqu'à 1023 K sous balayage d'argon. Une analyse DSC (calorimétrie différentielle à balayage) a été aussi réalisée de manière simultanée. Le thermogramme de ce complexe est présenté en *Figure 4.5*.

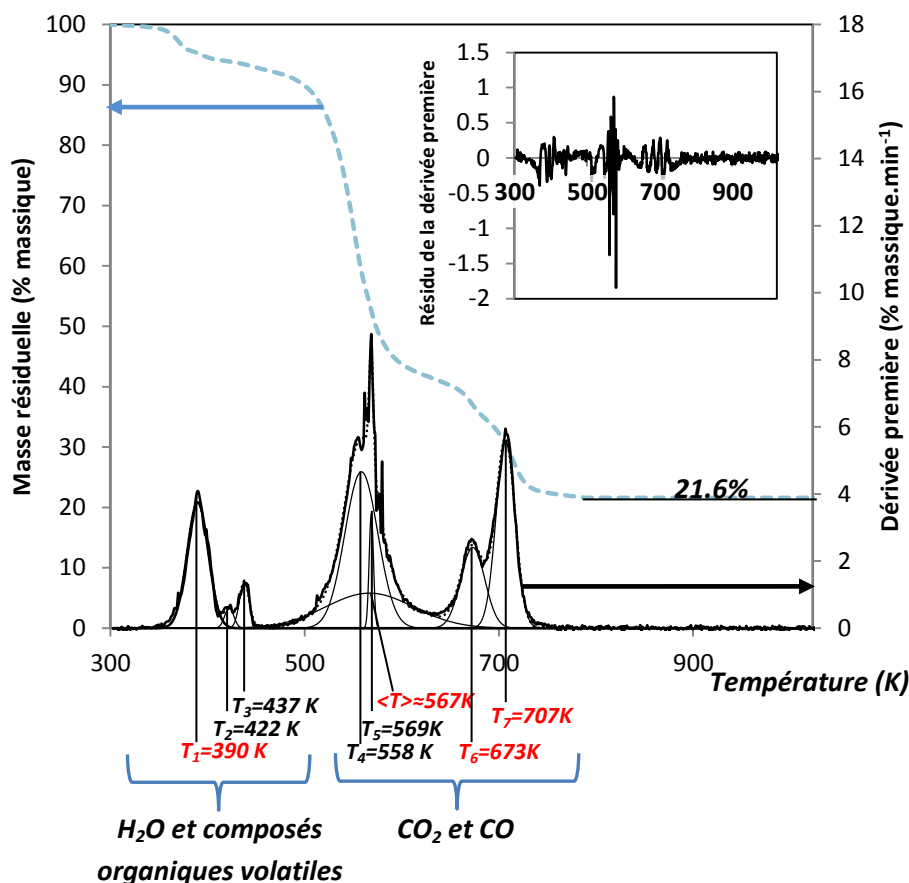


Figure 4.5 : Thermogramme de la décomposition de l'acétylacétonate de nickel (II) sous atmosphère inerte d'argon et sa dérivée première. Les positions des pics principaux sont en rouge

On constate alors que la masse résiduelle finale vaut 21.6 %. La masse molaire du $\text{Ni}(\text{acac})_2$ étant de $256.91 \text{ g.mol}^{-1}$, le pourcentage massique de nickel théoriquement contenu dans ce complexe est de 22.85 %. Cette différence peut s'expliquer par la pureté du complexe utilisé qui est de 95 %. La dérivée première est présentée dans la même figure. La dérivée première est exprimée en point de variation de masse (%) par minute ce qui est absolument identique à une dérivée première en point de variation de masse par Kelvin puisque la rampe en température de 5 K.min^{-1} est scrupuleusement respectée durant l'expérience. Une régression multiple à l'aide de fonctions gaussiennes est alors réalisée sur cette dérivée dans le but de mesurer précisément les températures auxquelles le complexe se décompose. Les résidus sont relativement faibles sauf dans le massif de pic central ($T \approx 567 \text{ K}$) où leur pleine échelle est égale à 37% de celle des pics. Ceci a pour origine la finesse des pics. Un très faible écart de la régression aux données expérimentales peut être à l'origine de ce décalage. Ces écarts ne sont donc pas représentatifs d'une erreur majeure de régression. Les premiers pics du thermogramme ($T < 500 \text{ K}$) correspondent à différentes formes d'eau liée au complexe ainsi qu'aux volatils contenus dans la poudre du complexe. On note ensuite une première décomposition du complexe vers 569 K suivie d'une deuxième à 673 K et d'une troisième à 707 K. Ces températures sont sensiblement égales à celles données dans la littérature. De plus, la morphologie du thermogramme est identique. Les valeurs données dans la bibliographie pour ces pics sont 507, 637 et 678 K [29]. Ces pics correspondent aux émissions de CO et de CO_2 . On note toutefois un décalage, par rapport aux valeurs données ici, compris entre une trentaine et une soixantaine de

Kelvins. Ce décalage peut être dû à la forme du creuset et à la présentation de l'échantillon d'une manière générale, au flux de gaz ainsi qu'à la vitesse de chauffe dans la balance.

Couplée à cette ATG, une calorimétrie différentielle a aussi été réalisée. Les résultats de cette calorimétrie sont présentés en [Figure 4.6](#).

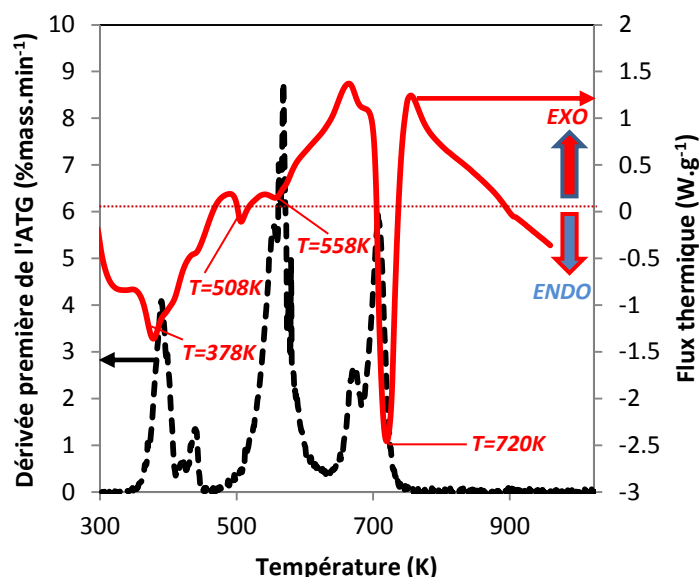


Figure 4.6 : Présentation simultanée de la dérivée première de l'ATG et de la DSC

Tout d'abord, on constate que les minima locaux du flux thermique correspondent globalement aux maxima locaux de la dérivée première de l'ATG. Ceci nous renseigne alors sur la validité de la calorimétrie qui doit, en l'absence de transitions de phases, présenter des caractéristiques similaires à l'ATG. Ensuite, on observe un pic fortement endothermique à 720 K. Un tel pic endothermique peut être associé à la décomposition finale des résidus issus de la partie organique du complexe et donc à l'obtention du nickel métallique. En effet, ce type de composé n'est pas sujet à des décompositions exothermiques [30]. On note l'absence de toute autre variation particulière du thermogramme ou de la courbe de DSC au-delà de 720 K. Ceci signifie que la décomposition du complexe est achevée. A l'issue de l'expérience d'ATG-DSC, l'échantillon est ferromagnétique (ce caractère est constaté par aimantation) ce qui suggère que le métal est globalement sous forme de métal réduit. La température de traitement du matériau dopé est fixée à 720 K et la durée du plateau à 6h afin de s'assurer de la qualité du traitement thermique.

1.3.2 Dopage par voie supercritique

Le dopage a été effectué dans le but d'obtenir une série d'échantillons contenant 2, 7, 10, 20, 30 et 40 % de nickel par rapport à la masse de charbon activé introduite dans le réacteur. La masse de charbon activé introduite dans ce réacteur étant de 2 g, les masses de complexe introduites dans celui-ci sont 0.18, 0.61, 0.87, 1.75, 2.63 et 3.50 g. Elles correspondent respectivement aux teneurs désirées qui sont 2, 7, 10, 20, 30 et 40 %. Le réacteur, fourni par Autoclave France®, possède un volume interne de 50 mL. Le complexe est alors mélangé physiquement à la spatule avec le charbon activé puis placé dans l'autoclave.

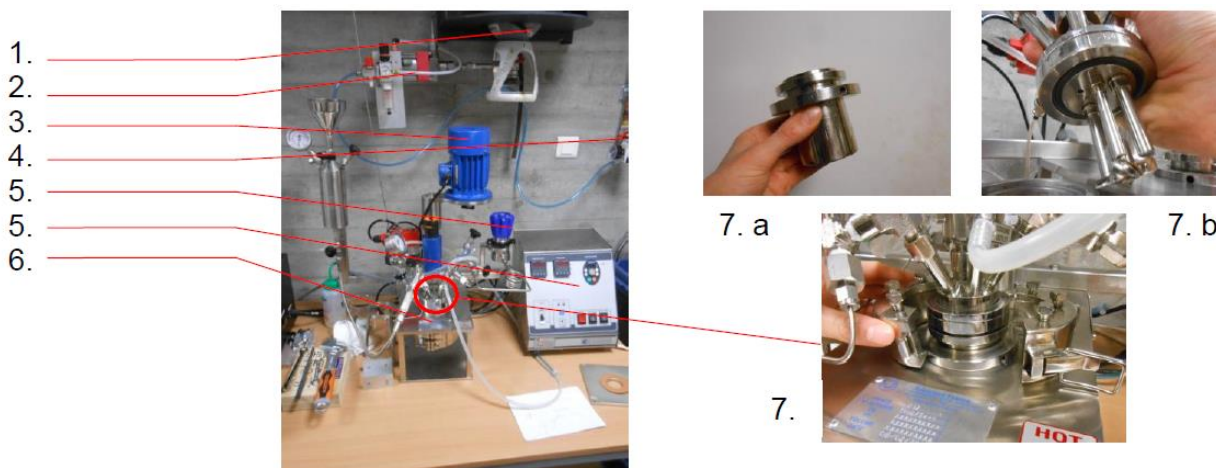


Figure 4.7 : Le réacteur de synthèse en milieu super critique (Autoclave France®), avec : **1.** Bouteille de dioxyde de carbone, **2.** Pompe à piston assurant la montée en pression, **3.** Moteur de l'agitateur, **4.** Arrivée d'air comprimé alimentant la pompe et refroidissant le réacteur et le moteur de l'agitateur, **5.** Vanne de sécurité régulant la pression maximale, **6.** Régulateur de température, d'agitation et contrôleur de pression, **7.** Dispositif de chauffe de l'autoclave, **7.a** Partie inférieure (corps) de l'autoclave (réacteur), **7.b** Partie supérieure, fermant l'autoclave comportant les sondes de contrôle (température et pression) et l'hélice de l'agitateur

Il a été démontré que des co-solvants, appartenant aux premiers termes des alcools, peuvent aider à la solubilisation du complexe dans le but d'aider à sa future nucléation [28]. Dans certains travaux, une concentration de 5 % molaire d'éthanol ($\text{CO}_2/\text{EtOH} : 95/5 \%$) est utilisée afin d'effectuer cette solubilisation [26]. Dans le cadre de ce travail, une concentration similaire est utilisée. Le volume d'éthanol correspondant à ajouter avant la fermeture de l'autoclave est de 1.8 mL. Ce volume a été calculé à l'aide de l'équation Peng-Robinson. Une fois l'éthanol ajouté, l'autoclave est rapidement fermé puis pressurisé jusqu'à 10 MPa à l'aide de dioxyde de carbone. Le mélange est alors placé sous agitation à $400 \text{ t} \cdot \text{min}^{-1}$ et mis en chauffe jusqu'à atteindre la température de 313.15 K. La chauffe induisant une élévation de pression, une vanne de sécurité est utilisée afin de réguler la pression du réacteur. Lorsque la température atteint 313.15 K, un chronomètre est déclenché et le système est gardé en l'état, toujours sous agitation, durant 3 h. A l'issue de cette durée, la chauffe est arrêtée et la vanne de vidange est ouverte très lentement afin d'obtenir une chute de pression de $0.083 \text{ MPa} \cdot \text{min}^{-1}$. Cette vitesse de dépressurisation correspond à celle qu'il faut fixer pour obtenir une vidange du système en 2 h. Après cette vidange, le réacteur est ouvert et l'échantillon est récupéré.

1.3.3 Décomposition de la partie organique du complexe

Comme il a été précisé en amont, la partie organique du complexe doit être décomposée afin d'obtenir des nanoparticules de métal. A cet effet, 1.5 g de matériau dopé sont placés dans un creuset en silice. Le creuset en silice est ensuite placé dans un four tubulaire dont le diamètre interne du tube vaut 4 cm. Le gaz utilisé, de l'argon, balaye le four durant toute la durée de l'expérience. Le débit de balayage utilisé est de $70 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. La montée en température s'effectue à une vitesse de $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. La température de plateau vaut 723 K et est gardée constante durant 6 h. Une fois les 6 h écoulées, le maintien en température est stoppé et la descente, libre et non monitorée en température, dure environ 12 h. Enfin, le tube est ouvert et l'échantillon rapidement placé dans un

pilulier afin d'éviter qu'il ne soit trop exposé à l'oxygène de l'air et à l'humidité ambiante. Au moment de la réalisation des synthèses, le laboratoire ne disposait pas encore de boîte à gants permettant les synthèses et le conditionnement des échantillons sous gaz inerte. L'échantillon s'oxyde donc légèrement en sortant du four d'où l'intérêt de laisser le four refroidir totalement (jusqu'à 300 K) sous gaz inerte et de placer rapidement l'échantillon dans un pilulier fermé. Des cas de pyrophoricité ont en effet été observés pour le même type d'échantillon synthétisés à l'aide de d'acétylacétonate de cobalt. Le fait de mettre l'échantillon dans un pilulier ne le préserve pas de l'oxydation mais la rend plus progressive et moins brutale. Cela évite en outre la formation de points chauds, éventuellement incandescents, pouvant endommager la structure du matériau en induisant un frittage et/ou une destruction de porosité.

2. Composition, caractérisation morphologique et structurale

2.1. Absorption atomique et quantification du nickel

Afin d'obtenir la teneur réelle en métal de chaque matériau, 100 mg d'échantillon sont minéralisés grâce une digestion en autoclave. A cet effet, les 100 mg de chaque matériau sont placés dans des bombes en téflon en présence de 3.2 mL d'acide nitrique (HNO₃) (Sigma-Aldrich®, 65 %) et de 4.8 mL d'acide sulfurique (H₂SO₄) (Fluka®, 95-97 %). La digestion est réalisée dans un four à microondes de modèle Titan MPA (Perkin-Elmer®). Les bombes en téflon sont alors portées en 5 minutes à 493 K et maintenues à cette température durant 45 minutes. L'expansion du gaz initialement contenu dans les bombes ainsi que les gaz dégagés durant la digestion amènent la pression interne dans un intervalle compris entre 1 et 1.5 MPa. L'ensemble des solutions récupérées est ensuite dilué à l'aide d'une solution à base d'eau ultra-pure (Roth, ROTISOLV®, HPLC Gradient Grade, ≥ 18.2 MΩ.cm) contenant 1% en volume de HNO₃ afin d'éviter les précipités. Ces dilutions permettent d'atteindre des concentrations en nickel autorisant une lecture d'absorbance correcte par le spectromètre de flamme (PinAAcle 900T, Perkin-Elmer®). Les concentrations visées sont dans l'intervalle 0-2 mg.L⁻¹. Les solutions sont ensuite passées au spectromètre de flamme en utilisant une lampe multiéléments contenant du nickel. La longueur d'onde utilisée pour l'expérience était 232 nm. Les teneurs obtenues sont tout d'abord exprimées en fraction par rapport à la masse totale de l'échantillon :

$$f(Ni)_{/m_{tot}} = \frac{m_{Ni}}{m_{Ni} + m_{charbon\ activé}} \quad (\text{équation 1})$$

avec $f(Ni)_{/m_{tot}}$ désignant la teneur en métal mentionnée. Afin de comparer ces résultats avec les valeurs attendues, il est nécessaire de transformer ces fractions en fractions par rapport à la masse de charbon activé :

$$f(Ni)_{/m_{charbon\ activé}} = \frac{m_{Ni}}{m_{charbon\ activé}} = \frac{f(Ni)_{/m_{tot}}}{1 - f(Ni)_{/m_{tot}}} \quad (\text{équation 2})$$

Le pourcentage de nickel (%Ni) est obtenu en multipliant cette dernière fraction par 100. Ces pourcentages valent alors 1.98, 6.69, 10.27, 19.10, 25.91, et 31.88 correspondant respectivement aux teneurs d'origine : 2, 7, 10, 20, 30, et 40 %. Les matériaux sont alors nommés d'après leurs teneurs réelles en nickel. Les noms complets adoptent la forme suivante :

AcXRF_KOH_W3_X%Ni

Comme X%Ni est le seul terme variable de cette notation dans cette partie de la thèse, la notation est ici simplement abrégée par :

X%Ni

Dans le cadre de cette notation, la teneur en nickel est arrondie et prend les valeurs suivantes : 2, 7, 10, 19, 26 et 32%. Une teneur supérieure à la teneur théorique est obtenue dans le cas du matériau 10%Ni. Ceci est possible dans le cas où une petite hétérogénéité de synthèse aurait lieu, chargeant un peu plus une partie du carbone qu'une autre. De plus, l'activation du xérogel est réalisée dans des creusets en nickel. Une petite particule de nickel peut avoir été arrachée du creuset augmentant alors la teneur en nickel.

Le rendement en métal est défini comme le rapport de la teneur réelle obtenue par la teneur théorique souhaitée à l'origine. La [Figure 4.8.a\)](#) présente les teneurs réelles en nickel en fonction de la teneur théorique. La [Figure 4.8.b\)](#) présente le rendement en nickel en fonction de la teneur théorique.

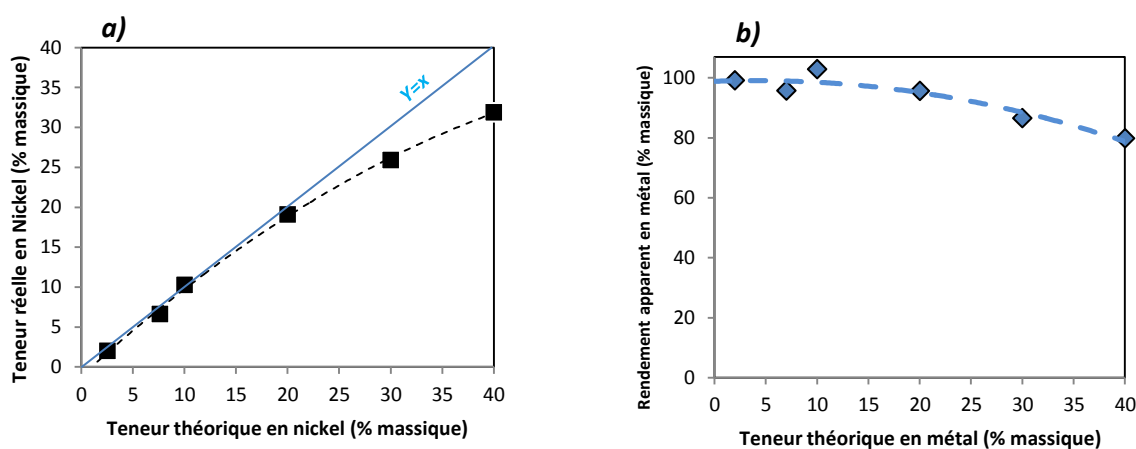


Figure 4.8 : (a) Teneur réelle en nickel, et (b) rendement en nickel en fonction de la teneur théorique en nickel

Lorsque la teneur théorique en nickel dépasse 10 %, on note une diminution significative de la teneur réelle et du rendement. Cette différence augmente lorsque la teneur théorique augmente. Cela peut avoir deux origines. Soit une partie du nickel encore solubilisé ou en suspension dans l'autoclave est éliminée lors de la dépressurisation de celui-ci, soit la fraction de matière non-métal augmente légèrement à cause d'une partie des produits de décomposition du complexe métallo-organique. C'est ce dernier point qui pousse à qualifier le rendement « d'apparent ». Ces deux hypothèses sont probables au regard de l'imagerie par microscopie électronique en transmission et du fait que des résidus de complexe sont détectés, à l'œil nu, à la sortie de la vanne de vidange.

2.2. Morphologie et microscopie électronique en transmission

2.2.1 Morphologie générale

À l'issue de la synthèse, une observation au microscope électronique en transmission est réalisée sur l'ensemble des matériaux. La [Figure 4.9](#) présente un exemple de la morphologie habituelle observée sur ces matériaux.

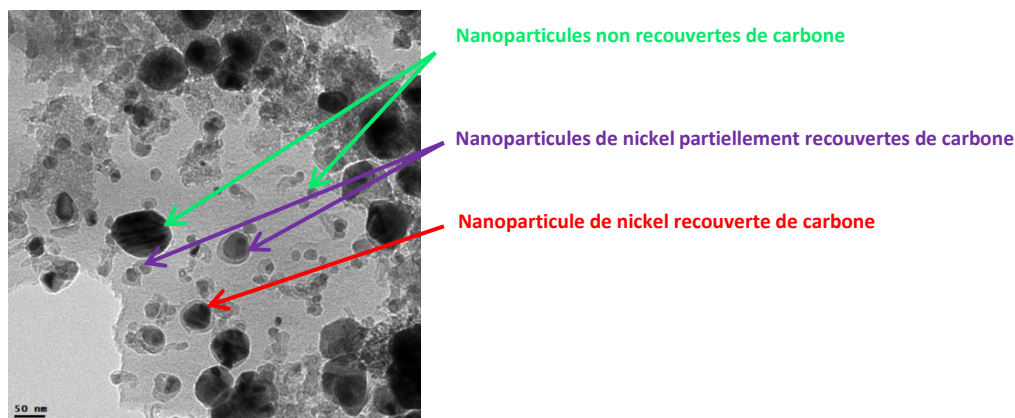


Figure 4.9 : Imagerie par microscopie électronique en transmission de l'échantillon 19%Ni ($\times 22000$)

Sur l'ensemble des images et à faible grossissement ($< \times 10000$), on observe des grains de carbone présentant des angles vifs et typiques des gels carbonisés. À un grossissement supérieur, les nanoparticules à proprement parler sont observables. Celles-ci sont relativement hétérogènes en taille et présentent une forme plus ou moins sphérique (**Figure 4.9**). Une partie d'entre elles est totalement recouverte d'une couche de carbone tandis que les autres sont partiellement ou totalement exemptes de cette couche de carbone. Cette couche de carbone trouve son origine dans la décomposition puis la re-condensation d'une partie des produits de décomposition de la partie organique du complexe. Le détail d'observation de cette croûte de carbone est donné dans les **Figure 4.10.a**) et **Figure 4.10.b**). La **Figure 4.10.a**) est un exemple montrant que l'épaisseur de la couche est relativement homogène sur les particules concernées. Celle-ci a une épaisseur comprise entre 5 et 8 nm. La **Figure 4.10.b**) montre une organisation partielle pouvant correspondre à un début de graphitisation et ainsi à une éventuelle structure turbostratique. Après mesure à l'aide du logiciel ImageJ[®] on obtient une longueur moyenne entre deux franges de même couleur. Celle-ci vaut environ 0.39-0.4 nm ce qui est légèrement supérieur à la distance entre les feuillets du graphite (0.335 nm) et peut donc correspondre à un état précoce de la mise en place d'une telle structure. De plus, des structures similaires ont déjà été observées dans la littérature [31, 32].

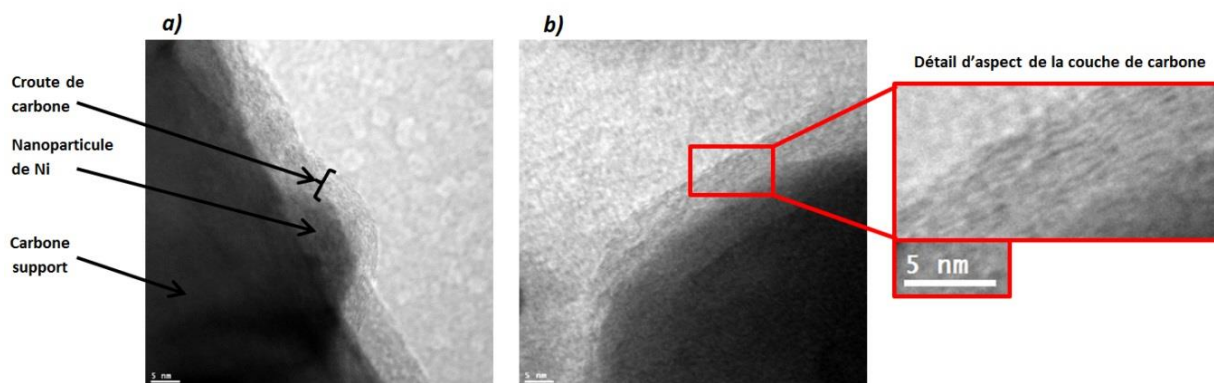


Figure 4.10 : Détail de la couche de carbone en surface de certaines nanoparticules : **(a)** Morphologie générale de la croûte, **(b)** Détail de structure de la croûte de carbone.

En outre, le nickel est connu pour être un catalyseur de la graphitisation. Ces graphitisations catalysées par des métaux sont, pour la plupart d'entre elles, efficaces à partir de 1100 K [33, 34]. Il a

même été démontré que, dans certaines conditions, elles pouvaient être conduites à des températures encore plus basses et comprises entre 673 et 973 K [35]. La description d'une telle structure est importante car elle pourrait expliquer les bonnes (par une bonne intimité de contact) ou mauvaises (par inaccessibilité du nickel) propriétés d'adsorption de H₂. Les phénomènes de désactivation de catalyseurs par encapsulation ou dépôt d'une matrice sont en effet connus depuis longtemps [36, 37].

2.2.1 Taille des nanoparticules

L'imagerie réalisée au microscope électronique à transmission (MET) permet d'observer un grand nombre de nanoparticules. Ainsi, pour les matériaux 7, 10, 19, 25 et 32, ce sont plus de 1500 nanoparticules qui sont identifiées pour chaque matériau. Le diamètre de Féret est quantifié grâce au traitement de l'image expliqué en [Chapitre II](#). On peut avoir une idée de la disparité en tailles des nanoparticules lorsque l'on observe quelques clichés pris au MET ([Figure 4.11](#)).

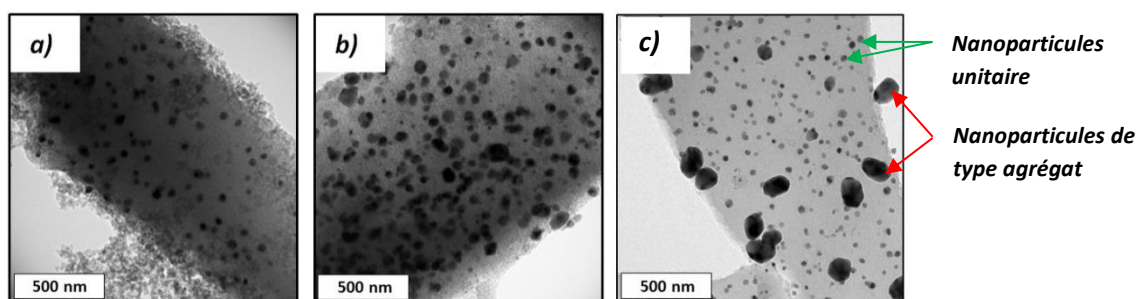


Figure 4.11 : Cliché MET sur les échantillons **(a)** 10%Ni, **(b)** 19%Ni, **(c)** 32%Ni

On note alors l'hétérogénéité concernant la taille des nanoparticules. Toutefois, on remarque que, de manière simple, deux catégories de nanoparticules se distinguent. Il existe des nanoparticules « unitaires » et de petite taille et présentes en grand nombre, et des particules de type « agrégats ». La taille de ces dernières augmente clairement en fonction de la teneur en nickel. Il est alors possible de calculer un diamètre de Féret moyen sur chaque matériau. Si l'on prend un modèle de sphère, le diamètre moyen peut aussi être calculé par une pondération en volume. La représentation de ces diamètres moyens en fonction de la teneur réelle en nickel est donnée en [Figure 4.12](#).

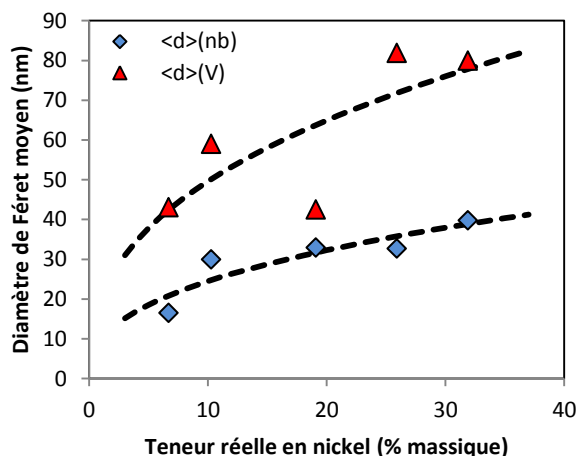


Figure 4.12 : Diamètres de Féret moyens calculés par pondération en nombre (nb) ou par pondération en volume (V) moyens en fonction de la teneur en nickel

On note alors que pour les matériaux dopés, le diamètre moyen en nombre ($\langle d \rangle_{(nb)}$) varie entre 16.5 et 39.75 nm tandis que celui en volume ($\langle d \rangle_{(V)}$) est plutôt compris entre 42.5 et 79.9 nm. Ces deux types de diamètres sont des fonctions croissantes de la teneur en métal. Cette tendance est normale au regard du nombre et de la taille des agrégats qui sont censés augmenter lorsque la teneur en nickel augmente. Les diamètres pondérés en volume sont toujours plus élevés que les diamètres calculés par pondération en nombre. On peut aussi obtenir les distributions en taille des nanoparticules ; un exemple de distribution en taille est fourni en [Figure 4.13](#).

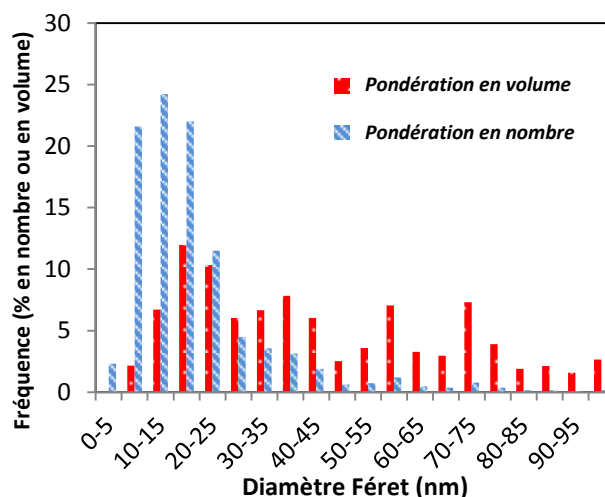


Figure 4.13 : Distribution de tailles de nanoparticules sur matériau 7%Ni

Il existe de fortes disparités entre la distribution en volume et la distribution en nombre. Ceci est dû au fait que le calcul des distributions en volume priorise les tailles de particules importantes. Quelques particules d'un diamètre important font ainsi inévitablement pencher la balance en faveur des diamètres les plus grands. Les distributions de taille pondérées en volume sont donc plus souvent décalées vers des tailles de particules supérieures que lorsqu'il s'agit de distribution de tailles de particules pondérées en nombre. Les distributions de tailles de nanoparticules des autres matériaux peuvent être trouvées en [Annexe A6](#).

2.3. Diffraction des rayons X

Une fois la morphologie des particules bien décrite, il est maintenant nécessaire de s'assurer qu'il s'agit bien de nickel métallique et qu'il est correctement cristallisé. Dans ce but, la diffraction des rayons X est un outil de choix. Un diffractomètre de modèle D8 Advance X-ray (Bruker®) adapté pour la diffraction de poudres et équipé d'une anticathode en cuivre fonctionnant à 40 kV et 40 mA, d'un monochromateur graphite et d'un détecteur de scintillation est utilisé pour les besoins d'une telle analyse. La diffraction des rayons X permet en outre d'obtenir des informations sur la nature chimique du nickel. Le diffractogramme obtenu sur le matériau 10%Ni est représenté à titre d'exemple en [Figure 4.14](#). Les pics observés correspondent à la diffraction des plans cristallographiques [111], [200] et [220] du nickel [38].

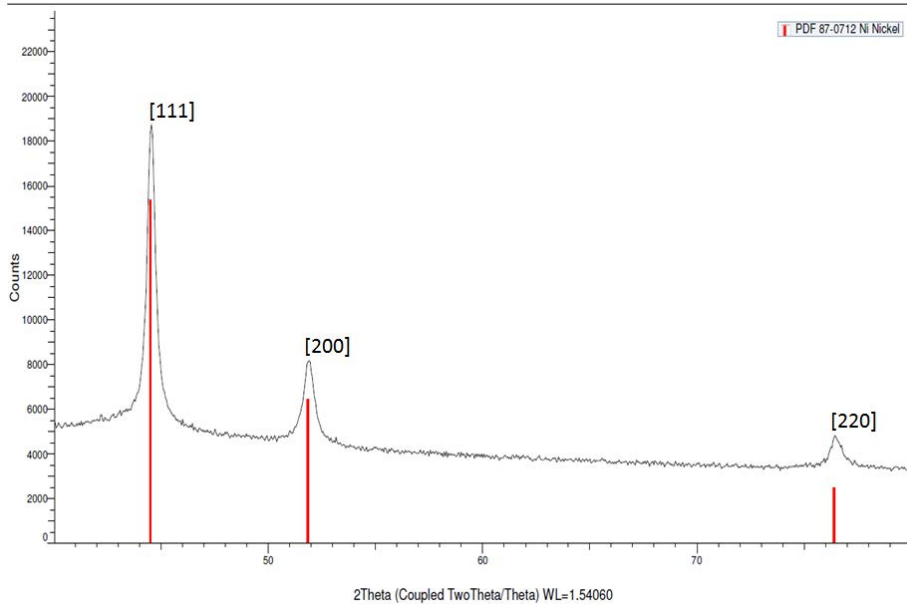


Figure 4.14 : Diffractogramme de rayons X sur le matériau 10%Ni en configuration 2 θ

Le diffractogramme montre une absence d'autres pics, notamment ceux spécifiques de l'oxyde de nickel [39]. On peut donc raisonnablement en déduire que la majeure partie du nickel est sous un état cristallin et réduit.

La **Figure 4.15.a)** montre la position de ces trois pics en fonction de la teneur en nickel tandis que la figure **Figure 4.15.b)** compare les tailles de cristallites affinement sur des pics de diffraction par la méthode de Pawley et application de la formule de Scherrer avec les tailles de nanoparticules obtenues par les observation au MET [40].

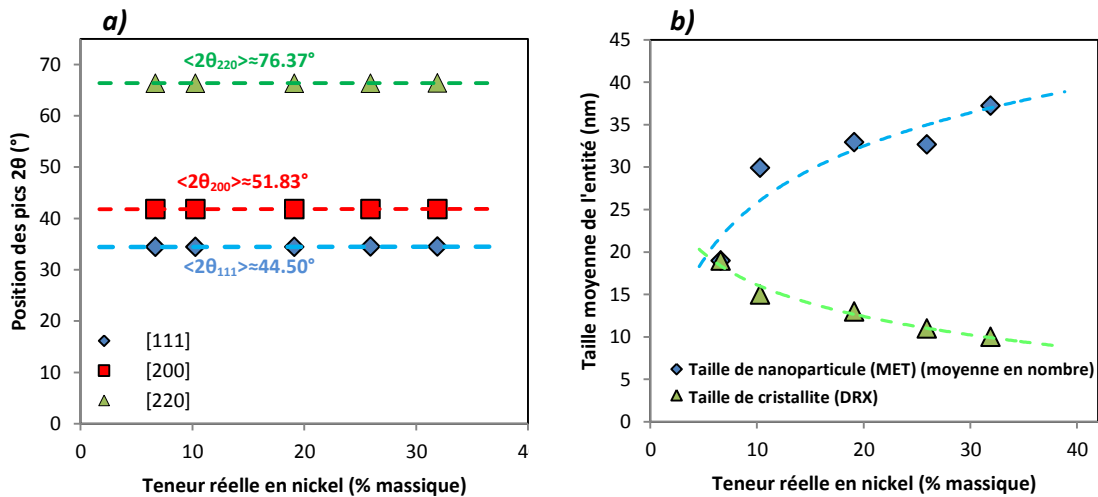


Figure 4.15 : **(a)** Position des pics du nickel, et **(b)** comparaison des tailles de cristallites et de nanoparticules en fonction de la teneur réelle en nickel.

La position des pics est constante quelle que soit la teneur en nickel. Cette position est identique au degré près à celle donnée dans la littérature [39]. Un léger écart entre la valeur théoriques et les positions mesurées peut toutefois être noté. Celui-ci a pour origine une très faible imprécision sur la mesure de la position du pic. Les tailles de cristallites mesurées pour les matériaux 7%Ni, 10%Ni,

19%Ni, 26%Ni et 32%Ni sont respectivement de 19, 15, 13, 11 et 10 nm. On assiste donc à une décroissance de la taille des cristallites alors que la taille des particules croît en fonction de la teneur en métal. Cette tendance permet de mettre en évidence qu'une observation de la taille des nanoparticules ne permet pas de déduire la taille des cristallites, et inversement. Dans ce cas de figure, affirmer que la taille des nanoparticules est donnée par l'équation de Scherrer appliquée à un diffractogramme est donc un raisonnement erroné. Lorsque les nanoparticules sont monocristallines, il est en effet possible d'utiliser la formule de Scherrer pour calculer les tailles de nanoparticules [41]. Dans le cas présent, la non-égalité entre la taille des nanoparticules indique que ces dernières sont de nature polycristalline.

2.4. Spectrométrie photoélectronique

2.4.1 Spectre du nickel et de l'oxyde de nickel

Si la diffraction des rayons X donne de précieuses informations sur le métal, elle ne fournit en revanche qu'une information moyenne sur tout le volume de l'échantillon. Elle ne donne donc pas accès à la chimie de surface. La spectrométrie photoélectronique (*X-ray photoelectrons spectrometry* : XPS), comme il a été vu dans le [Chapitre 2](#), est une technique de choix concernant l'étude des surfaces. On présente ici les résultats de spectrométrie obtenus sur l'échantillon 26%Ni à l'aide d'un spectromètre ESCAPlus (Omicron®) utilisant une source non monochromatique de magnésium dans la bande $K\alpha$ ($MgK\alpha$, $h\nu = 1253.6$ eV). Le pic C1 du carbone à 284.5 eV est utilisé pour corriger les énergies de liaisons. Le logiciel CASA a ensuite été utilisé pour procéder au lissage, régressions, soustraction de ligne de base de type Shirley et quantification du nickel. Les pourcentages atomiques sont ensuite calculés d'après les ratios d'intensité entre les différents pics et les facteurs de sensibilité de Scofield [42].

La [Figure 4.16](#) présente le spectre obtenu dans la région des pics $Ni2p_{1/2}$ et $Ni2p_{3/2}$ du nickel, soit entre 890 et 850 eV.

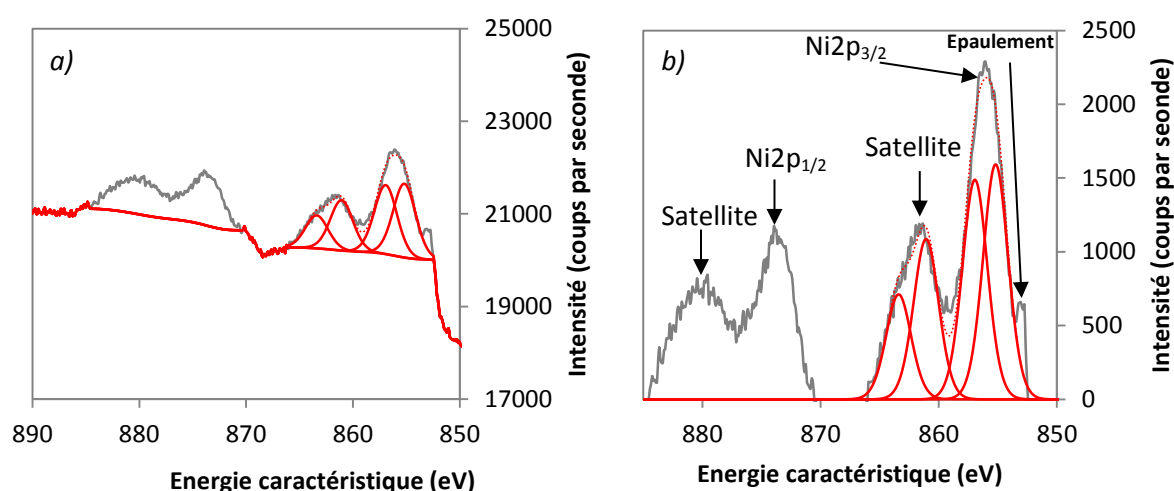


Figure 4.16 : (a) Spectre XPS de l'échantillon 26%Ni non corrigé dans la région 890-850 eV, et (b) spectre corrigé à l'aide de la ligne de base de type Shirley

Cette figure montre que le matériau 26%Ni exhibe 2 doubles pics dans la région 890-850 eV. Les pics principaux sont localisés à 872 eV et à 855 eV. Le caractère large de ces pics Ni2p_{1/2} et Ni2p_{3/2} leur confère le caractère dit de multiplet. Le bas ratio d'intensité entre ces pics principaux et leurs satellites suggère que le nickel est sous une forme de type oxyde de nickel (NiO) ou hydroxyde nickel (NiOH). La voie de synthèse « sèche » et à température relativement élevée (723 K) ainsi que la séparation/division, sous forme d'épaulement (*split*), du pic Ni2p_{3/2} permettent de trancher et d'affirmer qu'il s'agit d'oxyde de nickel. La basse intensité du pic relatif à l'épaulement suggère qu'il s'agit d'une oxydation incomplète et que le spectre serait une combinaison de celui de l'oxyde de nickel et du nickel réduit [43].

L'existence d'un carbure de nickel ne serait théoriquement pas à exclure mais la position du pic Ni2p_{3/2} semble trop élevée (856 eV) pour correspondre au carbure (852-853 eV) [44]. Il y a donc une forte probabilité pour que la surface soit composée d'un mélange de nickel réduit et d'oxyde de nickel ou d'un oxyde de nickel non stœchiométrique de type NiO_x avec x<1. Les ratios d'aires permettent de déterminer que la surface du matériau est constituée d'environ 1.5 % de nickel. Cette valeur est extrêmement faible au regard de la quantité mesurée par absorption atomique (26 % en masse). Cette valeur peut être expliquée par le fait qu'une partie des nanoparticules est recouverte de carbone et n'est donc pas accessible lors de cette analyse. Cela peut aussi partiellement s'expliquer par le fait que les nanoparticules ont un certain diamètre ce qui présuppose qu'une grande partie du nickel est à « l'intérieur » de celles-ci et non en surface. Plus les diamètres des nanoparticules augmentent et plus la surface apparente de nickel diminue.

2.4.2 Spectrométrie photoélectronique couplée à un grattage ionique

Afin de vérifier la nature interne des nanoparticules, un décapage ionique couplé à une spectrométrie photoélectronique est réalisée sur cette échantillon du matériau 30%Ni. Le plasma d'argon est formé grâce à une tension de 1500 V. Deux spectres sont alors réalisés. Le premier est réalisé à l'état initial tandis que le deuxième est réalisé après 180 s d'exposition au plasma (*Figure 4.17*).

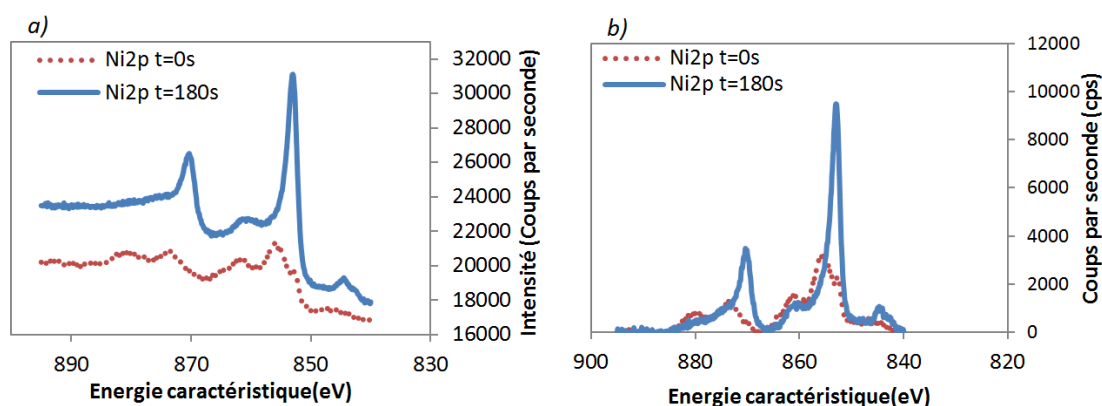
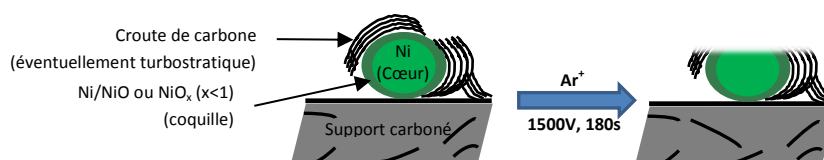


Figure 4.17 : (a) Spectres XPS de l'échantillon 26%Ni non corrigés dans la région 890-850 eV avant et après décapage ionique de 180 secondes, (b) Spectres XPS de l'échantillon 26%Ni corrigés à l'aide d'une ligne de base de type Shirley dans la région 890-850 eV avant et après décapage ionique de 180 secondes

Premièrement, lors du traitement, les pics perdent leur caractère large et donc de multiplet lors du décapage ionique. Deuxièmement, le ratio d'intensité entre les pics principaux ($\text{Ni}2p_{1/2}$ et $\text{Ni}2p_{3/2}$) et leurs satellites augmente grandement. Ceci montre la nature métallique réduite du nickel en-dessous d'une couche superficielle partiellement oxydée. Cet état globalement réduit peut s'expliquer par la présence de carbone au contact de nanoparticules de nickel. Il a été clairement démontré que des particules de nickel de tailles de l'ordre du micromètre, et donc *a fortiori* des particules de tailles de l'ordre du nanomètre, pouvaient être réduites au contact du carbone à des températures comprises entre 1173 et 1273 K [45]. Des études plus récentes montrent qu'il est possible de réduire le nickel à des températures plus basses, à des températures comprises entre 673 et 973 K et sous atmosphère de H_2 , de CH_4 , de CO ou encore de H_2O [35]. De telles espèces chimiques peuvent être dégagées durant la décomposition de la partie organique du complexe à 723 K sous Ar. L'émission de telles espèces chimiques, la présence de carbone dans l'environnement intime du nickel ainsi que l'absence d'apport d'oxygène durant la décomposition forment un environnement très favorable à la réduction du nickel. La durée de cette conversion, durant 6 h, est amplement suffisante en ce qui concerne la réduction de sels de nickel en nickel métallique [46]. On se permet donc de proposer une structure de type cœur/coquille dans laquelle la coquille est formée d'un mélange de nickel réduit et d'oxyde de nickel tandis que le cœur est formé de nickel réduit. Il apparaît que la quantité d'oxyde de nickel est très faible car aucun pic correspondant à l'oxyde de nickel n'a été détecté par diffraction des rayons X [47]. En outre, l'épaisseur de la couche contenant l'oxyde de nickel ne peut être calculée car le nickel n'est pas monolithique et il est fortement dispersé sous forme de nanoparticules. D'après l'imagerie au MET, un carbone de type turbostratique recouvre une partie des nanoparticules. La [Figure 4.18](#) récapitule les caractéristiques de la structure proposée.



[Figure 4.18](#) : Modèle général simple de nanoparticules proposé pour les échantillons décorés avec du nickel

2.4. Caractérisation texturale

2.4.1 Isothermes d'adsorption de diazote et de dioxyde de carbone

Morphologie des isothermes :

Afin de réaliser la caractérisation texturale des matériaux, une isotherme de diazote et une isotherme de dioxyde de carbone ont été réalisées sur chacun d'entre eux. La réalisation de chaque isotherme est précédée d'une étape de dégazage à 423 K. Cette température est inférieure à celle utilisée pour les matériaux ne contenant pas de métaux qui était de 523 K. On choisit une température inférieure à ce cas de figure dans l'éventualité où un frittage pourrait survenir à température réduite du fait de la basse pression. Du reste, l'adsorption est réalisée dans les mêmes conditions que celles décrites dans le [Chapitre 3](#). Les isothermes d'adsorption de diazote et de dioxyde de carbone sont présentées dans la [Figure 4.19](#).

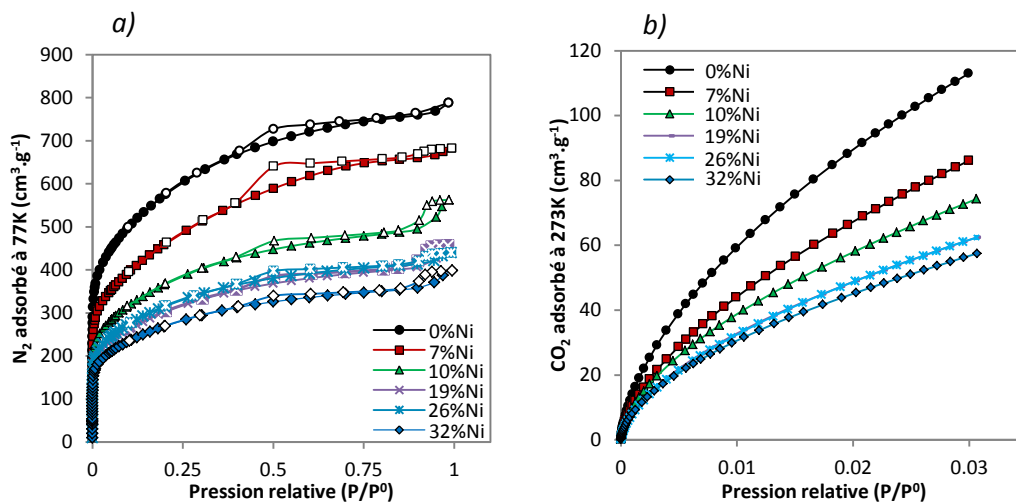


Figure 4.19 : Adsorption sur les charbons activés dopés au nickel : **(a)** adsorption de diazote à 77 K, et **(b)** adsorption de dioxyde de carbone à 273 K

On note que les isothermes de N_2 sont des isothermes combinant les types I et IV, démontrant le caractère majoritairement microporeux des matériaux. Les hystérèses à $P/P^0 \approx 0.95$ et $P/P^0 \approx 0.50$ ainsi que l'inclinaison du plateau d'adsorption dénotent la présence d'une mésoporosité. L'hystérèse à $P/P^0 \approx 0.50$ est le marqueur d'une mésoporosité assez étroite et sans doute contiguë en taille à la microporosité. L'hystérèse à $P/P^0 \approx 0.95$ est le marqueur d'une porosité plus large et sans doute séparée en taille de la microporosité. On note aussi un étagement des isothermes et donc des quantités adsorbées en fonction de la teneur en nickel des matériaux. Plus un matériau contient de nickel et moins il adsorbe et donc moins sa texture est développée. On peut supposer que cette diminution des propriétés texturales est due à la fois à un blocage des pores par les nanoparticules et à une densification, un alourdissement du squelette du matériau par les nanoparticules de nickel. Concernant les isothermes de CO_2 , de manière similaire, on note un étagement identique en fonction de la teneur en nickel. L'étagement de ces dernières isothermes est synonyme d'une diminution de porosité principalement dans le domaine des micropores lorsque la teneur en nickel augmente.

Volume poreux totaux :

Comme il a déjà été précisé en amont dans ce travail, les volumes poreux totaux sont calculés à $P/P_0 = 0.97$ afin d'éviter les artefacts éventuels aux abords de la pression de saturation. Le volume total des pores est alors calculé en approximant la densité de la phase adsorbée, à une telle pression, à celle de la phase liquide. Un exemple de ce calcul est fourni dans le [Chapitre 2](#). Les volumes totaux en fonction des teneurs réelles en métal sont présentés en dans la [Figure 4.20](#).

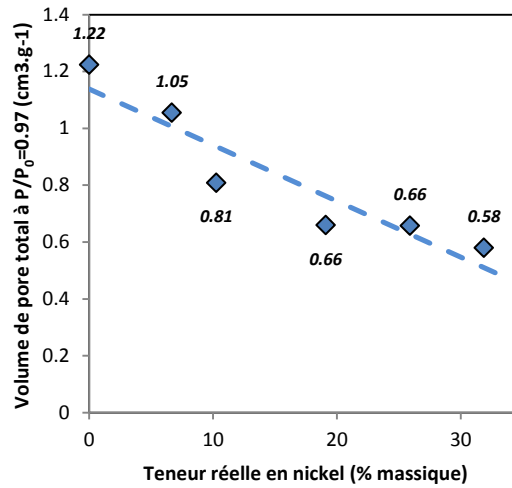


Figure 4.20 : Volumes poreux total en fonction de la teneur réelle en nickel dans les matériaux

On note que le volume poreux total diminue de manière quasi linéaire en fonction de la teneur en nickel. Le matériau non décoré (0%Ni) possède un volume de pores d'environ $1.22 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ tandis que le matériau 32%Ni n'en possède que $0.58 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ce qui correspond à une diminution d'environ 50% du volume poreux.

2.4.2 Méthodes classiques d'analyse texturale et 2D-NLDFT

Méthodes classiques :

Afin d'analyser plus finement cette diminution de porosité, on utilise les modèles classiques tels que la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET) pour les surfaces, de Dubinin et Radushkevich (DR) et de de Boer (*t*-plot) pour les volumes de micropores. Les résultats de ces analyses texturales sont donnés en Figure 20.

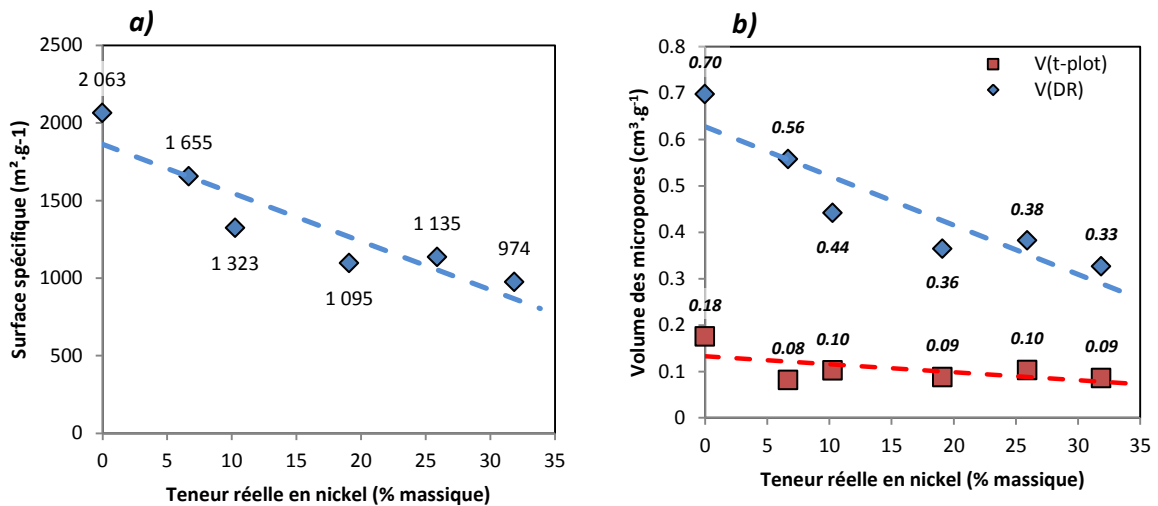


Figure 4.21 : Données texturales de cette série X%Ni : (a) Surface selon la méthode BET, et (b) volumes microporeux selon la méthode *t*-plot et DR

Les surfaces spécifiques selon la méthode BET et les volumes de micropores diminuent suivant une tendance similaire à l'évolution du volume total en fonction de la teneur de nickel. Ceci signifie que l'ensemble de la texture est fortement lié à la texture microporeuse comme il était supposé lors de

l'observation des isothermes d'adsorption de N_2 et de CO_2 . La décroissance du volume microporeux donné par la méthode t -plot est beaucoup moins franche et moins corrélée aux paramètres précédents. Cette dernière méthode est réputée être moins précise et donne, en conséquence, des résultats d'une moins bonne qualité en sous estimant les volumes microporeux.

Distributions de tailles de pores et grandeurs associées :

L'utilisation du modèle de 2D-NLDFT sur les isothermes d'adsorption de N_2 et de CO_2 par le biais du logiciel SAIEUS® permet d'avoir accès aux distributions de tailles de pores. Ces distributions de tailles de pores sont représentées en **Figure 22**. Ces distributions de tailles de pores sont réalisées en utilisant le coefficient de lissage λ minimal obtenu sur cette série de matériaux ($\lambda=4.5$).

Quelle que soit le type de représentation, on constate que les distributions sont tri-modales avec un pic aux alentours de 0.5 nm, un autre vers 1.9 nm et enfin un dernier relatif à la mésoporosité la plus grande entre 5 et 10 nm. Le pic à 0.5 nm possède un épaulement, pour les plus faibles teneurs en nickel, vers 0.8 nm. La majeure partie des mésopores est comprise entre 2 et 4 nm. C'est cette étroite mésoporosité qui est responsable de la non-horizontalité du plateau des isothermes d'adsorption de N_2 . On attribue l'hystérèse à $P/P^0=0.5$ à celle-ci. Une autre mésoporosité est comprise entre 5 et 20 nm, c'est à celle-ci que l'on attribue les très petites hystérèses à $P/P^0=0.95$.

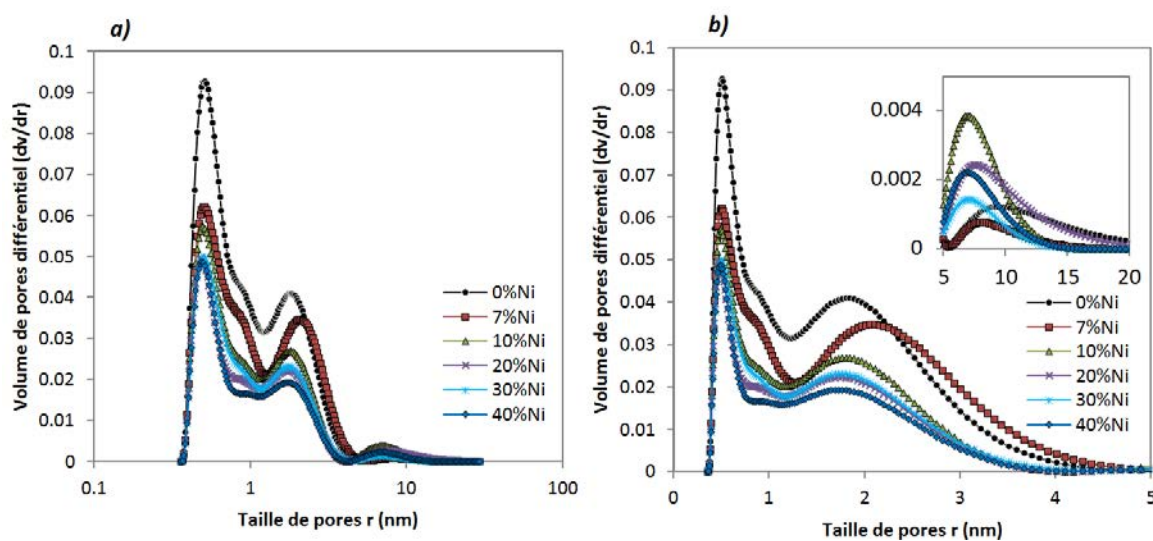


Figure 4.22 : Distributions de tailles de pores : **(a)** taille de pore en échelle logarithmique, **(b)** taille de pores en échelle linéaire

On note que les distributions de tailles de pores se contractent lorsque la teneur en nickel augmente. Encore une fois, ceci est dû à un phénomène de blocage des pores et de densification/alourdissement de la matrice du matériau. L'intégration et la segmentation permet d'avoir accès aux volumes des micropores et des mésopores. La représentation de ces volumes en fonction de la teneur en métal est effectuée **Figure 4.23**.

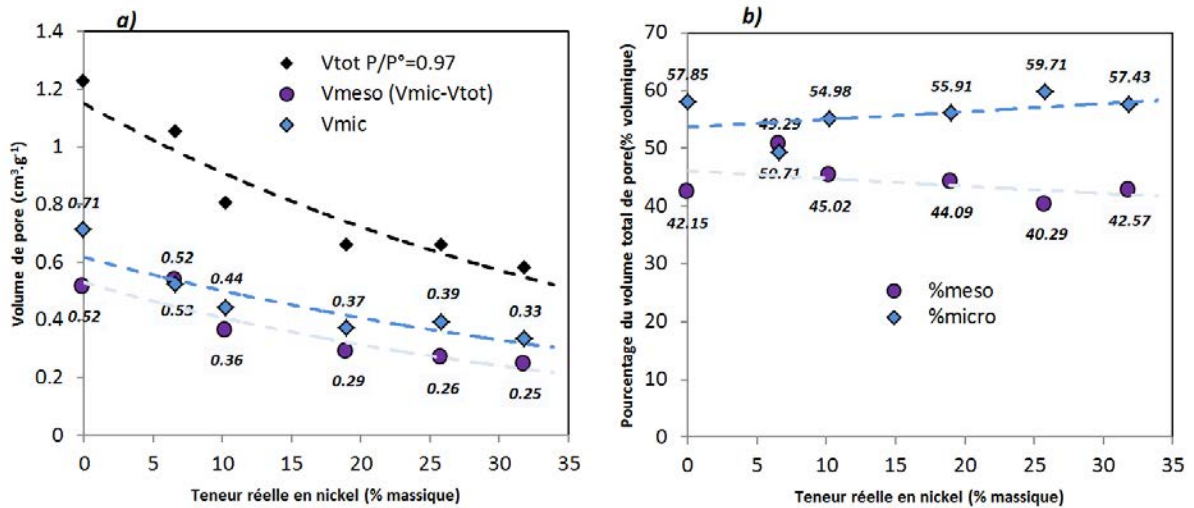


Figure 4.23 : (a) Volume des micropores et des mésopores en fonction de la teneur en nickel, et (b) pourcentage de volume des micropores et mésopores

On constate que quel que soit le volume considéré, il diminue lorsque la teneur en nickel augmente pour les mêmes raisons que celles invoquées précédemment (Figure 4.23.b). On constate que les volumes de micropores et de mésopores diminuent de manière équivalente lorsque la teneur en nickel augmente. Ces différentes classes de volumes sont donc impactées de la même manière par un ajout de nickel. Cette tendance est validée au regard de l'évolution de fractions de ces différentes classes de pores (Figure 4.23.b).

Pour aller plus loin, on segmente les micropores en différents intervalles. Ces intervalles sont les supermicropores (0.7-2 nm) et les ultramicropores (<0.7 nm). On segmente ensuite les ultramicropores en deux intervalles (<0.5 nm et 0.5-0.7 nm). Les variations des volumes de pores associés à ces classes de pores sont représentés en fonction de la teneur en nickel dans les Figures 4.24.a) et b).

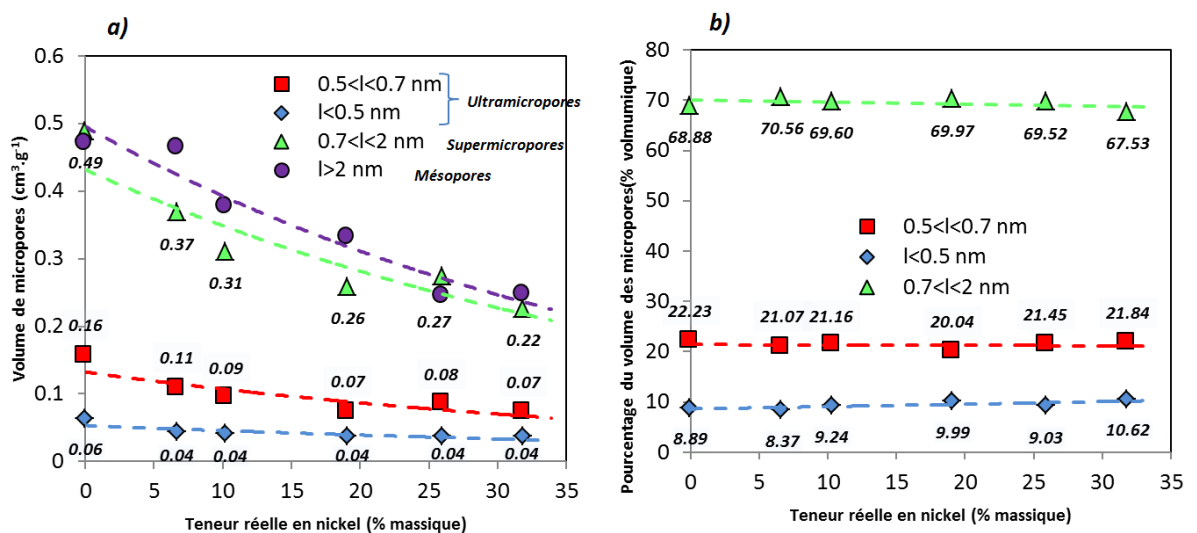


Figure 4.24 : (a) Volume des différentes classes de micropores en fonction de la teneur en nickel, et (b) pourcentage de ces volumes par rapport au volume des micropores

On note alors que les volumes de chaque classe de pore diminuent lorsque la teneur en nickel croît. Cette tendance est totalement en accord avec la diminution du volume microporeux lorsque cette teneur augmente (*Figure 4.24.a*). Elle est toutefois validée pour chacun des intervalles de tailles de pores montrant ainsi qu'un intervalle n'est pas privilégié en ce qui concerne cette décroissance. Le bouchage des pores pourrait en effet privilégier un intervalle de tailles de pores particulier. La constance des fractions volumiques de chaque classe de pores justifie cette observation (*Figure 4.24.b*).

On suppose alors que les matériaux devraient alors avoir des tailles de pores moyennes similaires. Les micropores étant les pores d'une importance primordiale pour l'adsorption de H₂ et les matériaux développés ici étant majoritairement microporeux, la variable représentative du potentiel d'adsorption moyen des matériaux est alors la taille moyenne des micropores. Cette taille est calculée, comme dans le *Chapitre III*, en utilisant une pondération en volume, en surface ou encore en longueur. La *Figure 4.25* Montre l'évolution de ces différentes tailles de pores en fonction de la teneur en nickel.

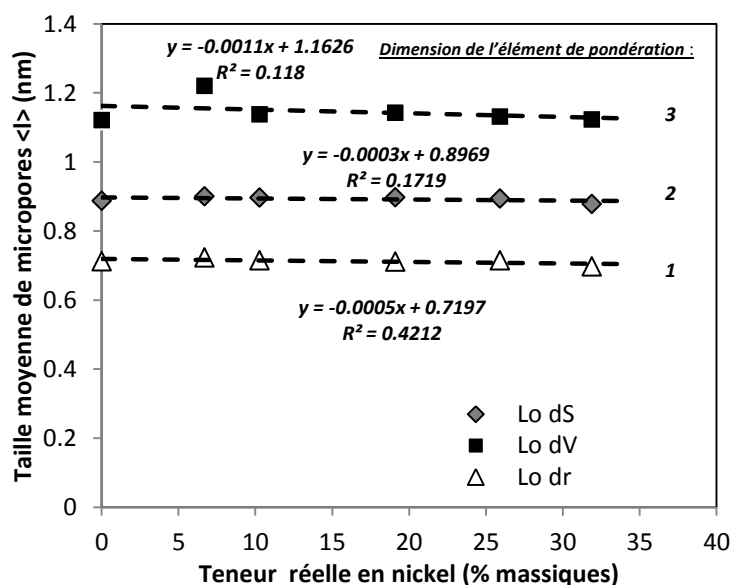


Figure 4.25 : Tailles moyennes des micropores (L_0) en fonction de la teneur en métal des matériaux

A la vue des coefficients de corrélation des régressions linéaires, on comprend que la taille moyenne des micropores n'est effectivement pas liée à la teneur en nickel. De plus, les distributions de tailles de pores ont des formes identiques. Le potentiel d'adsorption moyen pour chaque matériau devrait donc être le même. Cette condition dicte le fait que les matériaux étudiés ici devraient absorber la même quantité de H₂ par unité d'aire s'ils avaient une chimie de surface identique. Ainsi des différences de quantités adsorbées par unités de surface ne sont alors dues qu'à des différences de chimie de surface. Dans le cas présent, si on néglige le dépôt de carbone qui, étant localisé sur les nanoparticules, ne devrait modifier qu'une faible fraction de la surface spécifique totale du matériau et avoir des propriétés relativement similaires à celles du charbon activé, les différences de propriétés d'adsorption de H₂ par unité de surface ne devraient être que du fait de la surface de nickel apparente au gaz.

2.4.3 Synergie de réduction de porosité par décoration de nanoparticules

Proposition d'un modèle simple de bouchage et de densification :

Dans cette sous-partie, on s'attache à proposer un modèle de perte de porosité lors d'une décoration à l'aide de nanoparticules. Ce modèle est basé sur deux phénomènes. Le premier est la densification du matériau par l'ajout d'un métal, le nickel dans ce cas, plus dense que le carbone. Le deuxième phénomène est le blocage des pores par des nanoparticules de métal. Comme la teneur en couche de carbone semble être négligeable par rapport à la masse totale du matériau, son effet est négligé. De plus, même si son effet de blocage de pores n'était pas négligeable, il serait toujours possible de placer cette contribution dans la contribution de blocage de pores. Le modèle proposé est ainsi le modèle suivant (Figure 4.26) :

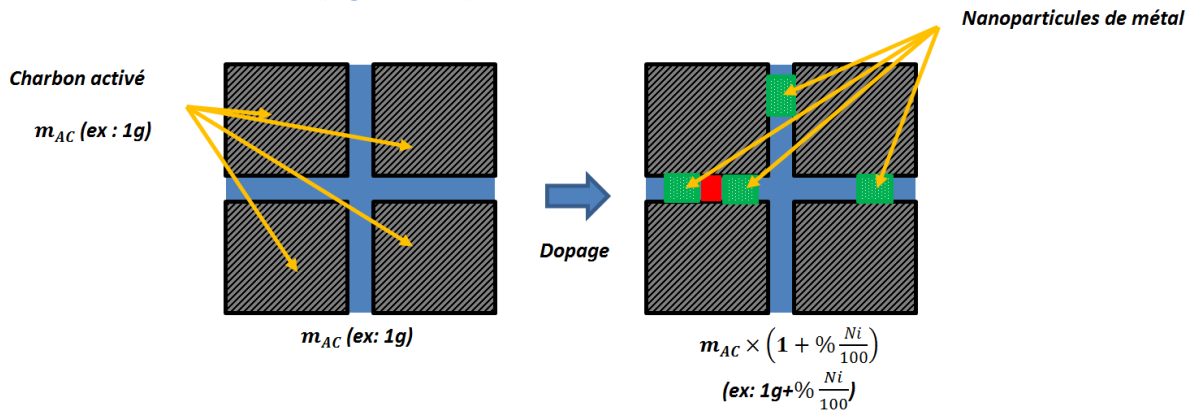


Figure 4.26 : Schéma de principe de l'influence de la décoration sur le volume de pores total

avec :

$$V_{\blacksquare} = V_{pores} (cm^3) = V_0 \quad (\text{équation 3})$$

$$V_{\blacksquare} = V_{pores \text{ inaccessibles}} (cm^3) \quad (\text{équation 4})$$

$$V_{\blacksquare} = V_{pores \text{ bloqués par le métal}} (cm^3) \quad (\text{équation 5})$$

Le volume des pores bloqués est alors :

$$V_{pores \text{ bloqués}} (cm^3) = V_b = V_{\blacksquare} + V_{\blacksquare} \quad (\text{équation 6})$$

Le volume toujours libre pour cette quantité initiale de charbon activé m_{AC} est noté V_X (avec X le pourcentage en nickel):

$$V_k = V_{\blacksquare} - V_{\blacksquare} - V_{\blacksquare} = V_0 - V_b \quad (\text{équation 7})$$

La valeur de la grandeur v_X est déterminée par adsorption de N_2 ($P/P^0=0.97$) et est définie par (la lettre minuscule v définit un volume spécifique par gramme de matériau) :

$$v_X \left(\frac{cm^3}{g_{AC+métal}} \right) = \frac{V_0 - V_b}{m_{ac}(1 + \%métal/100)} \quad (\text{équation 8})$$

Ainsi:

$$v_X \left(\frac{cm^3}{g_{AC+métal}} \right) = \frac{V_X}{m_{ac} + m_{Ni}} = \frac{V_X}{m_{ac}(1 + \%metal/100)} \quad (\text{équation 9})$$

La perte totale de volume de pores est alors calculable par la relation suivante:

$$\left(\frac{\Delta v}{v_0}\right)_{\text{blocage} \cup \text{densification}} = \frac{\frac{v_0}{m_{ac}} \cdot \frac{v_0 - V_b}{m_{ac}(1 + \%metal/100)}}{\frac{v_0}{m_{ac}}} = \frac{\frac{v_0}{m_{ac}} \cdot \frac{v_X}{m_{ac}(1 + \%metal/100)}}{\frac{v_0}{m_{ac}}} = \frac{v_0 - v_X}{v_0} \quad (\text{équation 10})$$

↖ **Blocage des pores**
↗ **Effet de densification**

Ainsi, on a:

$$\%V_{total} = \left(\frac{\Delta v}{v_0}\right)_{\text{blocage} \cup \text{densification}} = \frac{v_0 - v_X}{v_0} \quad (\text{équation 11})$$

Si on décorrèle les effets de blocage et de densification, on a alors (Figure 4.27) :

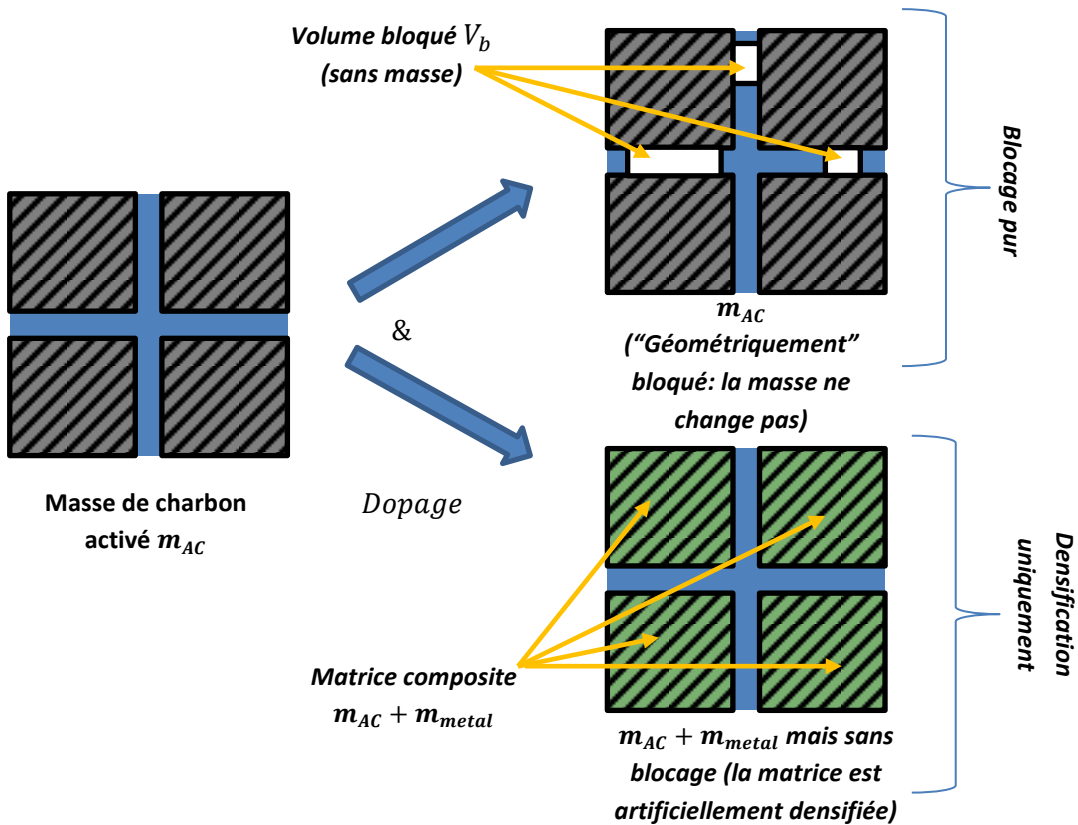


Figure 4.27 : Schéma de principe de la dé-corrélation des effets de blocage et densification

Dans le cas d'un blocage pur :

$$\left(\frac{\Delta v}{v_0}\right)_{\text{blocage pur}} = \frac{\frac{v_0}{m_{ac}} \cdot \frac{v_0 - V_b}{m_{ac}}}{\frac{v_0}{m_{ac}}} = \frac{v_0 - v_X}{v_0} \quad (\text{équation 12})$$

Et comme:

$$v_X = \frac{V_X}{m_{ac}(1 + \%metal)} \quad (\text{équation 13})$$

Ainsi :

$$V_X = v_X \cdot m_{ac} \cdot (1 + \%metal) \quad (\text{équation 14})$$

Donc:

$$\left(\frac{\Delta v}{v_0}\right)_{\text{blocage pur}} = \frac{\frac{V_0 - v_X \cdot m_{ac} \cdot (1 + \%metal/100)}{m_{ac}}}{\frac{V_0}{m_{ac}}} = \frac{V_0 - v_X \cdot (1 + \%metal/100)}{\frac{V_0}{m_{ac}}} = \frac{v_0 - v_X \cdot (1 + \%metal/100)}{v_0} \quad (\text{équation 15})$$

On propose la nouvelle notation ($v_{k/C}$) pour le volume total de pores du matériau dopé avec k% de nickel par gramme de charbon activé (et non par gramme de total de matériau) telle que:

$$v_X \cdot (1 + \%metal) = \frac{v_X \cdot (1 + \%métal)}{m_{ac}(1 + \%métal)} = \frac{v_X}{m_{ac}} = v_{X/C} \quad (\text{équation 16})$$

On a alors la fraction des pores bloqués telle que :

$$\%V_{\text{blocage pur}} = \left(\frac{\Delta v}{v_0}\right)_{\text{blocage pur}} = \frac{v_0 - v_{X/C}}{v_0} \quad (\text{équation 17})$$

Dans le cas d'une densification sans blocage, on a:

$$\left(\frac{\Delta v}{v_0}\right)_{\text{densification}} = \frac{\frac{V_0 - \frac{V_0}{m_{ac}(1 + \%metal/100)}}{\frac{V_0}{m_{ac}}}}{\frac{V_0}{m_{ac}}} = 1 - \frac{1}{1 + \%metal/100} \quad (\text{équation 18})$$

$$\%V_{\text{densification}} = \left(\frac{\Delta v}{v_0}\right)_{\text{densification}} = 1 - \frac{1}{1 + \%metal/100} \quad (\text{équation 19})$$

En utilisant les équation précédentes, on constate que la combinaison des deux effets n'est pas égale à la somme des deux effets :

$$\%V_{\text{total}} = \left(\frac{\Delta v}{v_0}\right)_{\text{blocage} \cup \text{densification}} = 1 - \left(1 - \left(\frac{\Delta v}{v_0}\right)_{\text{blocage pur}}\right) \cdot \left(1 - \left(\frac{\Delta v}{v_0}\right)_{\text{densification}}\right) \quad (\text{équation 20})$$

Et donc finalement :

$$\%V_{\text{total}} = 1 - (1 - \%V_{\text{blocage pur}}) \cdot (1 - \%V_{\text{densification}}) \quad (\text{équation 21})$$

Application au cas des matériaux dopés au nickel :

On applique alors ces équations à la série de matériaux de cette partie et on obtient alors (Figure 4.28) :

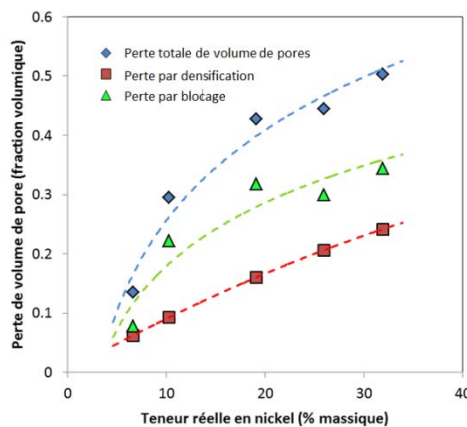


Figure 4.28 : Pertes de volume de pores dé-corrélées pour les matériaux de la série X%Ni

On conclut alors sur un ralentissement du blocage des pores au-delà de 20 % de teneur en nickel. Ce qui signifie que tous les pores facilement blocables par les nanoparticules de nickel sont effectivement bloqués au-delà d'une teneur de 20% de nickel. La contribution du blocage par densification est en revanche quasi linéaire de la teneur en nickel et augmente donc mécaniquement avec celle-ci.

3. Propriétés de stockage d'hydrogène

3.1. Isothermes d'adsorption de H₂ sur les matériaux dopés au nickel

3.1.1 Isothermes d'adsorption à température ambiante

Avant de réaliser l'adsorption de H₂, les matériaux sont dégazés à 423 K dans le but d'obtenir une surface exempte de toute molécule adsorbée. Le dégazage s'effectue sous vide secondaire jusqu'à atteindre une pression de 4×10^{-6} - 6×10^{-6} Torr soit environ 5×10^{-10} - 8×10^{-10} MPa. L'adsorption débute alors par une double pycnométrie permettant de calculer le volume libre dans la cellule d'analyse (10 cm³ à vide) à partir des volumes chauds (298.15 K) et froids (293.15 K). L'adsorption est réalisée par paliers jusqu'à atteindre 10 MPa. La désorption est réalisée de 10 MPa à 2 MPa. La quantité de matériau utilisée pour la réalisation de chaque isotherme est d'environ 1 g. L'ensemble des isothermes ainsi obtenues est donné en *Figure 4.29*.

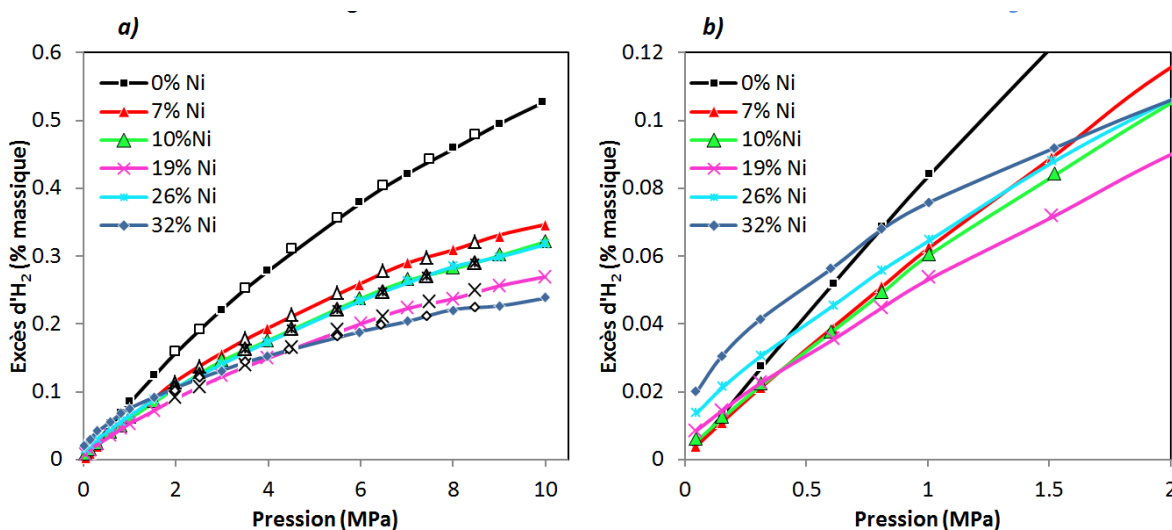


Figure 4.29 : Isothermes d'adsorption de H₂ réalisée à 298.15 K sur l'ensemble des matériaux de la série X%Ni : **(a)** isothermes entières, et **(b)** détail dans l'intervalle 0-2MPa. Les désorptions sont constituées des symboles vides (noirs et blancs exclusivement)

On note alors que les valeurs d'excès adsorbé à haute pression sont fonction des surfaces spécifiques. A 10 MPa, on a effectivement 0.52 %, 0.35 %, 0.32 %, 0.27 %, 0.32 % et 0.24 % d'excès correspondant respectivement aux surfaces 1933, 1512, 1027, 1007, 1056, et 918 m².g⁻¹ et aux matériaux 0%Ni, 7%Ni, 10%Ni, 19%Ni, 26%Ni et 32%Ni. L'excès de H₂ à haute pression est donc gouverné par la texture des matériaux. Une tendance similaire est trouvée si on observe les volumes de micropores. En revanche, en première approche et à basse pression ($P \approx 0.05$ MPa), les quantités adsorbées en excès sont fonction de la teneur en nickel et ne dépendent pas de la texture des matériaux. En effet, les valeurs d'excès sont égales à 0.004 , 0.004 , 0.006 , 0.009 , 0.014 et 0.020 %

et correspondent respectivement aux teneurs 0 %, 7 %, 10 %, 19 %, 26 % et 32 %. Ainsi, à basse pression, la teneur en nickel gouverne la quantité de H₂ adsorbée. Les quantités d'hydrogène adsorbé sont relativement faibles au regard de ce qui est attendu pour une éventuelle application (environ 10% à 10MPa et à température ambiante). Ceci est dû à la fois à la diminution de porosité par bouchage des pores et par densification du matériau à cause de l'ajout de nickel.

3.1.2 Calcul des dispersions métalliques et surfaces actives

Cette méthode de calcul des surfaces actives/effectives se base sur plusieurs approximations. On postule l'existence d'une unique monocouche de H₂ adsorbé à basse pression sur les surfaces métalliques. On affirme aussi que l'hydrogène ne s'absorbe pas dans le nickel (pas de formation d'hydrure ou de solution solide) et que le spillover est négligeable aux basses pressions. Enfin, chaque atome de nickel en surface adsorbe un unique atome d'hydrogène. La chimisorption de H₂ se déroule sur une surface de nickel selon l'équation suivante :



avec M_{surface} un atome de métal à la surface d'une nanoparticule. *s* représente le facteur stœchiométrique de la réaction en nombre d'atomes de métal mobilisés pour chimisorber une molécule H₂. Cette équation reste identique pour les métaux de transitions tels que le fer, le nickel et le cobalt. La surface du nickel est jugée homogène quelles que soient les faces exposées des cristaux. La surface occupée par un atome de nickel a pour valeur 0.0649 nm² et est notée σ . En outre, la quantité physisorbée à basse pression est considérée comme négligeable devant celle chimisorbée. Ces approximations sont formulées dans les expressions suivantes :

$$\lim_{P \rightarrow 0^+} n_{H_2 \text{ adsorbé}}(T) = \cancel{(n_{H_2 \text{ phys support}}(T))_{P \rightarrow 0^+}} + \cancel{(n_{H_2 \text{ phys metal}}(T))_{P \rightarrow 0^+}} + (n_{H_2 \text{ chem metal}}(T))_{P \rightarrow 0^+} + \cancel{(n_{H_2 \text{ spill et autres}}(T))_{P \rightarrow 0^+}} \quad (\text{équation 23})$$

$$\lim_{P \rightarrow 0^+} n_{H_2 \text{ adsorbé}}(T) = (n_{H_2 \text{ chem metal}}(T))_{P \rightarrow 0^+} \quad (\text{équation 24})$$

avec :

$(n_{H_2 \text{ phys support}}(T))_{P \rightarrow 0^+}, (n_{H_2 \text{ phys metal}}(T))_{P \rightarrow 0^+}, (n_{H_2 \text{ chem metal}}(T))_{P \rightarrow 0^+}$ et $(n_{H_2 \text{ spill et autres}}(T))_{P \rightarrow 0^+}$ les contributions à la quantité totale adsorbée qui sont respectivement : la contribution due à la physisorption sur le matériau support des nanoparticules (charbon activé), due à la physisorption sur le métal, due à la chimisorption sur le métal et enfin celle due au spillover et aux autres phénomène se déroulant possiblement avec le métal (densification de surface, absorption). On note la limite 0⁺ car l'incrément aux basses pressions ne se situe pas exactement à 0 Pa mais à une pression légèrement positive. Il a en effet déjà été démontré que la saturation de la monocouche de chimisorption sur du nickel réduit est déjà pratiquement remplie à une pression de 0.015 MPa. Ainsi, en effectuant une régression linéaire sur un intervalle de pression compris entre 0.05 et 0.3 MPa, l'ordonnée à l'origine peut être prise comme valeur d'adsorption de cette monocouche. La dernière approximation, qui permet d'obtenir cette limite en zéro, consiste à assimiler l'isotherme à une droite après la variation initiale due à l'incrément et dans un domaine de pression relativement bas ($P < 0.6$ MPa). L'ordonnée à l'origine de cette droite est alors assimilée à la quantité de H₂ correspondant à la monocouche sur le nickel disponible en surface. Ainsi, pour les 5 matériaux dopés au nickel, on a le graphique et tableau suivant ([Figure 4.30](#)):

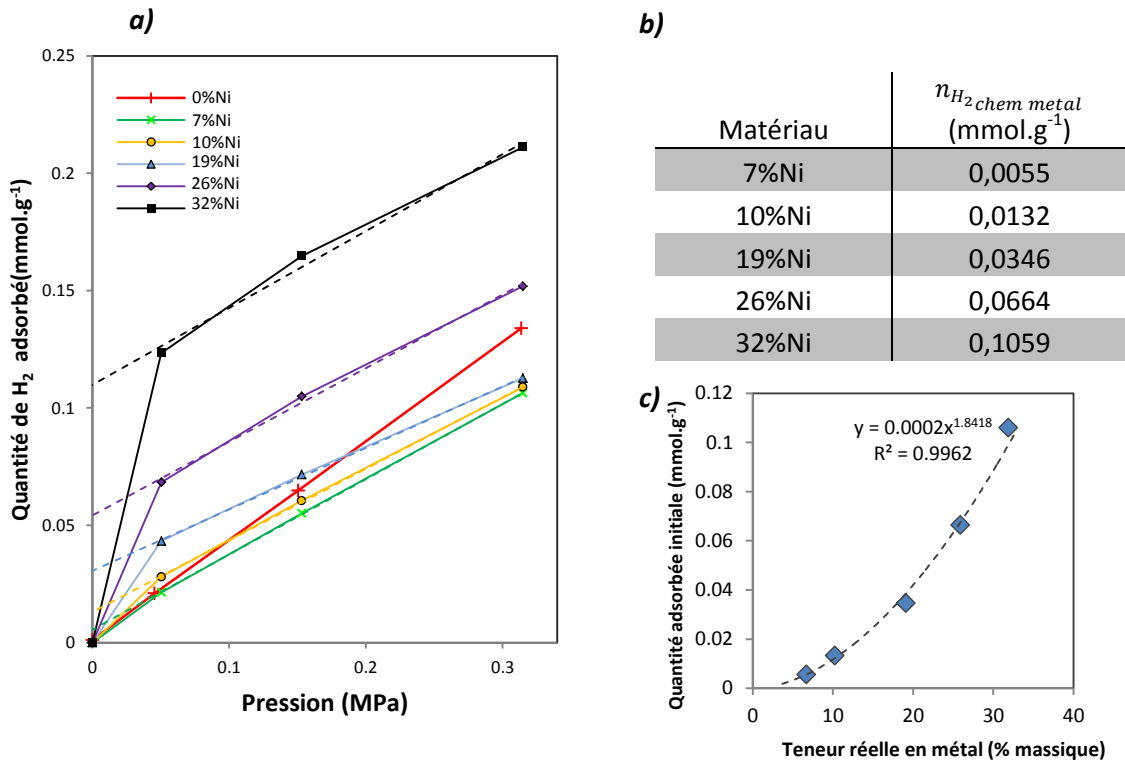


Figure 4.30 : Propriétés de sorption aux basses pressions des matériaux dopés au nickel: **(a)** isothermes d’adsorption de H₂ et leurs régressions linéaires, **(b)** tableau de valeurs, **(c)** quantité adsorbée initiale en fonction de la teneur en métal

L’observation des **Figure 4.30.a)** et **Figure 4.30.b)** permet de noter une augmentation de la quantité de H₂ adsorbée aux basses pressions en fonction de la teneur en nickel. Ce phénomène trouve son explication dans l’augmentation de la surface métallique accessible par unité de masse de matériau. La **Figure 4.30.c)** montre une augmentation de la quantité initiale adsorbée en fonction de la teneur totale en métal suivant une loi de puissance. Cette loi de puissance est contrintuitive si l’on admet que le métal est dispersé de la même manière d’un matériau à un autre. En effet, une augmentation de teneur en métal se solderait par une augmentation linéaire de la surface métallique accessible et donc une augmentation linéaire de la quantité adsorbée à basse pression si les nanoparticules étaient dispersées de manière similaire (distributions identiques). Il va alors falloir calculer les surfaces métalliques à l’aune des principes évoqués précédemment puis calculer les dispersions métalliques, c’est-à-dire le ratio du nombre d’atomes de métal accessibles en surface par le nombre total d’atomes de métal pour une unité de masse de matériau. Cette dispersion donnera accès à une taille de nanoparticules évaluée selon un modèle stéréologique simple. La dispersion, d , est alors définie par l’équation suivante :

$$d = \frac{nb_{atomes\ métal\ surface}}{nb_{atomes\ métal\ total}} = \frac{n_{H_2,chem\ metal} (mol.g^{-1})}{n_{Métal\ dans\ matériau} (mol.g^{-1})} \quad (\text{équation 24})$$

avec $nb_{atomes\ métal\ surface}$ le nombre d’atomes de métal en surface du solide et $nb_{atomes\ métal\ total}$ le nombre d’atomes de métal total dans le matériau. Cette dernière quantité est évaluée à partir des teneurs en métal. $n_{H_2,chem\ metal}$ est déterminée par la même méthode que celle décrite en **Figure 27**.

La surface métallique effective ou vue par le gaz par gramme de matériau vaut alors :

$$ASA = n_{H_2_{chem\ metal}} \cdot N_A \cdot \sigma \quad (\text{équation 25})$$

avec $n_{H_2_{chem\ metal}}$ la quantité adsorbée extrapolée par régression linéaire à pression nulle en mol.g⁻¹, N_A le nombre d'Avogadro (6.021.10²³ mol⁻¹) et σ la surface d'un atome de nickel (0.0649.10⁻¹⁸ m²). Ici on utilise l'acronyme *ASA* pour « Active Surface Area » dont une traduction adaptée est surface active. Pour les matériaux étudiés ici, on obtient le graphique suivant (Figure 4.31) :

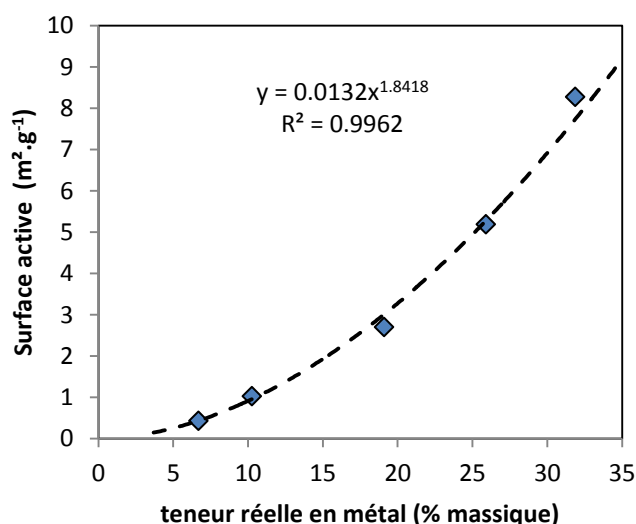


Figure 4.31 : Surface active dans les différents solides contenant du nickel

Les surfaces actives prennent, pour cette série de solides, des valeurs comprises entre 0.43 et 8.27 m².g⁻¹. L'augmentation de ces aires effectives est fonction de la teneur en métal. De même, on note alors que la surface active suit aussi une loi de puissance dépendante de la teneur en métal, et dont l'exposant est identique à celui de la loi de puissance suivie par la quantité adsorbée en fonction de la teneur en métal. Cet exposant a une valeur de 1.842. Il est normal d'avoir deux lois de puissance identiques en exposant pour ces deux grandeurs. En effet, l'aire effective et la quantité initiale adsorbée sont liées par une relation affine (équation 25) qui ne saurait modifier le comportement de l'une ou de l'autre vis-à-vis de la teneur en métal.

Pour ces particules, un modèle stéréologique de type hémisphère a été choisi. Le choix de ce modèle est cohérent avec le fait que les nanoparticules ont un aspect sphérique lors des observations par microscopie en transmission. Néanmoins, ces particules sont fixées au charbon activé par une couche de carbone diminuant fortement l'accès de H₂ à la jonction entre une particule et le support. C'est la raison pour laquelle seule la surface d'un hémisphère est comptabilisée. D'après la formule utilisée pour le calcul de la dispersion en Chapitre 2, il est possible de calculer un rayon de particule correspondant. Ce rayon s'exprime alors sous la forme :

$$R = \frac{3.M_{Ni}}{d.\rho_{Ni}.\sigma.N_a} \quad (\text{équation 26})$$

En utilisant l'équation 24 il est possible de calculer ce rayon équivalent de la manière suivante:

$$R = \frac{3.f_{metal/mtot}}{n_{adsini}.N_A.\sigma.\rho_{Ni}} \text{ ou } R = \frac{3.f_{metal/mtot}}{ASA.\rho_{Ni}} \quad (\text{équation 27})$$

avec $f_{metal/mtot}$ la fraction en métal dans le matériau par rapport à la masse totale et non pas par rapport à la masse de charbon activé seule. Le nombre sans dimension présent dans cette formule est appelé facteur de forme. Dans le cas d'une sphère ou d'un hémisphère, il vaut 3. On peut alors comparer ce rayon calculé avec celui de la obtenu par mesure sur les clichés de microscopie et avec la taille de cristallite obtenue par diffraction des rayons X (*Figure 4.32.a*).

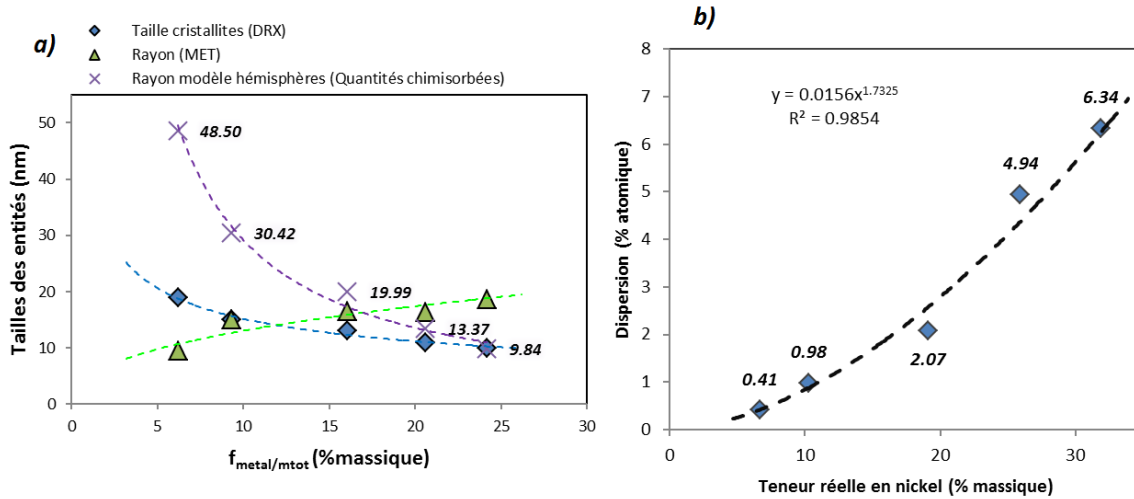


Figure 4.32 : (a) Taille des entités métalliques dispersées sur le carbone obtenues par mesures, et (b) dispersion du nickel en fonction de la teneur en nickel réelle

On constate alors que les tendances d'évolution de la taille des entités en fonction de la fraction en métal $f_{metal/mtot}$ sont similaires en ce qui concerne la taille de cristallites et la taille évaluée par calcul sur les données issues des expériences de chimisorption. La taille des particules observée au MET est en revanche en contradiction avec celle obtenue par ce modèle d'hémisphères. Ceci permet de conclure sur l'importance de la taille des cristallites. Dans cette gamme de tailles de nanoparticules et pour cette série de matériaux, la chimisorption est un phénomène plus sensible à la structure cristalline des nanoparticules qu'à leur morphologie. Une hypothèse permettant de justifier ce comportement est l'hypothèse selon laquelle les nanoparticules sont en fait constituées d'agrégats de nanoparticules plus petites. Ces dernières pourraient alors être polycristallines mais n'étant formées que d'un petit nombre de cristallites. Une porosité résiduelle permettrait, en outre, à H_2 ou même à l'hydrogène atomique déjà chimisorbé de diffuser sur les surfaces internes aux nanoparticules. La dispersion préalablement calculée pour évaluer ces tailles de particules est présentée en *Figure 4.32.b*). La dispersion augmente en fonction de la teneur en nickel, ce qui est en accord avec la diminution de la taille de cristallites lorsque la teneur en nickel augmente.

En outre, l'adsorption d'hydrogène est quasi-totalement réversible sur ces matériaux. Les expériences par chimisorption par pulse donnent, même après réduction du matériau à 723 K durant 6 h (sous 10% H_2 /90%Ar), des quantités adsorbées de l'ordre de grandeur de la limite de détection de l'appareil. Ainsi la « marche » à l'origine des isothermes est une chimisorption mais une chimisorption « faible ». Une indication supplémentaire allant dans ce sens est apportée en *Annexe 8* qui montre la parfaite réversibilité, sans hystérèse, à basse pression de l'isotherme d'adsorption. Ceci montre bien le caractère « faible » de cette chimisorption à basse pression. Des expériences par désorption à température programmée montrent en outre des pics de désorption aux abords de 423 K correspondant, lorsqu'un modèle de désorption de premier ordre est choisi, à une énergie

d'activation d'environ 35 kJ.mol^{-1} (*Annexe 9*). Ceci étant, des TPD sont aussi réalisées sur le matériau 0%Ni qui exhibe les mêmes pics. Ces pics ont donc pour origine de l'hydrogène intrinsèque au matériau et ne sont donc pas caractéristiques du système nickel/carbone. Cela constitue encore une indication sur le caractère faible de la chimisorption sur ce système nickel/carbone.

3.1.3 Chaleurs isostériques

En plus des adsorptions réalisées à 298.15 K, deux autres adsorptions de H_2 réalisées à 288.15 K et à 308.15 K sont réalisées afin d'autoriser le calcul des chaleurs isostériques (Q_{st}) d'adsorption. Ces adsorptions complémentaires sont réalisées sur quatre matériaux ; les matériaux 0%Ni, 7%Ni, 10%Ni et 19%Ni. Les chaleurs isostériques ainsi obtenues sont représentées en *Figure 4.33.a*). Ces chaleurs sont appelées isostériques même si elles sont calculées à l'aide des quantités adsorbées en excès. Elles devraient ainsi être appelées chaleurs isoexcès. Cette appellation isostérique constitue donc un abus de langage courant qui sera néanmoins maintenu ici.

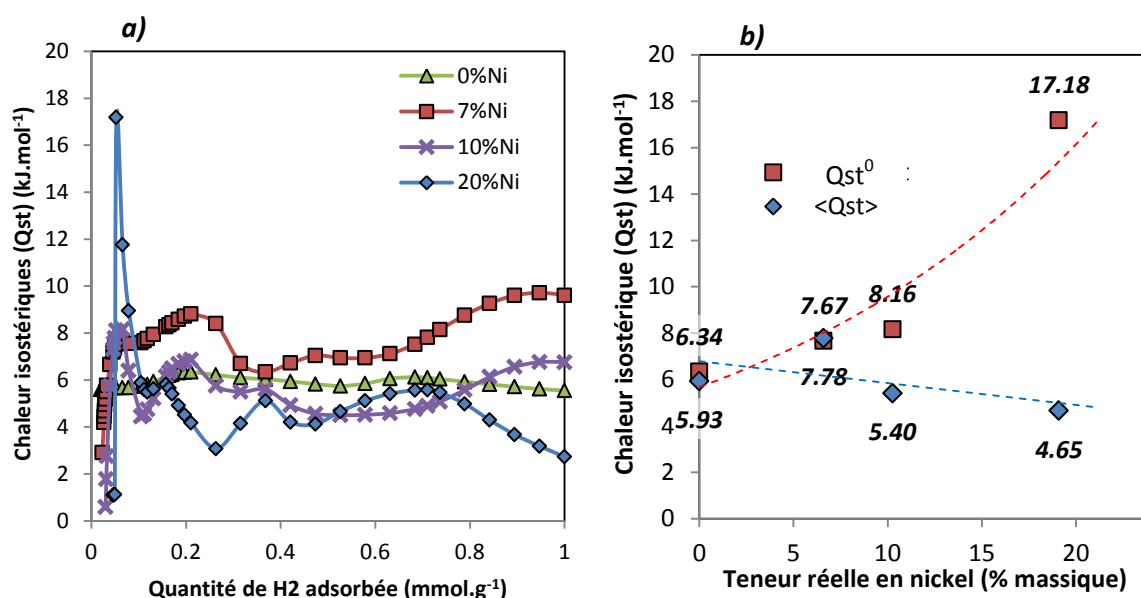


Figure 4.33 : (a) Chaleurs isostériques obtenues sur les matériaux 0%Ni, 7%Ni, 10%Ni et 19%Ni, et (b) Dépendance entre la chaleur isostérique à recouvrement nul (Q_{st}^0) et la teneur en nickel des matériaux.

On note de grandes fluctuations aux basses quantités adsorbées sur ces chaleurs isostériques. Ceci est dû en partie aux imprécisions de mesure d'une isotherme à une autre mais surtout à l'importante croissance initiale des quantités adsorbées lors de la phase de chimisorption initiale à basse pression. Les régressions sur les isothermes en suivant des modèles d'adsorption classique (Sips, Toth...) lissent effectivement ces chaleurs isostériques mais donnent des valeurs incohérentes entre elles. Après lissage, on ne peut en effet trouver aucune corrélation entre la teneur en nickel et les chaleurs isostériques. Les valeurs élevées des chaleurs isostériques aux bas taux de recouvrement du substrat sont dues à l'attractivité du métal pour H_2 . Les valeurs maximales des chaleurs isostériques sont égales à 5.9, 7.7, 8.2 et 17.2 kJ.mol^{-1} pour les matériaux 0%Ni, 7%Ni, 10%Ni et 19%Ni (*Figure 4.33.b*). La croissance de ces chaleurs isostériques à « recouvrement zéro » est cohérente avec celle observée dans la littérature pour du nickel réduit qui est aux alentours de 20 kJ.mol^{-1} [48]. Néanmoins, en comparaison aux chaleurs d'adsorptions mesurées sur des matériaux constitués de nickel pur, celles-

ci sont bien moindres. En effet la chaleur isostérique de H₂ sur du nickel a une valeur aux alentours de 100 et 120 kJ.mol⁻¹ [49]. Cette différence aux valeurs obtenues sur le nickel pur et réduit pourraient être dues à l'oxydation partielle du nickel. La valeur moyenne de la chaleur isostérique sont quasiment constantes pour ces 4 matériaux même si elles sont comprises entre 4.7 et 7.7 kJ.mol⁻¹. On attribue ces différences entre ces valeurs moyennes obtenues aux imprécisions de mesure. La décoration avec des nanoparticules de nickel augmente donc significativement les chaleurs d'adsorption et donc les énergies d'interaction entre l'hydrogène et le nickel. Néanmoins, si cette amélioration est significative, elle n'est valable qu'à basse pression ce qui, en l'état, la rend peu pertinente en vue d'une application à des fins industrielles.

3.1.4 Modèle d'adsorption simple

Afin de modéliser les isothermes d'adsorption, on se propose d'utiliser un modèle de type Langmuir. Cette approche est pertinente si l'on considère que le charbon activé est constitué de sites d'adsorption énergétiquement homogènes. On décompose alors l'adsorption en deux parties qui sont : la physisorption et la chimisorption. Le modèle proposé est alors le suivant :

$$n_{ads} = N_1 \cdot \frac{a \cdot P_{H_2}}{1 + a \cdot P_{H_2}} + N_2 \cdot \frac{b \cdot \sqrt{P_{H_2}}}{1 + b \cdot \sqrt{P_{H_2}}} \quad (\text{équation 28})$$

avec N_1 et N_2 les capacités monocouches en physisorption et en chimisorption. P_{H_2} est la pression absolue de H₂ en MPa. La racine carrée se justifie par la chimisorption dissociative de H₂ sur le nickel. a et b sont deux coefficients réels qui déterminent la forme des isothermes modélisées. Afin d'observer la plus-value apportée par la modification du modèle de Langmuir classique, on effectue aussi les régressions avec un modèle de Langmuir classique dont l'expression est la suivante :

$$n_{ads} = N \cdot \frac{a \cdot P_{H_2}}{1 + a \cdot P_{H_2}} \quad (\text{équation 29})$$

On présente les résultats des régressions menées sur le matériau 32%Ni en [Figure 4.34](#).

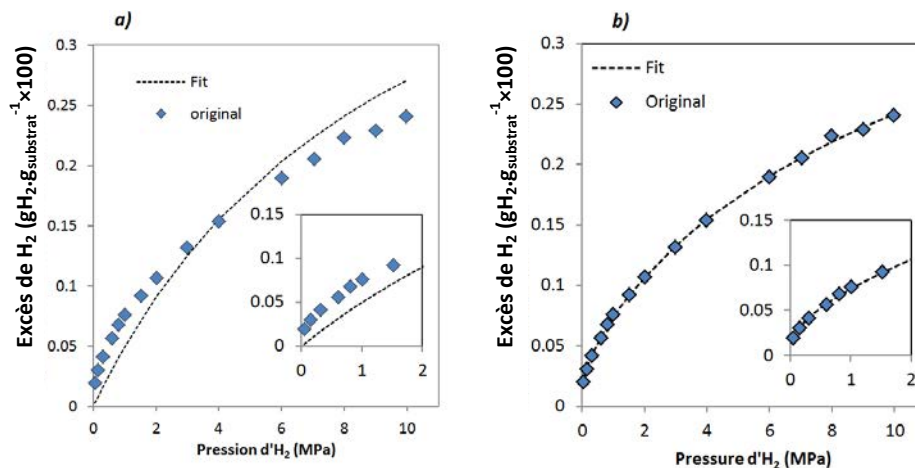


Figure 4.34 : Régressions à l'aide des modèles de type Langmuir sur les isothermes de H₂ réalisées sur le matériau 32%Ni : **(a)** Modèle classique, et **(b)** modèle modifié

On constate alors que le modèle modifié permet une meilleure prise en compte du phénomène de chimisorption à basse pression. Les coefficients de détermination R² sont donc utilisés afin de quantifier la plus-value apportée par ce nouveau modèle. En outre, pour prendre en compte le fait

que le nouveau modèle introduit deux nouvelles variables et donc deux nouveaux degrés de liberté, on introduit le coefficient de détermination ajusté. Ce coefficient permet de corriger le fait qu'une régression possédant des degrés de liberté supplémentaires est souvent forcément meilleure que la régression ne les incluant pas. L'évolution de ces coefficients de détermination est représentée en [Figure 35](#).

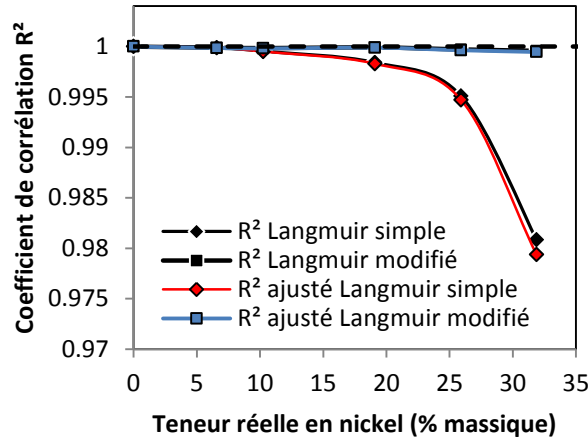


Figure 4.35 : Coefficients de détermination R^2 des différentes régressions en fonction de la teneur en nickel

On note que, pour le modèle de Langmuir classique, le coefficient se détériore significativement lorsque la teneur en nickel augmente. Ceci montre bien la nécessité de prendre en compte le phénomène de chimisorption à basse pression. Le coefficient de détermination est quasiment constant dans le cas du modèle de Langmuir modifié. De plus, que le coefficient soit ajusté ou non, la tendance reste la même ce qui montre bien la pertinence du modèle utilisé. Si l'évolution des coefficients N_1 , N_2 , N , a et b montrent bien la cohérence entre les modèles ([Annexe 7](#)), l'évolution du coefficient a pour le modèle de Langmuir modifié montre que ce modèle ne prend pas tous les phénomènes d'adsorption en compte. En quoi la forme de l'isotherme de physisorption (partie en N_1 et a) devrait-elle être modifiée, devrait-elle augmenter lorsque la quantité de nickel augmente ([Annexe 7](#))? On suppose alors qu'un phénomène de type spillover n'est pas pris en compte par ce modèle ou encore que la structure du nickel (taille des cristallites) a une influence majeure sur le comportement de chimisorption.

3.2. Lien entre la texture et les propriétés d'adsorption

3.2.1 Isothermes en quantités surfaciques adsorbées

Afin de prendre en compte la diminution des propriétés texturales lors du dopage, on se propose de diviser les quantités adsorbées par la surface spécifique donnée par la NLDFT pour chaque matériau. Les isothermes sont alors données non plus en quantité de H_2 en excès par unité de masse de matériau mais en quantité de H_2 en excès par unité de surface accessible dans le matériau. Cette quantité d'excès surfacique est définie par l'équation suivante :

$$N'_i = \frac{N_i}{S_{NLDFT}} \quad (\text{équation 30})$$

avec N_i la quantité adsorbée sur un matériau en quantité absolue ($i=abs$) ou en excès ($i=ex$) à une pression et à une température donnée et S_{NLDFT} la surface spécifique du matériau concerné. La quantité ainsi obtenue peut alors être exprimée soit en % massique par unité de surface ($\%/(\text{m}^2.\text{g}^{-1})$), soit en micromoles par unités de surface ($\mu\text{mol}.\text{m}^{-2}$).

En particulier, les nouvelles isothermes sont représentée en [Figure 4.36.a\)](#) dans le domaine 0-2MPa.

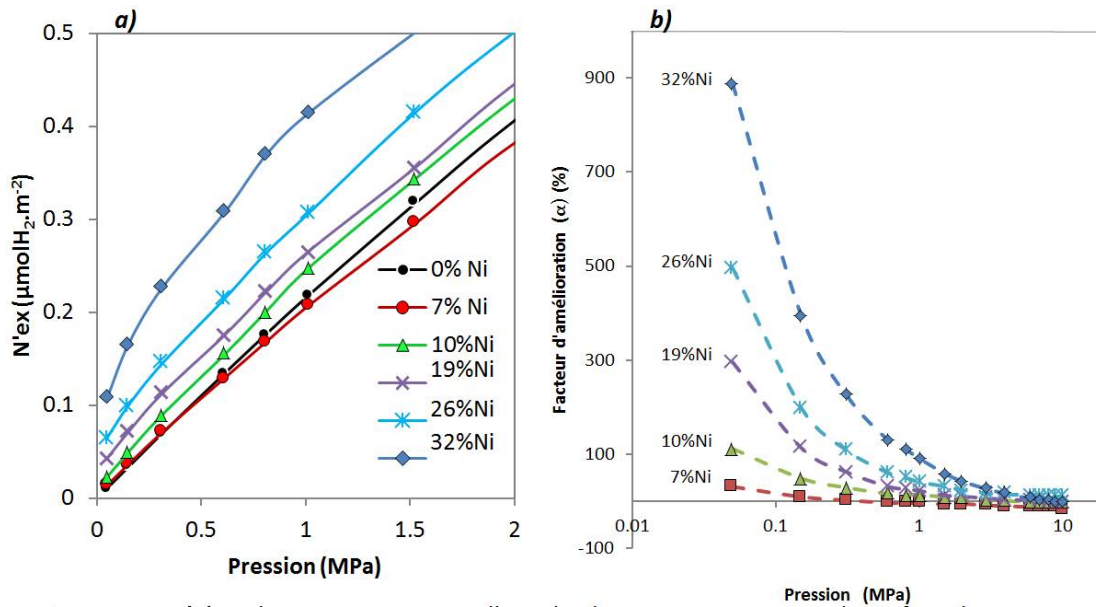


Figure 4.36 : **(a)** Isothermes en quantité de H₂ adsorbé en excès par unité de surface du matériau, et **(b)** Représentation du facteur d'amélioration en fonction de la pression de H₂

On constate alors un étagement quasi parfait des isothermes en fonction de la teneur en nickel dans les matériaux, ce qui montre bien la nécessité de prendre en compte la texture pour observer l'effet d'un métal de dopage sur les propriétés de sorption. On introduit alors un facteur d'amélioration (α) qui permet de quantifier l'amélioration en termes de quantités adsorbées par unité de surface par rapport au matériau ne contenant pas de nickel (0%Ni).

$$\alpha = \frac{N'_{ex}(F\%Ni)}{N'_{ex}(0\%Ni)} \quad (\text{équation 32})$$

Ce facteur d'amélioration est représenté en fonction de la pression et pour chaque matériau pour les isothermes réalisées à 298.15 K en [Figure 36.b\)](#). Aux basses pressions, ce facteur d'amélioration représente l'amélioration due à la chimisorption sur le nickel. Le facteur d'amélioration montre que les quantités adsorbées par unité d'aire sont environ 900 fois plus importantes pour le matériau dopé à 32% de nickel que pour le matériau non dopé. En revanche, ce facteur d'amélioration chute rapidement jusqu'à devenir en moyenne égal à 1 lorsque la pression augmente. Ceci montre, encore une fois, que l'effet du nickel n'est important qu'à basse pression. Des valeurs de facteur d'amélioration légèrement inférieures à 0 peuvent être trouvées pour quelques matériaux. Ceci peut être dû à de petites fluctuations sur les distributions de tailles de pores donnant ainsi un potentiel d'adsorption du charbon activé légèrement différent d'un matériau à un autre.

3.2.2 Saturation du nickel par l'hydrogène

On effectue maintenant une représentation des quantités adsorbées par unité de surface en fonction de la teneur en nickel (*Figure 4.37.a*).

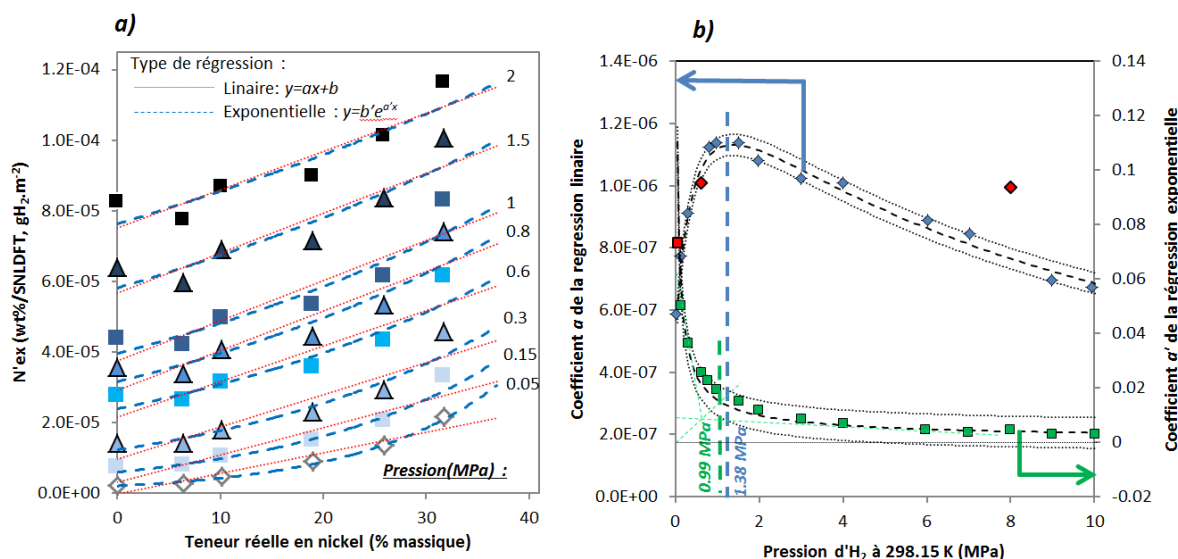


Figure 4.37 : (a) Effet de la teneur en nickel sur la quantité N'_{ex} , et (b) évolution des coefficients de régression en fonction de la pression

A la suite de cette représentation, on effectue diverses régressions (linéaire et exponentielle) sur les valeurs obtenues. On représente ensuite les coefficients responsables des changements de comportement des régressions en fonction de la pression. Il apparaît que ces coefficients montrent des variations singulières à des pressions bien précises qui sont déterminées en *Figure 37.b*). Ces points sont déterminés par changement de sens de variation pour les régressions linéaires et par une méthode de double tangente pour les régressions exponentielles. Ces deux points particuliers sont cohérents entre eux car leurs valeurs sont sensiblement identiques (0.99 MPa et 1.38 MPa). On postule que ces points, marqueurs du ralentissement de la croissance des quantités chimisorbées, correspondent à la pression de saturation du nickel. Le nickel saturerait donc à une pression comprise entre 0.99 MPa et 1.38 MPa. Les limites de cette méthode sont majoritairement constituées par le postulat par lequel on affirme implicitement que la nature du nickel est identique d'un échantillon à un autre. Néanmoins, la tendance est claire et permet d'avoir une idée de la pression à partir de laquelle le nickel a un effet réduit sur la sorption de H_2 sur les matériaux de cette série.

3.2.3 Influence de la taille moyenne de micropores

On examine maintenant l'effet de la taille moyenne des micropores sur les quantités adsorbées d'hydrogène en surface des matériaux. A cet effet, on réutilise les données d'adsorption du *Chapitre 3* des matériaux de la série AchTcsacch_[S]_W. On représente alors ces excès d'hydrogène adsorbé par unité de surface en fonction de la taille moyenne des micropores.

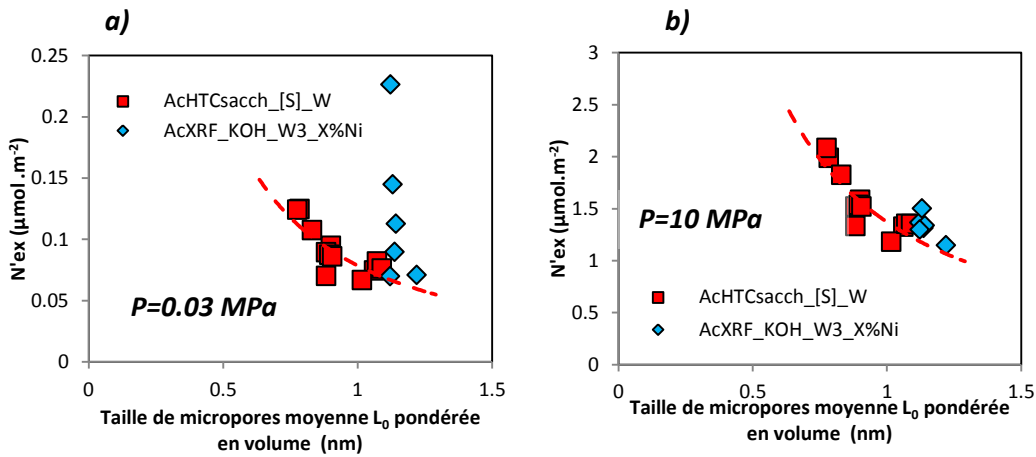


Figure 4.38 : Excès de H₂ adsorbé par unité de surface pour les séries AcHTCsacch_[S]_W et AcXRF_KOH_W3_X%Ni en fonction de la taille moyenne des micropores à 298.15 K : **(a)** P=0.03 MPa, **(b)** P=10 MPa

Encore une fois, on note l'importance de l'effet du nickel à basse pression, ce dernier fournissant une quantité additionnelle d'hydrogène adsorbé au matériau par le phénomène de chimisorption. Cet effet s'estompe lorsque la pression augmente et est marqué par un retour dans le sillage de la tendance trouvée pour des matériaux non dopés par des métaux (série AcXRF_KOH_W3_X%Ni).

3.3. Contribution de la physisorption de chimisorption et de spillover

On cherche maintenant à dé-corréler les quantités physisorbées, chimisorbées et engagées dans un processus de spillover. Nishihara et al. ont proposé une méthode autorisant de tels calculs sur la base de raisonnements similaires à ceux développés ci-avant. Le détail de cette méthode est donné en [Chapitre 2](#) [50]. Les principaux calculs effectués sont les suivants :

$$N'_{chem} = N'_{abs} - N'_{phys} \quad (\text{équation 33})$$

$$N'_{spill} = N'_{chem} - N'_{bpchem} \quad (\text{équation 34})$$

avec N'_{chem} , N'_{abs} , N'_{phys} , N'_{bpchem} et N'_{spill} les quantités correspondant respectivement au quantités chimisorbées, adsorbées totales en absolu, physisorbées, chimisorbées à basse pression (monocouche) et engagées dans un processus de spillover. Toutes ces quantités sont sur une base absolue (indice *abs*) pour s'adapter au mieux à la réalité physique du système. En outre, elles sont toutes exprimées en quantités adsorbées par unité de surface du matériau. La [Figure 4.39](#) récapitule le principe de cette méthode et donne les isothermes de chimisorption, chimisorption basse pression et de spillover sur l'ensemble des matériaux de cette série %Ni. L'isotherme de physisorption est supposée être égale à l'isotherme obtenue pour le matériau 0%Ni.

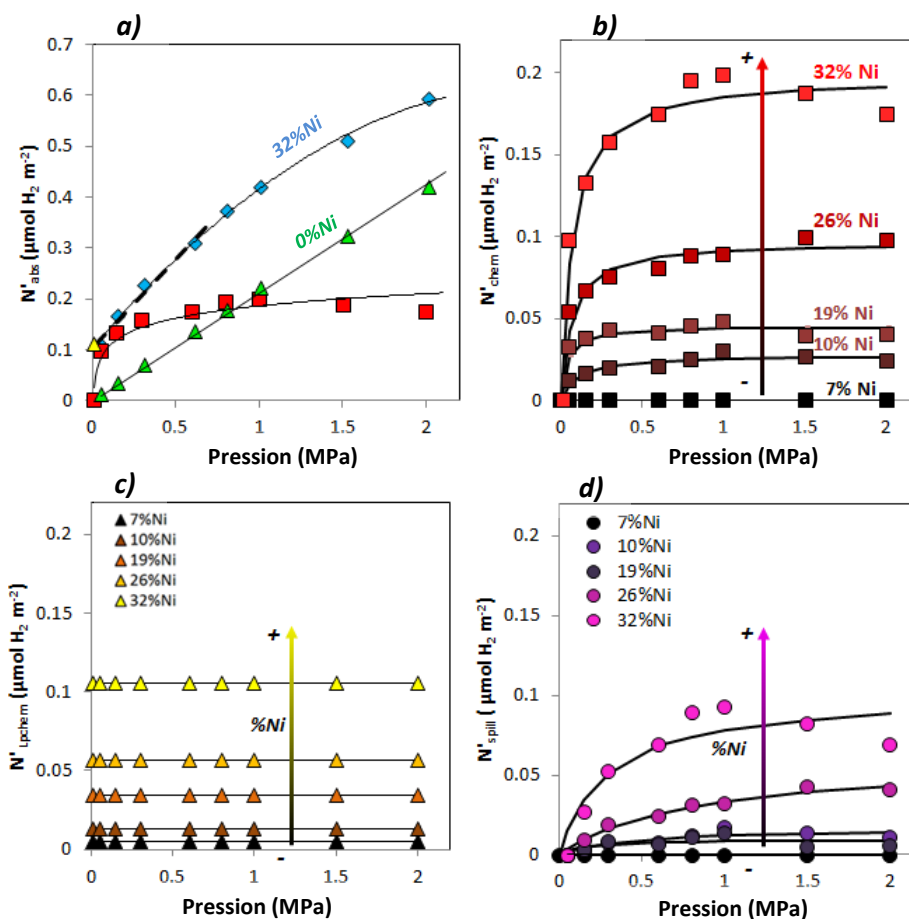


Figure 4.39 : Méthode de Nishihara appliquée à l'ensemble des matériaux de la série %Ni : **(a)** principe d'application sur le matériau 32%Ni, **(b)** isothermes de chimisorption, **(c)** isothermes de chimisorption basse pression, et **(d)** isothermes de spillover

Quelles que soient les quantités chimisorbées, chimisorbées à basse pression, ou engagées dans un processus de spillover, on note à la fois une croissance en fonction de la teneur en nickel en fonction de la pression. Toutefois, les quantités chimisorbées (chimisorbées totales) ou engagées dans un processus de spillover tendent à se stabiliser à partir de 1 MPa et ainsi à atteindre un plateau. Il est alors possible de calculer les fractions molaires engagées dans chacun des processus en divisant chaque quantité par la quantité totale adsorbée par unité de surface. On a alors la **Figure 4.40** telle que :

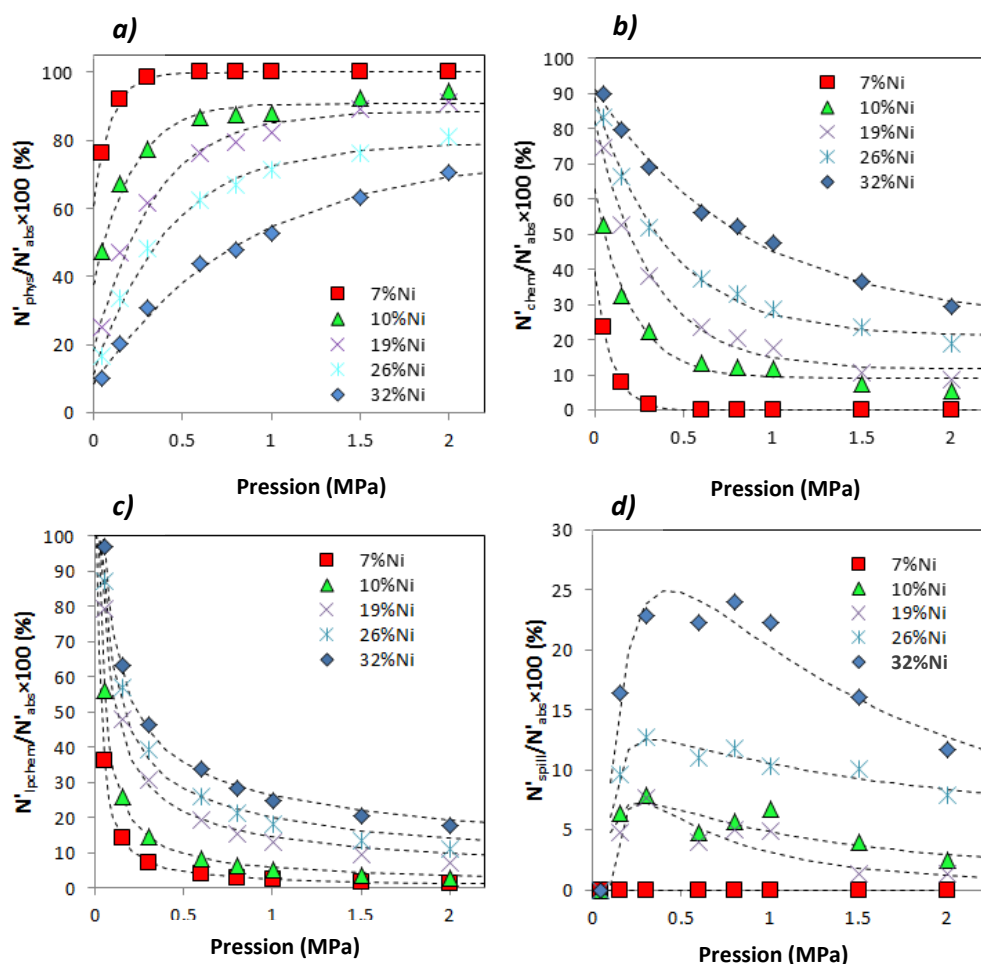


Figure 4.40 : Fraction adsorbées engagées dans un processus de : **(a)** physisorption, **(b)** chimisorption (totale), **(c)** chimisorption basse pression, et **(d)** de spillover

La fraction physisorbée augmente en fonction de la pression, tandis que les fractions chimisorbées et chimisorbées à basse pression diminuent dès que la pression augmente. La fraction engagée dans un processus de spillover exhibe un maximum aux alentours de 0.4-0.5 MPa. Cette dernière peut représenter jusqu'à 25 % de la fraction adsorbée totale dans le cas du matériau 32%Ni. Cela montre alors que, d'après ce modèle de calcul, les fractions engagées dans un processus de spillover représentent une part non négligeable des quantités adsorbées.

Conclusions

Le dopage au nickel par voie supercritique d'un xérogel de résorcinol et de formaldéhyde a permis d'obtenir une série de matériaux aux propriétés texturales et aux teneurs en métal variées. Les nanoparticules ont un diamètre croissant avec la teneur en nickel tandis que la taille des cristallites suit une évolution opposée. Les nanoparticules de tailles de l'ordre de la dizaine de nm ont été synthétisées en utilisant des conditions dans la partie inférieure de la gamme de pressions et de température classiquement utilisées dans la littérature, ce qui constitue un résultat positif. L'état du métal constitutif des particules est principalement réduit ce qui peut s'expliquer par l'intimité de contact avec le support carboné. Toutefois une couche superficielle d'oxyde de nickel (XPS et DRX) est détectée à leurs surfaces ainsi qu'une couche de carbone en voie de graphitisation. Ces deux caractéristiques de nanoparticules peuvent expliquer les propriétés moyennes de sorption d'hydrogène des matériaux. De plus, l'augmentation de la teneur en nickel favorise à la fois un

blocage des pores et une densification du matériau, entraînant ainsi une diminution de la surface spécifique de 2000 à environ 950 m².g⁻¹ et donc une diminution des propriétés texturales. Un modèle de synergie de perte de volume poreux par le phénomène de blocage et de densification a été proposé. Les conclusions concernant l'adsorption d'hydrogène sur ces matériaux sont les suivantes :

- Les propriétés d'adsorption sont majoritairement gouvernées à haute pression par la texture et donc par la physisorption. Ceci trouve son origine dans les diamètres relativement importants des nanoparticules, leur nature partiellement oxydée et leur recouvrement par une couche de carbone ;
- La dispersion du métal suivant une évolution semblable à celle de la taille des cristallites. On en déduit que le comportement de chimisorption d'hydrogène dans ce système est plus sensible à la structure ou à la nanotexture du métal plutôt qu'à son aspect de nanoparticules ;
- Aux basses pressions, l'adsorption est toutefois gouvernée par une chimisorption de l'hydrogène sur le nickel ainsi que, d'après le modèle adapté de Nishihara et al., par un phénomène complémentaire assimilé à du spillover contribuant jusqu'à 25% de l'hydrogène adsorbé. Cette interprétation n'est possible que grâce à la quasi-constance des tailles moyennes de micropores autorisant une comparaison entre les matériaux par l'hypothèse d'égalité des potentiels de physisorption. Cette dernière nécessite toutefois de raisonner en termes de quantités adsorbées par unité de surface, ce qui constitue la clé du raisonnement développé ici. Le couplage intégral des données d'adsorption d'hydrogène aux données texturales ainsi qu'à une approche de décorrélation (celle de Nishihara et al.) des effets de physisorption, chimisorption et spillover a été proposé pour la première fois dans cette partie de thèse ;
- Dans ce cas de figure, on note que le nickel sature à une pression comprise entre 1 et 1.4 MPa. Au-delà de cette pression, on considère que la phase chimisorbée est statistiquement stable et que la majeure partie de l'adsorption se déroulant au-delà est due à de la physisorption ;
- L'adsorption de l'hydrogène sur ces matériaux est totalement (ou presque) réversible puisqu'aucune hystérèse sur les isothermes d'adsorption n'est détectée, et que les TPD et chimisorption à pulse se révèlent non concluantes. On en conclut que la chimisorption se déroulant sur le nickel de ce système est une chimisorption dite « faible ». Les chaleurs isotériques relativement élevées par rapport à un carbone graphitique pur, mais relativement basses par rapport à du nickel réduit, tendent à valider cette proposition ;
- L'usage de ces matériaux dans le cadre d'une application de stockage de l'hydrogène ne semble toutefois pas raisonnable. L'amélioration des dispersions et de l'état de surface des nanoparticules est une voie intéressante qui permettrait sans doute d'améliorer le comportement par sorption des matériaux développés ici.

Bibliographie

- [1] M.S. Contreras, C.A. Paez, L. Zubizarreta, A. Leonard, S. Blather, C.G. Olivera-Fuentes, A. Arenillas, J.P. Pirard, N. Job, A comparison of physical activation of carbon xerogels with carbon dioxide with chemical activation using hydroxides, *Carbon* 48(11) (2010) 3157-3168.
- [2] G. Amaral-Labat, L.I. Grischechko, V. Fierro, B.N. Kuznetsov, A. Pizzi, A. Celzard, Tannin-based xerogels with distinctive porous structures, *Biomass & Bioenergy* 56 (2013) 437-445.
- [3] L.I. Grischechko, G. Amaral-Labat, A. Szczurek, V. Fierro, B.N. Kuznetsov, A. Celzard, Lignin-phenol-formaldehyde aerogels and cryogels, *Microporous and Mesoporous Materials* 168 (2013) 19-29.
- [4] R.W. Pekala, Organic aerogels from polycondensation of resorcinol with formaldehyde, *Journal of Materials Sciences*, 1989, pp. 3221-3227.
- [5] R. Durairaj, *Resorcinol: chemistry, technology and applications*, Springer – Verlag, Berlin Heidelberg,, 2005.
- [6] Nathalie Job, Carbon aerogels, cryogels and xerogels Influence of the drying method on textural properties of porous carbon materials, in: R.P. Alexandre Thery, Jose Marien, Laurent Kocon, Jean-Noel Rouzaud, Francois Beguin, Jean-Paul Pirard (Ed.) Elsevier, *Carbon*, 2005, pp. 2481-2494.
- [7] M.V. Konishcheva, D.I. Potemkin, P.V. Snytnikov, M.M. Zyryanova, V.P. Pakharukova, P.A. Simonov, V.A. Sobyenin, Selective CO methanation in H₂-rich stream over Ni-, Co- and Fe/CeO₂: Effect of metal and precursor nature, *International Journal of Hydrogen Energy* 40(40) (2015) 14058-14063.
- [8] S. Vahid, A.A. Mirzaei, An investigation of the kinetics and mechanism of Fischer-Tropsch synthesis on Fe-Co-Ni supported catalyst, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20(4) (2014) 2166-2173.
- [9] M. Pudukudy, Z. Yaakob, Z.S. Akmal, Direct decomposition of methane over SBA-15 supported Ni, Co and Fe based bimetallic catalysts, *Applied Surface Science* 330 (2015) 418-430.
- [10] L. Zubizarreta, J.A. Menendez, J.J. Pis, A. Arenillas, Improving hydrogen storage in Ni-doped carbon nanospheres, *International Journal of Hydrogen Energy* 34(7) (2009) 3070-3076.
- [11] L. Zubizarreta, J.A. Menendez, N. Job, J.P. Marco-Lozar, J.P. Pirard, J.J. Pis, A. Linares-Solano, D. Cazorla-Amoros, A. Arenillas, Ni-doped carbon xerogels for H₂ storage, *Carbon* 48(10) (2010) 2722-2733.
- [12] L. Wang, R.T. Yang, Hydrogen storage properties of carbons doped with ruthenium, platinum, and nickel nanoparticles, *Journal of Physical Chemistry C* 112(32) (2008) 12486-12494.
- [13] M. Zielinski, R. Wojcieszak, S. Monteverdi, M. Mercy, M.M. Bettahar, Hydrogen storage on nickel catalysts supported on amorphous activated carbon, *Catalysis Communications* 6(12) (2005) 777-783.
- [14] V.V. Bhat, C.I. Contescu, N.C. Gallego, Kinetic effect of Pd additions on the hydrogen uptake of chemically-activated ultramicroporous carbon, *Carbon* 48(8) (2010) 2361-2364.
- [15] W. Zhao, V. Fierro, C. Zlotea, M.T. Izquierdo, C. Chevalier-Cesar, M. Latroche, A. Celzard, Activated carbons doped with Pd nanoparticles for hydrogen storage, *International Journal of Hydrogen Energy* 37(6) (2012) 5072-5080.
- [16] Y. Fukai, S. Yamamoto, S. Harada, M. Kanazawa, The phase diagram of the Ni-H system revisited, *Journal of Alloys and Compounds* 372(1-2) (2004) L4-L5.
- [17] Y. Shizuku, S. Yamamoto, Y. Fukai, Phase diagram of the Ni-H system at high hydrogen pressures, *Journal of Alloys and Compounds* 336(1-2) (2002) 159-162.
- [18] K.J. Zeng, T. Klassen, W. Oelerich, R. Bormann, Thermodynamics of the Ni-H system, *Journal of Alloys and Compounds* 283(1-2) (1999) 151-161.
- [19] G. Papoian, J.K. Norskov, R. Hoffmann, A comparative theoretical study of the hydrogen, methyl, and ethyl chemisorption on the Pt(111) surface, *Journal of the American Chemical Society* 122(17) (2000) 4129-4144.

- Z[20] C. Erkey, Preparation of metallic supported nanoparticles and films using supercritical fluid deposition, *Journal of Supercritical Fluids* 47(3) (2009) 517-522.
- [21] C.D. Saquing, T.T. Cheng, M. Aindow, C. Erkey, Preparation of platinum/carbon aerogel nanocomposites using a supercritical deposition method, *Journal of Physical Chemistry B* 108(23) (2004) 7716-7722.
- [22] H. Uchida, K. Sekino, Y. Hayakawa, S. Koda, Solubility of titanium diisopropoxide bis(dipivaloylmethanate) complex in supercritical carbon dioxide and its effect on supercritical fluid deposition process, *Journal of Supercritical Fluids* 66 (2012) 59-65.
- [23] Y. Zhang, D.F. Kang, M. Aindow, C. Erkey, Preparation and characterization of ruthenium/carbon aerogel nanocomposites via a supercritical fluid route, *Journal of Physical Chemistry B* 109(7) (2005) 2617-2624.
- [24] Y. Zhang, C. Erkey, Preparation of supported metallic nanoparticles using supercritical fluids: A review, *Journal of Supercritical Fluids* 38(2) (2006) 252-267.
- [25] J.L. Bobet, C. Aymonier, D. Mesguich, F. Cansell, K. Asano, E. Akiba, Particle decoration in supercritical fluid to improve the hydrogen sorption cyclability of magnesium, *Journal of Alloys and Compounds* 429(1-2) (2007) 250-254.
- [26] S. Couillaud, M. Kirikova, W. Zaidi, J.P. Bonnet, S. Marre, C. Aymonier, J.X. Zhang, F. Cuevas, M. Latroche, L. Aymard, J.L. Bobet, Supercritical fluid chemical deposition of Pd nanoparticles on magnesium-scandium alloy for hydrogen storage, *Journal of Alloys and Compounds* 574 (2013) 6-12.
- [27] E. Masika, R.A. Bourne, T.W. Chamberlain, R. Mokaya, Supercritical CO₂ Mediated Incorporation of Pd onto Templated Carbons: A Route to Optimizing the Pd Particle Size and Hydrogen Uptake Density, *Acs Applied Materials & Interfaces* 5(12) (2013) 5639-5647.
- [28] W.H. Teoh, R. Mammucari, N.R. Foster, Solubility of organometallic complexes in supercritical carbon dioxide: A review, *Journal of Organometallic Chemistry* 724 (2013) 102-116.
- [29] K. Yang, X. Chen, J. Guan, C. Liang, Nickel silicides prepared from organometallic polymer as efficient catalyst towards hydrogenation of phenylacetylene, *Catalysis Today* 246 (2015) 176-183.
- [30] I. Yoshida, K. Ueno, Kobayash.H, Nickel(II) complexes of 1,5-dialkyl-2,4-pentanediones, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 45(5) (1972) 1411-+.
- [31] A.N. Simonov, P.A. Pyrjaev, P.A. Simonov, B.L. Moroz, S.V. Cherepanova, D.A. Zyuzin, V.I. Bukhtiyarov, V.N. Parmona, Enhanced catalytic activity for hydrogen electrooxidation and CO tolerance of carbon-supported non-stoichiometric palladium carbides, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* 353 (2012) 204-214.
- [32] A.G. Nasibulin, A. Moisala, D.P. Brown, E.I. Kauppinen, Carbon nanotubes and onions from carbon monoxide using Ni(acac)(2) and Cu(acac)(2) as catalyst precursors, *Carbon* 41(14) (2003) 2711-2724.
- [33] A. Oya, S. Otani, Catalytic graphitization of carbons by various metals, *Carbon* 17(2) (1979) 131-137.
- [34] A. Oya, S. Otani, Influences of particle-size of metal on catalytic graphitization of non-graphitizing carbons, *Carbon* 19(5) (1981) 391-400.
- [35] Q. Jeangros, T.W. Hansen, J.B. Wagner, C.D. Damsgaard, R.E. Dunin-Borkowski, C. Hebert, J. Van Herle, A. Hessler-Wyser, Reduction of nickel oxide particles by hydrogen studied in an environmental TEM, *Journal of Materials Science* 48(7) (2013) 2893-2907.
- [36] B.R. Powell, S.E. Whittington, Encapsulation - a new mechanism of catalyst deactivation, *Journal of Catalysis* 81(2) (1983) 382-393.
- [37] R. Pellegrini, G. Leofanti, G. Agostini, L. Bertineti, S. Bertarione, E. Groppo, A. Zecchina, C. Lamberti, Influence of K-doping on a Pd/SiO₂-Al₂O₃ catalyst, *Journal of Catalysis* 267(1) (2009) 40-49.
- [38] J. Geng, D.A. Jefferson, B.F.G. Johnson, The unusual nanostructure of nickel-boron catalyst, *Chemical Communications* (9) (2007) 969-971.

- [39] C. Kan-Sen, C. Shuen-Chi, H. Kuo-Cheng, Study on The Characteristics of Nanosized Nickel Particles Using Sodium Borohydride to Promote Conversion, AZojomo, Advances inTechnology of Materials and Materials Processing, 2007, pp. 172-179.
- [40] G.S. Pawley, Unit-cell refinement from powder diffraction scans, Journal of Applied Crystallography 14(DEC) (1981) 357-361.
- [41] B.D. Hall, D. Zanchet, D. Ugarte, Estimating nanoparticle size from diffraction measurements, Journal of Applied Crystallography 33 (2000) 1335-1341.
- [42] J.H. Scofield, Hartree-slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487ev, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 8(2) (1976) 129-137.
- [43] A.P. Grosvenor, M.C. Biesinger, R.S. Smart, N.S. McIntyre, New interpretations of XPS spectra of nickel metal and oxides, Surface Science 600(9) (2006) 1771-1779.
- [44] A. Furlan, J. Lu, L. Hultman, U. Jansson, M. Magnuson, Crystallization characteristics and chemical bonding properties of nickel carbide thin film nanocomposites, Journal of Physics-Condensed Matter 26(41) (2014).
- [45] S.K. Sharma, F.J. Vastola, P.L. Walker, Reduction of nickel oxide by carbon .3. Kinetic studies of the interaction between nickel oxide and natural graphite, Carbon 35(4) (1997) 535-541.
- [46] A.-R. Rautio, P.K. Seelam, P. Maki-Arvela, O. Pitkanen, M. Huuhtanen, R.L. Keiski, K. Kordas, Carbon supported catalysts in low temperature steam reforming of ethanol: study of catalyst performance, Rsc Advances 5(61) (2015) 49487-49492.
- [47] L.A. Garcia-Cerda, K.M. Bernal-Ramos, S.M. Montemayor, M.A. Quevedo-Lopez, R. Betancourt-Galindo, D. Bueno-Baques, Preparation of hcp and fcc Ni and Ni/NiO Nanoparticles Using a Citric Acid Assisted Pechini-Type Method, Journal of Nanomaterials (2011).
- [48] J.T. Richardson, T.S. Cale, Interpretation of hydrogen chemisorption on nickel-catalysts, Journal of Catalysis 102(2) (1986) 419-432.
- [49] I. Toyoshima, G.A. Somorjai, Heats of chemisorption of o-2, h-2, co, co2 and n-2 on polycrystalline and single-crystal transition-metal surfaces, Catalysis Reviews-Science and Engineering 19(1) (1979) 105-159.
- [50] H. Nishihara, S. Ittisanronnachai, H. Itoi, L.-X. Li, K. Suzuki, U. Nagashima, H. Ogawa, T. Kyotani, M. Ito, Experimental and Theoretical Studies of Hydrogen/Deuterium Spillover on Pt-Loaded Zeolite-Templated Carbon, Journal of Physical Chemistry C 118(18) (2014) 9551-9559.

Chapitre 5 : Stockage d'hydrogène sur des charbons biosourcés dopés

Chapitre 5 : Stockage d'hydrogène sur des charbons biosourcés dopés

3. Charbons activés à base de paille de riz	229
3.1. La paille de riz et motivations de l'étude	229
3.2. Choix de la méthode d'activation et étude préliminaire	230
3.3. Composition chimique et observations morphologiques	236
3.4. Caractérisation texturale des matériaux	239
3.5. Caractéristiques d'adsorption d'hydrogène.....	244
3.6. Conclusion sur les charbons activés à partir de paille de riz.	248
4. Charbons activés dopés à l'azote à base de tannins	251
4.1. Les tannins, précurseurs de charbons activés.....	251
4.2. Amination directe par voie hydrothermale	255
4.3. Méthode d'activation	257
4.4. Observations au microscope électronique à balayage.....	258
4.5. Analyse élémentaire et chimie de surface.....	258
4.6. Caractérisation texturale.....	262
4.7. Caractéristiques d'adsorption d'hydrogène.....	266
4.8. Conclusions sur les charbons activés dopés à l'azote.....	269
Bibliographie	271

1. Charbons activés à base de paille de riz

1.1. La paille de riz et motivations de l'étude

Le silicium présente d'intéressantes propriétés d'adsorption d'hydrogène lorsqu'il est dispersé à la surface d'une matrice carbonée ou encore sous forme de carbure de silicium. Il a en effet été montré théoriquement et expérimentalement que des adatoms de silicium ou qu'une phase de carbure de silicium pouvaient augmenter les quantités d'hydrogène adsorbé à la surface de nanotubes de carbone [1, 2]. Dans un démarche de recherche de matériaux biosourcés et donc plus en accord avec les standards actuels de respect de l'environnement, on s'oriente vers le choix d'une biomasse riche en silice. La paille de riz répond à ce critère et en conséquence est choisie en tant que précurseur. Le riz est une céréale dont l'usage alimentaire est très répandu dans le monde en raison de sa capacité à pousser dans des conditions de températures et d'hygrométrie élevées. Ainsi, la partie exploitable directement par ces filières agricole majoritairement vivrières est récoltée et séparée du reste de la plante constituée de la tige, des feuilles, des talles ainsi que d'une partie des inflorescences. Ces parties non exploitables directement constituent la paille de riz. Une autre partie non exploitable à des fins alimentaires est constituée par l'enveloppe des grains de riz aussi appelée bractée. L'ensemble de ces bractées ou « écorce de riz » est appelée balle de riz. Qu'il s'agisse de la paille de riz ou de la balle de riz, ces deux produits connexes de la récolte et de la transformation du riz présentent de fort taux de silice. En conséquence, leurs poussières et cendres sont très irritantes pour les voies respiratoires et dans des cas extrêmes peuvent induire des cas de silicose [3, 4]. La production mondiale de riz étant d'environ 700 millions de tonnes en 2009, et un plan de riz étant en moyenne constitué pour moitié de parties non comestibles, la masse de produits connexes issue de la riziculture est considérable et sa valorisation problématique.

Dans le cadre de ce travail, on se propose d'étudier la faisabilité de charbons activés à base de paille de riz en vue d'en faire un matériau de stockage de l'hydrogène par sorption. La paille de riz, étant un matériau lignocellulosique, présente un taux de carbone suffisant pour permettre sa pyrolyse ainsi que son activation. La composition de la paille de riz est donnée en [Tableau 5.1](#). Le taux d' α -cellulose a été déterminé d'après le protocole Markblatt IV/2a Zellecheming (German Association of Cellulose Chemists and Engineer), celui de pentosanes par la méthode du taux de Chatterjee [5] et la lignine par la méthode de Klason. Le taux de cendres a été obtenu en utilisant une calcination sous air de la paille de riz à 1073 K.

Tableau 5.1 : Composition approximative de la paille de riz

Composition (% massique)			
Lignine	Cendres	α- Cellulose	Pentosanes
18.9	19.3	54.5	13.5

1.2. Choix de la méthode d'activation et étude préliminaire

Afin de trouver une application à haute valeur ajoutée, l'activation de la paille et de la balle de riz en vue de produire des charbons activés a été envisagée à la fin des années 80. L'idée initiale était de développer des adsorbants en vue, notamment, de la décontamination d'effluents pollués au chrome [6]. Le développement de méthodes de pyrolyse et d'activation en vue de produire des charbons activés à partir de produits connexes de l'exploitation du riz s'est poursuivi dans les années 90 jusqu'à la fin des années 2000 [7-10]. Certains auteurs notent que les agents d'activation tels que le chlorure de zinc ($ZnCl_2$) et que l'acide ortho-phosphorique (H_3PO_4) sont des agents d'activation plus communément utilisés sur des biomasses possédant de hautes teneurs en cellulose, hémicellulose et lignine [11]. Dans ce cas de figure, les teneurs en cendres sont très élevées et ces mêmes auteurs recommandent plutôt d'utiliser des agents d'activation tels que des hydroxydes alcalins ou des carbonates alcalins ($NaOH$, KOH , Na_2CO_3 et K_2CO_3)[11]. Ici, la méthode d'activation choisie est une méthode d'activation chimique utilisant du carbonate de potassium ou de sodium (K_2CO_3 ou Na_2CO_3). Ces méthodes se sont déjà révélées fructueuses pour produire des charbons activés à partir d'écorce de riz [12]. Dans ce cas, c'est l'effet du carbonate (potassium ou sodium) qui est étudié. L'activation est alors réalisée en préparant la paille de riz par imprégnation d'une solution de carbonate à la concentration souhaitée afin d'atteindre les ratios d'activation 3, 4, et 5. Ces rapports correspondent au rapport de la masse de carbonate sec sur la masse de paille de riz sèche. Un deuxième type d'activation est aussi réalisé en effectuant un mélange « physique » simple de lentilles de carbonate avec la paille de riz. On optimise aussi les conditions d'activation en effectuant des activations (ratio d'activation égal à 3) à différentes températures. Ces températures sont égales à 1023, 1073, 1123 et 1173 K en ce qui concerne les activations réalisées après étape d'imprégnation, et à 1023 et 1123 K en ce qui concerne celles réalisées après mélange physique. La température optimale sera celle qui permettra d'atteindre les meilleures propriétés texturales. Ici, deux séries de matériaux ont été réalisées. La [Figure 5.1](#) récapitule le plan d'expériences.

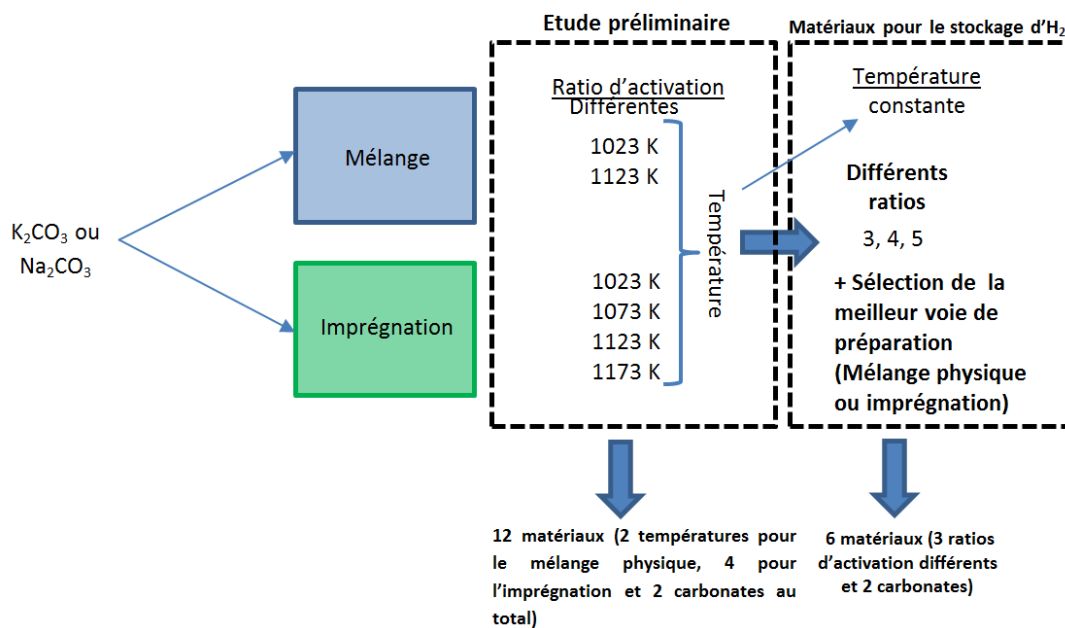


Figure 5.1: Construction du plan d'expériences pour les matériaux à base de paille de riz activés avec du K_2CO_3 ou du Na_2CO_3

On rappelle que la réaction de l'hydroxyde de potassium (KOH) avec le carbone et la silice lors d'une activation est la suivante (*Figure 5.2*) :

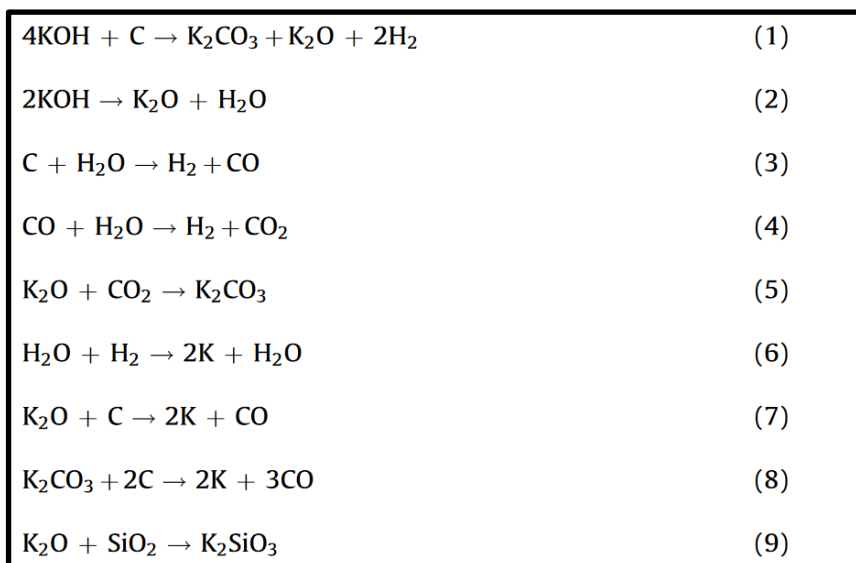


Figure 5.2 : Séquence réactionnelle de l'activation d'un carbone contenant de la silice par de l'hydroxyde de potassium (KOH) [13]

Comme vu dans le *chapitre 1*, les réactions, (1), (3), (7) et (8) consomment du carbone et sont celles qui sont les principales responsables de l'activation en développant les pores. Dans le cas des carbonates, seules la réaction (8) consomme du carbone. La réaction (9) entraîne une consommation de silice. Cette dernière équation ne peut néanmoins pas se produire facilement dans le cas de l'utilisation de carbonate de potassium. En revanche, le carbonate peut réagir directement avec la silice formant ainsi un métasilicate. Des réactions identiques peuvent survenir avec le carbonate de potassium. Dans le cas du carbonate de sodium, il s'agit du métasilicate de sodium (Na_2SiO_3). L'équation bilan de cette réaction est la suivante :



Cette réaction a pour intérêt d'éliminer la silice qui donne souvent, si elle n'est pas préparée en utilisant une voie spécifique, des matériaux moins poreux que les charbons activés. On récapitule alors les deux méthodes utilisées ici :

Méthode 1 (mélange physique): Concernant la première méthode d'activation, la paille de riz est directement mélangée en phase solide avec les lentilles de carbonate dans un creuset en nickel avant d'être placée directement au four sous balayage d'azote ($100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$). Le four est ensuite chauffé avec une rampe de $3 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ jusqu'à atteindre la température désirée (comprise entre 1023 et 1173 K). La température est alors maintenue 2 h avant d'entamer le refroidissement du four. Le lendemain, le four est ouvert et le creuset enlevé du four. Celui-ci et son contenu sont laissés quelques heures à s'oxyder afin d'éviter une oxydation brutale du potassium ou de sodium métallique lors d'un mouillage à l'eau distillée. Le matériau est ensuite lavé à l'eau bi-distillée puis à l'acide chlorhydrique dilué ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) comme dans le *chapitre 3*. A la suite de ce lavage, le charbon est placé dans une cartouche de cellulose puis lavé au Soxhlet à l'eau bi-distillée durant 24 h. Le charbon est ensuite séché à 393 K puis extrait de la cartouche.

Méthode 2 (imprégnation) : La seconde méthode d'activation, utilisant l'imprégnation de la paille de riz par une solution de carbonates, ne diffère que dans la préparation par imprégnation. L'imprégnation est réalisée à l'aide d'une solution aqueuse de carbonate (K_2CO_3 ou Na_2CO_3). 300 mL d'eau sont placés en présence de 20 g de paille de riz et de la quantité de carbonate nécessaire pour atteindre le ratio d'activation désiré. Le mélange est laissé 24 h à température ambiante. A la suite de cette étape d'imprégnation, l'eau est évaporée en plaçant le mélange en étuve à 393 K durant une nuit. Les étapes de chauffe et de lavage sont les mêmes que pour l'activation utilisant un mélange physique. A la suite de ces activations, des expériences de manométrie d'adsorption de diazote à 77 K sont réalisées sur les différents matériaux. Pour les besoins de cette étude préliminaire, seules les méthodes BET et DR sont appliquées afin d'avoir une idée des surfaces spécifiques et des volumes/fractions de micropores des matériaux. En outre, les rendements d'activation sont calculés pour chacun des matériaux. Les pertes de masse en pourcentages massiques peuvent être calculées directement ou encore en utilisant le rendement d'activation. Ces pertes de masse en pourcentage aussi appelées taux d'usure ou « *Burn off* » (BO) peuvent être calculées de la manière suivante :

$$BO = \left(1 - \frac{Y_{act}}{100}\right) \times 100 \quad (\text{équation 2})$$

avec Y_{act} le rendement d'activation tel qu'il a déjà été calculé dans le [chapitre 1](#), et *BO* le « *Burn off* ». On représente alors les isothermes d'adsorption de diazote obtenues sur les charbons activés à différentes températures à l'aide de K_2CO_3 et en utilisant la voie par imprégnation en [Figure 5.3.a](#)). Les surfaces spécifiques obtenues par la méthode BET sur l'ensemble des matériaux synthétisés à ratio d'activation constant (égal à 3) sont présentées en [Figure 5.3.b](#)).

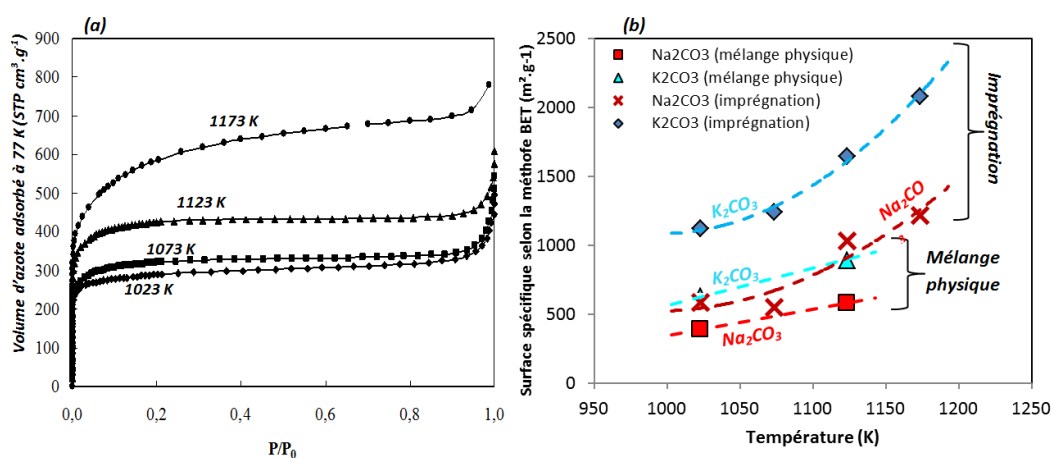


Figure 5.3 : (a) isothermes d'adsorption de diazote à 77 K sur les matériaux activés à l'aide de K_2CO_3 à différentes températures et avec un ratio d'activation égal à 3, et (b) surfaces spécifiques des matériaux activés par les carbonates à différentes températures pour les deux séries de matériaux (imprégnation ou mélange physique)

Les isothermes sont toutes de type I à l'exception de celle réalisée sur le charbon activé à 1173 K ([Figure 5.3.a](#)). Cette dernière est de type I combinée à une isotherme de type IV. L'inclinaison du plateau est un indicateur de présence d'une mésoporosité. Des isothermes de type I sont un marqueur d'une texture quasi-exclusivement microporeuse. Les matériaux sont ainsi, dans leur ensemble, quasi-exclusivement microporeux. On note que la température a un effet positif sur la texture car les quantités adsorbées finales, ou hauteur du plateau d'adsorption, sont directement

fonction de la température à ratio d'activation constant. Cet état de fait trouve, en partie, son origine dans la température de fusion de carbonate de potassium qui est de 1164 K. Une fusion du carbonate et donc la formation d'un bain fondu améliore le contact entre le carbonate et la paille de riz, rendant ainsi l'activation plus efficace. Le carbonate de sodium fondant à 1124 K, cela explique aussi la soudaine augmentation de la surface spécifique vers 1123 K. En outre, dans des intervalles de températures comprises entre 873 et 1273 K, des réactions parallèles à l'activation peuvent se mettre en place. Celles-ci sont des réactions de décomposition des carbonates qui sont les suivantes [14-16]:



Ainsi, un mauvais contact induit la libération de CO_2 qui est, certes, actif à ces températures mais qui n'est pas au contact direct avec la matière à activer. Ce CO_2 produit est donc, éventuellement, éliminé rapidement sans réagir car éliminé dans le gaz de balayage. Même si le K_2O et le Na_2O sont des espèces réactives, elles mobilisent stoechiométriquement deux fois moins de carbone que leurs carbonates respectifs. Ces faits sont autant de raisons qui induisent une mauvaise qualité de l'activation lors du « mélange physique ». Afin de montrer que cette augmentation de surface spécifique est bien liée à la consommation de carbone durant l'activation, on effectue une représentation des rendements d'activation en fonction de la température (**Figure 5.4.a**) puis, sur la base de ces rendements d'activation, on calcule les pertes de masses (« burn off »). Les surfaces spécifiques sont alors représentées en fonction de ces « burn off » (**Figure 5.4.b**).

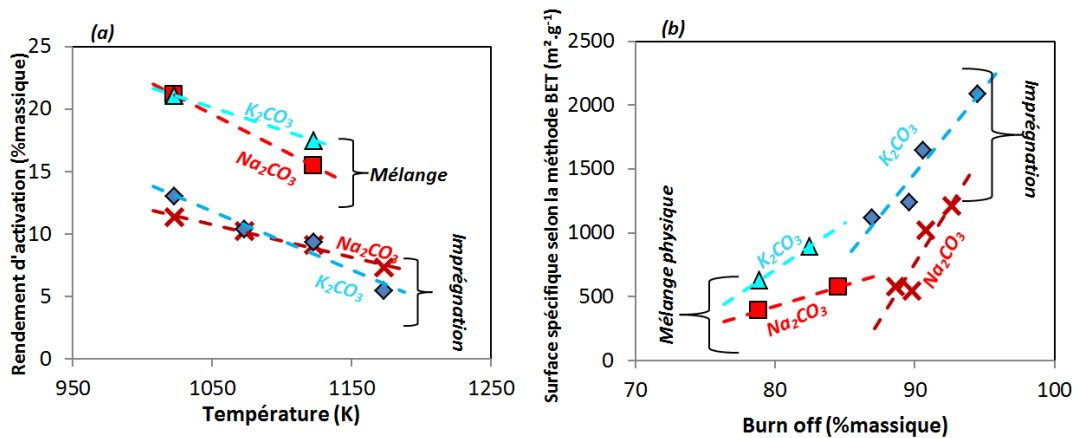


Figure 5.4 : (a) Rendements d'activation en fonction de la température d'activation pour les différents charbons activés synthétisés à ratio d'activation constant, et (b) surfaces spécifiques de ces mêmes charbons activés en fonction des « burn off » ■ : Na_2CO_3 (mélange physique), ▲ : K_2CO_3 (mélange physique), × : Na_2CO_3 (imprégnation), ◆ : K_2CO_3 (imprégnation)

On constate que les rendements d'activation dépendent majoritairement du type de préparation utilisée (**Figure 5.4.a**). Les rendements d'activation des charbons préparés par mélange physique sont nettement supérieurs à ceux des charbons activés par imprégnation. Cette remarque abonde dans le sens qu'une activation effectuée par le biais d'une préparation par mélange physique est bien moins efficace qu'une activation effectuée après imprégnation. L'activation, par le biais des

carbonates, dégage du monoxyde de carbone qui peut ensuite être converti sous forme de dioxyde de carbone. Le dioxyde de carbone ainsi que d'autres espèces chimiques libérées par la paille de riz, notamment de l'eau, peuvent avoir un effet activant complétant l'activation « chimique » par une activation « physique ». Dans le cas du CO_2 et du mélange physique, un mauvais contact entre le carbonate et la paille de riz peut expliquer les rendements supérieurs obtenus. Ces derniers sont compris entre 21.2 et 15.4 % entre 1023 et 1123 K. Les rendements pour la méthode par imprégnation sont environ divisés par deux par rapport aux précédents, et sont compris entre 13.0 et 5.5 % pour des températures comprises entre 1023 et 1173 K. Néanmoins, d'un carbonate à l'autre (K_2CO_3 et Na_2CO_3), les rendements d'activation sont similaires pour la même méthode de préparation et la même température. Les différences maximales de rendement d'activation entre les activations au K_2CO_3 et au Na_2CO_3 sont respectivement de 2 et de 1.8% pour la série par « mélange physique » et pour la série par imprégnation. Ces différences sont donc quasiment négligeables. La [Figure 5.4.b](#)) permet de démontrer clairement que le développement de la surface spécifique se produit par oxydation du carbone. Quelle que soit la série de matériau, plus le « *burn off* » est élevé, plus la surface spécifique est importante. Comme il a été vu précédemment ([Figure 5.4.a](#))), le rendement étant une fonction décroissante de la température et le « *burn off* » étant directement lié au rendement par le biais de l'équation 8 de la [Figure 5.2](#), on conclut donc au fait que le rendement d'activation (et le « *burn off* ») et la surface spécifique sont directement liés à la température d'activation. La [Figure 5.4.b](#)) permet néanmoins d'apporter une information complémentaire. On remarque une différence notable de surface spécifique entre les charbons activés par le carbonate de sodium et par le carbonate de potassium au sein des séries préparées utilisant l'imprégnation et le « mélange physique ». Au regard des petites différences de rendement d'activation observées dans la [Figure 5.4.a](#)) entre les différentes activations d'une même série, on peut affirmer qu'il existe une différence fondamentale entre l'activation par le K_2CO_3 et le Na_2CO_3 . Cette différence ne semble pas être le fait d'une oxydation plus ou moins forte puisque les rendements sont similaires. On explique les surfaces spécifiques plus importantes obtenues pour le K_2CO_3 que pour le Na_2CO_3 par la différence de taille entre les ions K^+ et les ions Na^+ . L'ion K^+ a un diamètre de 133 pm tandis que Na^+ a un diamètre de 95 pm. A quantités identiques, les ions K^+ sont donc plus enclins à ouvrir un espace important entre les feuillets carbonés constitutifs des charbons que les ions Na^+ . De plus, la nature chimique des ions induit des différences en termes de complexation du sel ou des ions en surface du matériau carboné. Le K_2CO_3 semble favoriser cette complexation induisant de fait la formation d'un plus grand nombre de sites de gazéification à surface du matériau que dans le cas du Na_2CO_3 . Ces considérations ont déjà été exposées dans certains articles [17].

On peut alors résumer l'influence des paramètres d'activation dans la [Figure 5.5](#).

Influence des paramètres de synthèse sur la surface spécifique obtenue

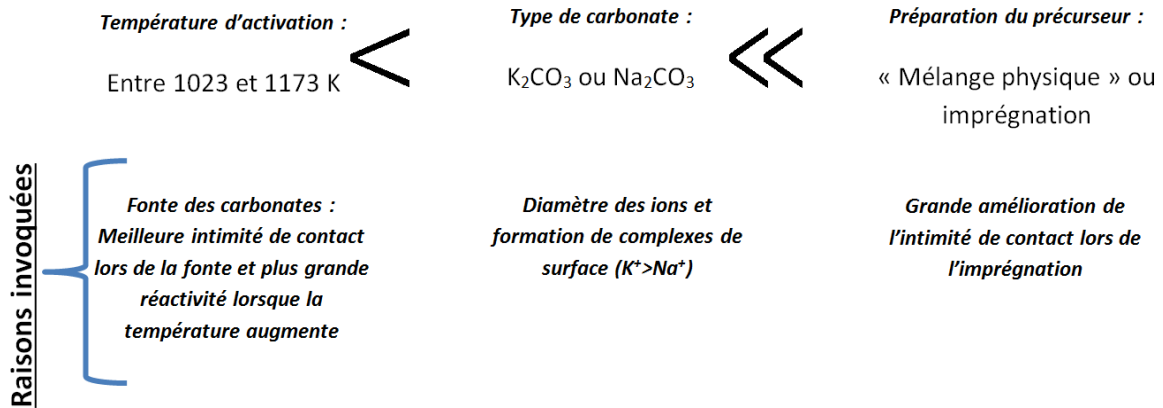


Figure 5.5 : Résumé des effets des paramètres d'activation sur la texture des charbons activés

Afin de confirmer le caractère microporeux des charbons ainsi synthétisés, on calcule leurs volumes de micropores à l'aide de la méthode de Dubinin et de Radushkevich (DR). Ces volumes sont ensuite divisés par les volumes totaux des pores pris à $P/P^0=0.99$. On donne alors le ratio des micropores en % dans la Figure 5.6.

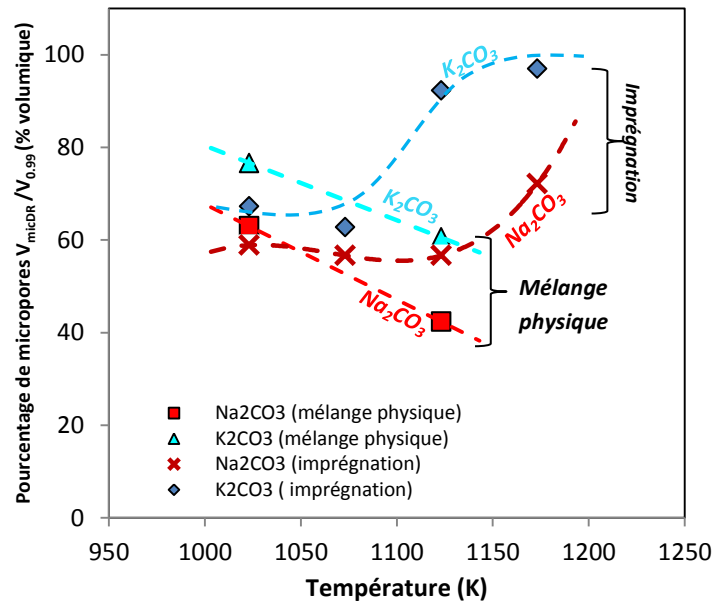


Figure 5.6 : Pourcentages de micropores en fonction de la température

Pour l'extrême majorité des matériaux, le pourcentage volumique des micropores est supérieur à 55 %. La seule exception est le matériau activé à l'aide de Na_2CO_3 suivant la voie utilisant le mélange physique et à une température de 1123 K. Les pourcentages maximaux de micropores sont obtenus pour la voie utilisant l'imprégnation et pour K_2CO_3 . Globalement, les matériaux activés par la voie utilisant le « mélange physique » exhibent une décroissance de la fraction microporeuse lorsque la température augmente. Ceci peut être dû à une sur-activation au niveau de la surface externe de la paille de riz. Le contact étant relativement mauvais entre la paille de riz et le carbonate dans ce cas de figure, il est possible que les surfaces de la paille de riz exposées au carbonate soient trop fortement activées alors que les surfaces internes ne le sont pas du tout ou très peu. Ainsi, la surface

spécifique augmente tout de même mais la texture devient moins microporeuse. A l'opposé, la méthode utilisant l'imprégnation montre que la texture microporeuse croît en fonction de la température. Ceci montre encore une fois que l'impact de l'imprégnation est très positif, surtout aux hautes températures (1173 K). Les matériaux activés dans ces conditions (imprégnation et 1173 K) exhibent des pourcentages de micropores très élevés et aux alentours de 72 et 97 % pour le Na_2CO_3 et le K_2CO_3 respectivement. En conséquence, les études à venir dans cette partie ne porteront que sur les matériaux activés par la voie utilisant l'imprégnation. Lors des études suivantes, les ratios d'activation choisis sont fixés à 3, 4 et 5 et la température à 1173 K. 3 matériaux activés à l'aide de K_2CO_3 ainsi que 2 matériaux activés avec du Na_2CO_3 seront donc synthétisés en quantités suffisantes pour effectuer les expériences d'adsorption de H_2 . Les matériaux sont alors nommés de la manière suivante :

Y900/R-imp-X

avec Y correspondant à K ou N et X au ratio d'activation (3,4 ou 5). Le nombre 900 fait référence à la température d'activation ($^{\circ}\text{C}$) utilisée. L'analyse texturale de ces 5 matériaux est développée dans la partie suivante.

1.3. Composition chimique et observations morphologiques

1.3.1 Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire a été réalisée en utilisant l'analyseur de modèle Vario EL cube de chez Elementar[®] déjà mentionné en [Chapitre II](#) de la thèse. Cette analyse élémentaire permet de déduire les pourcentages massiques en carbone, hydrogène, oxygène, azote, et soufre. L'analyse de la teneur d'oxygène est réalisée à part sur une colonne secondaire de l'analyseur. Ces teneurs sont reportées dans la [Figure 5.7.a](#)). Les ratios atomiques hydrogène sur carbone et oxygène sur carbone sont ensuite calculés et représentés dans le diagramme de Van Krevelen [18] ([Figure 5.7.b](#)).

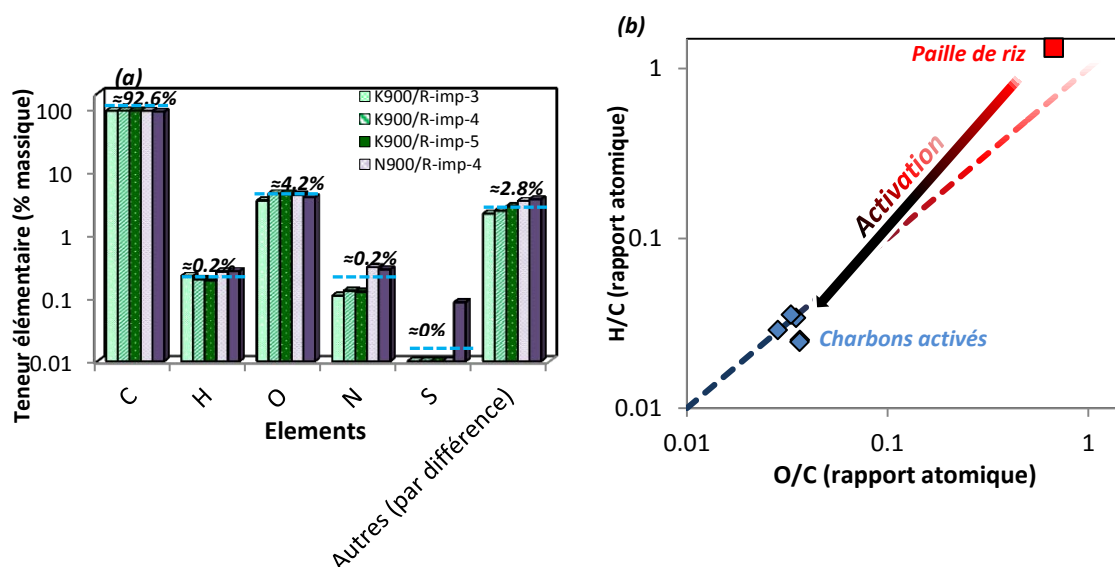


Figure 5.7 : (a) Teneur élémentaires des différents charbons activés, et (b) diagramme de Van Krevelen pour ces charbons activés

On constate que les charbons ont des compositions élémentaires très similaires ce qui permet d'espérer des propriétés d'adsorption relativement similaires aussi entre les différents matériaux

(Figure 5.7.a)). La majeure partie des hétéroatomes est éliminée durant l'activation. En effet, en fin d'activation, on note que les deux éléments majeurs présents sont le carbone ($\approx 92.6\%$) et l'oxygène ($\approx 4.2\%$). On constate que la somme des teneurs en éléments observés par l'analyse élémentaire est inférieure à 100. Ceci trouve son origine dans les minéraux qui peuvent être présents dans le charbon activé final. Ces minéraux sont majoritairement constitués de SiO_2 et de potassium ou de sodium complexés ou encore sous forme de carbonates résiduels non enlevés par le lavage. L'observation du diagramme de Van Krevelen (Figure 5.7.b)) montre bien la capacité de l'activation à augmenter la teneur en carbone. De plus, dans ce diagramme, ce sont les rapports atomiques qui sont considérés et non les rapports massiques. Ainsi, les effets de masse molaires, notamment celui du carbone par rapport à l'hydrogène, sont réduits. C'est-à-dire qu'une masse importante de carbone comparée à une masse d'hydrogène n'est pas forcément synonyme de prédominance du carbone par rapport à l'hydrogène à l'échelle atomique. Néanmoins, même en utilisant les ratios atomiques, on constate que le carbone est extrêmement prédominant, et qu'en dépit des différents ratios d'activation, la composition des charbons activés est quasiment constante (encart de la Figure 5.7.b)).

1.3.2 Taux de cendres

La détermination des taux de cendres effectuée par différence lors de l'analyse élémentaire n'étant pas réputée très précise, ces derniers ont été évalués grâce à une calcination sous air. La rampe de montée en température était de $5\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ et la température maximale, de 1073 K , a été maintenue durant 45 minutes. Préalablement à la calcination, les charbons ont été séchés à 373 K durant 12 h. Ces taux de cendres sont donnés pour les cinq matériaux développés dans cette partie en Figure 5.8.

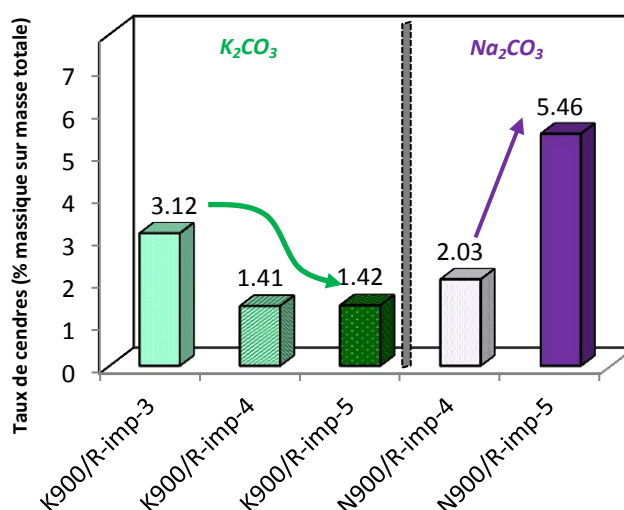


Figure 5.8 : Taux de cendres des charbons activés synthétisés par voie utilisant l'imprégnation

Premièrement, les taux de cendres sont relativement bas en comparaison avec le taux de cendres de la paille de riz. Cette dernière peut, en effet, contenir aux alentours de 18% de cendres. Comme l'activation élimine une grande partie des hétéroatomes, on peut supposer que si cette dernière n'affectait pas la silice, alors la teneur en silice augmenterait drastiquement. Les cendres étant constituées de silice, ces basses teneurs en cendres montrent qu'une majeure partie de la silice est éliminée par l'activation. Cette élimination est rendue possible par la formation des silicates décrite par les équations 3 et 4. En outre, la teneur en cendres des charbons activés par le Na_2CO_3 augmente

lorsque le ratio d'activation augmente. Ce comportement est contrintuitif mais peut-être dû au fait que le carbonate de sodium est plus faiblement soluble dans l'eau que le carbonate de potassium (300 g.L^{-1} pour le Na_2CO_3 contre 1100 g.L^{-1} pour le K_2CO_3). Aussi, les ions Na^+ étant plus petits que les ions K^+ , leur lessivage par l'eau de lavage est plus difficile car ils sont moins accessibles dans le carbone. Ainsi, on peut raisonnablement supposer que les cendres sont composées de restes de silices et de carbonates. Ces derniers sont issus à la fois de carbonates non éliminés lors du lavage mais aussi d'ions d'alcalins piégés dans le matériau carboné. La description de ces teneurs en cendres ainsi que leur caractère partiellement alcalin est importante car la présence de potassium ou de sodium dans des charbons activés peut induire des phénomènes de physisorption polarisée modifiant ainsi les propriétés d'adsorption d'hydrogène (cf [Chapitres I, III](#) et [19]).

1.3.3 Observation au microscope électronique à balayage

Afin d'obtenir des informations complémentaires sur les mécanismes d'activation de ces matériaux imprégnés par des solutions de carbonates, on effectue des observations au microscope électronique à balayage sur le matériau. Le matériau choisi est le matériau K900/R-imp-4. Les clichés pris sont présentés en [Figure 5.9](#).

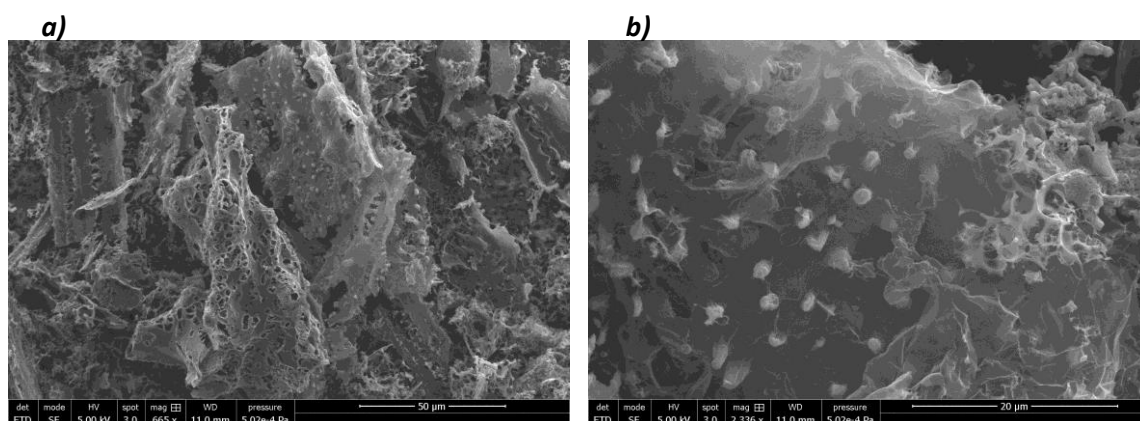


Figure 5.9 : **(a)** Cliché MEB du matériau K900/R-imp-4 à un grossissement de $\times 665$, et **(b)** cliché MEB du même matériau à un grossissement de $\times 2336$

La [Figure 5.9.a](#)) met en évidence la présence de deux types de structures. La première est une structure carbonée dont la forme laisse à penser qu'il s'agit de restes de parois cellulaires partiellement épargnés par l'activation. En effet, les surfaces planes relativement étendues ponctuées de motifs périodiques sont des caractéristiques rappelant les parois séparant les cellules ainsi que le plan d'organisation des certaines cellules végétales comme celles des parenchymes. L'autre type de structure rappelle les structures de type « mousses » déjà évoquées en [Chapitre III](#). Ce sont en effet des zones sans structure périodique particulière présentant un grand nombre de trous. Ces derniers peuvent résulter soit d'une très forte oxydation locale laissant place à un trou ou encore à un remaniement complet du carbone lors du processus d'activation. Dans ce dernier cas, les trous sont alors issus d'un bullage des gaz émis lors de l'activation. Dans ces deux cas, la zone a été frottement atteinte par l'activation. L'observation de ces deux structures laisse alors à penser que des zones sont mieux imprégnées que d'autres à l'issue de l'étape d'imprégnation par les solutions de carbonates. Ceci peut avoir deux origines. Ces zones non imprégnées ou moins imprégnées

peuvent être la conséquence de cellules inaccessibles à la solution d'imprégnation, celles-ci étant au centre d'un ensemble de cellules (problème de diffusion de la solution). Ou encore elles sont tout simplement non imprégnables par la solution car elles possèdent des propriétés chimiques les rendant particulièrement hydrophobes. La [Figure 5.9.b\)](#) montre un type de structure récurrent sur les surfaces partiellement épargnées par l'activation. Celle-ci prend la forme de petits picots. Ces picots peuvent être constitués de carbone et donc être issus de matière organique carbonisée ou encore être constitués de particules de matière inorganique. Dans le cas où il s'agirait de particules inorganiques, il faudrait pencher pour des particules de silice et non de carbonates car celles seraient présentes sur des structures carbonées ayant maintenu leur intégrité durant le processus d'activation.

1.4. Caractérisation texturale des matériaux

1.4.1 Isothermes d'adsorption de diazote et de dioxyde de carbone

Afin de réaliser la caractérisation texturale des matériaux, on effectue des isothermes d'adsorption de diazote à 77 K et de dioxyde de carbone à 273.15 K. Ces isothermes d'adsorption sont représentées en [Figure 5.10](#).

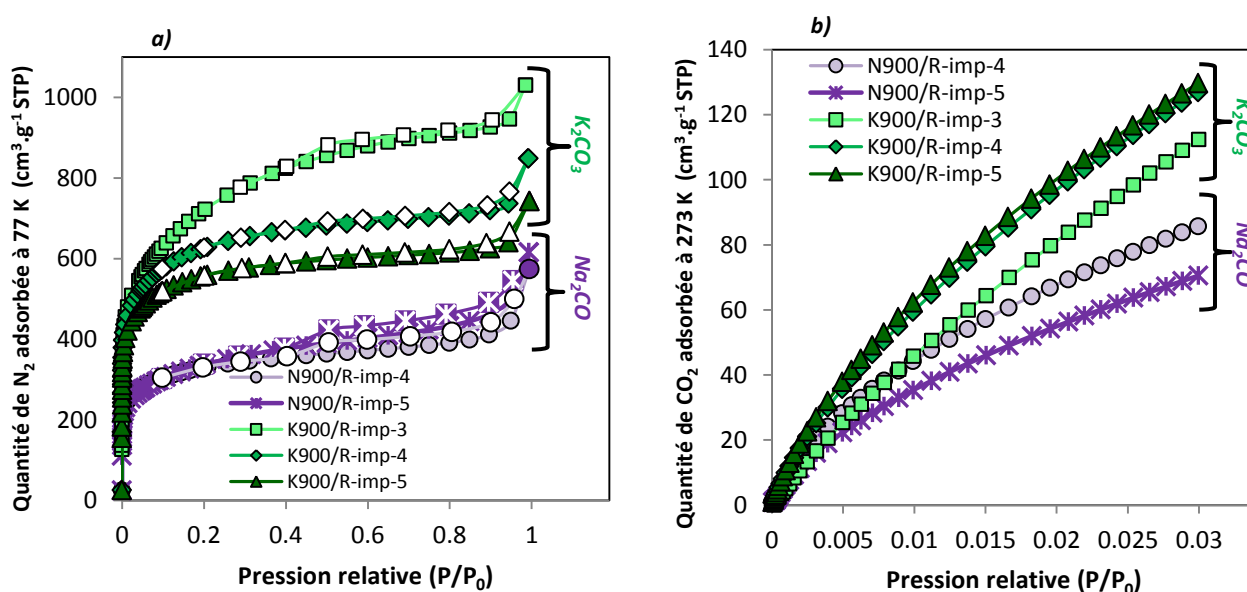


Figure 5.10 : (a) Isothermes d'adsorption de diazote à 77 K, et (b) Isothermes de dioxyde de carbone réalisées à 273.15 K sur les charbons activés à base de paille de riz

On constate que les isothermes sont des isothermes combinées de type I et IV ([Figure 5.10.a](#)). Elles présentent en effet une marche relativement élevée aux basses pressions synonyme d'une importante microporosité. Elles présentent aussi un plateau légèrement incliné ainsi que de petites hystérèses synonymes de la présence d'une mésoporosité. En ce qui concerne les quantités adsorbées, les isothermes sont étagées dans l'ordre inverse de leurs ratios d'activation pour le K₂CO₃. Pour le Na₂CO₃, ces isothermes sont bien étagées de manière croissante en fonction du ratio d'activation. Ces comportements opposés mettent en lumière les différences fondamentales entre une activation au K₂CO₃ et au Na₂CO₃. Une augmentation du ratio d'activation au-delà d'un ratio d'activation de 3 fait, pour le K₂CO₃, chuter les propriétés texturales. Cela peut être dû à un effet de

sur-activation détruisant une partie de la microporosité. Une augmentation du ratio d'activation dans le cas de Na_2CO_3 produit l'effet inverse mais dans des proportions moindres. L'augmentation du ratio d'activation lors de l'utilisation de Na_2CO_3 induit une légère augmentation des propriétés d'adsorption de diazote et donc une légère augmentation des propriétés texturales. Concernant les isothermes d'adsorption de dioxyde de carbone (*Figure 5.10.b*), aucune tendance claire en fonction du ratio d'activation ne peut être trouvée. Néanmoins, les matériaux exhibant les plus hautes propriétés d'adsorption sont ceux activés par le K_2CO_3 . Ainsi, l'ultramicroporosité est plus développée par le K_2CO_3 que par le Na_2CO_3 .

1.4.2 Modèles classiques

Comme dans les parties précédentes, on examine les propriétés texturales des charbons activés à l'aide de modèles couramment utilisés dans la littérature. Les méthodes utilisées ici sont les méthodes de Brunauer, Emmett et Teller (BET) et de Dubinin et Radushkevich (DR). Ces méthodes sont appliquées aux isothermes de diazote dans les intervalles de pressions appropriés. Les résultats de l'application de ces méthodes sont présentés dans la *Figure 5.11*.

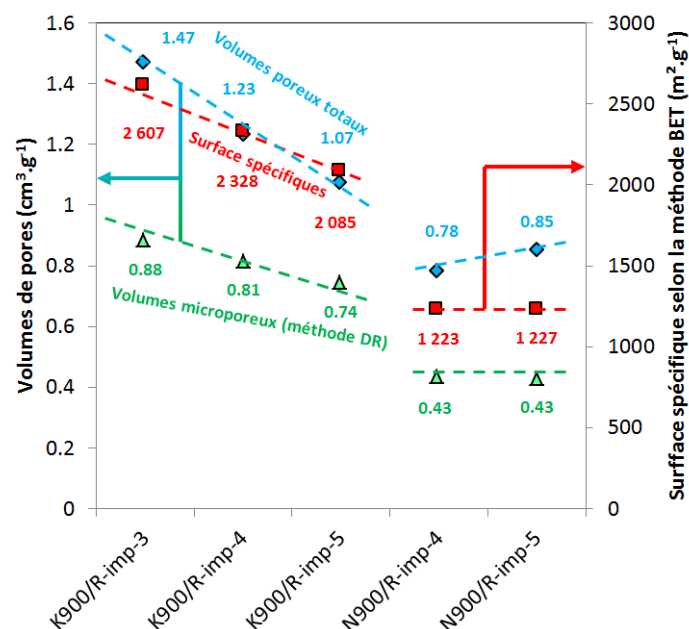


Figure 5.11 : (a) Volume poreux totaux, (b) Surface spécifiques selon la méthode BET, et (c) Volumes microporeux des charbons activés

On constate que ces trois grandeurs suivent la même évolution d'un matériau à un l'autre. Ceci signifie que les matériaux sont majoritairement microporeux. Cette observation est renforcée par le fait que les volumes de micropores correspondent toujours à plus de 50 % du volume total de l'échantillon (*Figure 5.11*). Si on calcule les fractions correspondant au volume de micropores, on trouve que celles-ci sont comprises entre 60 et 70 % pour les matériaux activés à l'aide de K_2CO_3 et comprises entre 50 et 55 % pour ceux activés par Na_2CO_3 . Les matériaux sont donc bien majoritairement microporeux et l'activation à l'aide de K_2CO_3 permet aussi d'obtenir une texture plus microporeuse que dans le cas de Na_2CO_3 . En outre, si l'on observe les surfaces spécifiques, on note une décroissance notable de celles-ci dans le cas de K_2CO_3 lorsque le ratio d'activation augmente (*Figure 5.11*). Cette tendance montre que la texture est affectée négativement lorsque le ratio d'activation augmente au point de perdre environ $300 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ à chaque fois que le ratio augmente de

1. En revanche, en ce qui concerne les charbons activés par Na_2CO_3 , la surface spécifique n'est pas affectée par une augmentation du ratio d'activation. Cette dernière est quasiment constante et égale à environ $1200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Ces observations confirment une fois de plus l'hypothèse selon laquelle les matériaux activés par K_2CO_3 ont de bien meilleures propriétés texturales que ceux activés par Na_2CO_3 . La surface spécifique maximale est obtenue pour le matériau activé à l'aide de K_2CO_3 en utilisant un ratio d'activation de 3. Cette surface spécifique maximale est égale à $2607 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, ce qui correspond presque au maximum théorique pour un graphite parfaitement exfolié ($2630 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Néanmoins, les charbons activés sont réputés pour leur structure amorphe, et ainsi atteindre de telles surfaces ne semble pas raisonnable. La surface spécifique obtenue par la méthode BET semble encore une fois surestimer la surface spécifique réelle du matériau.

1.4.3 Distributions de tailles de pores et NLDFT

Le traitement des isothermes de diazote et de dioxyde de carbone par le modèle de NLDFT bidimensionnelle implémenté dans le logiciel SAIEUS permet d'avoir accès aux distributions de tailles de pores. Les distributions de tailles de pores obtenues sont représentées en [Figure 5.12.a](#)). L'intégration des distributions de tailles de pores en surface différentielle (dS/dr , non représentées ici) permet d'avoir accès aux surfaces spécifiques selon la NLDFT. On représente ces surfaces spécifiques dans la [Figure 5.12.b](#)).

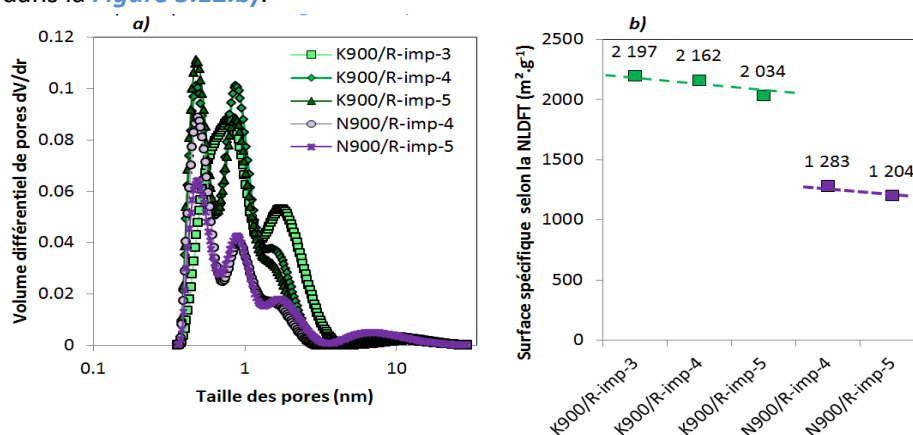


Figure 5.12 : (a) Distributions de tailles de pores, et (b) Surfaces spécifiques obtenues par l'application de la NLDFT

Ces distributions sont obtenues en utilisant un coefficient de lissage (λ) égale à 4.5 qui correspond au minimum trouvé automatiquement pour l'ensemble des 5 matériaux. On constate que ces distributions sont tri-modales au sens où elles présentent trois pics principaux. Dans certains cas, ces pics peuvent être diminués au point de disparaître ou, plus souvent, d'apparaître sous forme d'épaulement sur la distribution de tailles de pores concernée. Ces pics prennent position entre dans les intervalles suivants : 0.45-0.47 nm, 0.83-0.85 nm et 1.55-1.73 nm. On note la présence d'un quatrième pic très petit entre 5 et 10 nm synonyme de la mésoporosité, visible sous forme d'hystérèses, sur les isothermes de diazote. A l'opposé de cette mésoporosité séparée en taille de la microporosité, une autre partie de la mésoporosité est contiguë à la microporosité. Cette dernière est constituée des parties des distributions de tailles de pores comprise entre 2 et 4 nm.

Concernant les surfaces spécifiques, les conclusions restent les mêmes que celles obtenues par la méthode BET, à savoir que les aires spécifiques des matériaux activés par K_2CO_3 sont plus importantes que celles obtenues pour $NaCO_3$. Néanmoins, les surfaces maximales obtenues sont, comme prévu, plus basses que dans le cas de la méthode BET.

Comme dans les parties précédentes, on effectue alors une comparaison entre les valeurs obtenues par les modèles classiques et celles obtenues par la NLDFT. La comparaison de ces valeurs est présentée en **Figure 5.13**.

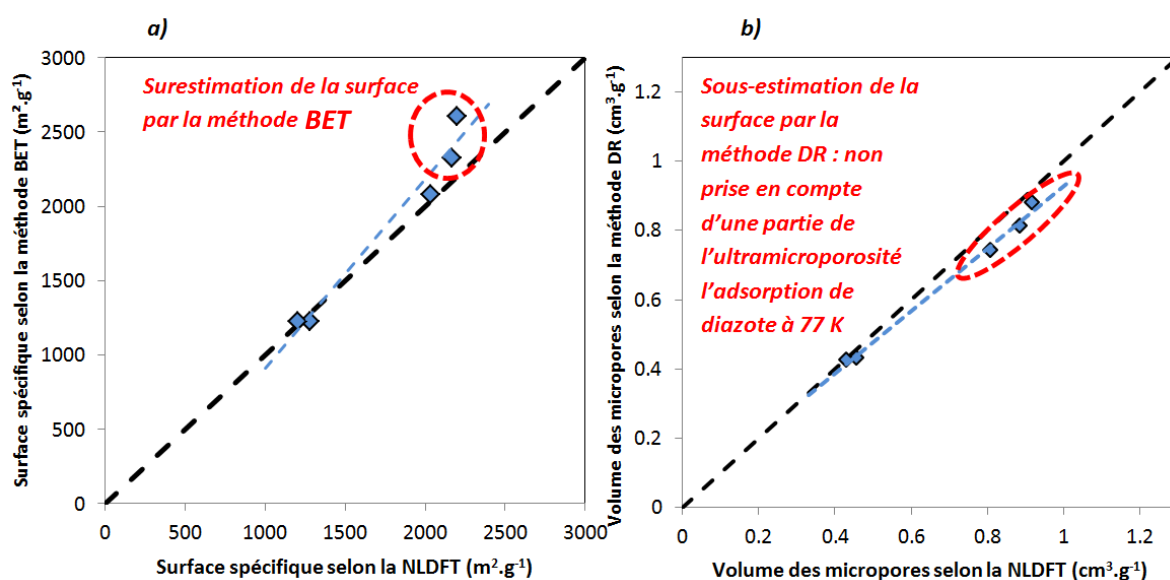


Figure 5.13 : **(a)** Comparaison des surfaces spécifiques obtenues par la méthode BET et par la NLDFT, et **(b)** comparaison des volumes de micropores obtenus par la méthode DR et la NLDFT

On note alors que la méthode BET surestime sans surprise les surfaces spécifiques importantes par rapport à celles données par la NLDFT qui, en conséquence, est encore une fois réputée plus exacte. On assiste à une très légère sous-estimation des volumes de micropores par la méthode DR. Ceci peut apparaître comme surprenant car la méthode DR est connue pour surévaluer ces volumes. Cette sous-estimation trouve son origine dans la prise en compte des isothermes de dioxyde de carbone par la NLDFT. En effet, celles-ci permettent de prendre en compte la partie de la microporosité inaccessible par adsorption de diazote pour des temps d'expérience raisonnables. Les volumes des micropores sont donc plus importants lorsqu'ils sont évalués par la NLDFT que par la méthode DR.

On segmente ensuite ces distributions de tailles de pores en différents intervalles (0-0.5 nm, 0.5-0.7 nm, 0.7-2 nm, et >2 nm). Les distributions sont alors sur ces différents intervalles. Les volumes de chaque classe de pores ainsi définie sont rapportés en **Figure 5.14**.

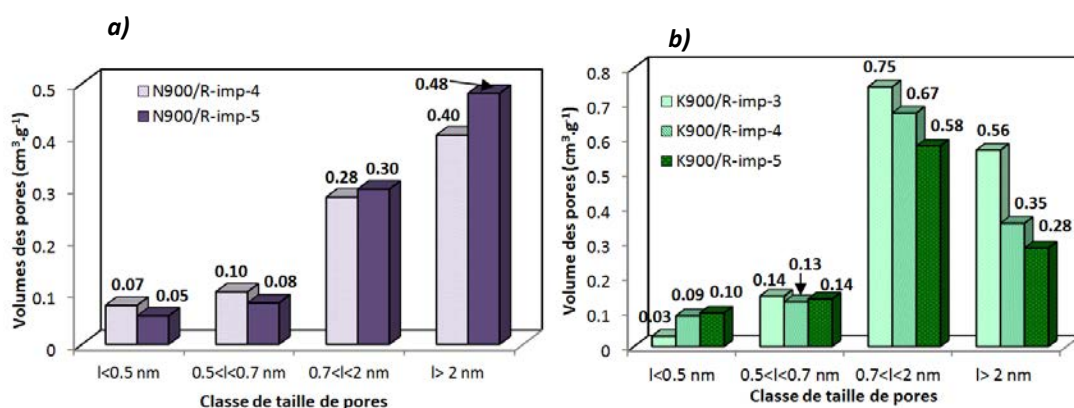


Figure 5.14 : Volumes des différentes classes de pores pour les matériaux **(a)** activés par Na₂CO₃, et ceux **(b)** activés par K₂CO₃

Les volumes de pores les plus importants sont ceux dont la taille est comprise entre 0.7 et 2 nm et ceux dont le diamètre est supérieur à 2 nm. Ceci montre, bien entendu, le caractère microporeux des matériaux mais aussi leur caractère mésoporeux non négligeable. En outre, les mésopores sont, en fraction, bien plus développées pour les charbons activés à l'aide de Na₂CO₃ que pour les charbons activés à l'aide de K₂CO₃. Ceci confirme bien les observations formulées plus tôt. Les volumes des classes de pores de tailles inférieures (<0.5 nm et 0.5-0.7 nm) sont minoritaires par rapport aux autres. On s'attend alors à ce que les propriétés d'adsorption dépendent majoritairement des volumes de micropores dont la taille est comprise entre 0.7 et 2 nm. On calcule alors les tailles moyennes de micropores en effectuant une pondération en volume. Les tailles de micropores moyennes sont représentées dans la **Figure 5.15**.

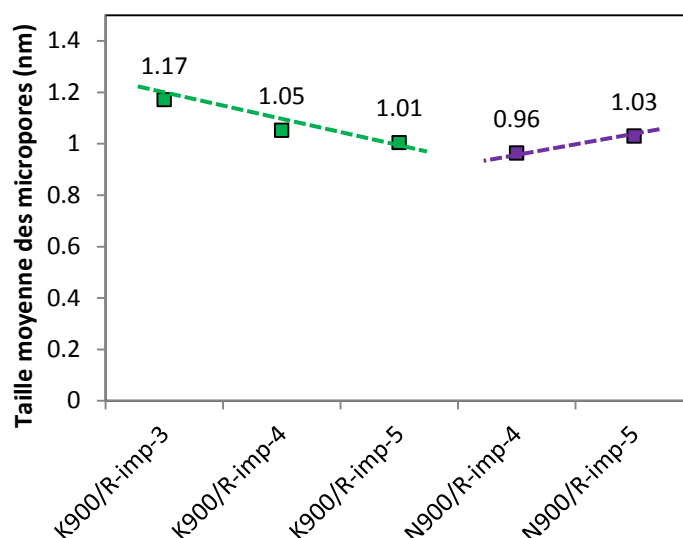


Figure 5.15 : Tailles moyennes des micropores obtenues par pondération en volume

On constate que les micropores ont une taille quasiment constante et de valeur moyenne, sur tous les matériaux, avoisinant les 1 nm. Cette quasi constance de la taille de pore ainsi que sa valeur relativement élevée pousse à formuler l'hypothèse qu'une grande disparité, entre les matériaux, des quantités d'hydrogènes adsorbés par unité de surface sera plutôt le fait de différences de chimie de surface que de variations de texture.

1.5. Caractéristiques d'adsorption d'hydrogène

1.5.1 Isothermes d'adsorption de H_2

Les expériences d'adsorption d'hydrogène ont été réalisées selon la même méthode que dans les parties précédentes, c'est-à-dire en utilisant l'appareil de mesure d'adsorption manométrique HPVA II. La température de dégazage était de 523 K. Les isothermes ont été réalisées à 298 K (25°C) pour l'ensemble des matériaux. Deux isothermes complémentaires à 283 et 313 K ont aussi été réalisées sur les matériaux activés à l'aide de K_2CO_3 afin de calculer les chaleurs isotériques d'adsorption sur ces matériaux. On présente les isothermes d'adsorption réalisées à 298 K dans la **Figure 5.16**. On note que la forme des isothermes est classique pour des isothermes de matériaux n'exhibant que des propriétés de physisorption et pas de chimisorption. En effet, les isothermes ont des valeurs nulles à pression nulle et ne présentent donc pas de « marche » synonyme de chimisorption à l'origine. La légère courbure des isothermes est classique et, comme observé en **Chapitre III**, est synonyme d'une très légère saturation des pores à cette température.

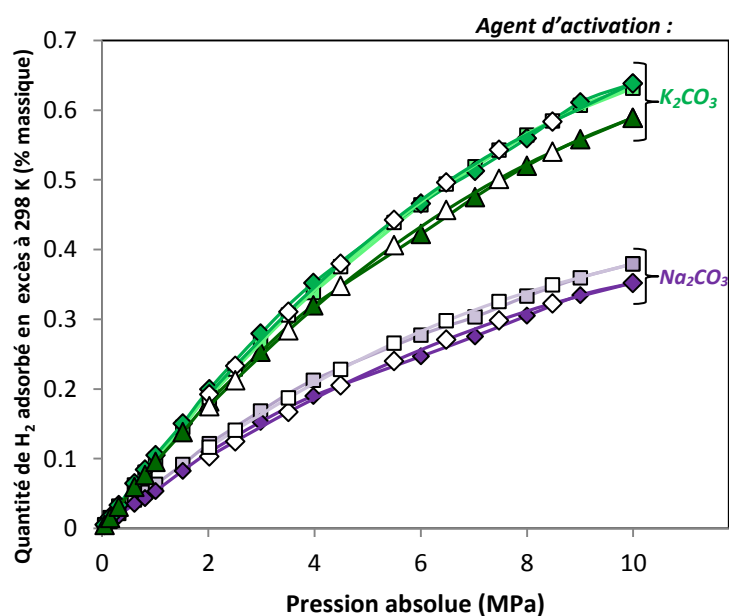


Figure 5.16 : Isothermes d'adsorption d'hydrogène sur les charbons à base de paille de riz activés par des carbonates. ■ N900/R-imp-4, ◆ N900/R-imp-5, ■ K900/R-imp-3, ◆ K900/R-imp-4, ▲ K900/R-imp-5

Les valeurs de quantités adsorbées à 10 MPa sont de 0.63, 0.64, 0.59, 0.38 et 0.35 % (excès en % massiques) pour les matériaux K900/R-imp-3, K900/R-imp-4, K900/R-imp-5, N900/R-imp-4 et N900/R-imp-5, respectivement. On constate que les matériaux activés par K_2CO_3 présentent de bien meilleures propriétés d'adsorption que ceux activés par Na_2CO_3 . Ceci est à mettre en relation avec les propriétés texturales. Ces dernières sont en effet beaucoup plus développées pour les matériaux activés au K_2CO_3 que pour ceux activés au Na_2CO_3 .

1.5.2 Lien entre texture et propriétés d'adsorption

Dans un premier temps, on représente les quantités adsorbées en excès en fonction du volume de micropores calculé par l'intermédiaire de la NLDFT pour chaque matériau ([Figure 5.17](#)).

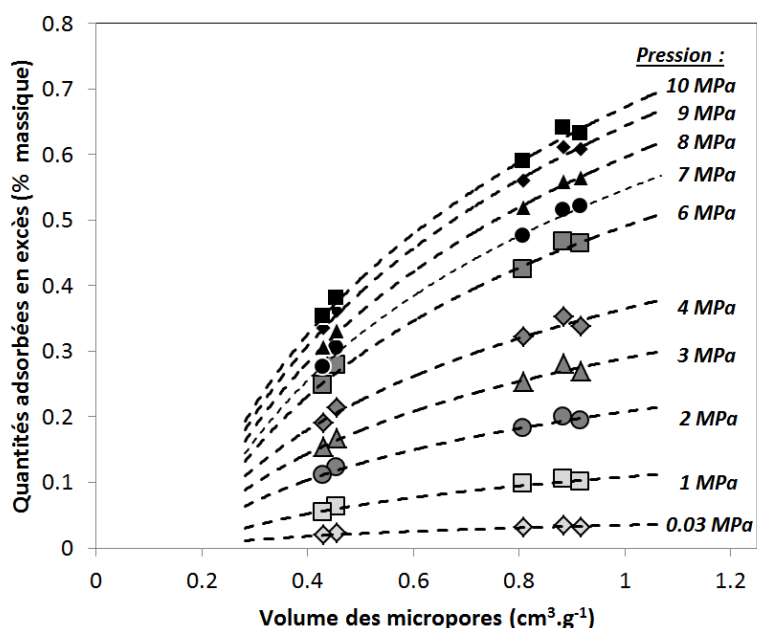


Figure 5.17 : Quantités d'hydrogène adsorbées en excès en fonction de la pression et des volumes de micropores

Cette représentation permet d'observer le même phénomène que dans le [Chapitre III](#), c'est-à-dire que les quantités d'hydrogène adsorbées en excès sont croissantes en fonction de la pression mais aussi du volume de micropores. Afin de prendre en compte les variations de distributions de tailles de pores, on divise les quantités adsorbées par les surfaces spécifiques obtenues par la NLDFT. On représente ensuite les isothermes en quantités adsorbées par unité de surface en [Figure 5.18](#).

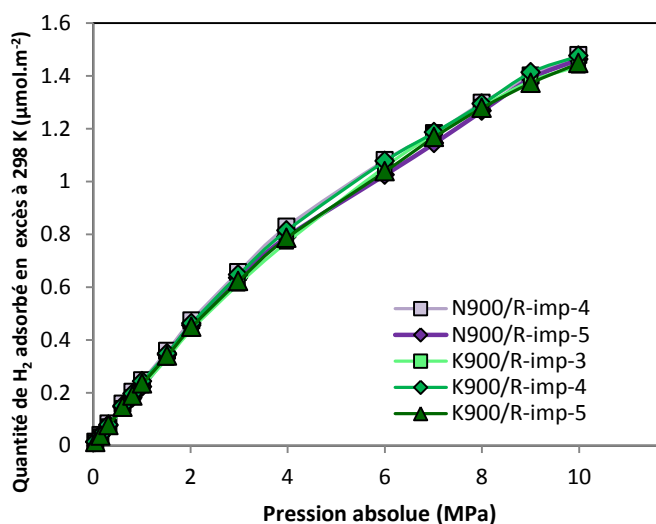


Figure 5.18 : Isothermes en quantité d'hydrogène adsorbées par unité de surface spécifique

On note alors dans cette figure que, à pressions identiques, les quantités adsorbées sont extrêmement similaires pour tous les matériaux. Celles-ci atteignent des valeurs maximales aux

alentours de $1.45 \mu\text{mol.m}^{-2}$ à 10 MPa. Les matériaux ont donc des propriétés d'adsorption quasiment identiques. Néanmoins, afin de comparer les changements de nature chimique entre les matériaux, on compare ces quantités adsorbées par unité de surface à celles adsorbées sur les matériaux du [Chapitre III](#). La comparaison est effectuée en représentant ces quantités à une pression donnée en fonction de la taille moyenne des micropores ([Figure 5.19](#)).

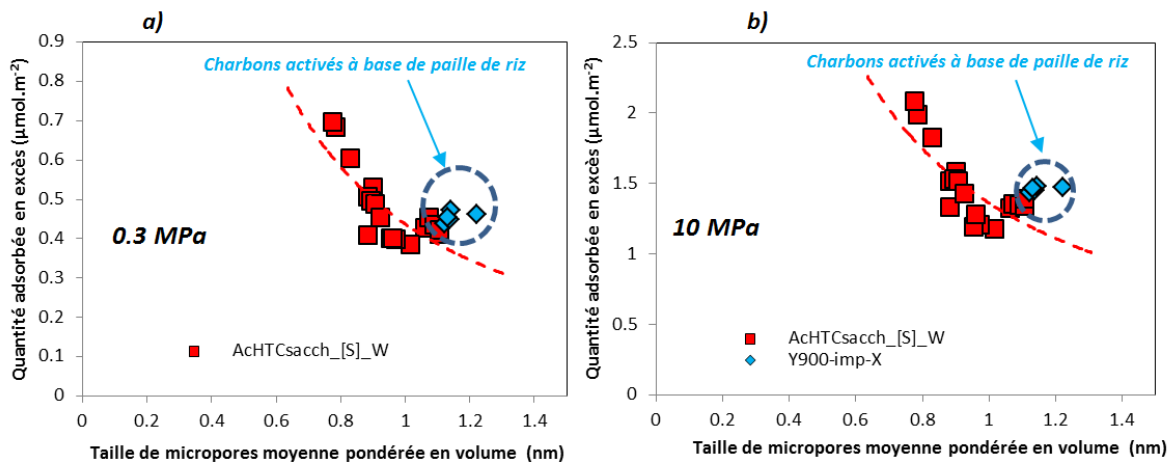


Figure 5.19 : Quantité d'hydrogène adsorbée par unité de surface en fonction de la taille moyenne des micropores : **(a)** à 0.03 MPa, **(b)** à 10 MPa.

On note que les quantités adsorbées diminuent lorsque la taille des micropores augmente. Cette tendance a déjà été observée précédemment ([Chapitre III](#), [IV](#) et [20]). On note aussi que les quantités adsorbées sont légèrement supérieures à celles adsorbées par les matériaux synthétisés à partir de sucres pré-carbonisés par voie hydrothermale (AcHTCsacch_[S]_W). Ceci peut être dû aux hautes teneurs en éléments minéraux (surtout aux alcalins). Les alcalins peuvent en effet induire ce phénomène de physisorption polarisée déjà évoqué dans les [Chapitres I](#) et [III](#) [21]. En particulier, il a été démontré que le potassium et le sodium pouvaient induire de tels phénomènes de physisorption [21]. Afin d'apporter une information complémentaire vis-à-vis de ce phénomène, les chaleurs isostériques sont calculées pour trois des 5 matériaux étudiés ici.

1.5.3 Chaleurs isotériques d'adsorption

Les chaleurs isotériques obtenues grâce aux données des isothermes brutes (sans régression particulière) sont représentées en [Figure 5.20](#).

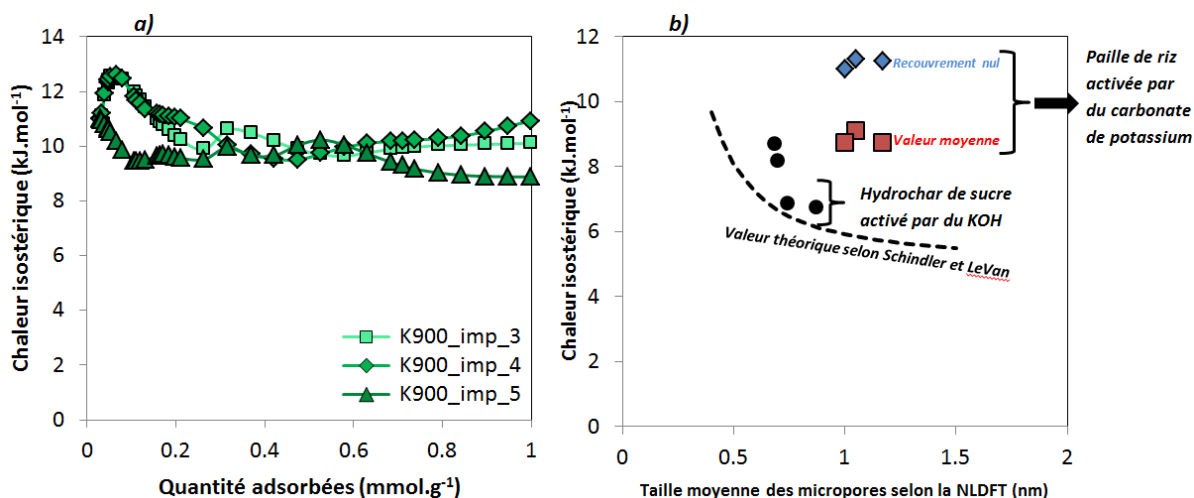


Figure 5.20 : (a) Chaleurs isotériques d'adsorption du dihydrogène sur 3 charbons activés à base de paille de riz, et (b) Chaleurs isotériques d'adsorption du dihydrogène des charbons activés comparées aux valeurs théoriques données par Schindler et LeVan pour le graphite [22]

Ces chaleurs sont supérieures à celles théoriquement obtenues pour le graphite ainsi que pour les autres matériaux composés exclusivement de carbone. Ces dernières sont en effet grossièrement comprises entre 2 et 6 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [23]. On représente ensuite les chaleurs isotériques à degré de recouvrement nul qui sont assimilées aux chaleurs isotériques prises à 0.03 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ d'hydrogène adsorbé ainsi que les chaleurs isotériques moyennes (sur l'espace 0-1 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) en fonction de la taille de pores moyenne ([Figure 5.20.b](#)). Les valeurs sont donc bien supérieures à celles obtenues pour un graphite et on peut donc en déduire que les charges minérales telles que le potassium et le sodium sont responsables de ces hautes chaleurs isotériques. En outre, la décroissance des chaleurs isotériques lorsque le recouvrement augmente est notable. L'attractivité du support décroît lorsque le recouvrement augmente. Les valeurs obtenues à recouvrement nul sont compatibles avec celles observées dans la littérature pour des charbons activés contenant du potassium, du sodium ou encore du lithium [19, 24, 25].

Afin d'obtenir des chaleurs isotériques plus lisses, moins bruitées, on effectue des régressions à l'aide d'un modèle polynomial, du modèle de Sips, du modèle de Toth, du modèle de Freundlich et du modèle de Langmuir. Parmi ces régressions seules les régressions polynomiales et celles utilisant le modèle de Sips donnent des résultats non aberrants. Les coefficients de détermination (R^2) de chacune des régressions sont toujours supérieurs à 0.995. Les chaleurs isotériques ainsi obtenues sont présentées en [Figure 5.21](#).

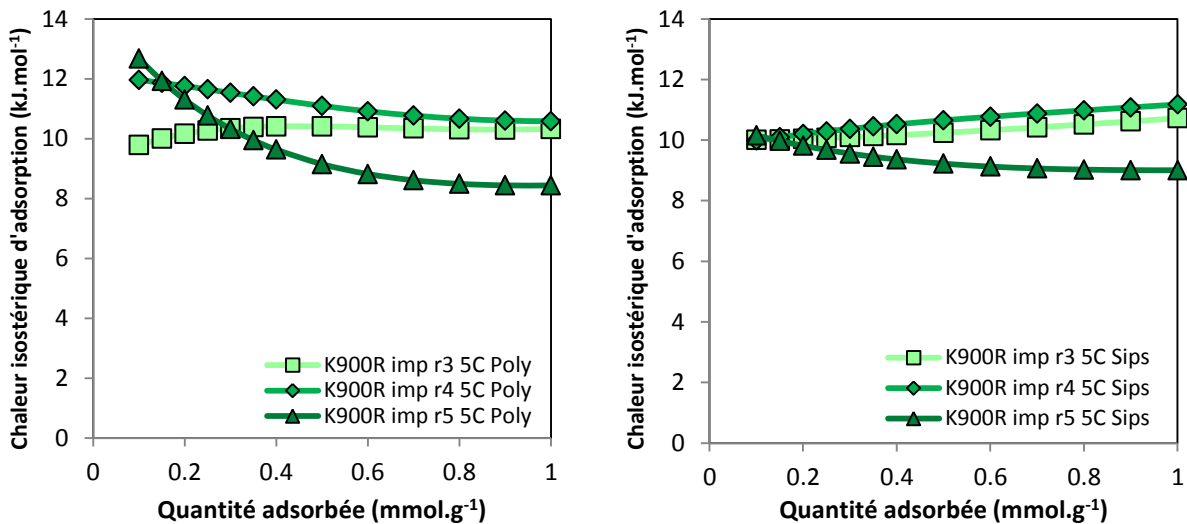


Figure 5.21 : Chaleurs isostériques calculées sur les isothermes modélisées à l'aide des modèles : **(a)** polynomiaux, et **(b)** du modèle de Sips

On observe que quel que soit le modèle utilisé, des incohérences avec la physique de l'adsorption de l'hydrogène apparaissent. En effet, certaines chaleurs isostériques augmentent en fonction du degré de recouvrement. Cette tendance n'est pas en cohérence avec le fait que la surface devient de moins en moins attractive lorsque les molécules de dihydrogène s'adsorbent. Ceci peut avoir pour origine les erreurs de mesure effectuées lors de la manométrie d'adsorption couplées aux particularités de chaque modèle, induisant ainsi une divergence progressive des chaleurs isostériques concernées. C'est la raison pour laquelle on préfère utiliser les chaleurs isostériques calculées directement sur les données brutes.

1.6. Conclusion sur les charbons activés à partir de paille de riz

L'activation à haute température de la paille de riz par des carbonates permet d'obtenir des charbons activés possédant des propriétés texturales élevées et donc de hautes surfaces spécifiques. Néanmoins, les propriétés d'adsorption à température ambiante sont relativement faibles (0.64 % en excès à 10 MPa et 298.15 K au maximum) ce qui ne permet pas, en l'état, d'envisager leur utilisation pour une application de type stockage de l'hydrogène. Si la recherche d'un substrat pour cette application n'est pas couronnée de succès, la phénoménologie de l'adsorption reste tout de même intéressante autant que la faisabilité de charbons activés à partir de paille de riz.

Les conclusions qu'il est possible de donner sous forme de liste sur l'ensemble de ces matériaux sont les suivantes :

- La température d'activation est un paramètre fondamental. Cette dernière doit être supérieure ou égale à la température de fusion des carbonates afin de maximiser la texture. La méthode de préparation est cruciale et détermine en grande partie le développement de la porosité. Lors de l'utilisation de carbonates, une étape d'imprégnation est donc recommandée ;
- Le carbonate de potassium est un bien meilleur activant que le carbonate de sodium. En conséquence, l'usage de carbonate de potassium est recommandé lorsque de hautes aires spécifiques sont désirées. L'usage d'un ratio d'activation égal à 3, d'une étape d'imprégnation et

d'une température de 1173 K permet d'atteindre des surfaces $2200 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Les surfaces spécifiques sont égales à $1200 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ environ en ce qui concerne le carbonate de sodium, et sont supérieures à $2000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ en ce qui concerne le carbonate de potassium. Cette différence est due aux différences chimiques entre le carbonate de potassium et le carbonate de sodium ;

- Les matériaux issus de ces deux activations, utilisant l'imprégnation comme méthode de préparation, sont majoritairement microporeux. La microporosité représente une part de la porosité plus importante pour les matériaux activés au carbonate de potassium que pour ceux activés au carbonate de sodium. Les tailles de pores sont relativement similaires d'un matériau à un autre (environ 1 nm), ce qui implique des propriétés d'adsorption par unité de surface similaires ;
- Les quantités adsorbées par unité de surface sont très légèrement supérieures à celles obtenues pour les charbons activés à base de sucre en utilisant des hydroxydes alcalins ([Chapitre III](#)). Ceci peut être dû à des quantités supérieures de minéraux tels que le potassium ou le sodium. L'observation de chaleurs isotériques environ égales à 10 kJ.mol^{-1} tend à valider le phénomène de physisorption polarisée sur les matériaux activés par du carbonate de sodium.

2. Charbons activés et dopés à l'azote à base de tannins

2.1. Les tannins, précurseurs de charbons activés

Les tannins sont des substances chimiques présentes dans les végétaux, principalement chez les dicotylédones [26]. Les tannins sont aussi présents chez les monocotylédones mais dans une moindre mesure [26]. Même si on les trouve majoritairement chez les angiospermes, ces derniers n'ont pas l'apanage des tannins qui peuvent aussi être trouvés chez certaines (*phaeophyceae* (algues brunes)). Dû à leur degré de polymérisation, souvent faible, en comparaison de ceux de la cellulose et de la lignine et à leur bonne solubilité dans l'eau, les tannins sont qualifiés d'extractibles de la biomasse. Chez les végétaux concernés, les tannins remplissent majoritairement un rôle de protection vis-à-vis de certains insectes, mycètes et même mammifères. Les tannins ont en effet une structure polyphénolique qui leur confère des propriétés insecticides, fongicides ainsi que la capacité de complexer certaines protéines. Cette dernière propriété est à l'origine de leur caractère parfois astringent, bien connu en œnologie, diminuant l'appétence du végétal pour les herbivores.

L'usage des tannins est connu depuis l'antiquité. De cette époque jusqu'au XX^{ème} siècle, les tannins ont été majoritairement utilisés pour le tannage du cuir. L'imprégnation des tannins dans le cuir permet en effet de le rendre plus durable contre les agents de pourriture et aussi de le rendre plus souple. Dû à l'utilisation d'autres composés pour le tannage du cuir, un déclin de la commercialisation et de l'usage des tannins a été observé durant la deuxième moitié du XX^{ème} siècle. Ces derniers ont néanmoins connu un regain d'intérêt grâce à la formulation de colles, de résines, de pigments, de compléments alimentaires et d'antioxydants. Si ces dernières applications sont toujours l'objet de recherches, d'autres voies de synthèse telles que la synthèse de gels, de mousses ou leur utilisation en tant que précurseur de matériaux carbonés font aussi l'objet de recherches [27-29].

Il existe différents types de tannins, sont constituées de différentes sous-unités de base. Les principales sous-unités et types de tannins peuvent être trouvés dans la **Figure 5.22**.

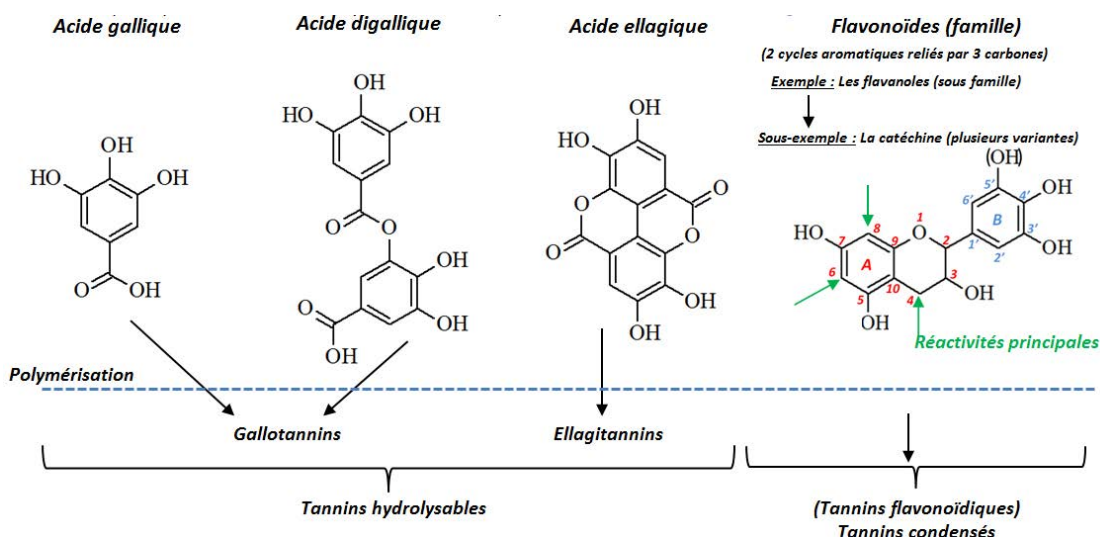


Figure 5.22 : Les différentes molécules et familles de molécules constitutives de la majorité des familles de tannins

Les tannins hydrolysables sont constitués d'acides liés entre eux soit directement par une liaison C-C soit par l'intermédiaire de divers monosaccharides tels que le glucose. Dans ce dernier cas, les unités

galloyles sont liées au saccharide par une liaison osidique. Dans le cas des gallotannins, des liaisons entre l'acide gallique et des structures flavonoïdiques de type catéchine peuvent exister. Dans le cas des ellagitannins, ces liaisons avec des catéchines n'existent pas. A cause de leurs structures proches de celle des composés phénoliques simples, ces tannins hydrolysables présentent une faible réactivité. Ils ne sont donc que peu utilisés dans l'industrie et ne seront pas utilisés ou pris en compte dans le cadre de ce travail. Il existe en outre des tannins partiellement hydrolysables constitués à la fois de parties hydrolysables contenant les acides vus précédemment, des flavonoïdes ainsi que d'autres sucres. Ce sont les tannins dit complexes.

Les tannins condensés sont des structures composées d'unités flavonoïdiques fortement nucléophiles aux positions C6 et C8. En conséquence, celles-ci sont souvent liées en C6-C4 ou en C8-C4. Dû à l'électrophilie des substituants, l'anneau A est connu pour être beaucoup plus réactif que l'anneau B. Globalement l'anneau A peut avoir une réactivité similaire à celle du résorcinol ou du phloroglucinol tandis que l'anneau B a une réactivité similaire à celle du pyrogallol ou du catéchol (*Figure 5.23*).

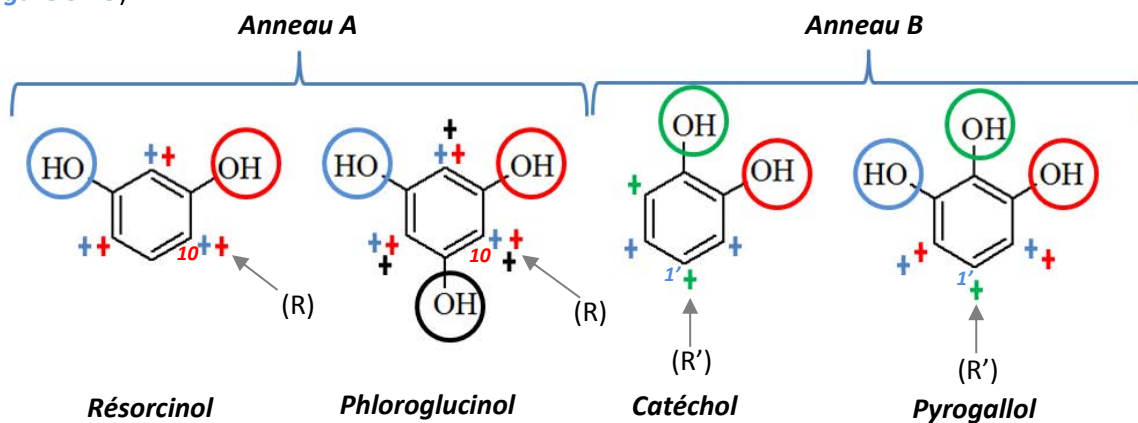


Figure 5.23 : Structure des anneaux A et B des flavonoïdes présents dans les tannins. Les effets orientant des substituants hydroxyles sont notés par les signes +, la substitution des anneaux dans les flavonoïdes non polymérisés est notée par la flèche et le substituant (R) ou (R').

Le caractère ortho et para orientant montre bien que les sites des anneaux A sont globalement plus réactifs que les sites des anneaux B. Ceci constitue la raison principale pour laquelle les tannins condensés constituent des précurseurs de matériaux intéressants. Des matériaux tels que des gels ou des mousses peuvent être synthétisés à l'aide des tannins et sont connus de longue date dans les milieux de la recherche [27-29].

En effectuant des combinaisons entre les différents types d'anneaux A et B on peut former la robinetidine (A=Résorcinol, B=Pyrogallol), la delphinidine (A=Phloroglucinol, B=Pyrogallol), la fisetidine (A=Résorcinol, B=Catéchol) et la cyanidine (A=Phloroglucinol, B=Catéchol). Lorsque ces molécules forment des polymères, on ajoute le préfixe « Pro » devant celles-ci. Les tannins condensés sont constitués de quatre flavonoïdes principaux qui sont décrits dans la *Figure 5.24*.

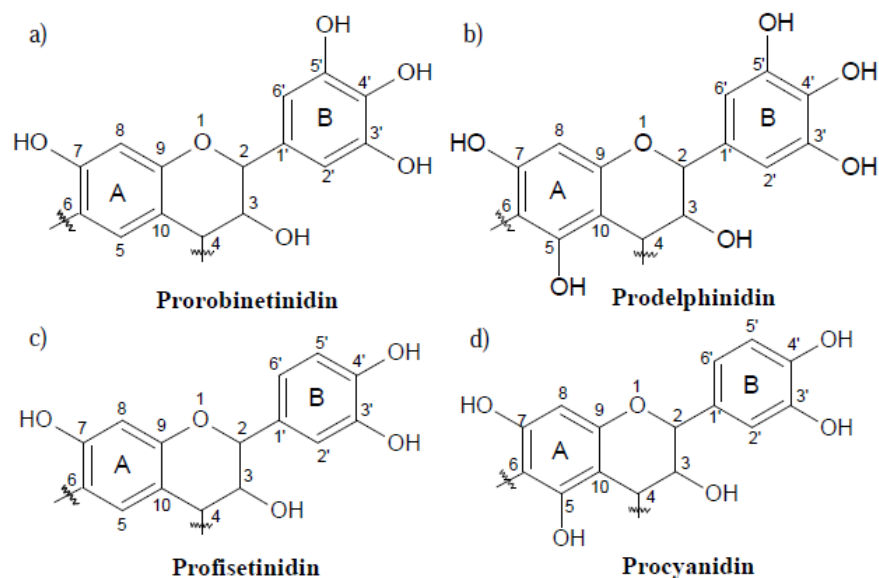


Figure 5.24 : Les quatre motifs principaux constitutifs des tannins condensés [30]

Dans ce cas de figure, les tannins sont dits condensés par l'existence de liaisons C6-4. Ces liaisons ainsi que la continuité de la molécule sont notifiées dans la figure précédente par les liaisons barrées en C4 et C6. La réactivité d'un tannin, au sens où le tannin représente l'ensemble des molécules de ce type extraites d'un végétal, est guidée par les proportions de prorobinetidine, de prodelphinidine, de profisetidine et de procyanidine présentes dans le tannin extrait. Généralement, le degré de polymérisation des tannins condensés se situe aux alentours de 4-5 [30]. Un exemple de flavonoïdes auto-condensés présents dans les tannins est représenté en **Figure 5.25**.

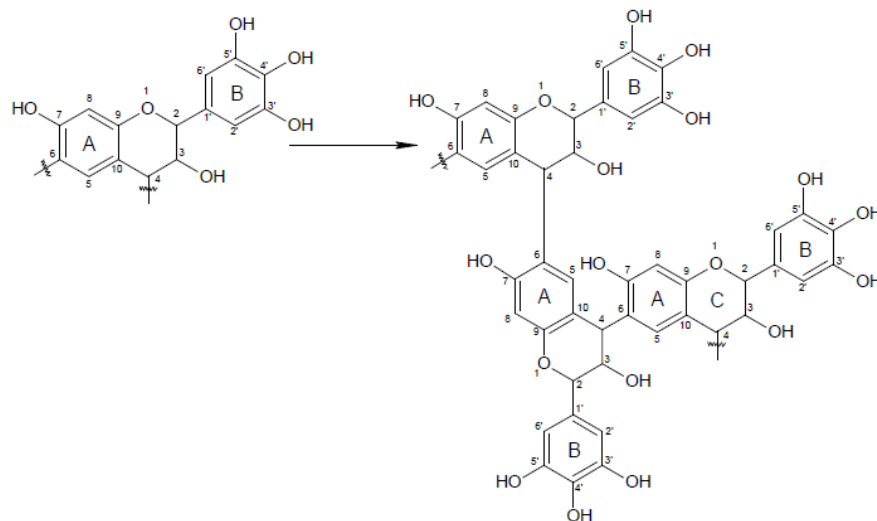


Figure 5.25 : Prodelphinidine auto-condensée [31]

La plupart des tannins utilisés dans le monde sont des tannins de mimosa. Ils proviennent de l'écorce de l'espèce d'arbre *Acacia mearnsii* aussi appelé Acacia noir. Cette espèce autrefois endémique de l'Australie et de la Tasmanie a été importée en Afrique ainsi que sur d'autres continents où elle a prospéré. Dans bien des endroits, elle est considérée comme invasive à cause de sa vitesse de croissance importante, de sa résistance, notamment vis-à-vis des conditions climatiques. Néanmoins, l'intérêt de cette espèce est de posséder une teneur élevée en tannins condensés. Ceux-ci sont

surtout concentrés dans son écorce qui est difficilement valorisable comme la plupart des écorces d'arbre. Les écorces possèdent en effet de piètres propriétés mécaniques, un taux de cendres élevé ainsi qu'une teneur en extractibles importante ce qui, respectivement, rend leur valorisation problématique dans le domaine de la construction et du bois-énergie (endommagement, encrassement des systèmes de combustion ainsi qu'une toxicité accrue des fumées). Après l'abattage des Acacias ceux-ci sont écorcés et l'écorce broyée est ensuite passée dans des autoclaves contenant de l'eau chauffée à 343 K. Cette étape constitue l'extraction des tannins. La solution de tannins est ensuite propulsée au travers de buses avec de l'air chaud dans le but de former un aérosol et de sécher les tannins. Une poudre de tannins de couleur ocre est ensuite obtenue. Cette poudre contient environ 80-82 % de polyphénols flavonoïdiques, 4-6 % d'eau, et 1 % d'acides aminés et d'iminoacides, le reste de la poudre étant constitué de carbohydrates principalement issus des hémicelluloses contenues dans l'écorce [32]. Cette poudre a tendance à s'assombrir à l'air à cause de l'oxydation de certains polyphénols formant des quinones [33]. Le processus est résumé en [Figure 5.26](#).

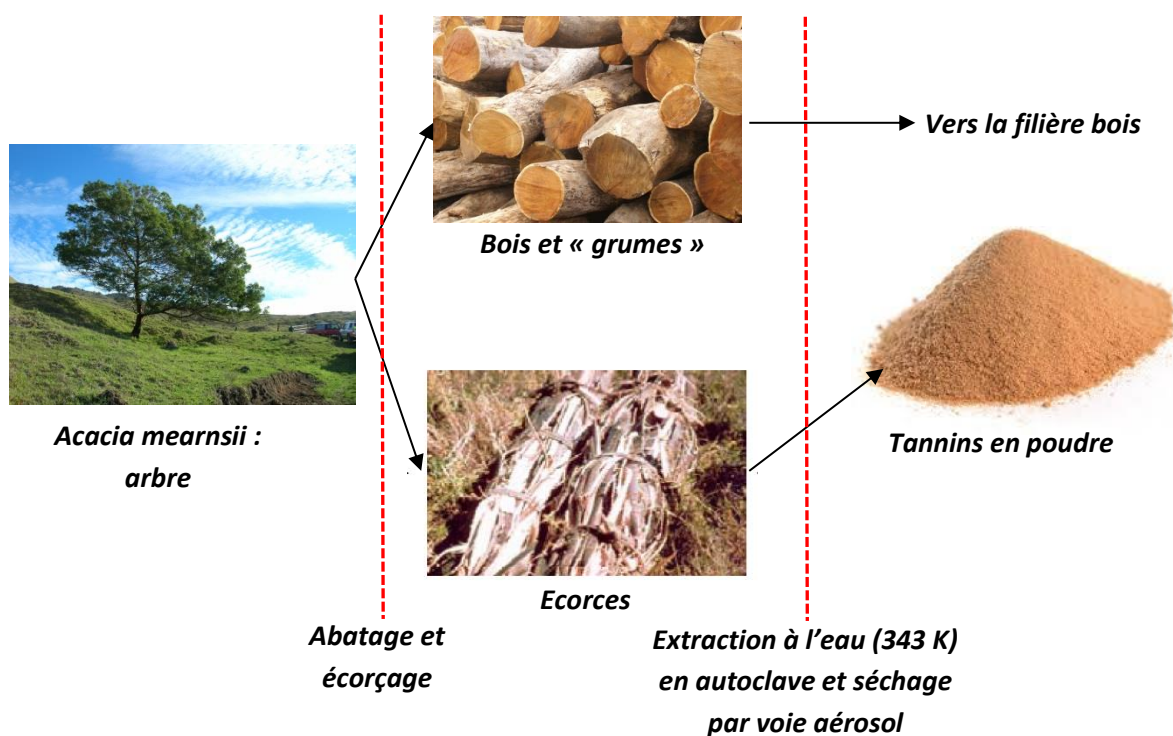


Figure 5.26 : Procédé d'obtention des tannins à partir de l'écorce d'*Acacia mearnsii*

En outre, les tannins extraits sont majoritairement constitués de prorobinetinidine (70 %) et de profisetinidine (20 %) [30]. La haute teneur en carbone de ce tannin en fait un précurseur intéressant pour la synthèse de charbons activés. Ce tannin de mimosa contient environ 53.8 % de carbone, 5.4 % d'hydrogène, 0.6 % d'azote, 0.1 % de soufre et 40.1 % d'oxygène. Ces résultats sont obtenus par analyse élémentaire et exprimés en pourcentages massiques sur la base de la masse sèche.

2.2. Amination directe par voie hydrothermale

Parmi les stratégies consistant à améliorer la capacité de stockage d'hydrogène des matériaux, le dopage par de l'azote représente une voie intéressante. L'azote a en effet déjà démontré son efficacité à augmenter les propriétés de stockage de dioxyde de carbone pour certains matériaux carbonés [34-38]. L'azote incorporé dans un matériau permet de changer les propriétés électroniques de surface du matériau en surface modifiant ainsi les interactions entre l'hydrogène et le substrat. Ces propriétés ont été démontrées théoriquement pour le bore et l'azote [39, 40]. Toutefois, ici il n'est pas question de chimisorption ou de spillover mais seulement de physisorption présentant des caractéristiques différentes de la physisorption se déroulant sur un carbone ne contenant pas d'azote. Il a été démontré que la physisorption sur les atomes adjacents aux atomes d'azote incorporés était accrue due au fait que les atomes d'azote attirent une partie des électrons des atomes de carbone [41]. Néanmoins, à température cryogénique, si les propriétés de stockage par unité de surface des matériaux se trouvent très légèrement augmentées aux basses pressions, elles se trouvent diminuées aux pressions plus élevées par rapport aux matériaux ne contenant pas d'azote [41]. Cela amène à penser que les sites d'adsorption particuliers induits par la présence d'azote sont rapidement saturés à température cryogénique. Il en résulte qu'un certain nombre d'études concluent sur le fait que, globalement, le dopage à l'azote n'a qu'un effet très limité et souvent pas significatif à température cryogénique [41-43]. Néanmoins, à température ambiante, les quantités adsorbées sont plus faibles et l'importance des interactions en comparaison de celles de la surface est accrue. L'effet du dopage par de l'azote pourrait être plus important à température ambiante qu'à température cryogénique.

Le dopage à l'azote peut être effectué à l'aide de différentes voies de synthèse. Une des voies de synthèse privilégiée est d'utiliser un précurseur contenant déjà un fort taux d'azote tel que l'acétonitrile ou le polyacrylonitrile [44, 45]. D'autres voies s'orientent plutôt vers des systèmes réactionnels permettant d'introduire l'azote dans le précurseur carboné à l'aide de molécules légères telles que l'urée ou encore l'ammoniaque [42, 46]. Cette dernière voie permet en effet d'éviter des précurseurs contenant de l'azote possiblement coûteux. Le prix des tannins de mimosa est en effet seulement de 1.5 à 2.3 €.kg⁻¹.

Ici, on effectue une amination des tannins en autoclave à une température 463 K durant 24 h. Pour ces besoins, on place 2 g de tannin de mimosa fourni par Silva® dans un flacon de verre en présence de 16 mL d'ammoniaque à 27 %. Le volume intérieur du liner téflon de l'autoclave (Parr®) est de 50 mL. Ces conditions ont été optimisées lors de recherches préalables dans notre laboratoire [46]. Il s'en suit alors une polymérisation par l'intermédiaire de réactions préalablement décrites dans le [Chapitre III](#). Néanmoins, l'ammoniaque rend la solution basique (pH≈10). Un mécanisme de polymérisation en milieu basique similaire à celui présenté en [Figure 5.27](#) (milieu acide) se produit alors dans l'autoclave.

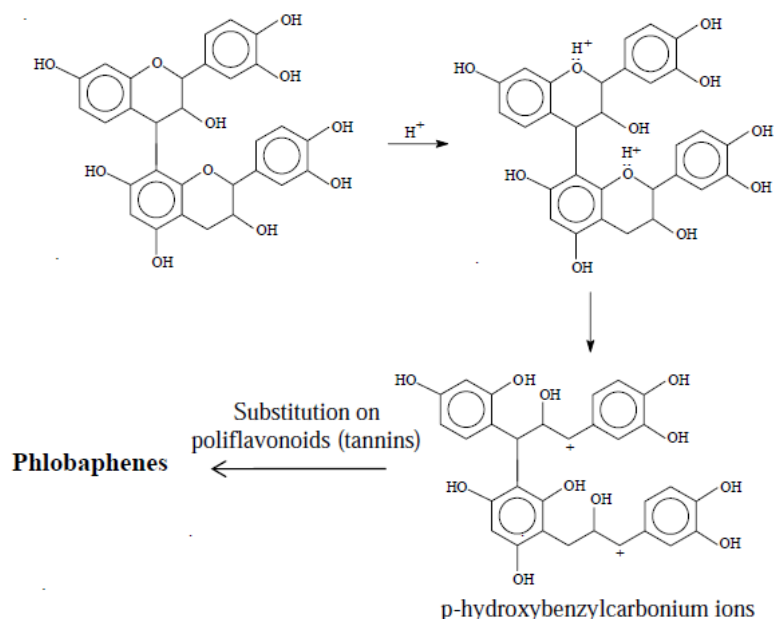


Figure 5.27 : Polymérisation des flavonoïdes en milieu acide [32]

A l'issue de la durée fixée, l'autoclave est sorti du four, laissé à refroidir durant 4 h, puis ouvert. L'hydrochar est placé dans un filtre et lavé à l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à ce que le liquide de rinçage soit parfaitement transparent. Le filtre et son contenu sont mis à sécher à 378 K durant 12 h. On récapitule la séquence des opérations dans la **Figure 5.28**.

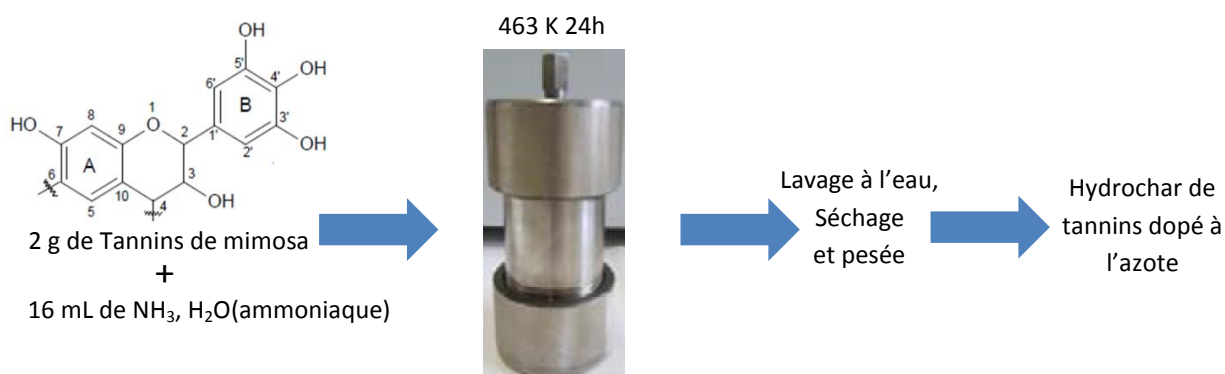


Figure 5.28 : Récapitulatif de synthèse pour le traitement hydrothermal combiné à une amination des tannins

Le filtre ayant été pesé avant l'opération, on calcule alors le rendement en matière de cette étape. Un rendement d'environ 47 % sur la base de la masse de tannins introduite au début est alors obtenu.

2.3. Méthode d'activation

Afin de développer la surface spécifique des matériaux, on effectue une pyrolyse du matériau obtenu combinée à une activation à haute température. Cette dernière ne peut être réalisée par voie chimique en utilisant des sels d'alcalins car les réactions mises en jeu élimineraient les atomes d'azote incorporés. On effectue une activation « physique » à l'aide de dioxyde de carbone. Cette activation est réalisée à 1173 K. A cet effet, on utilise un four Carbolite® dans lequel est placé un tube en quartz d'un diamètre de 3 cm. On place ensuite dans ce tube un creuset en quartz contenant 1.5 g d'hydrochar de tannins aminés. Le tube est alors fermé puis purgé par les différents gaz dans l'ordre qui convient afin d'éliminer l'air initialement présent. Le four est ensuite amené à une température de 1173 K sous flux de diazote (100 NmL.min^{-1}) à 5 K.min^{-1} . Lorsque la température est atteinte, le flux de distributeur de gaz est commuté sur le dioxyde de carbone avec un débit de 70 NmL.min^{-1} . La durée d'activation est alors fixée et le four est maintenu en l'état durant toute cette durée. Quatre durées d'activation ont été choisies : 1h, 2h, 3h et 4h. Durant cette étape, un équilibre de Boudouard se met en place entre le carbone contenu dans l'hydrochar pyrolysé et le dioxyde de carbone. Cet équilibre bien connu s'écrit sous la forme :



Cet équilibre qui, à température ambiante, favorise le passage au carbone et au dioxyde de carbone, consomme alors, à cette température, du carbone sur toute la surface exposée au gaz de l'hydrochar pyrolysé développant ainsi sa texture. A l'issue de cette durée, le distributeur de gaz est à nouveau commuté sur le diazote (100 NmL.min^{-1}) et le four est laissé à refroidir. Le creuset est ensuite enlevé du four et pesé afin de calculer le rendement d'activation. Le rendement d'activation est ensuite représenté en fonction du temps dans la [Figure 5.29](#).

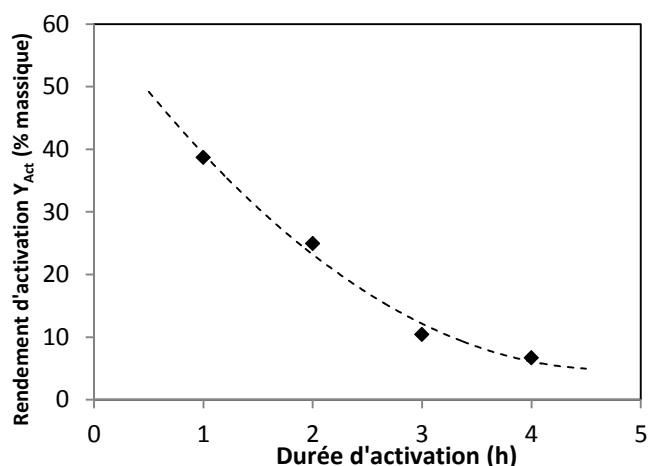


Figure 5.29 : Rendement d'activation en fonction de la durée d'activation de l'hydrochar de tannins.

On constate que le rendement d'activation chute notablement lorsque la durée d'activation augmente. Le rendement chute en effet de 38,7 à 6,7 % pour les durées respectives de 1 et 4 h, ce qui montre bien que l'activation est effective et que du carbone est éliminé par l'intermédiaire de l'équilibre de Boudouard.

2.4. Observation au microscope électronique à balayage

Le matériau résultant de la synthèse est un charbon activé sous la forme d'une poudre noire. Afin d'obtenir des informations supplémentaires sur le mécanisme de l'activation, on effectue une observation au microscope électronique à balayage sur le matériau activé durant deux heures. Certains des clichés obtenus sont présentés en [Figure 5.30](#).

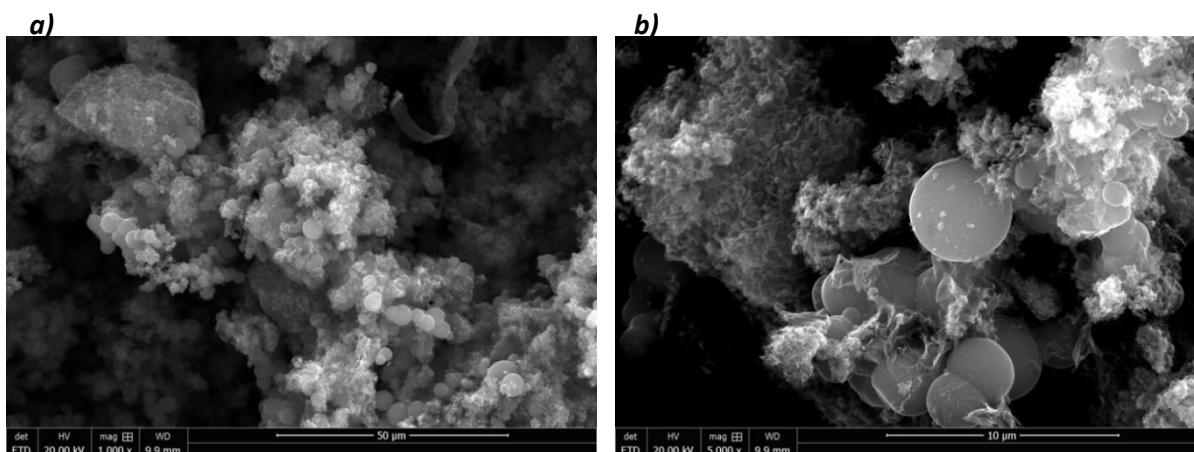


Figure 5.30 : Observations au MEB du charbon activé durant 2 heures issu de l'hydrochar de tannins aminé : **(a)** $\times 1000$, et **(b)** $\times 5000$

On note que la structure préexistante de type microsphère est très endommagée par l'activation. Cette structure désordonnée est présente sur l'ensemble du matériau et est imbriquée avec les quelques microsphères encore intègres. En comparaison avec l'activation au KOH ([Chapitre III](#)), on n'observe pas d'îlots de microsphères nettement regroupées ([Figure 5.30.a](#)). Les particules résiduelles présentes ont un diamètre moyen de $3.5 \mu\text{m}$. Ceci peut signifier que certaines microsphères sont plus résistantes que d'autres à l'activation et qu'en tout cas, si l'activation développe une porosité à leur surface, elle n'est pas visible par ce type de microscopie. Cette résistance pourrait être due à un taux de carbone supérieur à la moyenne dans ces microsphères. Cette structure très désordonnée présente une morphologie qu'on devine dans la [Figure 5.30.b](#)). Dans le bas de cette image, on observe que la matière adopte une structure de type papier froissé typique de certains charbons activés.

2.5. Analyse élémentaire et chimie de surface

2.5.1. Analyse élémentaire

On présente les teneurs en éléments issues de l'analyse élémentaire CHONS dans la [Figure 5.31.a](#)). On note tout d'abord que les teneurs en azote sont relativement élevées pour des charbons activés synthétisés sans utiliser de précurseurs organiques ne contenant pas d'azote. Elles sont en effet comprises entre 6 et 3.2 %. Dans les recherches précédentes effectuées dans notre laboratoire, des teneurs plus élevées ont été obtenues en utilisant de l'urée et des anthracites préalablement activées par du KOH. Ces teneurs étaient comprises entre 0.24 et 15.07 % mais utilisaient un précurseur différent ainsi qu'une méthode de dopage à plus basse température (623 K) [42]. Des charbons obtenus par la même méthode de synthèse ont été synthétisés préalablement dans notre

laboratoire sans toutefois utiliser d'étape d'activation. Les teneurs maximales en azote obtenues étaient de 8% [46].

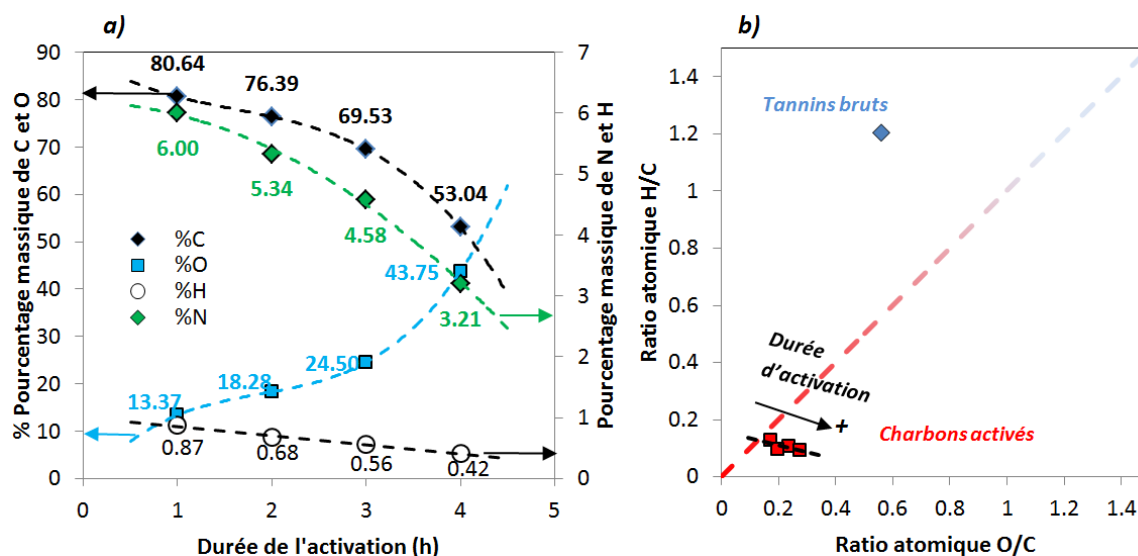


Figure 5.31: (a) Résultats de l'analyse élémentaire sur les quatre charbons activés à partir de de l'hydrochar de tannins aminé, et (b) Diagramme de van Krevelen associé aux charbons activés synthétisés ici et aux tannins

On note que la teneur en oxygène augmente au fur et à mesure que la durée d'activation augmente, ce qui est synonyme d'un développement des fonctions oxygénées lorsque la durée d'activation augmente. Cette teneur en oxygène augmente jusqu'à atteindre une valeur de 43.8 %, ce qui constitue une valeur très élevée. Cette augmentation de la teneur en oxygène se fait naturellement au détriment de la teneur en carbone qui diminue progressivement, ainsi que la teneur en hydrogène. On trace aussi le diagramme de van Krevelen associé à ces matériaux en [Figure 5.31.b](#)). Comme expliqué auparavant, la pyrolyse explique la diminution des rapports H/C et O/C. Néanmoins, ce diagramme permet aussi de constater que même en termes de fractions atomiques, la teneur en oxygène a tendance à augmenter dans les matériaux. Ceci montre bien que, au-delà du fait de développer la texture des matériaux, l'activation oxyde en partie la surface de celui-ci.

2.5.2 Spectrométrie photoélectronique

Afin d'obtenir des informations précises sur la chimie de surface, on effectue une analyse par spectrométrie photoélectronique dont on présente les résultats ici. Les spectres ont été normalisés par rapport au pic C1S du carbone et une fois une ligne de base de type Shirley soustraite et l'intégration des pics effectuée, on en déduit les pourcentages massiques en éléments C, O et N. Comme pour l'analyse élémentaire, on constate que les teneurs en carbone et en azote tendent à diminuer à mesure que l'activation progresse. Toutefois, les teneurs en oxygène et en azote sont bien plus faibles que celles observées par analyse élémentaire. Cela peut avoir deux origines. L'analyse élémentaire peut éventuellement surévaluer les teneurs en oxygène. En ce qui concerne l'azote, l'analyse élémentaire s'avère assez précise et il est plus probable que l'azote soit moins concentré en surface que dans le volume du matériau.

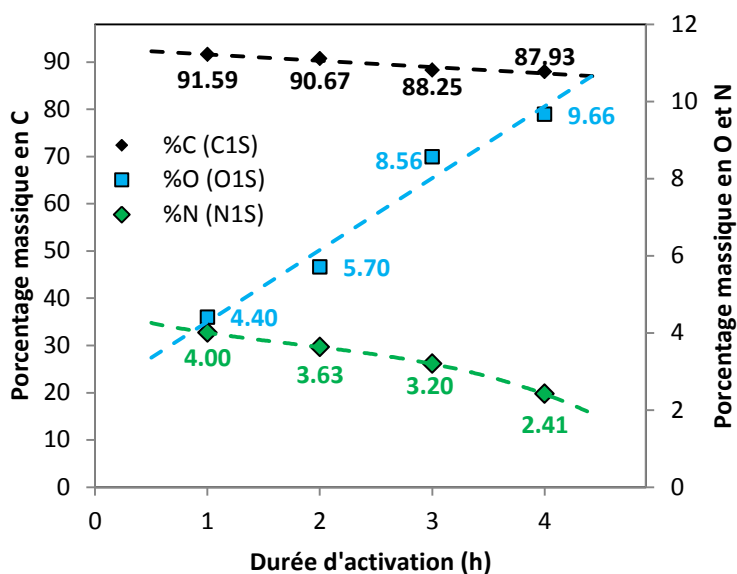


Figure 5.32 : Teneur en carbone, oxygène et azote obtenues pour les charbons activés par spectrométrie photoélectronique dans les domaines C1S, O1S et N1S

Afin de connaître les fonctions azotées présentes à la surface des matériaux, une déconvolution utilisant 4 fonctions gaussiennes a été utilisée. Les positions moyennes des pics sont de 397.9, 399.9, 400.8 et 402.1 eV. Ces pics correspondent respectivement aux azotes piridiniques, piridoniques/pyroliques, aux ammoniums quaternaires et aux oxydes d'azote (pics respectifs 4, 3, 2, 1 de la [Figure 5.33.a](#)). Les valeurs données par la littérature sont de 398.3, 400.1, 401.5 et 405.2 eV, respectivement [47-49]. Donc un écart de 0.7 eV au maximum est observé pour les trois premières valeurs avec celles observées. Ceci peut être dû aux incertitudes de mesures mais aussi à des décalages chimiques des pics en fonction de l'environnement des fonctionnalités chimiques. Le décalage de 3.1 eV dans le cas des oxydes d'azote est dû au fait que ce pic est sans doute très peu développé et que la régression a une qualité limitée dans cette gamme d'intensité. Les résultats de cette déconvolution sont présentés en [Figure 5.33](#). On constate que les déconvolutions présentent de très faibles résidus et donc une très faible erreur de régression. En conséquences, ces régressions sont considérées comme correctes ([Figure 5.33.a](#)). Les pics prennent la forme d'un double massif dans ce domaine. La [Figure 5.33.b](#)) montre bien la décroissance en intensité des pics lorsque la durée d'activation augmente. C'est la raison pour laquelle les teneurs en azote calculées après intégration des pics diminuent lorsque la durée d'activation augmente. Mis à part les azotes quaternaires, tous les autres types d'azote ont des évolutions peu tranchées et finissent par diminuer globalement après trois heures d'activation. Ceci est dû au fait que les azotes quaternaires sont réputés pour leur stabilité et notamment pour leur stabilité thermique. Ainsi, la teneur en azote diminuant globalement, la teneur en ammoniums quaternaires augmente mécaniquement aux dépens des autres formes d'azote.

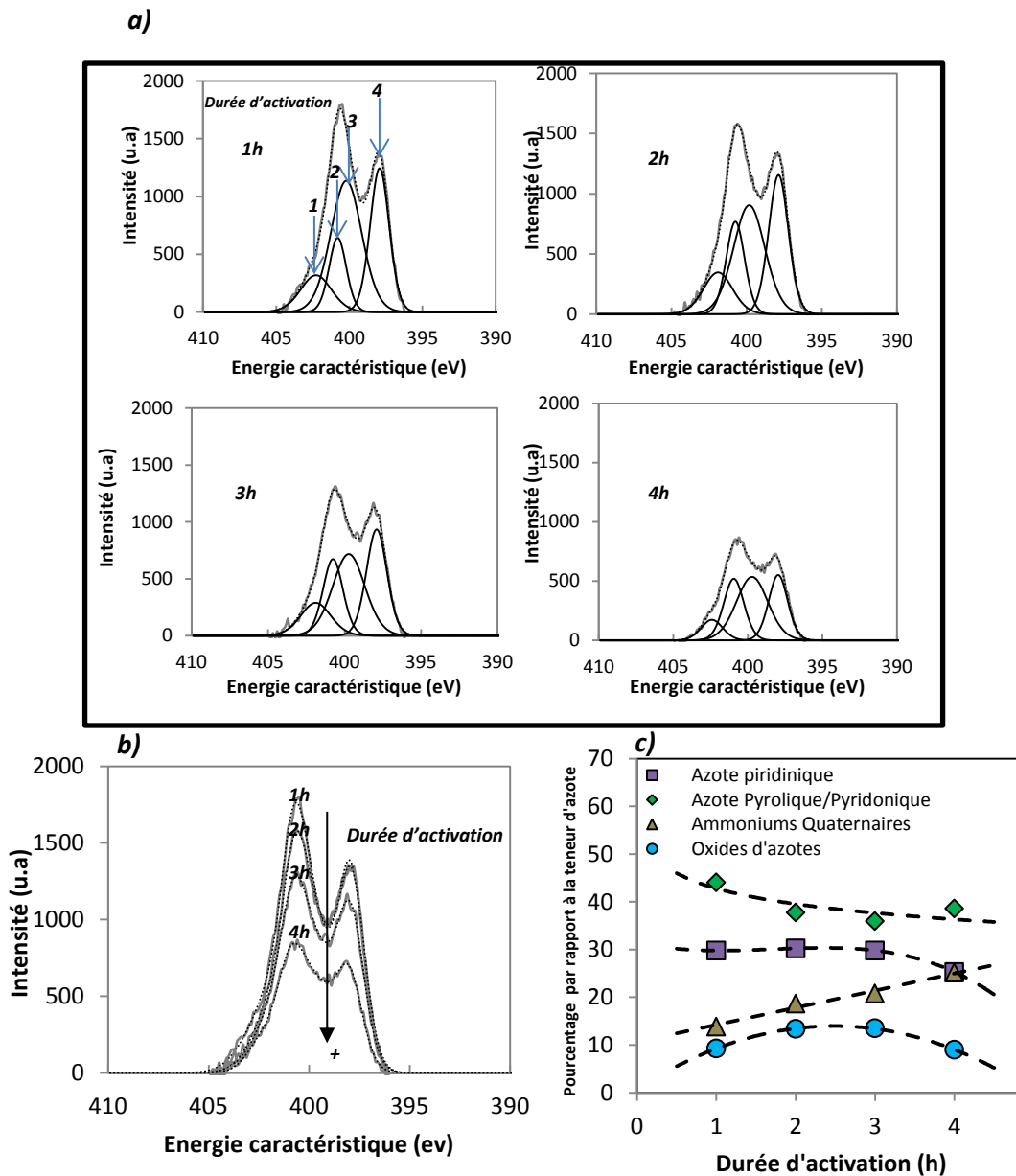


Figure 5.33 : (a) Spectres obtenus dans le domaine N1S et leurs déconvolutions, (b) comparaison des spectres, (c) pourcentages des types d'azotes par rapport à la masse d'azote totale dans chaque charbon activé

En outre, les spectres O1S et C1S nous confirment les observations préalablement effectuées à savoir que la teneur en carbone diminue peu à peu au profit de l'oxygène (cf [Figure 5.32](#)). Néanmoins, seule l'observation des spectres peut nous renseigner sur la nature de l'oxygène remplaçant le carbone (cf [Figure 5.34](#)).

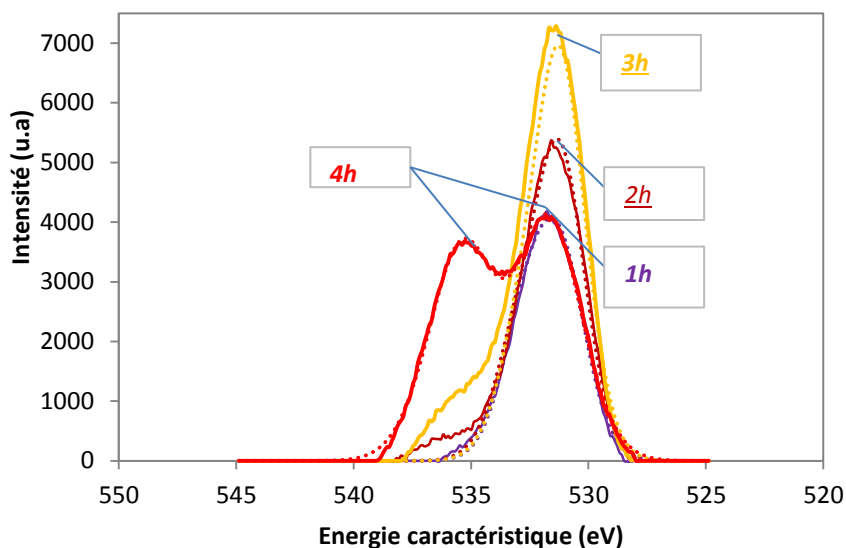


Figure 5.34 : Spectroscopie de photoélectrons dans le domaine O1S des charbons activés

Sans entrer dans le détail de la déconvolution des massifs, on constate qu'au fur et à mesure que la durée d'activation augmente, la hauteur du pic situé vers 532 eV diminue au profit d'un épaulement apparaissant vers 537 eV. Lorsque la durée d'activation devient importante (ex : 4h), l'épaulement se scinde et forme un autre massif typique des acides carboxyliques. Ce dernier est donc le signe d'une très forte oxydation de surface.

2.6. Caractérisation texturale

Comme dans les autres parties, afin d'effectuer la caractérisation texturale des matériaux synthétisés ici, on effectue des manométries d'adsorption de diazote à 77 K et de dioxyde de carbone à 273 K sur chacun des matériaux après un dégazage à 398 K. Le dégazage a lieu à plus basse température que pour les autres matériaux afin d'éviter une élimination de l'azote de la surface des matériaux. La Figure 5.35 présente les isothermes ainsi obtenues.

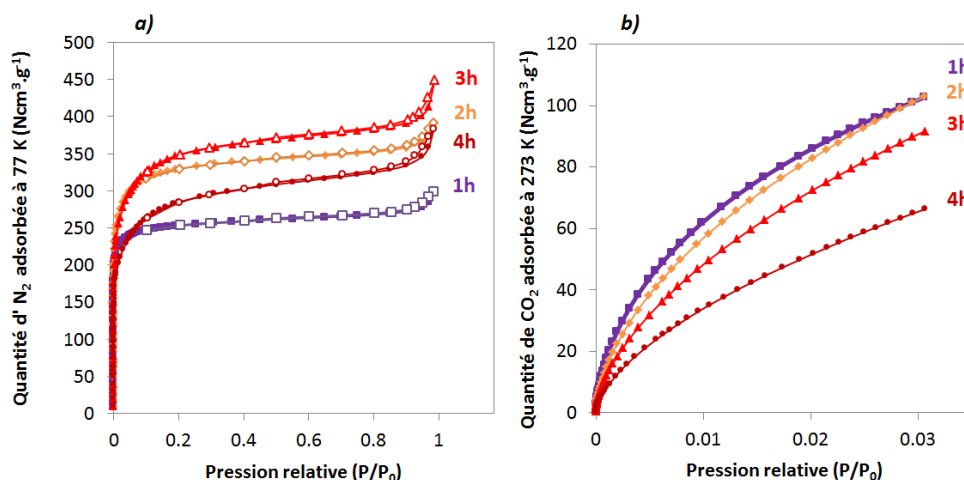


Figure 5.35: Isothermes d'adsorption de (a) diazote à 77 K et, (b) de dioxyde de carbone à 273 K sur les charbons activés dopés à l'azote

Les isothermes de diazote ont la morphologie habituelle d'isothermes combinées de types I et IV présentant ainsi le caractère très microporeux des matériaux ainsi qu'un caractère mésoporeux très modéré. Les quantités adsorbées sont croissantes jusqu'à 3 heures d'activation après quoi elles commencent à diminuer, ce qui sous-entend l'existence d'un phénomène de sur-activation détruisant de la porosité après cette durée d'activation. Les isothermes de dioxyde de carbone sont étagées dans l'ordre inverse de la durée d'activation, ce qui montre que la microporosité la plus petite est détruite par l'activation à mesure que celle-ci se déroule.

On calcule alors les surfaces spécifiques en utilisant la méthode BET et les aires, calculées ainsi, tendent à valider ces observations puisqu'elles sont égales à 1006, 1279, 1325 et 1074 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour les durées d'activation respectives de 1, 2, 3 et 4 h. La [Figure 5.36](#) présente le rendement total ainsi que le rendement en surface de l'activation.

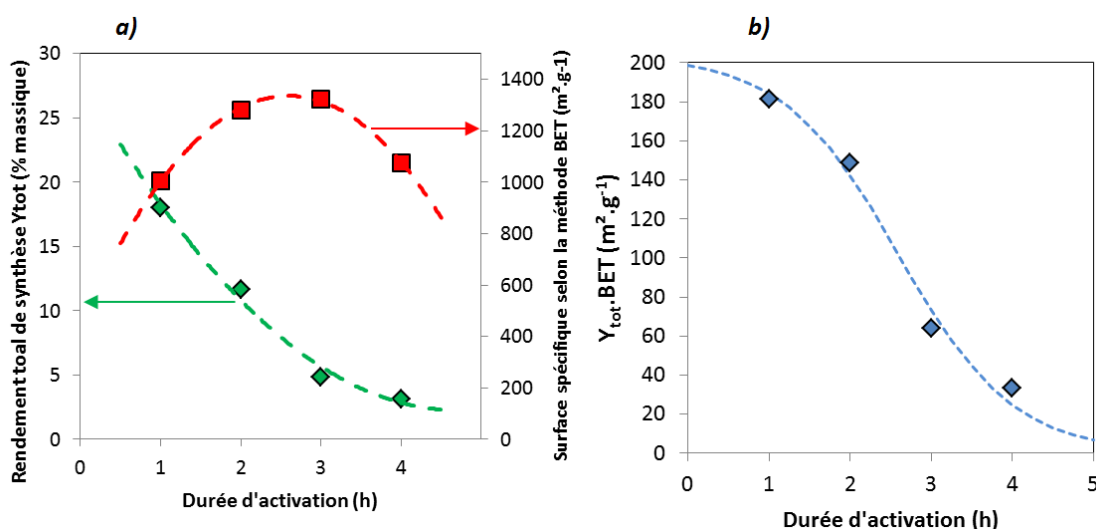


Figure 5.36 : (a) Rendement totaux de synthèse et surface spécifiques selon la méthode BET, et (b) rendement en surface en fonction du temps d'activation

On constate que l'évolution de la surface spécifique, présentant un optimum entre 2 et 3 h d'activation, combinée à l'évolution monotone et décroissante du rendement total de synthèse, conduit à une évolution du rendement en surface suivant une sigmoïde. Au-delà de 2 h d'activation, le rendement en surface chute drastiquement à des valeurs inférieures à $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}_{\text{tannin}}$. La rentabilité du procédé est alors largement compromise au-delà d'une telle durée d'activation. De plus, le rendement total en matière de la synthèse chute en dessous de 5 % à partir de 3 h d'activation.

Comme dans les parties précédentes, on utilise le logiciel SAIEUS® afin de traiter les isothermes obtenues et obtenir les distributions de tailles de pores. Celles-ci sont présentées en [Figure 5.37](#).

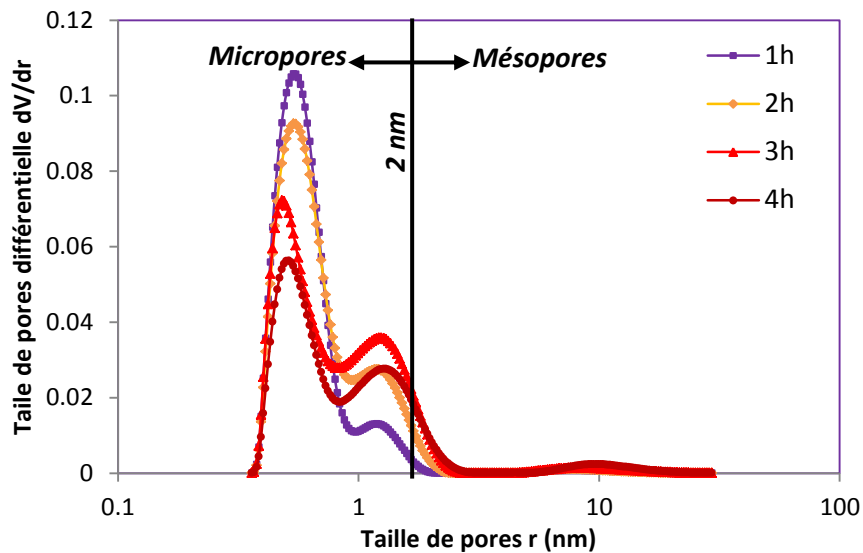


Figure 5.37 : Distributions de tailles de pores des matériaux selon la NLDFT

Les distributions de tailles de pores confirment le caractère microporeux des matériaux. Celles-ci sont bimodales et présentent un premier pic situé aux alentours de 0.5-0.6 nm et un deuxième situé vers 1.1-1.2 nm. La très légère mésoporosité est visible à la fois à la fin de ce deuxième pic (mésoporosité attenante en taille à la microporosité) mais aussi vers 8 nm où elle prend la forme d'une très petite bosse.

Les aires spécifiques calculées par ces méthodes sont comparées à celles calculées par la méthode BET. On présente celles-ci en Figure 5.38.

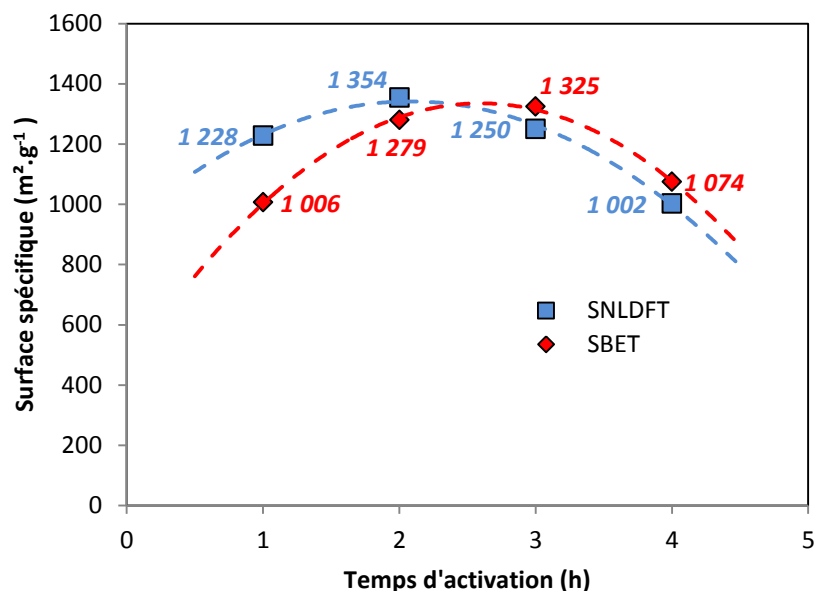


Figure 5.38 : Surfaces spécifiques selon la NLDFT et selon la méthode BET

Les valeurs obtenues entre les deux méthodes sont relativement similaires et en tout cas confirment qu'il existe un maximum de surface spécifique entre 2 h et 3 h d'activation. La sous-estimation des surfaces spécifiques par la méthode BET en dessous de 1300 m².g⁻¹ est due à la non-prise en compte des plus petits pores. Ces derniers sont en revanche pris en compte par la NLDFT car cette dernière utilise les isothermes de dioxyde de carbone.

En intégrant les différentes distributions de tailles de pores sur différents intervalles, on évalue le décalage progressif des distributions de tailles de micropores vers des tailles plus importantes. Le volume de ces différentes classes est donné en [Figure 5.39](#).

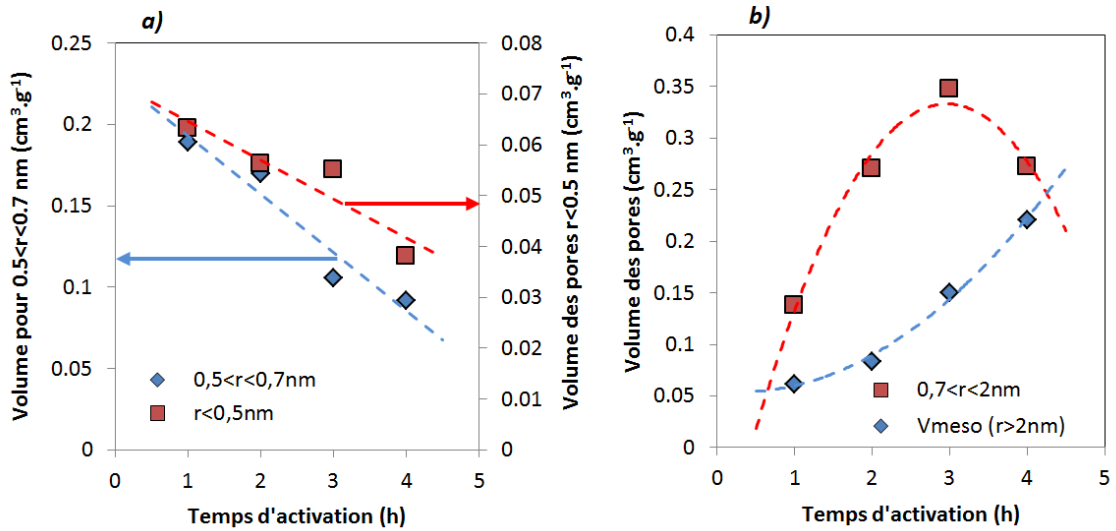


Figure 5.39 : Volume des **(a)** ultramicropores et des **(b)** supermicropores en fonction du temps d'activation. Vmeso correspond au volume des mésopores

On note que les volumes d'ultramicropores diminuent quelle que soit la durée d'activation choisie. En revanche, le volume des supermicropores croît jusqu'à 3 h de durée d'activation, après quoi il diminue. La seule classe de pores à croître en volume en permanence est la classe des mésopores. Ceci montre alors bien l'élargissement des pores au profit des mésopores lors de l'activation et au détriment des ultramicropores principalement.

Afin d'observer un autre indicateur montrant l'élargissement des pores, on représente les tailles de pores dans ces charbons activés en fonction de la durée d'activation [Figure 5.40](#).

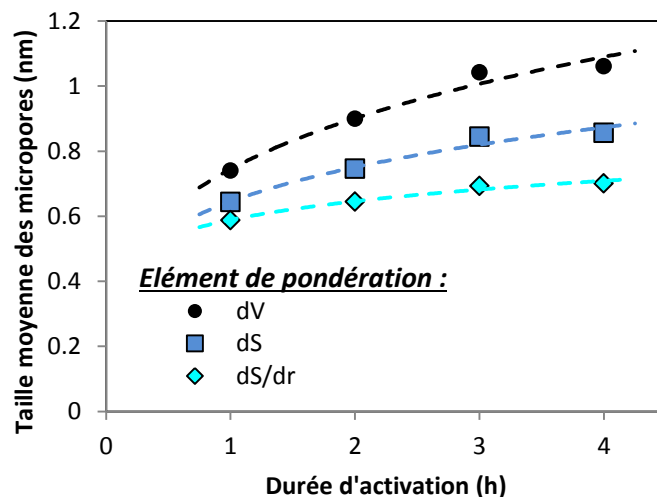


Figure 5.40 : Taille moyenne des micropores selon différents types de pondération en fonction de la durée d'activation

Quelle que soit le type de pondération, la taille de pore augmente lorsque la durée d'activation augmente, ce qui est synonyme d'élargissement des distributions de tailles de pores lors de l'activation.

2.7. Caractéristiques d'adsorption d'hydrogène

2.7.1. Isothermes d'adsorption de H_2

Le dégazage des matériaux préalablement à l'expérience d'adsorption d'hydrogène est effectué à 398 K sous vide secondaire. Les isothermes sont ensuite réalisées à 298.15 K jusqu'à 10 MPa ([Figure 5.41](#)).

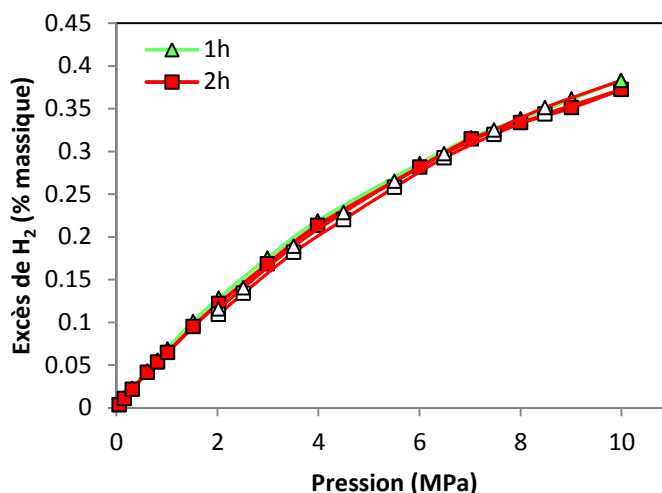


Figure 5.41: Isothermes d'adsorption d'hydrogène à 298.15 K sur les charbons activés dopés à l'azote. Les désorptions correspondent aux symboles vides

Les branches d'adsorption et de désorption des isothermes sont comme auparavant totalement superposées ce qui montre bien la réversibilité de l'adsorption de l'hydrogène. Les quantités adsorbées en excès sont de 0.38 et de 0.37 % à 10 MPa et 298.15 K en excès, respectivement, pour les matériaux activés 1 h et 2 h. La quantité adsorbée par le matériau activé 1 h est légèrement supérieure à celle sur matériau activé 2 h même si ce dernier à une surface spécifique légèrement plus importante. Ceci peut être un effet de la teneur en azote qui tendrait à augmenter l'adsorption de l'hydrogène ou bien encore à des pores plus petits comme constaté sur la [Figure 5.40](#).

2.7.2. Lien entre texture et propriétés d'adsorption

Afin d'observer l'influence de la texture et de la chimie de surface sur les propriétés d'adsorption d'hydrogène, on divise les quantités adsorbées par les aires spécifiques obtenues par la NLDFT. On obtient alors des isothermes présentant les quantités adsorbées en excès en micromoles par mètre carré ($\mu\text{mol.m}^{-2}$). Ces isothermes sont présentées en [Figure 5.41](#).

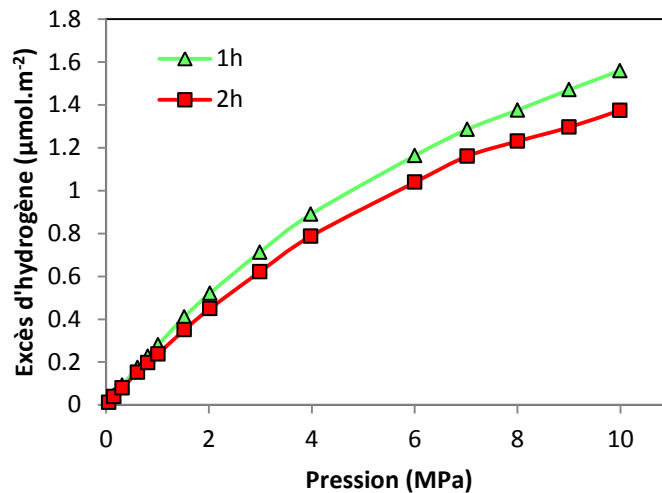


Figure 5.41: Isothermes en quantités adsorbées par unité de surface

On constate que le matériau activé durant une heure adsorbe un peu plus d'hydrogène que le matériau activé durant deux heures. Ceci peut aussi bien être dû à une taille pores plus petite qu'à un effet de chimie de surface induit par l'azote. On représente alors les quantités adsorbées avec celle des matériaux étudiés dans le [Chapitre III](#) en fonction de la taille moyenne de micropores en [Figure 5.42](#).

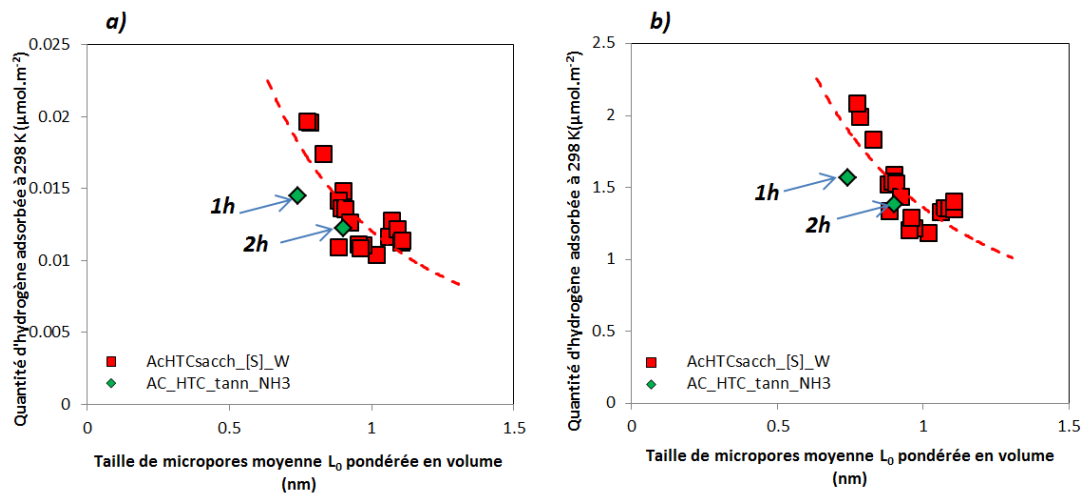


Figure 5.42 : Quantités adsorbées par unité de surface à 298 K sur les matériaux à base de sucre activés par du KOH, comparées à celles adsorbées sur les matériaux à base de tannins aminés : **(a)** à 0.05 MPa, et **(b)** à 10 MPa.

Les matériaux à base de tannins aminés ont alors des capacités d'adsorption globalement légèrement plus faibles que celles des autres matériaux. Ceci peut être dû au fait que les matériaux dopés à l'azote ne contiennent pas d'alcalins pouvant induire un phénomène de chimisorption polarisée décrit dans le [Chapitre III](#). Néanmoins, l'azote joue certainement un rôle dans ce phénomène. Cette tendance de l'azote à dégrader légèrement la capacité d'adsorption avait déjà été observée pour certains matériaux et notamment aux hautes pressions [41]. Cette tendance avait déjà été observée dans certains matériaux synthétisés au laboratoire et expliquée comme pour d'autres

matériaux. L'azote peut créer une gêne stérique bloquant l'accès à certains pores [42, 50]. Néanmoins la double prise en compte des effets de distributions de tailles de pores dans la [Figure 5.42](#) suggère qu'il s'agit aussi d'un problème de fonctionnalités chimiques. Certaines études montrent en effet que le dopage sous forme de nitrure augmente significativement les quantités d'hydrogène adsorbées. Comme il a été montré par l'analyse par spectrométrie photoélectronique, il existe une variabilité de fonctionnalités chimiques comportant de l'azote ce qui peut expliquer, en partie, la faiblesse des quantités adsorbées. En effet comme il a été expliqué précédemment, l'effet du dopage à l'azote est souvent négatif ou encore indéterminable [42].

2.7.3 Chaleurs isostériques d'adsorption

Une chaleur isostérique d'adsorption a été calculée sur le matériau activé durant une heure. Celle-ci a été calculée à l'aide des isothermes obtenues à 283.15 K, 298.15 K et 313.15 K. Cette chaleur isostérique est représentée en [Figure 5.43](#).

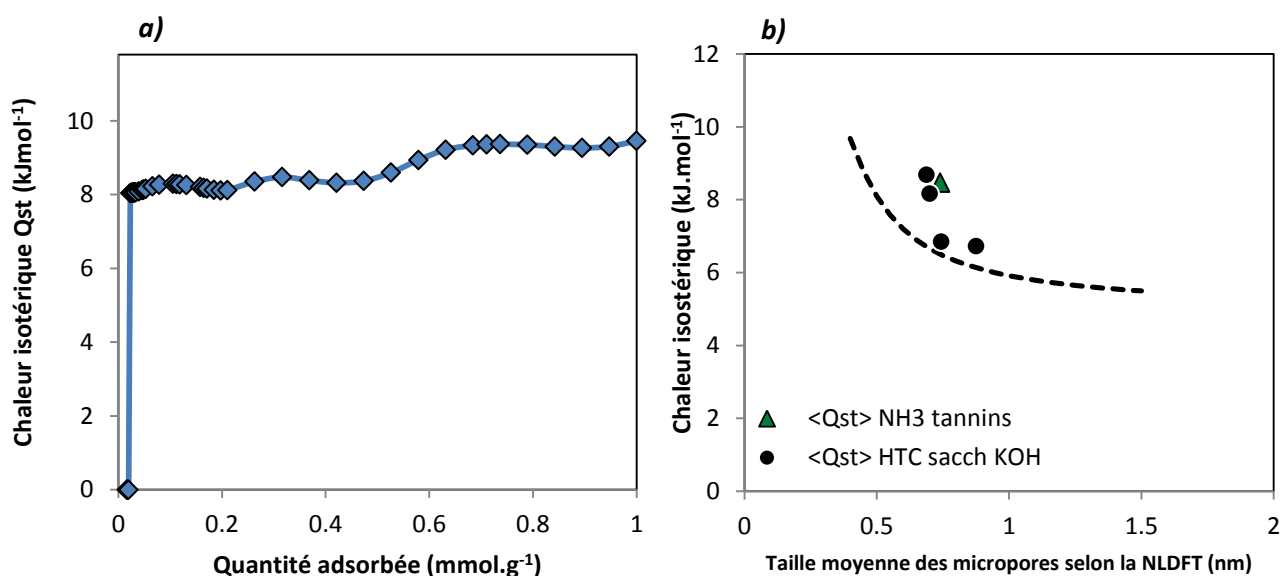


Figure 5.43 : Chaleur isostériques d'adsorption : **(a)** du matériau activé durant 1 heure en fonction des quantités adsorbées, **(b)** moyenne comparée avec les charbons à base de sucre activés avec du KOH.

On note que cette valeur est globalement comprise dans l'intervalle $8-9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, ce qui correspond aux valeurs obtenues sur des matériaux similaires mais à 77 K. Cette valeur est toutefois légèrement supérieure d'environ $1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à celles obtenues dans la littérature, ce qui peut à la fois être dû à une différence de distribution de tailles de pores et ainsi au fait que celle obtenue ici est calculée aux abords de la température ambiante. Une dérive en température des chaleurs isostériques peut exister expliquant ainsi les différences obtenues [51]. En outre, le comportement de cette chaleur isostérique est atypique car elle devrait diminuer à mesure que le recouvrement de la surface par de l'adsorbant augmente. Ceci est dû aux imprécisions de mesures lors de l'évaluation des chaleurs isostériques qui se cumulent lors de l'obtention des trois isothermes nécessaires à son calcul. C'est la raison pour laquelle on trouve que cette chaleur isostérique est légèrement supérieure à celle trouvée pour les matériaux du [Chapitre III](#) (HTC sacch KOH).

2.8. Conclusion sur les charbons activés dopés à l'azote

La synthèse de charbons activés par activation « physique » à haute température de tannins aminés par voie hydrothermale permet d'obtenir des matériaux aux chimies de surface différentes et aux distributions de tailles de pores différentes. Les propriétés d'adsorption d'hydrogène de ces matériaux sont ensuite mesurées. Les conclusions majeures qu'il est alors possible de tirer de ces expériences sont les suivantes :

- L'activation à haute température d'hydrochar de tannins aminés abouti à des charbons activés possédant des surfaces modérément développées. La surface maximale est obtenue pour une activation d'une durée de 2 h et est égale à $1354 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ selon la méthode NLDFT appliquée aux isothermes de diazote et de dioxyde de carbone. Le maximum de surface spécifique est obtenu pour une durée d'activation de 2 heures. Au-delà, un effet de sur-activation et donc un effet d'élargissement des pores trop important et synonyme d'une décroissance des propriétés texturales (surface spécifique et volume poreux) est observé ;
- La teneur en azote diminue en fonction du temps d'activation. Celle-ci est en effet égale, pour les analyses élémentaires, à 6 % massiques pour une durée de 1 heure et à 4 % massiques pour une durée de 4 heures. Dans le cas de l'analyse par spectrométrie photoélectronique, les valeurs sont légèrement plus faibles (respectivement 4 et 2.41 % massiques). On explique en partie cette différence par la volatilité de l'azote qui est bien plus importante que celle du carbone. Lors de l'activation, la surface des grains de matériaux perd plus d'azote que le cœur du matériau. L'augmentation de l'oxydation de surface du matériau est aussi notable lors des analyses élémentaires et par spectroscopie photoélectronique (domaine O1S) ;
- Les distributions de tailles de pores montrent que le développement de la texture se fait au détriment des ultramicropores, et ce quelle que soit la durée d'activation. Au-delà de 3h, ce développement se fait aussi au détriment des supermicropores. Durant toute la durée d'activation, le volume des mésopores ne fait que croître, entraînant ainsi une dégradation des propriétés texturales dans l'optique de l'adsorption d'hydrogène ;
- Les propriétés d'adsorption d'hydrogène maximale pour les deux matériaux développés ici (activés respectivement 1 heure et 2 heures) sont de 0.38 et 0.37 % en excès à 10 MPa et 298.15 K. Ces capacités d'adsorption par unité de surface du matériau sont plus basses que celles obtenues pour les matériaux du [Chapitre III](#), c'est-à-dire ceux à base d'hydrochar de sucre activés par de l'hydroxyde de potassium. On explique cette tendance par le fait que les matériaux synthétisés ici ne contiennent pas d'alcalins, que l'azote peut induire un phénomène de gêne stérique, et que l'azote présent sous d'autres formes que les nitrures n'ont peut-être pas un effet positif sur les capacités d'adsorption.

Bibliographie

- [1] J.H. Cho, S.J. Yang, K. Lee, C.R. Park, Si-doping effect on the enhanced hydrogen storage of single walled carbon nanotubes and graphene, *International Journal of Hydrogen Energy* 36(19) (2011) 12286-12295.
- [2] G. Mpourmpakis, G.E. Froudakis, G.P. Lithoxoos, J. Samios, SiC nanotubes: A novel material for hydrogen storage, *Nano Letters* 6(8) (2006) 1581-1583.
- [3] H.H. Lim, Z. Domala, S. Joginder, S.H. Lee, C.S. Lim, C.M. Abubakar, RICE MILLERS SYNDROME - A PRELIMINARY-REPORT, *British Journal of Industrial Medicine* 41(4) (1984) 445-449.
- [4] S. Liu, N. Liu, J. Li, Silicosis caused by rice husk ashes, *Journal of Occupational Health* 38(2) (1996) 57-62.
- [5] Chatterj.Pk, C.M. Conrad, Thermogravimetric analysis of cellulose, *Journal of Polymer Science Part a-1-Polymer Chemistry* 6(12PA) (1968) 3217-&.
- [6] K. Srinivasan, N. Balasubramanian, T.V. Ramakrishna, Studies on chromium removal by rice husk carbon, *Indian Journal of Environmental Health* 30(4) (1988) 376-387.
- [7] T.H. Usmani, T.W. Ahmed, S.Z. Ahmed, A.H.K. Yousufzai, Activated carbon from rice husk: Part-II. Impregnation ratio, temperature and time influence, *Pakistan Journal of Scientific and Industrial Research* 36(6-7) (1993) 240-243.
- [8] L.B. Khalil, Adsorption characteristics of activated carbon obtained from rice husks by treatment with phosphoric acid, *Adsorption Science & Technology* 13(5) (1996) 317-325.
- [9] C.H. Yun, Y.H. Park, C.R. Park, Effects of pre-carbonization on porosity development of activated carbons from rice straw, *Carbon* 39(4) (2001) 559-567.
- [10] V. Fierro, G. Muniz, A.H. Basta, H. El-Saied, A. Celzard, Rice straw as precursor of activated carbons: Activation with ortho-phosphoric acid, *Journal of Hazardous Materials* 181(1-3) (2010) 27-34.
- [11] Y. Liu, Y. Guo, W. Gao, Z. Wang, Y. Ma, Z. Wang, Simultaneous preparation of silica and activated carbon from rice husk ash, *Journal of Cleaner Production* 32 (2012) 204-209.
- [12] K.Y. Foo, B.H. Hameed, Utilization of rice husks as a feedstock for preparation of activated carbon by microwave induced KOH and K₂CO₃ activation, *Bioresource Technology* 102(20) (2011) 9814-9817.
- [13] Y.-J. Heo, S.-J. Park, Synthesis of activated carbon derived from rice husks for improving hydrogen storage capacity, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 31 (2015) 330-334.
- [14] Y. Wang, W.J. Thomson, The effect of sample preparation on the thermal-decomposition of CaCO₃, *Thermochimica Acta* 255 (1995) 383-390.
- [15] R.L. Lehman, J.S. Gentry, N.G. Glumac, Thermal stability of potassium carbonate near its melting point, *Thermochimica Acta* 316(1) (1998) 1-9.
- [16] U. Iriarte-Velasco, J.L. Ayastuy, L. Zudaire, I. Sierra, An insight into the reactions occurring during the chemical activation of bone char, *Chemical Engineering Journal* 251 (2014) 217-227.
- [17] P. Ehrburger, A. Addoun, F. Addoun, J.B. Donnet, Carbonization of coals in the presence of alkaline hydroxides and carbonates - Formation of activated carbons, *Fuel* 65(10) (1986) 1447-1449.
- [18] Van Krevelen, D. W., Development of coal research-A review, *Fuel*, 1982, pp. 786-790.
- [19] R.J.M. Pellenq, F. Marinelli, J.D. Fuhr, F. Fernandez-Alonso, K. Refson, Strong physisorption site for H-2 in K- and Li-doped porous carbons, *Journal of Chemical Physics* 129(22) (2008).
- [20] M. Sevilla, A.B. Fuertes, R. Mokaya, High density hydrogen storage in superactivated carbons from hydrothermally carbonized renewable organic materials, *Energy & Environmental Science* 4(4) (2011) 1400-1410.
- [21] V.V. Bhat, C.I. Contescu, N.C. Gallego, F.S. Baker, Atypical hydrogen uptake on chemically-activated, ultramicroporous carbon, *Carbon* 48(5) (2010) 1331-1340.
- [22] B.J. Schindler, M.D. LeVan, The theoretical maximum isosteric heat of adsorption in the Henry's law region for slit-shaped carbon nanopores, *Carbon* 46(4) (2008) 644-648.

- [23] K. Vasanth Kumar, M.C. Monteiro de Castro, M. Martinez-Escandell, M. Molina-Sabio, F. Rodriguez-Reinoso, Heat of adsorption and binding affinity for hydrogen on pitch-based activated carbons, *Chemical Engineering Journal* 168(2) (2011) 972-978.
- [24] L. Duclaux, S. Los, P. Azais, R. Pellenq, Y. Breton, O. Isnard, Deuterium adsorption in carbon single walled carbon nanotubes doped by lithium and potassium: Adsorption isotherms and in situ neutron diffraction, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 67(5-6) (2006) 1122-1126.
- [25] I. Cabria, M.J. Lopez, J.A. Alonso, Hydrogen storage in pure-and Li-doped carbon nanopores: Combined effects of concavity and doping, *Journal of Chemical Physics* 128(14) (2008).
- [26] S. Mole, The systematic distribution of tannins in the leaves of angiosperms - A tool for ecological-studies, *Biochemical Systematics and Ecology* 21(8) (1993) 833-846.
- [27] A. Szczurek, G. Amaral-Labat, V. Fierro, A. Pizzi, A. Celzard, Chemical activation of tannin-based hydrogels by soaking in KOH and NaOH solutions, *Microporous and Mesoporous Materials* 196 (2014) 8-17.
- [28] G. Amaral-Labat, L.I. Grishechko, V. Fierro, B.N. Kuznetsov, A. Pizzi, A. Celzard, Tannin-based xerogels with distinctive porous structures, *Biomass & Bioenergy* 56 (2013) 437-445.
- [29] A. Szczurek, V. Fierro, A. Pizzi, M. Stauber, A. Celzard, A new method for preparing tannin-based foams, *Industrial Crops and Products* 54 (2014) 40-53.
- [30] A. Pizzi, Tannins: Major Sources, Properties and Applications, *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources* (2008) 179-199.
- [31] A. Pizzi, *Advanced wood adhesives technology*, Marcel Dekker, New York, Basel, 1994.
- [32] A. Pizzi, *Tannin-based wood adhesives*, New York: Marcel Dekker, *Wood Adhesives: Chemistry and Technology*, 1983, pp. 177-246.
- [33] S. Feng, S. Cheng, Z. Yuan, M. Leitch, C. Xu, Valorization of bark for chemicals and materials: A review, *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 26 (2013) 560-578.
- [34] M. Sevilla, J.B. Parra, A.B. Fuertes, Assessment of the Role of Micropore Size and N-Doping in CO₂ Capture by Porous Carbons, *Acs Applied Materials & Interfaces* 5(13) (2013) 6360-6368.
- [35] M.G. Plaza, C. Pevida, A. Arenillas, F. Rubiera, J.J. Pis, CO₂ capture by adsorption with nitrogen enriched carbons, *Fuel* 86(14) (2007) 2204-2212.
- [36] H.W. Yang, Y.Z. Yuan, S.C.E. Tsang, Nitrogen-enriched carbonaceous materials with hierarchical micro-mesopore structures for efficient CO₂ capture, *Chemical Engineering Journal* 185 (2012) 374-379.
- [37] C. Pevida, M.G. Plaza, B. Arias, J. Feroso, F. Rubiera, J.J. Pis, Surface modification of activated carbons for CO₂ capture, *Applied Surface Science* 254(22) (2008) 7165-7172.
- [38] Q.F. Deng, L. Liu, X.Z. Lin, G.H. Du, Y.P. Liu, Z.Y. Yuan, Synthesis and CO₂ capture properties of mesoporous carbon nitride materials, *Chemical Engineering Journal* 203 (2012) 63-70.
- [39] L. Wang, R.T. Yang, Hydrogen Storage Properties of N-Doped Microporous Carbon, *Journal of Physical Chemistry C* 113(52) (2009) 21883-21888.
- [40] L. Wang, F.H. Yang, R.T. Yang, Hydrogen Storage Properties of B- and N-Doped Microporous Carbon, *Aiche Journal* 55(7) (2009) 1823-1833.
- [41] Y. Xia, G.S. Walker, D.M. Grant, R. Mokaya, Hydrogen Storage in High Surface Area Carbons: Experimental Demonstration of the Effects of Nitrogen Doping, *Journal of the American Chemical Society* 131(45) (2009) 16493-16499.
- [42] W. Zhao, V. Fierro, N. Fernandez-Huerta, M.T. Izquierdo, A. Celzard, Hydrogen uptake of high surface area-activated carbons doped with nitrogen, *International Journal of Hydrogen Energy* 38(25) (2013) 10453-10460.
- [43] G. Sethia, A. Sayari, Activated carbon with optimum pore size distribution for hydrogen storage, *Carbon* 99 (2016) 289-294.
- [44] Q. Wei, X. Tong, G. Zhang, J. Qiao, Q. Gong, S. Sun, Nitrogen-Doped Carbon Nanotube and Graphene Materials for Oxygen Reduction Reactions, *Catalysts* 5(3) (2015) 1574-1602.
- [45] D. Liu, X. Zhang, Z. Sun, T. You, Free-standing nitrogen-doped carbon nanofiber films as highly efficient electrocatalysts for oxygen reduction, *Nanoscale* 5(20) (2013) 9528-9531.

- [46] F.L. Braghiroli, V. Fierro, M.T. Izquierdo, J. Parmentier, A. Pizzi, A. Celzard, Nitrogen-doped carbon materials produced from hydrothermally treated tannin, *Carbon* 50(15) (2012) 5411-5420.
- [47] J.L. Hueso, J.P. Espinos, A. Caballero, J. Cotrino, A.R. Gonzalez-Elipé, XPS investigation of the reaction of carbon with NO, O-2, N-2 and H2O plasmas, *Carbon* 45(1) (2007) 89-96.
- [48] J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Orfao, Modification of the surface chemistry of activated carbons, *Carbon* 37(9) (1999) 1379-1389.
- [49] J.R. Pels, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, Q. Zhu, K.M. Thomas, Evolution of nitrogen functionalities in carbonaceous materials during pyrolysis, *Carbon* 33(11) (1995) 1641-1653.
- [50] A. Arenillas, F. Rubiera, J.B. Parra, C.O. Ania, J.J. Pis, Surface modification of low cost carbons for their application in the environmental protection, *Applied Surface Science* 252(3) (2005) 619-624.
- [51] H. Yun-Yang, The temperature dependence of isosteric heat of adsorption on the heterogeneous surface, *Journal of catalysis*, 1972, pp. 131-138.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Lors du déroulement de cette thèse, environ 50 matériaux ont été synthétisés et ont donné lieu à des caractérisations texturales et chimiques. Sur ces 50 matériaux, 30 environ ont été caractérisés par manométrie adsorption d'hydrogène à haute pression. Cette différence provient du fait que les méthodes de synthèse possèdent des rendements relativement bas et nécessitent en conséquence un grand nombre de répétitions afin d'en obtenir une quantité suffisante pour effectuer la caractérisation de stockage d'hydrogène. Ainsi, au total, c'est environ 400 synthèses de matériaux par voie hydrothermale ou sol-gel, suivies d'activations physiques ou chimiques puis éventuellement d'un dopage en milieu supercritique, qui ont été réalisées.

Globalement, on conclut que la texture a un effet majeur sur les propriétés d'adsorption d'hydrogène. En particulier, l'influence de la texture est dominante aux pressions élevées. Contrairement à la température cryogénique (77 K), pour laquelle l'ensemble de la surface est globalement mobilisée de manière similaire et indépendamment de la taille des pores, les ultramicropores revêtent une importance capitale à température ambiante. On suppose que cette importance est due au fait que l'adsorption est plus difficile à ces températures qu'à température cryogénique. En conséquence, l'attractivité de la surface des pores devient capitale.

Des basses pressions jusqu'à des pressions modérées (2 MPa), des métaux peu onéreux tels que le nickel ont une influence majeure de par les phénomènes de chimisorption et de spillover. Selon la littérature, cette influence peut se poursuivre jusqu'aux hautes pressions, mais requiert une très bonne dispersion des métaux qui n'est pas atteinte dans le cas présent.

Lorsque l'influence des tailles de pores et de la surface spécifique totale est prise en compte, on peut noter un léger effet de la chimie de surface, notamment lors du dopage par de l'azote ou par des alcalins. A tailles de pores identiques, cet effet est en partie confirmé lors de l'observation des chaleurs isostériques d'adsorption qui sont généralement plus élevées pour les matériaux dopés que pour un graphite pur.

Ainsi il est possible de récapituler les effets du dopage en fonction de la pression :

- La distribution de tailles de pores d'un substrat et en particulier le volume des pores compris entre 0.5 et 0.7 nm a une influence majeure sur les capacités de stockage des matériaux à toute pression, et est dominante aux hautes pressions (10 MPa) ;
- Les métaux catalyseurs de la dissociation de l'hydrogène ont un effet important de par le phénomène de chimisorption sur les capacités à basse pression ($P < 0.3$ MPa) ;
- Selon la méthodologie utilisée dans cette thèse, on montre que le spillover a un effet modéré des basses pressions jusqu'à des pressions d'environ 1-2 MPa au-delà desquelles, faute d'une excellente dispersion du métal, se stabilise et devient négligeable à haute pression ;
- La chimie de surface, modifiée par rapport à un graphite pur par la subsistance de métaux alcalins après une activation chimique ou par un dopage par des hétéroatomes, a un effet modéré sur les quantités adsorbées à la surface des matériaux. Généralement, ces différentes chimies de surface augmentent légèrement les propriétés d'adsorption ainsi que les chaleurs isostériques.

Les capacités des charbons activés étudiés dans cette thèse ne dépassent jamais 0.65-0.7 % en excès soit environ 0.7-0.75 % en absolu à 10 MPa et 298.15 K. Dans la littérature, les capacités les plus élevées atteignent difficilement 1.5 % en excès. Cette différence est due au fait que ces capacités maximales sont obtenues pour des matériaux souvent issus de précurseurs synthétiques et dans l'extrême majorité des cas non biosourcés tels que les brais de pétroles, les anthracites, ou encore des résines imprégnées sur templates de zéolites qui sont par la suite activées par voie chimique. En outre, les métaux utilisés dans la littérature sont souvent très onéreux tels que le platine ou le palladium, très réactifs vis-à-vis de l'hydrogène et pouvant, dans le cas du palladium, former des hydrures.

Les conclusions par chapitres sont les suivantes :

Chapitre 3 : Stockage de l'hydrogène dans des charbons produits à partir de saccharose avec un prétraitement hydrothermal.

On démontre ici que la voie de synthèse utilisant un prétraitement hydrothermal donne lieu à des rendements de synthèse supérieurs à ceux obtenus pour le précurseur directement activé, et similaires à ceux obtenus pour du saccharose pyrolysé avant l'étape d'activation. Ceci montre bien la capacité de l'étape hydrothermale à augmenter, à moindres coûts, la teneur en carbone dans des précurseurs biosourcés. Néanmoins, la texture n'est pas améliorée par cette étape hydrothermale, et dans une optique de développement de matériaux aux hautes performances de physisorption, il serait préférable d'utiliser une pyrolyse en tant que prétraitement. L'activation par de l'hydroxyde de potassium permet toutefois de développer la surface spécifique des matériaux jusqu'à des valeurs sensiblement égales à $2200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Par différentes représentations et méthodes de régressions, on montre que les pores qui contribuent le plus à la physisorption sont ceux dont la taille est comprise entre 0.5 et 0.7 nm, ce qui est en accord avec la littérature. L'observation des chaleurs isostériques permet aussi de conclure que les matériaux synthétisés dans le cadre de ce chapitre sont plus attractifs pour l'hydrogène qu'un carbone pur. Il est possible que cette attractivité accrue de l'hydrogène pour ces matériaux soit due à un phénomène de physisorption polarisée induite par la présence d'atomes de potassium intercalés subsistant après le lavage du charbon activé.

Chapitre 4 : Stockage de l'hydrogène dans des charbons dopés au nickel

L'activation d'un xérogel de résorcinol et de formaldéhyde par du KOH donne accès à un charbon activé possédant une surface spécifique légèrement supérieure à $2000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Le dopage de ce charbon activé par décoration en milieu supercritique permet la formation de nanoparticules de diamètre croissant en fonction de la teneur en nickel dans le charbon final. Ces particules ont un diamètre compris entre 20 nm et 37 nm. A l'opposé, le diamètre des cristallites métalliques constitutives des nanoparticules décroît lorsque la teneur en métal augmente. Cette dernière passe en effet de 19 à 10 nm lorsque la teneur passe de 7 à 32 % par rapport à la masse de charbon. Les analyses par spectroscopie photoélectronique permettent de conclure sur la nature partiellement oxydée en surface des nanoparticules. On conclut aussi sur le fait que la décoration par des nanoparticules n'occasionne pas seulement une perte de volume poreux spécifique par densification du matériau, mais aussi par un mécanisme de bouchage de pores. L'adsorption d'hydrogène révèle que les quantités adsorbées à 10 MPa dépendent foncièrement de la texture qui est de moins en moins développée à mesure que la teneur en nickel augmente. La surface spécifique chute, en effet, de 2000 à $950 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ environ lorsque la teneur en nickel augmente de 0 à 32 %. Les quantités

d'hydrogène adsorbé à 10 MPa et 298 K chutent quant à elles respectivement de 0.52 à 0.24 % en excès. La réversibilité de l'adsorption est validée même à basse pression, ce qui montre que les quantités d'hydrogène fortement chimisorbées sont très faibles voire négligeables. En conséquence, l'hydrogène est chimisorbé « faiblement ». Les calculs de tailles équivalentes de nanoparticules à l'aide des quantités chimisorbées à basse pression sont comparées à celles obtenues par observation au MET et aux tailles de cristallites obtenues par DRX. Celles-ci suivent une évolution similaire à celle de la taille des cristallites, ce qui montre que la chimisorption est davantage gouvernée, à l'échelle d'une particule, par la taille des cristallites que par la taille des nanoparticules. En divisant les quantités adsorbées par les surfaces spécifiques, on note que les isothermes sont parfaitement ordonnées suivant un ordre croissant en fonction de la teneur en nickel, ce qui suggère que le nickel augmente les densités d'hydrogène adsorbé par le phénomène de chimisorption. Diverses observations et méthodes permettent ensuite de conclure sur le fait que l'effet du nickel est limité et que celui-ci sature entre 1 et 2 MPa. D'après le modèle de calcul utilisé, on note que jusqu'à 25 % de l'hydrogène adsorbé a pour origine un effet de spillover.

Chapitre 5 : Stockage de l'hydrogène sur des charbons biosourcés dopés.

Les résultats de la première sous-partie montrent que l'imprégnation est une étape importante lorsque les matériaux doivent être activés à l'aide de carbonates alcalins. Dans ce cas, la paille de riz activée par du carbonate de potassium aboutit à des charbons activés dont les surfaces spécifiques sont aux alentours de $2100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ tandis que l'activation par du carbonate de sodium aboutit plutôt à des matériaux ayant une surface environ égale à $1200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Ces premiers matériaux stockent jusqu'à 0.65 % d'hydrogène en excès, et les quantités adsorbées à leurs surfaces sont très légèrement supérieures à celles adsorbées sur les matériaux à base de saccharose activés par de l'hydroxyde de potassium. On suppose que ceci est dû à une teneur importante à la fois en métaux alcalins et en silicium non éliminé lors de l'activation. Des chaleurs d'adsorption égales à environ $10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et supérieures à celles obtenues sur les hydrochars de saccharose activés par du potassium tendent à confirmer cet état de fait.

Le dopage à l'azote de tannins de mimosa par voie hydrothermale suivie d'une activation physique au dioxyde de carbone permet de synthétiser des charbons activés contenant de 6 à 3 % en masse d'azote selon l'analyse élémentaire, et de 4 à 2 % en masse selon l'analyse par spectroscopie de photoélectrons. La quantité d'azote résiduelle décroît en effet en fonction du temps d'activation qui augmente de 1 à 4 h. Les matériaux ainsi activés présentent une décroissance de la microporosité au profit de la mésoporosité à tel point qu'au-delà de 3 h d'activation, la surface spécifique décroît jusqu'à environ $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (valeur obtenue pour 4 h d'activation). La surface spécifique maximale est obtenue à 2h d'activation et sa valeur donnée par l'application de la NLDFT vaut $1350 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Les quantités d'hydrogène adsorbées sur les matériaux activés 1 h et 2 h sont toutefois légèrement inférieures à celles obtenues pour les charbons à base d'hydrochar de saccharose activé par du KOH, ce qui ne signifie pas qu'elles soient inférieures à celle d'un charbon graphitique pur. L'effet de physisorption polarisée peut déjà augmenter légèrement ces quantités adsorbées. Le faible effet du dopage à l'azote s'explique en partie par le fait que l'azote est majoritairement présent sous des formes autres que des nitrures.

Annexes

Annexe 1

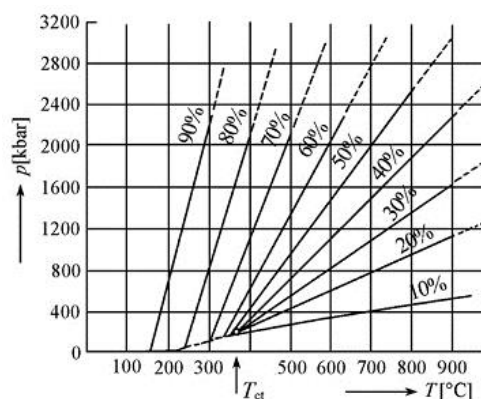


Figure A1 : Pression au sein d'un autoclave en fonction de la température et de son taux volumique de remplissage

Annexe 2

A l'issue de la synthèse, les charbons ont été caractérisés par manométrie d'adsorption de diazote à 77 K et de dioxyde de carbone à 273 K.

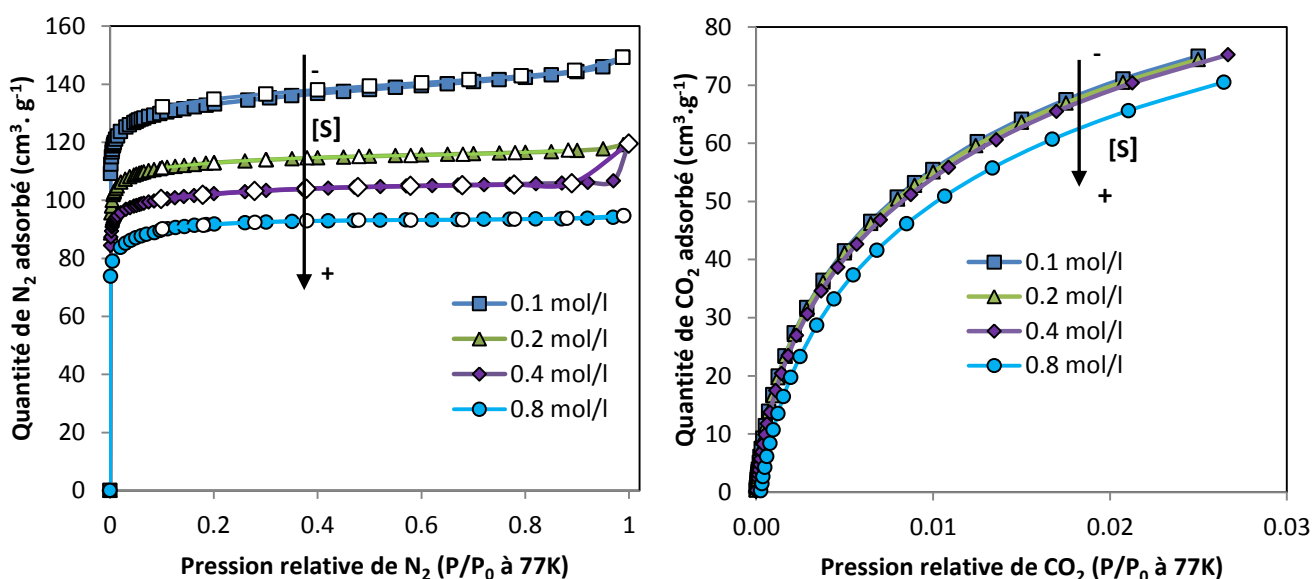


Figure A2 : Isothermes d'adsorption de diazote (77K) et de dioxyde de carbone (273K) sur les matériaux de l'étude préliminaire, issus d'hydrochars synthétisés à partir de solutions de saccharose de différentes concentrations

Les isothermes d'adsorption de N_2 sont de type I, permettant d'affirmer que les matériaux sont quasi-exclusivement microporeux. La légère inclinaison du plateau pour le matériau issu de la solution 0.1mol/L dénote toutefois la présence d'une très légère mésoporosité. L'hystérèse sur le matériau issu de la solution à 0.2 mol/L est due à un manque de points sur la désorption et est induite par une condensation massive lors de l'adsorption à $P/P^0=1$. Cette dernière n'est donc pas significative de la texture du matériau. Ces isothermes présentent des plateaux à différentes hauteurs selon la concentration initiale de la solution, ce qui permet de constater que l'augmentation de la concentration initiale diminue la porosité finale. Un phénomène identique sur les isothermes de

dioxyde de carbone, mais moins prononcé que pour celles de diazote, marque une évolution décroissante de la microporosité en fonction de la concentration.

Annexe 3

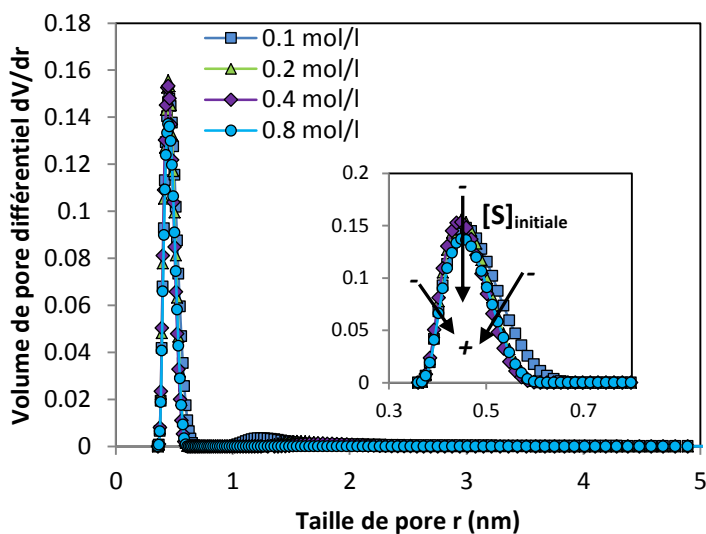


Figure A3 : Contraction des distributions de tailles de pores des matériaux de l'étude préliminaire pyrolysés lors de l'augmentation de la concentration de la solution initiale obtenues par couplage des isothermes de diazote et de dioxyde de carbone par la 2D-NLDFT

Ces distributions confirment bien le caractère microporeux de ces matériaux de par l'absence de mésoporosité sur celles-ci. Ces distributions sont toutes quasi nulles au-delà de 2 nm et ce jusqu'à 36nm (non représenté sur la figure).

Annexe 4

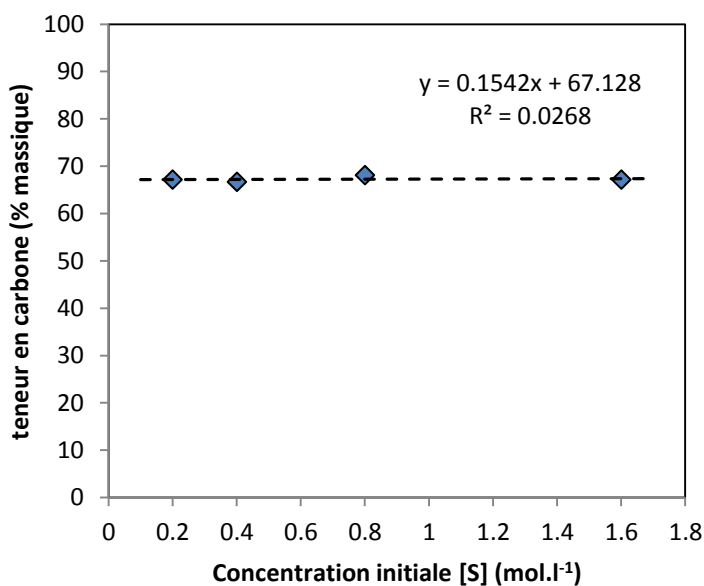


Figure A4 : Teneur en carbone dans les différents hydrochars

La concentration initiale de la solution n'a que très peu d'influence sur la teneur en carbone des hydrochars. Cette dernière est donc unique. Pour les hydrochars, on peut alors définir une teneur en carbone moyenne qui est représentative de la teneur en carbone de tous les hydrochars qui est en moyenne égale à 67.1% (massique). Ainsi, les ratios d'activation équivalents sont définis par rapport aux ratios d'activation des hydrochars.

Annexe 5

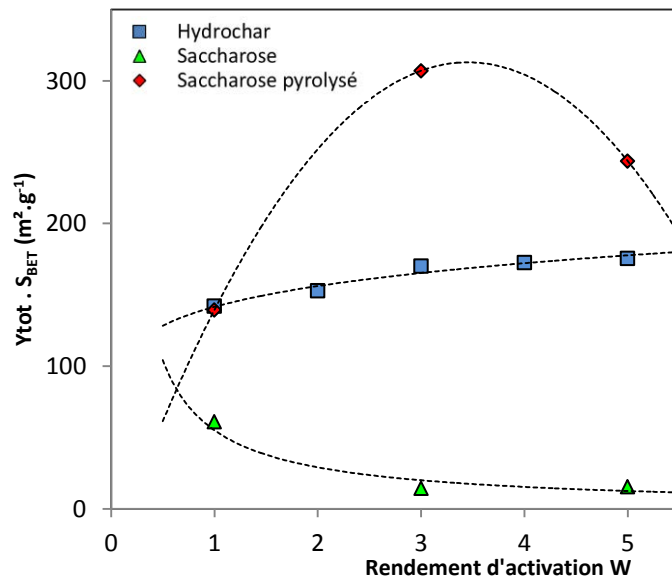


Figure A5 : Rendements en surface des différents procédés de synthèse

Annexe 6

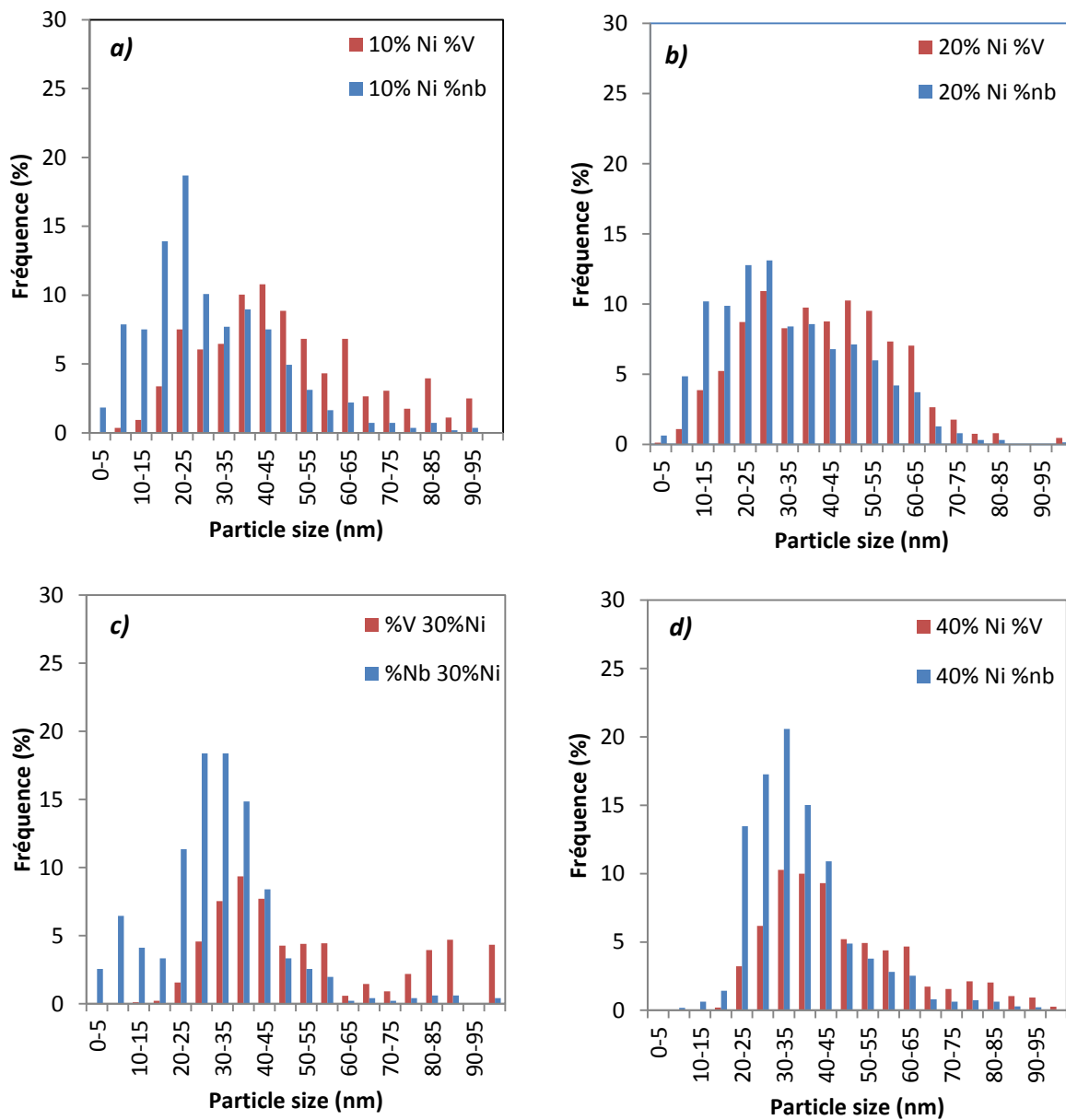


Figure A6 : Distribution de tailles (diamètres de Féret) de nanoparticules en nombre et en volume pour les matériaux **(a)** 10%Ni, **(b)** 19%Ni, **(c)** 26%Ni et **(d)** 32%Ni.

Annexe 7

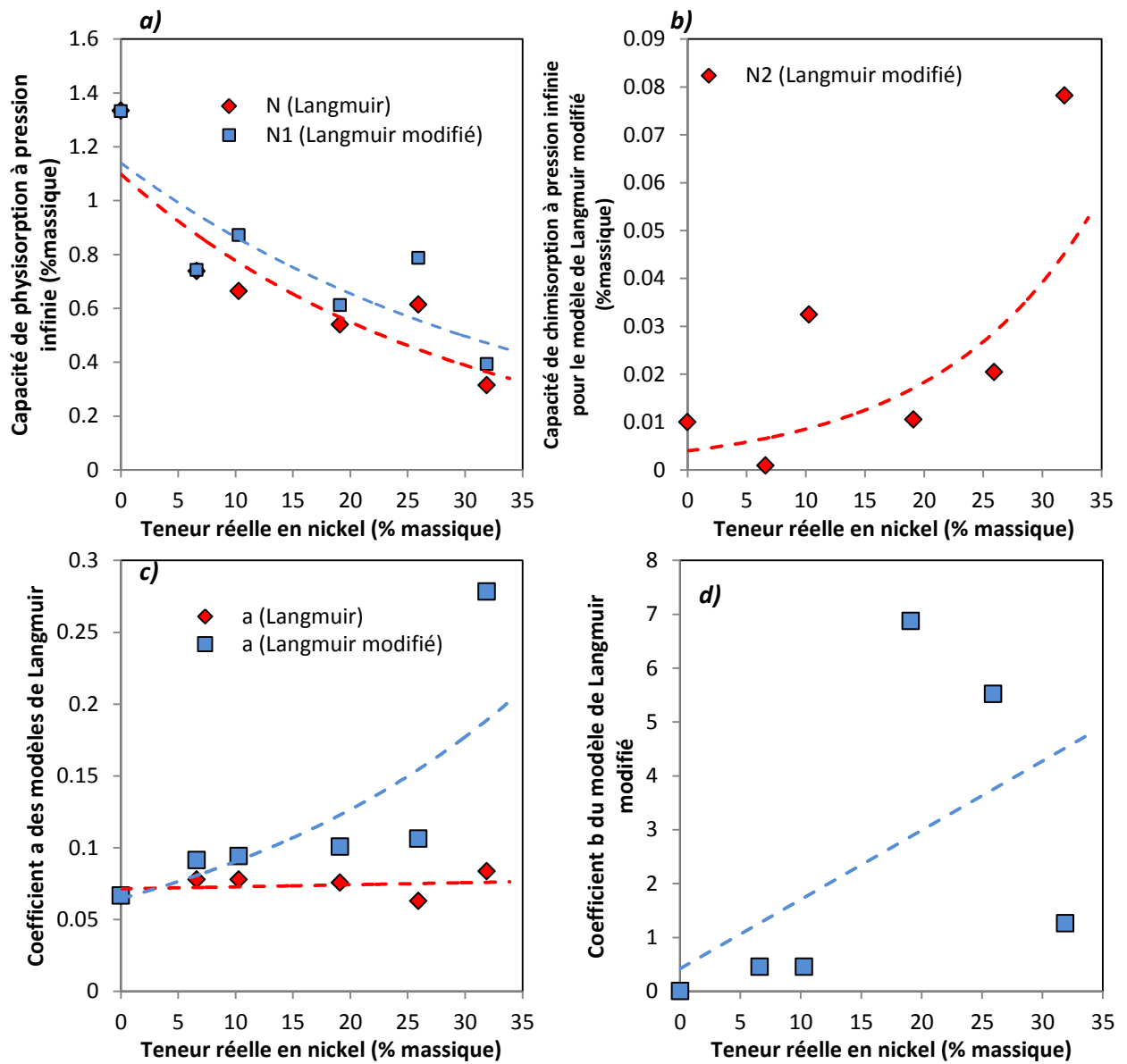


Figure A7 : Coefficients des modèles de Langmuir pour les matériaux de la série %Ni en fonction de la teneur en nickel : **(a)** Coefficient N et N1, **(b)** coefficient N2, **(c)** coefficients a, et **(d)** coefficient b.

Annexe 8

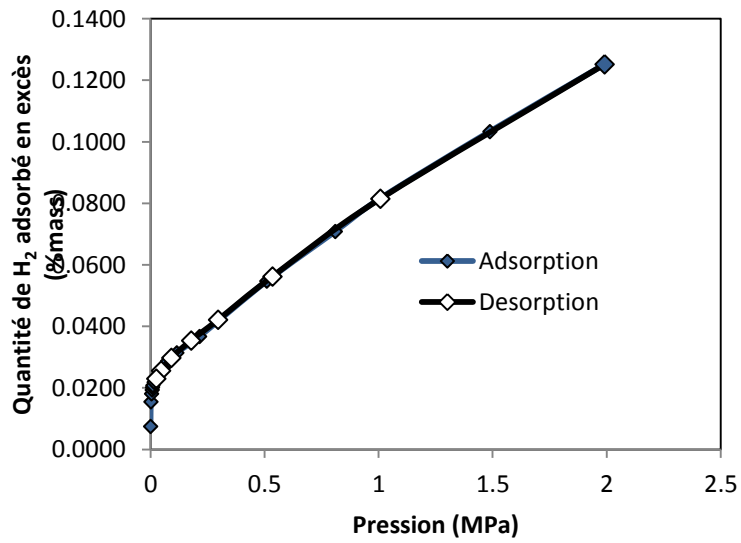


Figure A8 : Adsorption d'hydrogène à basse pression effectuée sur le matériau 32%Ni à 298 K

Annexe 9

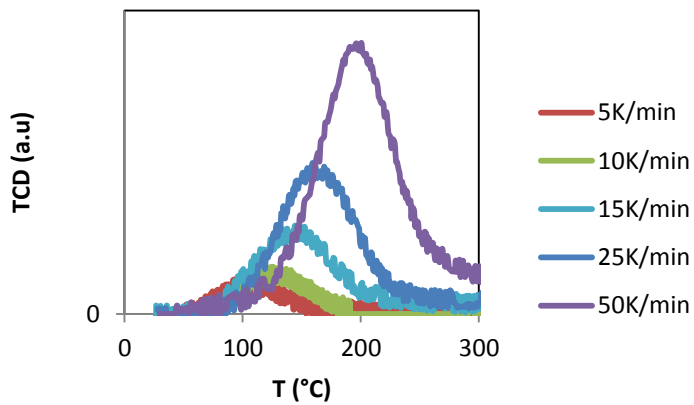


Figure A9 : TPD réalisées sur le matériau 32%Ni après réduction à 450°C sous H₂ durant 6 h (10%H₂/Ar)

Liste des tables et figures

Liste des figures :

Figure 1.1 : Symbole de l'atome d'hydrogène dans la classification périodique des éléments

Figure 1.2 : Diagramme d'orbitale moléculaire de H₂

Figure 1.3: Diagramme PT décrivant les phases de l'hydrogène (obtenus à l'aide du logiciel REFPROP-7 utilisant les normes NIST pour l'hydrogène normal) dans le domaine 0-5 MPa, 0-45 K (valeurs d'après Leachman et al., pour l'hydrogène « normal » [8])

Figure 1.4 : Facteur de compressibilité Z en fonction de la température et de la pression du gaz : **(a)** intervalle 0-70MPa et 30-450K, **(b)** intervalle 0-10MPa aux abords de l'ambiante (obtenus à l'aide du logiciel REFPROP-7)

Figure 1.5 : **(a)** Photographie de l'accident du Hindenburg le 6 mai 1937 et **(b)** Définition générale des grandeurs d'explosivité des vapeurs [22]

Figure 1.6 : **(a)** Evolution de la demande annuelle énergétique mondiale sur la période 1980-2009 et ses projections pour la période 2009-2035 (d'après l'AIE [27]) et **(b)** évolution de la demande énergétique mondiale au cours de la période 1980-2035. La période 2009-2035 est basée sur le scénario « nouvelles politiques ». [27]

Figure 1.7 : Le cycle de vie idéal de H₂ dans nos sociétés [30]

Figure 1.8: **(a)** Densité énergétique volumique et temps de décharge de différents systèmes [31] et **(b)** densité énergétique volumique en fonction de la densité énergétique massique de quelques combustibles [32]

Figure 1.9 : **(a)** Méthodes de stockage de H₂ Domaines de pression et de température des différents moyens de stockage de H₂ [7] et **(b)** les différents types de réservoirs de H₂ [35]

Figure 1.10 : Schématisation de la différence entre adsorption et absorption

Figure 1.11 : Energie de liaison H-métal sur une surface poly-cristalline métallique ([60]d'après [61])

Figure 1.12 : Schématisation du processus de spillover : **1.-1.'** Chimisorption dissociative et migration sur le métal, **2.** Transfert de l'hydrogène atomique sur le support, **3.** Diffusion sur le support, **4.** Recombinaison éventuelle et désorption

Figure 1.13 : Classification des pores par leurs tailles

Figure 1.14 : **(a)** Un exemple de distribution de tailles de pores et **(b)** Les 6 types d'isothermes selon l'IUPAC

Figure 1.15 : Schématisation de l'espace d'adsorption. ○ Molécule de gaz non adsorbée, ● molécule de gaz adsorbée, ● molécule de gaz adsorbée en excès

Figure 1.16 : Forme des isothermes d'adsorption de H₂ à basse température sur un substrat poreux

Figure 1.17 : Exemples d'isothermes d'adsorption de H₂ sur un matériau à deux températures

Figure 1.18 : Les préconisations actuelles (2013) du DOE [82]

Figure 1.19: **(a)** Une isotherme de sorption classique sur un hydrure[78] et **(b)** Capacités massiques et volumiques de stockage de H₂ comparées à celles d'autres matériaux

Figure 1.20 : MOF à structure cubique (ici : structure finale du MOF-5) [87, 88]

Figure 1.21 : Capacité de stockage de quelques MOFs en fonction de leurs surfaces spécifiques [87]

Figure 1.22: Les différentes formes allotropiques du carbone (d'après [94, 95])

Figure 1.23 : Structure du graphite

Figure 1.24 : Les différentes étapes de la graphitisation [94, 107]

Figure 1.25 : Structure d'un charbon activé [111]

Figure 1.26 : Effet du temps d'activation : a) sur le taux de combustion (burn off) et b) sur le volume poreux de charbons activés par du CO₂ ou de la vapeur d'eau [113]

Figure 1.27 : Effet de la température d'activation sur la surface spécifique d'antracites activées par du KOH a ratio d'activation constant (W=4)[121]

Figure 1.28 : Les fonction oxygénées principales dans les charbons activés [129]

Figure 1.29 : Les différentes fonctions azotés présentes à la surface de charbons activés [134]

Figure 1.30 : Réseau d'isothermes d'adsorption de H₂ réalisées sur un charbon actif à différentes températures avec une résolution de 10 K [139, 140]

Figure 1.31 : Mise en évidence expérimentale d'une limite maximale à l'excès de H₂ dans des substrats carbonés activés par du KOH à 77 K [142]

Figure 1.32 : Corrélation entre l'excès de H₂ adsorbé à 298 K et 8MPa et la surface spécifique **(a)**, le volume total des pores **(b)**, le volume des micropores **(c)** et le volume des micropores dont la taille est inférieure à 1nm **(d)** [144].

Figure 1.33 : Dépendance de la quantité spécifique adsorbée à la taille moyenne des pores [149]

Figure 1.34 : Propriétés d'adsorption de solides carbonés microporeux issus de *templates* et décorés avec des nanoparticules de Ru, Pt et Ni : **(a)** Isothermes d'adsorption en quantité absolue à 298 K et **(b)** Chaleurs isostériques d'adsorption. [156]

Figure 1.35 : Schématisation de la méthode de Nishihara et al., pour la quantification du spillover [160]

Figure 1.36 : Isothermes d'adsorption sur des charbons actifs dopés au palladium à 298 K [69]

Figure 1.37 : Phénomène d'îlots d'hydrogène atomique autour d'un groupe hydroxyle [68]

Figure 1.38 : Récapitulatif de la démarche exploratoire suivie dans la thèse

Figure 2.1 : Mécanismes de remplissage des pores en fente en fonction de leur taille (σ est le diamètre cinétique de la molécule de sonde)

Figure 2.2 : **(a)** Isothermes d'adsorption de N_2 à 77 K sur des matériaux exclusivement ultramicroporeux et supermicroporeux et **(b)** les différents types d'hystérèses possibles [1].

Figure 2.3 : Schéma de principe d'un appareil manométrique de mesure d'adsorption

Figure 2.4 : Appareils d'adsorption manométriques utilisés pour la caractérisation au sein du laboratoire, **a)** Porte échantillon (cellule d'analyse), **b)** ASAP 2020, **c)** ASAP 2420

Figure 2.5 : Méthodologie de calcul d'une aire spécifique à l'aide du modèle de Langmuir pour une adsorption de diazote à 77 K sur un substrat microporeux

Figure 2.6 : Processus d'adsorption multicouche selon le modèle BET

Figure 2.7 : Effet des hétérogénéités énergétiques de surface et de la corrugation de surface sur les densités de la phase adsorbée du diazote à 77 K sur un matériau carboné ayant une taille de pore unique en fonction de la pression (d'après[32])

Figure 2.8 : Méthodologie générale d'obtention des distributions de tailles de pores avec le logiciel SAIEUS

Figure 2.9 : Effet du paramètre de lissage λ sur une distribution de tailles de pores d'un charbon activé

Figure 2.10 : Exemple d'isothermes de : **(a)** diazote et **(b)** de dioxyde de carbone réalisées sur un substrat carboné

Figure 2.11 : **(a)** Effet de l'utilisation des données d'adsorption de dioxyde de carbone sur les distributions de tailles de pores lors de l'utilisation du modèle de 2D-NLDFT et **(b)** Effet des modèles sur les distributions de tailles de pores calculées à l'aide des isothermes d'adsorption de diazote (77 K) et de dioxyde de carbone (273 K)

Figure 2.12 : Effet de la prise en compte de la branche de désorption de l'isotherme de diazote sur les distributions de tailles de pores (utilisation du modèle de 2D-NLDFT)

Figure 2.13 : Impact du modèle d'évaluation des distributions de tailles de pores sur la surface spécifique et comparaison avec les modèles classiques

Figure 2.14 : Effet du choix du modèle de DFT sur les volumes de classes de pores d'un même substrat

Figure 2.15 : Effet de la quantité considérée **(a)** dS/dr , **(b)** dS ou **(c)** dV sur les distributions de tailles de pores

Figure 2.16 : Comparaison des distributions de tailles de pores issues de l'utilisation de modèles de NLDFT et du modèle BJH

Figure 2.17 : Schéma d'un appareil de sorption manométrique pour la haute pression

- Figure 2.18** : Différences de température le long du porte échantillon aux étapes initiales d'une expérience d'adsorption de H₂
- Figure 2.19** : Schéma de principe de la préparation d'un échantillon pour la mesure d'une isotherme d'adsorption
- Figure 2.20** : Exemple de comparaison des isothermes en excès et en quantité absolue de H₂ adsorbé sur un charbon activé
- Figure 2.21** : Chaleurs d'adsorption calculées en utilisant : **a)** les données d'adsorption brutes et **b)** les données d'adsorption issues d'une régression des isothermes par des fonctions polynomiales
- Figure 2.22** : Comparaison de la chaleur isostériques d'adsorption de H₂ sur un charbon activé issue de la régression des isothermes à d'adsorption de H₂ (283.15, 298.15 et 313.15 K) par différents modèles d'isothermes.
- Figure 2.23** : Morphologie générale d'une courbe de chaleur isostérique
- Figure 2.24** : Correction d'une isotherme d'adsorption de H₂ à 298 K sur un charbon actif par un blanc expérimental réalisé dans les mêmes conditions
- Figure 2.25** : Exemple de prise en compte de la distribution de tailles de pores par deux manière différentes (division par la surface et représentation en fonction de la taille moyenne de micropores) pour la différenciation de l'effet de la chimie de surface sur les propriétés de sorption d'hydrogène des substrats
- Figure 2.26** : Principe d'application de la méthode d'application de Nishihara et al., [39]
- Figure 2.27** : Schéma de l'architecture interne de l'Autochem 2920 (d'après le logiciel d'utilisation). **A** : Catharomètre (DéTECTEUR à thermo-conductivité); **B** : Piège (protège le filament du TCD); **C** : Porte échantillon (tube en U); **D** : Four; **E** : Boucle de passage du gaz actif pour la chimisorption par pulse; **F** : Distributeur d'injection de la pulse dans le gaz de balayage; **G** : Distributeur de gaz de balayage; **H** : Distributeur de gaz pour la boucle
- Figure 2.28** : Exemple de thermogramme de réduction par H₂ d'un matériau comportant des métaux
- Figure 2.29** : Courbes de désorption de H₂ en température d'un substrat contenant des nanoparticules métalliques (β_i est la vitesse de chauffe associée à une expérience et T_{p_i} est la température de désorption associée au pic de désorption)
- Figure 2.30** : Principe d'obtention d'une énergie d'activation de désorption grâce aux températures de désorption obtenues à différentes rampes de chauffe.
- Figure 2.31** : Signal du TCD en fonction du temps lors d'une chimisorption par pulse : Comparaison des différences d'aires (ΔA_i) des pics représentatifs d'une consommation de H₂ avec celles obtenues sur les pics à saturation
- Figure 2.32** : Schéma de principe d'un microscope électronique à transmission

Figure 2.33 : Obtention des distributions de tailles de nanoparticules à partir d'imagerie MET : **(a)** Image brute, **(b)** Image binarisée, **(c)** contour de détection de nanoparticules et **(d)** distribution en nombre des nanoparticules

Figure 2.34: Schéma de principe et configuration du diffractomètre utilisé pour les analyses

Figure 2.35 : Le pycnomètre à hélium AccuPyc™ II 1340

Figure 2.36 : L'analyseur Vario EL Cube (Elementar®)

Figure 2.37 : Le spectromètre d'absorption atomique PinAAcle 900T

Figure 2.38 : Spectromètre de type ESCAPlus de chez Scienta-Omicron

Figure 2.39 : Spectre de spectrométrie photoélectronique X d'un échantillon contenant du nickel

Figure 3.1: Réaction principales de carbonisation hydrothermale d'après [9]

Figure 3.2 : Réactions parallèles lors de carbonisation hydrothermale d'après [9]

Figure 3.3 : Bilan de la carbonisation hydrothermale pour les polysaccharides d'après [9]

Figure 3.4 : Méthode de synthèse de charbons non activés

Figure 3.5 : Isothermes d'adsorption de diazote (77 K) et de dioxyde de carbone (273 K) sur les matériaux de l'étude préliminaire

Figure 3.6 : Evolution des différents volumes microporeux en fonction de la concentration des solutions initiales de saccharose.

Figure 3.7 : Effet de la concentration en saccharose de la solution initiale sur la taille des microparticules : **(a)** Observation des morphologies et tailles typiques de microsphères présentes dans deux matériaux pyrolysés issus de carbonisation hydrothermales de saccharose par microscopie électronique à balayage (grossissement x10000), **(b)** Tendances antagonistes entre l'évolution de la surface spécifique et la taille des microparticules des matériaux pyrolysés

Figure 3.8 : Effet de la concentration initiale de saccharose sur le rendement de la carbonisation hydrothermale

Figure 3.9 : Résumé de synthèse complète des charbons activés

Figure 3.10 : Rendement d'activation des séries de matériaux développés à partir de solutions de saccharose de différentes concentrations et l'analyse en composante principale conduite sur l'ensemble des grandeurs

Figure 3.11 : Schéma récapitulatif du plan d'expérience pour les activations des différents précurseurs

Figure 3.12 : **(a)** Teneur en carbone des précurseurs et **(b)** ratios d'activation équivalents calculés à l'aide de ces teneurs en carbone

- Figure 3.13** : Rendements d'activation en fonction du ratio d'activation de l'hydrochar
- Figure 3.14** : Comportement en température des précurseurs : **(a)** Thermogrammes des trois précurseurs et **(b)** perte de masse à l'issue de l'ATG en fonction de la teneur en carbone initiale
- Figure 3.15** : Dérivées premières des courbes d'ATG des trois précurseurs
- Figure 3.16** : Déconvolution des dérivées premières à l'aide fonctions gaussiennes : **(a)** exemple du saccharose, **(b)** températures des pics de chaque précurseur.
- Figure 3.17** : Evolution des rapports M/Z en fonction de la température : **(a)** M/Z=28 et **(b)** M/Z=44
- Figure 3.18** : Rendements totaux de synthèse pour les trois précurseurs des charbons activés
- Figure 3.19** : Observation au MEB (20 kV, x5000) Morphologie des hydrochars de saccharose pyrolysés synthétisés à partir de solution de différentes concentrations : **(a)** 0.2 mol.l⁻¹, **(b)** 0.4 mol.l⁻¹ et **(c)** 0.8 mol.l⁻¹
- Figure 3.20** : Clichés de microscopie électronique à balayage (20 kV, x1000) sur les matériaux **(a)** AcHTC_0.4_4 et **(b)** AcHTC_0.8_5.
- Figure 3.21** : Clichés de microscopie électronique à balayage sur les matériaux du matériau AcHTC_0.8_4
- Figure 3.22** : Diagramme de Van Krevelen des matériaux synthétisés en utilisant la voie hydrothermale
- Figure 3.23** : Densité squelettiques des charbons activés en fonction du ratio d'activation W
- Figure 3.24** : **(a)** Isothermes d'adsorption de N₂ à 77 K sur les charbons activés de la série AcHTC_0.4_W et **(b)** Isothermes d'adsorption de CO₂ à 273.15 K sur les charbons activés de la série AcHTC_0.4_W. Les marqueurs remplis correspondent aux branches d'adsorption tandis que ceux sont remplis sont relatifs au branches de désorption.
- Figure 3.25** : Volumes poreux totaux en fonction du ratio d'activation W **(a)** et de la concentration initiale en saccharose **(b)**
- Figure 3.26** : **(a)** Surfaces spécifiques des matériaux obtenues par la méthode BET en fonction du ratio d'activation et **(b)** Volume microporeux selon DR et t-plot en fonction de W
- Figure 3.27** : Distributions de tailles de pores des matériaux de la série AcHTC_0.4_W : Sur l'ensemble des tailles de pores (0.36-29 nm) (a) et sur en ensemble plus réduit (0-3 nm)
- Figure 3.28** : Distributions de tailles de pores des séries : **(a)** AcHTC_0.4_W et **(b)** AcHTC_[S]_4
- Figure 3.29** : Volumes microporeux charbons activés issus de l'activation des hydrochars en fonction du **(a)** ratio d'activation W et **(b)** de la concentration initiale en saccharose [S]
- Figure 3.30** : Intégration des **(a)** distributions de tailles de pores en surface permettant l'obtention des **(b)** surfaces de pores cumulatives puis des **(c)** surfaces spécifiques.

Figure 3.31 : Variation des volumes poreux **(a)** et de leurs pourcentages **(b)** pour cette série de matériaux issus d'hydrochars en fonction du ratio d'activation W. V_{mic} et V_{meso} sont respectivement les volumes des micropores et des mésopores.

Figure 3.32 : **(a)** Volumes des ultramicropores des supermicropores et des micropores ainsi que **(b)** leurs fractions respectives en fonction du ratio d'activation W. V_{umic} , V_{supmic} et V_{meso} sont respectivement les volumes des supermicropores, des supermicropores et des mésopores.

Figure 3.33 : Tailles moyennes de micropores en fonction du ratio d'activation W pour la série de solide issue des hydrochars

Figure 3.34 : **(a)** Variations des volumes des différentes classes de pores et **(b)** de leurs pourcentages respectifs en fonction de W

Figure 3.35 : Comparaison entre : **(a)** La surface spécifique issue de la BET et de la NLDFT et **(b)** entre les volumes microporeux issus de DR et de la NLDFT

Figure 3.36 : Comparaison des tailles de micropores calculées par la NLDFT en fonction de celles calculées par Stoekli.

Figure 3.37 : Isothermes d'adsorption de H_2 à 77K sur trois charbons activés issus de la série AcHTC_0.4_W. Les marqueurs blancs représentent la branche de désorption.

Figure 3.38 : Quantité maximale de H_2 adsorbée en excès sur les matériaux AcHTC_0.4_W avec (W=1, 3 et 4) en fonction de **(a)** l'aire spécifique donnée par la BET et **(b)** celle donnée par la NLDFT

Figure 3.39 : Isothermes d'adsorption de H_2 sur les charbons activés de **(a)** la série AcHTC_[S]_4 et de **(b)** la série AcHTC_0.4_W à 298K.

Figure 3.40 : Quantités adsorbées en excès en fonction du volume microporeux pour les différents matériaux de la famille AcHTC_[S]_W

Figure 3.41 : Quantités adsorbées en excès en fonction du volume microporeux à **(a)** 298K et 2 MPa et **(b)** à 298K et 2MPa et 3MPa. Valeurs d'après Xia et al., [22] Jorda-Beneyro et al., [23] et Fierro et al.,

Figure 3.42 : **(a)** Excès de H_2 estimé à l'aide de la régression linéaire multiple à 2MPa et 298K et **(b)** volume des différentes classes de pores issues de l'analyse texturale.

Figure 3.43 : Pourcentages volumiques des classes de pores 0.5-0.7 nm et 0.7-2 nm au sein des matériaux.

Figure 3.44 : Contributions des différentes classes de pores aux quantités adsorbées en excès. Valeurs de Zhao et al., d'après [24].

Figure 3.45 : Chaleur isostériques obtenues pour les matériaux de la série AcHTC_0.4_W

Figure 3.46 : Chaleurs isostériques et tailles moyennes de micropores en fonction du ratio d'activation pour la série AcHTC_0.4_W (W = 1, 2, 3 and 4).

Figure 3.47 : Chaleurs isostériques des matériaux de la série AcHTC_0.4_W (W = 1, 2, 3 and 4) comparées aux valeurs théorique de Schindler et Le Van.

Figure 4.1 : Mécanisme de formation du xérogel de résorcinol et de formaldéhyde (d'après [5])

Figure 4.2 : Les différentes voies de séchage des gels dans le diagramme pression-température

Figure 4.3 : Données d'adsorption pour l'analyse texturale des trois matériaux : **(a)** Isothermes d'adsorption de diazote à 77 K (marqueurs vides pour la désorption), **(b)** surfaces spécifiques selon la méthode BET

Figure 4.4 : Formule topologique de l'acétylacétonate de nickel (II) ou Ni(acac)₂ de formule brute Ni(C₅H₇O₂)₂

Figure 4.5 : Thermogramme de la décomposition de l'acétylacétonate de nickel (II) sous atmosphère inerte d'argon et sa dérivée première. Les positions des pics principaux sont en rouge.

Figure 4.6 : Présentation simultanée de la dérivée première de l'ATG et de la DSC

Figure 4.7 : Le réacteur de synthèse en milieu super critique (Autoclave France®) Avec : **1.** Bouteille de dioxyde de carbone, **2.** Pompe à piston assurant la montée en pression, **3.** Moteur de l'agitateur, **4.** Arrivée d'air comprimé alimentant la pompe et refroidissant le réacteur et moteur de l'agitateur, **5.** Vanne de sécurité régulant la pression maximale, **6.** Régulateur de température, d'agitation et contrôleur de pression, **7.** Dispositif de chauffe de l'autoclave, **7.** Autoclave au sens strict, **7.a** Partie inférieure (corps) de l'autoclave (réacteur), **7.b** Partie supérieure, fermant l'autoclave comportant les sondes de contrôle (température et pression) et l'hélice de l'agitateur

Figure 4.8 : **(a)** Teneur réelle en nickel et **(b)** rendement en nickel en fonction de la teneur théorique en nickel

Figure 4.9 : Imagerie par microscopie électronique à transmission de l'échantillon 19%Ni (×22000)

Figure 4.10 : Détail de la couche de carbone en surface de certaines nanoparticules : **(a)** Morphologie générale de la croute, **(b)** Détail de structure de la croute de carbone.

Figure 4.11 : Cliché MET sur les échantillons **(a)** 10%Ni, **(b)** 19%Ni, **(c)** 32%Ni

Figure 4.12 : Diamètres de Féret moyens calculés par pondération en nombre (nb) ou par pondération en volume (V) moyens en fonction de la teneur en nickel

Figure 4.13 : Distribution de taille de nanoparticules sur matériau 7%Ni

Figure 4.14 : Diffractogramme des rayons X sur le matériau 10%Ni en configuration 2θ

Figure 4.15 : **(a)** Position des pics du nickel et **(b)** comparaison des tailles de cristallites et de nanoparticules en fonction de la teneur réelle en nickel.

Figure 4.16 : **(a)** Spectre XPS de l'échantillon 26%Ni non corrigé dans la région 890-850 eV et **(b)** spectre corrigé à l'aide de la ligne de base de type Shirley.

Figure 4.17 : **(a)** Spectres XPS de l'échantillon 26%Ni non corrigés dans la région 890-850 eV avant et après grattage ionique de 180 secondes **(b)** Spectres XPS de l'échantillon 26%Ni corrigés à l'aide d'une ligne de base de type Shirley dans la région 890-850 eV avant et après grattage ionique de 180 secondes

Figure 4.18 : Modèle général simple de nanoparticules proposé pour les échantillons décorés avec du nickel

Figure 4.19 : Adsorption sur les charbons activés dopés au nickel : **(a)** adsorption de diazote à 77 K et **(b)** adsorption de dioxyde de carbone à 273 K

Figure 4.20 : Volumes poreux total en fonction de la teneur réelle en nickel dans les matériaux

Figure 4.21 : Données texturales de cette série X%Ni : **(a)** Surface selon la méthode BET, **(b)** et volumes microporeux selon la méthode t-plot et DR

Figure 4.22 : Distributions de tailles de pores : **(a)** taille de pore en échelle logarithmique, **(b)** taille de pores en échelle linéaire

Figure 4.23 : **(a)** Volume des micropores et des mésopores en fonction de la teneur en nickel et **(b)** pourcentage de volume des micropores et mésopores.

Figure 4.24 : **(a)** Volume des différentes classes de micropores en fonction de la teneur en nickel et **(b)** pourcentage de ces volumes par rapport au volume des micropores.

Figure 4.25 : Tailles moyennes des micropores (L_0) en fonction de la teneur en métal des matériaux

Figure 4.26 : Schéma de principe de l'influence de la décoration sur le volume de pores total

Figure 4.27 : Schéma de principe de la dé-corrélation des effets de blocage et densification

Figure 4.28 : Pertes de volume de pores dé-corrélées pour les matériaux de la série X%Ni

Figure 4.29 : Isothermes d'adsorption de H₂ réalisée à 298.15 K sur l'ensemble des matériaux de la série X%Ni : **(a)** isothermes entières et **(b)** détail dans l'intervalle 0-2Mpa. Les désorptions sont constituées des symboles vides (noirs et blancs exclusivement).

Figure 4.30 : Propriétés de sorption aux basses pressions des matériaux dopés au nickel: **(a)** isothermes d'adsorption de H₂ et leurs régressions linéaires, **(b)** tableau de valeurs, **(c)** quantité adsorbée initiale en fonction de la teneur en métal

Figure 4.31 : Surface active dans les différents solides contenant du nickel

Figure 4.32 : **(a)** Taille des entités métalliques dispersées sur le carbone obtenues par mesures et **(b)** dispersion du nickel en fonction de la teneur en nickel réelle

Figure 4.33 : **(a)** Chaleurs isotériques obtenues sur les matériaux 0%Ni, 7%Ni, 10%Ni et 19%Ni et **(b)** Dépendance entre la chaleur isostérique à recouvrement nul (Q_{st}^0) et la teneur en nickel des matériaux.

Figure 4.34 : Régressions à l'aide des modèles de type Langmuir sur les isothermes de H_2 réalisées sur le matériau 32%Ni : **(a)** Modèle classique et **(b)** modèle modifié

Figure 4.35 : Coefficients de détermination R^2 des différentes régressions en fonction de la teneur en nickel

Figure 4.36 : **(a)** Isothermes en quantité de H_2 adsorbé en excès par unité de surface du matériau et **(b)** Représentation du facteur d'amélioration en fonction de la pression de H_2

Figure 4.37 : **(a)** Effet de la teneur en nickel sur la quantité N'_{ex} et **(b)** évolution des coefficients de régression en fonction de la pression

Figure 4.38 : Excès de H_2 adsorbé par unité de surface pour les séries AcHTCsacch_[S]_W et AcXRF_KOH_W3_X%Ni en fonction de la taille moyenne des micropores à 298.15 K : **(a)** $P=0.03$ MPa, **(b)** $P=10$ MPa

Figure 4.39 : Méthode de Nishihara appliquée à l'ensemble des matériaux de la série %Ni : **(a)** principe d'application sur le matériau 32%Ni, **(b)** isothermes de chimisorption, **(c)** isothermes de chimisorption basse pression et **(d)** isothermes de spillover

Figure 4.40 : Fraction adsorbées engagées dans un processus de : **(a)** physisorption, **(b)** chimisorption (totale), **(c)** chimisorption basse pression et **(d)** de spillover

Figure 5.1 : Construction du plan d'expériences pour les matériaux à base de paille de riz activés avec du K_2CO_3 ou du Na_2CO_3

Figure 5.2 : Séquence réactionnelle de l'activation d'un carbone contenant de la silice par de l'hydroxyde de potassium (KOH) [13]

Figure 5.3 : **(a)** isothermes d'adsorption de diazote à 77 K sur les matériaux activés à l'aide de K_2CO_3 à différentes températures et avec un ratio d'activation égal à 3, et **(b)** surfaces spécifiques des matériaux activés par les carbonates à différentes températures pour les deux séries de matériaux (imprégnation ou mélange physique)

Figure 5.4 : **(a)** Rendements d'activation en fonction de la température d'activation pour les différents charbons activés synthétisés à ratio d'activation constant, et **(b)** surfaces spécifiques de ces mêmes charbons activés en fonction des « burn off » : \blacksquare : Na_2CO_3 (mélange physique), \blacktriangle : K_2CO_3 (mélange physique), \times : Na_2CO_3 (imprégnation), \blacklozenge : K_2CO_3 (imprégnation)

Figure 5.5 : Résumé des effets des paramètres d'activation sur la texture des charbons activés

Figure 5.6 : Pourcentages de micropores en fonction de la température

Figure 5.7 : **(a)** Teneur élémentaires des différents charbons activés, et **(b)** diagramme de Van Krevelen pour ces charbons activés

Figure 5.8 : Taux de cendres des charbons activés synthétisés par voie utilisant l'imprégnation

Figure 5.9 : **(a)** Cliché MEB du matériau K900/R-imp-4 à un grossissement de $\times 665$, et **(b)** cliché MEB du même matériau à un grossissement de $\times 2336$

Figure 5.10 : **(a)** Isothermes d'adsorption de diazote à 77 K, et **(b)** Isothermes de dioxyde de carbone réalisées à 273.15 K sur les charbons activés à base de paille de riz

Figure 5.11 : **(a)** Volume poreux totaux, **(b)** Surface spécifiques selon la méthode BET, et **(c)** Volumes microporeux des charbons activés

Figure 5.12 : **(a)** Distributions de tailles de pores, et **(b)** Surfaces spécifiques obtenues par l'application de la NLDFT

Figure 5.13 : **(a)** Comparaison des surfaces spécifiques obtenues par la méthode BET et par la NLDFT, et **(b)** comparaison des volumes de micropores obtenus par la méthode DR et la NLDFT

Figure 5.14 : Volumes des différentes classes de pores pour les matériaux **(a)** activés par Na_2CO_3 , et ceux **(b)** activés par K_2CO_3

Figure 5.15 : Tailles moyennes des micropores obtenues par pondération en volume

Figure 5.16 : Isothermes d'adsorption d'hydrogène sur les charbons à base de paille de riz activés par des carbonates. ■ N900/R-imp-4, ◆ N900/R-imp-5, ■ K900/R-imp-3, ◆ K900/R-imp-4, ▲ K900/R-imp-5

Figure 5.17 : Quantités d'hydrogène adsorbées en excès en fonction de la pression et des volumes de micropores

Figure 5.18 : Isothermes en quantité d'hydrogène adsorbées par unité de surface spécifique

Figure 5.19 : Quantité d'hydrogène adsorbée par unité de surface en fonction de la taille moyenne des micropores : **(a)** à 0.03 MPa, **(b)** à 10 MPa.

Figure 5.20 : **(a)** Chaleurs isostériques d'adsorption du dihydrogène sur 3 charbons activés à base de paille de riz, et **(b)** Chaleurs isostériques d'adsorption du dihydrogène des charbons activés comparées aux valeurs théoriques données par Schindler et LeVan pour le graphite [22]

Figure 5.21 : Chaleurs isostériques calculées sur les isothermes modélisées à l'aide des modèles : **(a)** polynomiaux, et **(b)** du modèle de Sips

Figure 5.22 : Les différentes molécules et familles de molécules constitutives de la majorité des familles de tannins

Figure 5.23 : Structure des anneaux A et B des flavonoïdes présents dans les tannins. Les effets orientant des substituants hydroxyles sont notés par les signes +, la substitution des anneaux dans les flavonoïdes non polymérisés est notée par la flèche et le substituant (R) ou (R').

- Figure 5.24** : Les quatre motifs principaux constitutifs des tannins condensés [30]
- Figure 5.25** : Prodelphinidine auto-condensée [31]
- Figure 5.26** : Procédé d'obtention des tannins à partir de l'écorce d'*Acacia mearnsii*
- Figure 5.27** : Polymérisation des flavonoïdes en milieu acide [32]
- Figure 5.28** : Récapitulatif de synthèse pour le traitement hydrothermal combiné à une amination des tannins
- Figure 5.29** : Rendement d'activation en fonction de la durée d'activation de l'hydrochar de tannins.
- Figure 5.30** : Observations au MEB du charbon activé durant 2 heures issu de l'hydrochar de tannins aminé : **(a)** $\times 1000$, et **(b)** $\times 5000$
- Figure 5.31**: **(a)** Résultats de l'analyse élémentaire sur les quatre charbons activés à partir de de l'hydrochar de tannins aminé, et **(b)** Diagramme de van Krevelen associé aux charbons activés synthétisés ici et aux tannins
- Figure 5.32** : Teneur en carbone, oxygène et azote obtenues pour les charbons activés par spectrométrie photoélectronique dans les domaines C1S, O1S et N1S
- Figure 5.33** : **(a)** Spectres obtenus dans le domaine N1S et leurs déconvolutions, **(b)** comparaison des spectres, **(c)** pourcentages des types d'azotes par rapport à la masse d'azote totale dans chaque charbon activé
- Figure 5.34** : Spectroscopie de photoélectrons dans le domaine O1S des charbons activés
- Figure 5.35**: Isothermes d'adsorption de **(a)** diazote à 77 K et, **(b)** de dioxyde de carbone à 273 K sur les charbons activés dopés à l'azote
- Figure 5.36** : **(a)** Rendement totaux de synthèse et surface spécifiques selon la méthode BET, et **(b)** rendement en surface en fonction du temps d'activation
- Figure 5.37** : Distributions de tailles de pores des matériaux selon la NLDFT
- Figure 5.38** : Surfaces spécifiques selon la NLDFT et selon la méthode BET
- Figure 5.39** : Volume des **(a)** ultramicropores et des **(b)** supermicropores en fonction du temps d'activation. V_{meso} correspond au volume des mésopores
- Figure 5.40** : Taille moyenne des micropores selon différents types de pondération en fonction de la durée d'activation
- Figure 5.41**: Isothermes d'adsorption d'hydrogène à 298.15 K sur les charbons activés dopés à l'azote. Les désorptions correspondent aux symboles vides
- Figure 5.41**: Isothermes en quantités adsorbées par unité de surface

Figure 5.42 : Quantités adsorbées par unité de surface à 298 K sur les matériaux à base de sucre activés par du KOH, comparées à celles adsorbées sur les matériaux à base de tannins aminés : **(a)** à 0.05 MPa, et **(b)** à 10 MPa.

Figure 5.43 : Chaleur isostériques d'adsorption : **(a)** du matériau activé durant 1 heure en fonction des quantités adsorbées, **(b)** moyenne comparée avec les charbons à base de sucre activés avec du KOH.

Figure A1 : Pression au sein d'un autoclave en fonction de la température et de son taux volumique de remplissage

Figure A2 : Isothermes d'adsorption de diazote (77K) et de dioxyde de carbone (273K) sur les matériaux de l'étude préliminaire, issus d'hydrochars synthétisés à partir de solutions de saccharose de différentes concentrations

Figure A3 : Contraction des distributions de tailles de pores des matériaux de l'étude préliminaire pyrolysés lors de l'augmentation de la concentration de la solution initiale obtenues par couplage des isothermes de diazote et de dioxyde de carbone par la 2D-NLDFT

Figure A4 : Teneur en carbone dans les différents hydrochars

Figure A5 : Rendements en surface des différents procédés de synthèse

Figure A6 : Distribution de tailles (diamètres de Féret) de nanoparticules en nombre et en volume pour les matériaux **(a)** 10%Ni, **(b)** 19%Ni, **(c)** 26%Ni et **(d)** 32%Ni.

Figure A7 : Coefficients des modèles de Langmuir pour les matériaux de la série %Ni en fonction de la teneur en nickel : **(a)** Coefficient N et N1, **(b)** coefficient N2, **(c)** coefficients a, et **(d)** coefficient b.

Figure A8 : Adsorption d'hydrogène à basse pression effectuée sur le matériau 32%Ni à 298K

Figure A9 : TPD réalisées sur le matériau 32%Ni après réduction à 450 °C sous H₂ durant 6h (10%H₂/Ar)

Liste des tables :

Tableau 1.1: Masse volumique de H₂ (kg.m⁻³) normal à température ambiante (298.15 K) (Obtenu à l'aide de REFPROP-7)

Tableau 1.2 : Formes de chimisorption possibles de différents gaz sur les métaux de transition [55]

Tableau 2.1 : propriétés des principaux gaz utilisés pour sonder la porosité des substrats

Tableau 3.1 : Plan d'expérience pour la synthèse des charbons activés à partir de saccharose prétraité par carbonisation hydrothermale

Tableau 5.1 : Composition approximative de la paille de riz

Résumé :

Dans cette thèse, des matériaux microporeux constitués de carbones et décorés par des nanoparticules métalliques ont été synthétisés afin d'étudier l'effet de la décoration par les nanoparticules métalliques sur leurs propriétés d'adsorption d'hydrogène. Afin de s'inscrire dans une démarche d'innovation, de respect de l'environnement et de développement durable, de multiples voies de synthèse, utilisant des précurseurs éventuellement biosourcés, ont été employées. A ce titre, utilisation de saccharose, de tannins de mimosa ou encore de paille de riz était en parfaite cohérence avec cette démarche. Le saccharose ainsi que les tannins permettent, via un prétraitement hydrothermal, d'obtenir des hydrochars qui sont ensuite activés par voie chimique ou physique en utilisant respectivement de l'hydroxyde de potassium ou du dioxyde de carbone. Ces synthèses ont donné accès, en fonction de paramètres de synthèse, à des matériaux à la porosité contrôlée dont les propriétés d'adsorption d'hydrogène à température ambiante ont ensuite été évaluées. En outre, l'intérêt majeur de cette thèse était de proposer un couplage entre les propriétés d'adsorption d'hydrogène, des basses pressions jusqu'à des pressions relativement élevées, et les propriétés texturales modélisées à l'aide d'outils théoriques, tels que la DFT, appliquée au fluide inhomogènes (Density Functionnal Theory). Les données d'adsorption de diazote à 77 K et de dioxyde de carbone à 298 K, traitées par cet outil, donnent accès aux distributions de tailles de pores, aux surfaces spécifiques ainsi qu'aux tailles de micropores moyennes des matériaux caractérisés. Une comparaison des propriétés d'adsorption d'hydrogène des matériaux prenant en compte leurs propriétés texturales a ainsi été réalisée. Les voies de dopages des matériaux par des métaux nano-dispersés s'inscrivaient aussi dans cette démarche de respect de l'environnement. L'utilisation de dioxyde de carbone supercritique, des synthèses hydrothermales durant lesquelles un précurseur métallique ou azoté a été utilisé a permis d'obtenir des matériaux dopés au nickel ou à l'azote sans utilisation de solvant organiques préjudiciables pour la santé. En outre, la paille de riz a démontré qu'il était possible d'obtenir des matériaux dopés à l'aide de silicium sans utilisation d'étape spécifique de dopage. Finalement, la décorrélation des différentes contributions de d'adsorption a permis de détecter et de quantifier les fractions d'hydrogène adsorbées et engagées dans divers processus tels que la physisorption, la chimisorption, le spillover et de détecter les phénomènes physisorption polarisée.

Abstract :

In this PhD work, microporous carbonaceous materials decorated with metallic nanoparticles were developed in order to study the effect of nanodispersed metals on hydrogen sorption properties. Bio-sourced precursors such as sucrose, mimosa tannins or even rice straw have been used in order to promote eco-friendly, sustainable and innovating ways of synthesis. The use of hydrothermal pretreatment on tannins or sucrose allowed obtaining hydrochars that have been chemically or physically activated using, respectively, potassium hydroxide or carbon dioxide at high temperature. Depending on synthesis parameters, these syntheses allowed to produce materials with controlled porosity. Then, the hydrogen adsorption properties of these materials were evaluated at ambient temperature as well as their textural properties. In addition, the main interest of this work was to propose a coupling between hydrogen sorption properties, from low to high pressure, and the textural properties. The textural properties were modeled using theoretical tools such as the DFT (Density Functionnal Theory) applied to the case of inhomogeneous fluids. Using this tool, nitrogen adsorption data (77 K) and carbon dioxide data adsorption data (298 K) gave access to pores sizes distributions, specific surface areas and average micropore sizes. According to these textural properties and hydrogen adsorption properties, a comparison of the hydrogen storage performance was raised between the different set of materials. The ways of doping were also chosen in order to respect the eco-friendly, sustainability and innovative aforementioned principles. The use of decoration steps using supercritical carbon dioxide or hydrothermal synthesis, during which ones metallic or nitrogen containing precursors were used, allowed to obtain nickel or nitrogen doped materials without using harmful organic solvents. In addition, the synthesis of activated carbon based on rice straw demonstrated the capability of such precursors to obtain silicon doped material without any specific doping step. Finally, the decorrelation of the different adsorption contributions gave the possibility to detect and quantify the hydrogen fractions engaged in different processes such as physisorption, chemisorption and spillover. Polarized or enhanced physisorption was also detected using the same methods.