



Elaboration et caractérisations de nanoparticules supportées par des matériaux poreux pour le stockage de l'hydrogène produit par électrolyse de l'eau

Nabil Bouazizi

► To cite this version:

Nabil Bouazizi. Elaboration et caractérisations de nanoparticules supportées par des matériaux poreux pour le stockage de l'hydrogène produit par électrolyse de l'eau. Matériaux. Université de Monastir; Université de Québec à Montréal, 2016. Français. NNT: . tel-01945438

HAL Id: tel-01945438

<https://theses.hal.science/tel-01945438>

Submitted on 5 Dec 2018

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.



République Tunisienne
Ministère de l'Enseignement Supérieur,
de la Recherche Scientifique

Université de Monastir
Faculté des Sciences de Monastir



THESE

Présentée à

*La Faculté des Sciences de Monastir
en vue de l'obtention du*

DOCTORAT

Spécialité : Chimie

Réalisée par

Bouazizi Nabil

*Elaboration et caractérisations de nanoparticules supportées
par des matériaux poreux pour le stockage de l'hydrogène
produit par électrolyse de l'eau*

Soutenue le 29/02/2016, devant le jury composé de :

Abderrazak Maaref	Pr.	Faculté des Sciences de Monastir	Président
Habib Nasri	Pr.	Faculté des Sciences de Monastir	Rapporteur
Salah Ammar	Pr.	Faculté des Sciences de Bizerte	Rapporteur
Chedly Ahmed	M.C.	Faculté des Sciences de Monastir	Examineur
Abdelkrim Azzouz	Pr.	Université de Québec à Montréal	Co-directeur de thèse
Romdhane Ben Slama	M.C.	Ecole Nationale des Ingénieurs de Gabès	Directeur de thèse

Année Universitaire : 2015/2016

Dédicaces

Je dédie ce travail

En témoignage de mes profondes reconnaissances

A

Mon père Lazhari

A

Ma mère Jomaa

Que DIEU vous garde, Je vous aime de tout mon cœur.

A

Mes frères

Pour leur encouragement et leur affection

A

Tous ceux qui m'ont enseigné

A

Tous mes ami(e) et tous ceux qui sont chers

BOUAZIZI Nabil

Remerciements

Ce travail a été effectué à l'Unité de Recherche Environnement Catalyse et Analyse des Procédés (URECAP) à l'Ecole National des Ingénieurs de Gabès, en collaboration avec le Laboratoire Nanoqam de la Faculté des Sciences de l'Université de Québec à Montréal.

Je tiens vivement à remercier mes directeurs de thèse Monsieur **Romdhane Ben Slama**, Maître de conférences à l'Institut supérieur des Sciences Appliquées et Technologie de Gabès et Monsieur **Abdelkrim Azzouz**, Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Québec à Montréal qui m'ont encadré durant ma thèse. Qu'ils reçoivent toute l'expression de ma reconnaissance pour m'avoir proposé ce sujet de recherche, et pour tout le soutien qu'ils m'ont accordé pendant les trois années de recherche. Je saisis cette occasion pour lui exprimer mon haute estime, considération et gratitude.

Je tiens également à remercier Monsieur **Abderrazak Maaref**, Professeur à la Faculté des Sciences de Monastir, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur **Habib Nasri**, Professeur à la Faculté des Sciences de Monastir et Monsieur **Salah Ammar** professeur à la Faculté des Sciences de Bizerte, d'avoir été rapporteurs de cette thèse et qui m'ont donné plusieurs suggestions très utiles pour ce travail. Je tiens également à le remercier Monsieur **Chadly Ahmed**, Maître de conférences à la Faculté des Sciences de Monastir pour son aide judicieuse et disponibilité. Il me fait aujourd'hui l'honneur d'examiner ce travail et de faire partie du jury.

Je remercie tout particulièrement Monsieur **Bèchir Chaouachi**, Professeur à l'Ecole National des Ingénieurs de Gabès et Directeur de l'Unité de Recherche URECAP, de me faciliter l'accès aux analyses et leurs conseils scientifiques.

Mes remerciements vont aussi à Madame **Saadia Nousir** et **Rachida Ouargli** Post-doc à la Faculté des Sciences de l'Université de Québec à Montréal pour leurs disponibilités et aides scientifiques. Mes remerciements à tous les collègues et membres de l'équipe du laboratoire pour l'ambiance très agréable dans laquelle s'est déroulé ce travail et pour l'esprit d'entraide qu'ils m'ont toujours manifesté.

Ce travail a donné lieu à des nombreuses publications dans des revues internationales, ainsi qu'à des communications orales, par poster listées ci-dessous :

• **Publications dans des revues internationales avec comité de lecture**

1. Bouazizi, Nabil., Boudharaa, T., Bargougui, R., Vieillard, J., Ammar, S., Le Derf, F., & Azzouz, A., Synthesis and properties of ZnO-HMD@ ZnO-Fe/Cu core-shell as advanced material for hydrogen storage. Journal of colloid and interface science, 2017. 491: p. 89-97.
2. Bouazizi, Nabil., Louhichi, S., Ouargli, R., Bargougui, R., Vieillard, J., Le Derf, F., & Azzouz, A., CuO-loaded SBA-15@ ZnO with improved electrical properties and affinity towards hydrogen. Applied Surface Science, 2017. 404: p. 146-153.
3. Bouazizi, Nabil., Barrimo, D., Nousir, S., Slama, R. B., Shiao, T. C., Roy, R., & Azzouz, A., Metal-loaded polyol-montmorillonite with improved affinity towards hydrogen. Journal of the Energy Institute, 2016, 91 Pages 110-119.
4. Bouazizi, Nabil., Barrimo, D., Nousir, S., Slama, R. B., Roy, R., & Azzouz, A., Montmorillonite-supported Pd0, Fe0, Cu0 and Ag0 nanoparticles: Properties and affinity towards CO2. Applied Surface Science, 2017. 402: p. 314-322.
5. Bouazizi, Nabil., Khelil, M., Ajala, F., Boudharaa, T., Benghnia, A., Lachheb, H., & Azzouz, A., Molybdenum-loaded 1, 5-diaminonaphthalene/ZnO materials with improved electrical properties and affinity towards hydrogen at ambient conditions. international journal of hydrogen energy, 2016. 41(26): p. 11232-11241.
6. Bouazizi, Nabil., Bargougui, R., Boudharaa, T., Khelil, M., Benghnia, A., Labiadh, L., ... & Azzouz, A., Synthesis and characterization of SnO2-HMD-Fe materials with improved electric properties and affinity towards hydrogen. Ceramics International, 2016. 42(8): p. 9413-9418.
7. Azzouz, A., Nousir, S., Bouazizi, Nabil., & Roy, R, Metal-inorganic-organic matrices as efficient sorbents for hydrogen storage. ChemSusChem, 2015. 8(5): p. 800-803.
8. Bouazizi, Nabil., Ouargli, R., Nousir, S., Slama, R. B., & Azzouz, A., Properties of SBA-15 modified by iron nanoparticles as potential hydrogen adsorbents and sensors. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2015. 77: p. 172-177.
9. Bouazizi, Nabil., Romdhane, B., Radhouane, B., & Bechir, C., Process Parametrs Affecting the Hydrogen Production by Water Electrolysis and Electrolyser Characteristic. International Journal of Chemical and Process Engineering Research, 2015. 2(1): p. 1-16.
10. Bouazizi Nabil, BenSlama Romdhane, Bargougui Radhouane, Lazhar Labiadh, Hydrogen Production by Electrolysis of Water: Factors with an Influence on the Corrosion, Vol 14, No 6-H (2014): The Global Journal of Science Frontier Research.

• **Communications dans un Congrès international "Communication orale"**

- 1- Bouazizi. N., Ben Slama. R, Chaouachi. B, Azzouz. A. Electrolysis water for Hydrogen production and characteristics. VIII International Congress Renewable Energy and Environment, March 19 -21 2014 'CERE (2015) Djerba, Tunisia.
- 2- Bouazizi. N., Bargougui. R, Ben Slama. R, Chaouachi. B, Azzouz. A. Improvements properties of modified TiO2 nanoparticles by grafted Heamethylenediamine and incorporated iron nanoparticles. International Solid State Chemistry Conference ISSCC (2015), Zarzis, Tunisie
- 3- Bouazizi. N., Bargougui. R, Ben Slama. R, Chaouachi. B, Azzouz. A. Synthesis of SnO2 by DAN grafting and Mo insertion for electrical properties properties and hydrogen sensors. International Congress of Green Energy, Environment and chemical Engenireeng. Hammamet, Tunisia, (2016).

• **Communications dans un Congrès international "Communication par poster"**

Bouazizi. N, Bargougui. R, Ben Slama. R, Chaouachi. Solar water electrolysis, hight correlation between salinity degrees and pH values. International Congress Health in environments with risk. Gafsa, 2015-Tunisia

TABLE DES MATIERES

Introduction générale.....	01
<i>Chapitre. I : Présentation générale</i>	
Introduction.....	05
Partie A : L'hydrogène.....	06
I. Généralités sur l'hydrogène.....	07
I. 1. Caractéristiques de l'hydrogène.....	08
I. 1. 1. Dégradation des métaux et alliages par l'hydrogène.....	08
I. 1. 2. Avantages et inconvénients	09
I. 2. Domaine d'applications d'hydrogène	09
I. 2. 1. Utilisations chimiques.....	09
I. 2. 2. Utilisation énergétique.....	10
I. 3. Les procédés de production de l'hydrogène	11
I. 4. Sources d'hydrogène	12
I. 4. 1. Sources naturelles.....	12
I. 4. 2. Autres procédés chimiques.....	13
I. 4. 2. 1. Produit secondaire du procédé Chlore-Soude	13
I. 4. 2. 2. Décomposition par cycle thermochimique	14
I. 5. Electrolyse de l'eau.....	14
Partie B : Matériaux poreux appliqués aux stockages d'hydrogène.....	15
I. Généralité sur les différents types d'adsorbants.....	15
I. 1. Matériaux à haute surface spécifique.....	15
I. 2. Charbons Actifs.....	16
I. 3. Nanotubes de carbone.....	17
I. 4. Matériaux poreux à base de silice.....	18
I. 5. Matériaux organométalliques.....	20
I. 6. Les argiles.....	21
II. Les argiles et la Montmorillonite.....	21
II. 1. Les argiles.....	21
II. 1. 1. Définition.....	21
II. 1. 2. Structure cristalline du feuillet élémentaire des argiles	22
II. 2. La montmorillonite	25

II. 2. 1. Définition	26
II. 2. 2. La capacité d'échange cationique	26
II. 3. Voies d'élaboration d'un matériau argileux organique/inorganique.....	26
II. 3. 1. Intercalation des composés organiques en solution.....	26
II. 3. 2. Intercalation de dendrimères par la méthode in-situ dispersion.....	27
II. 3. 3. Intercalation du polymère à l'état fondu.....	27
II. 4. Modifications des montmorillonites.....	27
II. 4. 1. Matériaux organo- montmorillonites.....	27
II. 4. 2. Matériaux organo-inorgano-montmorillonites.....	29
III. Propriétés des matériaux poreux (Exemple : argiles et SBA-15).....	30
III. 1. Morphologie.....	30
III. 2. Surfaces spécifiques des Montmorillonites naturelles.....	31
III. 2. 1. Propriétés acido-basiques d'une argile naturelle.....	31
III. 2. 2. Modifications physico-chimiques de la montmorillonite.....	33
III. 2. 2. 1. Défloculation basique et intercalation de la montmorillonite.	33
III. 2. 2. 2. Intercalation et pontage.....	33
III. 2. 2. 3. Réaction de greffage covalent.....	34
III. 3. Processus de déshydroxylation d'une montmorillonite intercalée.....	35
III. 4. Domaine d'utilisation de la montmorillonite.....	35
VI. Stockage de l'hydrogène par adsorption dans des adsorbants à base de silicium.....	35
VI. 1. Phénomène d'adsorption.....	35
VI. 1. 1. Adsorption physique et chimique.....	36
VI. 1. 2. Diffusion de surface.....	37
VI. 1. 3. Mécanismes d'entrée de l'hydrogène dans les métaux.....	37
VI. 1. 4. Diffusion de l'hydrogène dans les métaux.....	37
VI. 2. Processus d'absorption.....	38
VI. 3. Intérêt des matériaux poreux pour le stockage des gaz.....	40
VI. 4. Adsorption d'un gaz dans un solide.....	40
VI. 5. Importance de l'état de la surface et mécanismes d'activation.....	42
V. 6. Types de stockages	43
V. 6. 1. Stockage sous pression	43
V. 6. 2. Stockage cryogénique.....	44
V. 6. 3. Stockage par adsorption.....	44

V. 6. 4. Stockage par absorption.....	44
References bibliographiques.....	46
<i>Chapitre. II : Techniques expérimentales : Préparations et Caractérisations</i>	
Introduction.....	55
Partie A : Production d'hydrogène	55
I. Electrolyse de l'eau	55
I. 1. Théorie.....	56
I. 2. Méthode.....	57
I. 3. Matériels	58
I. 4. Source d'alimentation.....	58
I. 4. 1. Conversion photovoltaïque	58
I. 4. 1. 1. Définitions.....	59
I. 4. 1. 2. Puissance lumineuse et éclairage.....	59
I. 4. 1. 3. Les régulateurs	59
Partie B : Matériaux poreux appliqué aux adsorptions d'hydrogène	60
II. Préparation des adsorbants.....	60
II. 1. Purification de la bentonite.....	60
II. 1. 1. Traitement préliminaire.....	60
II. 1. 2. Elimination des sels résiduels.....	61
II. 2. Préparation de l'argile modifiée.....	62
II. 2. 1. Métal Organo-Montmorillonite (MOM).....	62
II. 2. 2. Métal organo-inorgano-matrice (MOIM).....	63
II. 3. Pseudo-zéolithes SBA-15	64
III. Méthodes de caractérisations.....	65
III.1. Caractérisations structurales.....	65
III. 1. 1. La diffraction des rayons X sur poudre (DRX).....	65
III. 1. 2. Mesures texturales (Méthode BET).....	66
III. 1. 3. Programme thermique d'adsorption-désorptions (TPD).....	69
IV. Caractérisation optiques et électroniques.....	69
IV. 1. Calorimétrie différentielle (DSC)	69
IV. 3. Analyse thermique différentielle et gravimétrie	70
IV. 3. Spectroscopie Infrarouge (FTIR).....	71
IV. 3. 1. Fonctionnement du spectromètre FTIR.....	71

IV. 3. 2. Génération du spectre FTIR.....	72
VI. 4. Microscopie électronique.....	72
IV. 4. 1. Microscopie électronique à balayage (SEM).....	73
IV. 4. 2. Microscopie électronique en transmission (MET).....	75
IV. 5. Spectroscopie d'impédance complexe.....	78
IV. 6. La spectrométrie de fluorescence X (XRF).....	79
Références bibliographiques.....	83

***Chapitre. III : Production d'hydrogène par électrolyse solaire de l'eau
et interprétations***

Introduction.....	76
I. Etudes caractéristiques.....	76
I. 1. Caractéristique de l'électrolyseur.....	76
I. 2. Caractéristique du panneau photovoltaïque	78
I. 2. 1. Point de fonctionnement	78
I. 3. Influence de la hauteur entre la base de l'électrolyseur et tube à essai sur la production.....	80
I. 4. Influence du régulateur.....	82
I. 5. Conclusion	83
II. Paramètres avec influence sur la production de l'hydrogène	83
II. 2. Influence de l'heure de la journée.....	91
II. 3. Influence de la salinité	91
II. 4. Influence des milieux réactionnels	92
III. Changement de pH.....	93
IV. Influence des types d'électrolytes.....	94
V. Conclusion.....	94
Références bibliographiques.....	95

Chapitre. IV : Fonctionnalisations des matériaux (Montmorillonite et SBA-15)

Introduction.....	97
I. Purifications des Bentonites.....	97
I. 1. Propriétés des montmorillonites purifiées.....	98
I. 1. 1. Analyse par spectroscopie infrarouge.....	98
I. 1. 2. Analyse par diffraction des rayons X.....	98
II. Montmorillonite modifiées par greffage d'APTES et CIPTES.....	99

II. 1. NaMt-S-APTES.....	100
II. 2. NaMt-ClPTES.....	100
III. Incorporation des nanoparticules Fe/Pd/Cu.....	101
III. 1. Cas des NaMt.....	101
III. 1. 1. Analyse par DRX.....	101
III. 1. 2. Analyse par Fluorescences des rayons X et BET.....	103
III. 1. 3. Analyse par FT-IR.....	103
III. 1. 4. Distribution des nanoparticules métalliques.....	104
III. 2. Greffage de nanoparticules sur des NaMt modifiées par des Dendrimers (H-20).....	105
III. 2. 1. Analyse par DRX.....	106
III. 2. 2. Analyse par FT-IR.....	107
III. 3. Cas des Métal-Organo-Inorgano-Montmorillonite (MOIM).....	109
III. 3. 1. Analyse par spectroscopie infrarouge.....	109
III. 3. 2. Analyse par thermogravimétrie.....	110
III. 3. 3. Analyse par MET.....	112
III. 4. Cas des SBA-15.....	113
III. 4. 1. Caractérisation structurale.....	113
III. 4. 2. Propriétés morphologiques.....	114
III. 4. 3. Analyse par spectroscopie Infrarouge.....	117
III. 4. 4. Propriétés texturales.....	118
III. 4. 5. Propriétés électriques.....	119
References bibliographiques.....	120
 Chapitre. V : Tests d'adsorption de dioxyde de carbone et stockage de l'hydrogène	
Introduction	123
I. Cas des Montmorillonites modifiées.....	123
I. 1. NaMt modifiées par des nanoparticules.....	123
I. 1. 1. Adsorption de CO ₂	123
I. 1. 2. Compétition d'adsorption entre CO ₂ et H ₂	127
I. 2. Cas des NaMt-H2O-NPs-M.....	129
I. 2. 1. Adsorption de CO ₂	131
I. 2. 2. Effet de la répétitions des cycles de désorption-adsorption.....	133
II. Cas des MOIM.....	137

II. 1. Mesures en désorption de CO ₂	137
II. 2. Les mesures à travers la désorption thermique de l'hydrogène.....	141
III. Cas de la silice mésoporeuse de type SBA-15.....	143
III. 1. Atténuation de l'acidité sur l'insertion de NPs de Fe ⁽⁰⁾	143
III. 2. Rétention de l'hydrogène.....	143
Références bibliographiques.....	144
Conclusions générales	146
Annexe.....	150

AVANT PROPOS

L'hydrogène (H) est l'élément chimique le plus abondant dans l'univers. La molécule H_2 de dihydrogène, constituée de deux atomes d'hydrogène et suscite un fort intérêt énergétique, tant par ses possibilités d'usage que de stockage. Le dihydrogène est aussi communément appelée « **Hydrogène** » (nous emploierons cette terminologie le long de ce travail).

Introduction générale

Introduction générale

L'augmentation des besoins énergétiques actuels nécessitent de trouver une alternative aux énergies fossiles. Afin de diversifier les sources d'énergies et surtout devant la nécessité de réduire notre dépendance au pétrole et aux combustibles fossiles charbons et gaz naturel, différentes solutions peuvent être envisagées comme clé pour minimiser les besoins énergétiques, mais elles demandent à poursuivre plusieurs voies de recherche. Les énergies éolienne, solaire, hydraulique, biomasse et géothermique sont des sources renouvelables connues et déjà exploitées depuis longtemps mais ces solutions produisent de l'énergie de façon intermittente et pour stocker cette énergie, on peut considérer le dihydrogène. Il est de prime abord nécessaire de noter que l'hydrogène n'est pas une source d'énergie mais un vecteur d'énergie. La part énergétique de l'hydrogène est donc vouée à croître fortement dans les années à venir. L'hydrogène est un candidat potentiel pour remplacer les vecteurs d'énergie produits à partir du pétrole pour les applications de transports, même si cela peut paraître, à l'heure actuelle, très ambitieux.

Les applications de l'hydrogène dans le domaine de l'énergie sont nombreuses et sont d'un intérêt évident pour répondre à la demande de la société en termes de développement durable. Cela nécessite cependant que plusieurs verrous technologiques soient levés : le stockage est l'un d'entre eux. Il doit en particulier se caractériser par une facilité d'usage, en termes de capacités de stockage du gaz pour permettre aux piles à combustibles de fonctionner dans des conditions acceptables. Les connaissances sur les processus d'adsorption et d'absorption qui gouvernent les procédés de stockage. Ceci doit aider à réduire certains des obstacles évoqués. On s'intéressera dans ce contexte aux potentialités d'utilisation d'ad/absorption sur des matériaux solides fonctionnalisés dans des conditions normales. Il faut donc d'abord le produire et ensuite le stocker.

Actuellement l'électrolyse de l'eau ne représente que quelques pourcent de la totalité de l'hydrogène produit. Néanmoins, comme elle est un mode de production a priori propre qui fournit de l'hydrogène de pureté élevée, elle jouit de ce fait d'un intérêt de plus en plus grand des applications telles que les piles à combustibles.

D'autre part, l'hydrogène soulève aussi une question sociale. L'hydrogène est en effet vu comme un élément dangereux car il est beaucoup plus explosif et inflammable que d'autres carburants (diesel, essence, etc.). Il s'avère donc indispensable de sensibiliser l'opinion publique sur les bénéfices de l'utilisation de l'hydrogène mais aussi sur la sécurité de l'utilisation de ce gaz dans des véhicules. Si sa production (électrolyse de l'eau, reformage

des hydrocarbures) n'est pas considérée comme un obstacle insurmontable, de nombreux problèmes concernant le stockage et la distribution restent à résoudre. Cela met en évidence les moyens et les méthodes de stockage d'hydrogène qui présentent des avantages et des inconvénients en fonction de l'application visée. Par exemple, les stockages gazeux et liquide sont affectés par une faible capacité volumique de stockage et des problèmes de sécurité. Cependant, ces technologies avancées sont déjà utilisées pour des applications aérospatiales ou encore dans les laboratoires (bouteille). Le stockage solide, étudié plus récemment, présente de gros avantages en termes de capacité volumique et de sécurité.

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

Jusqu'à maintenant, quelques prototypes de réservoirs pour le stockage d'hydrogène ont été réalisés : sous forme gazeux à haute pression, sous forme liquide ou dans des hydrures métalliques. Au delà de ces prototypes, de nombreux autres modes de stockage existent tels que l'adsorption dans des matériaux poreux à base de carbone, à base de silice, ou encore dans des composés poreux organométalliques. L'hydrure de magnésium MgH_2 est, jusqu'à ce jour là, le candidat qui offre les meilleurs résultats en termes de capacité massique de stockage (7,6% massique). Cependant, il est défavorisé par des cinétiques d'hydruration lentes et une température d'utilisation importante.

Le dihydrogène gazeux peut être stocké réversiblement dans un solide. Ce mode de stockage, appelé stockage solide, permet de contourner les contraintes induites par les stockages gazeux et liquide. En effet, l'hydrogène est stocké avec de bonnes capacités volumiques et de manière sécurisée.

Trois processus se distinguent pour stocker l'hydrogène à l'état solide ; l'insertion d'atomes d'hydrogène au sein d'un réseau métallique pour former les hydrures métalliques, l'adsorption du gaz à la surface de matériaux poreux, la décomposition réversible d'hydrures chimiques.

Récemment, de nouveaux systèmes caractérisés par l'insertion de différents métaux comme Pt, Pd, Ni etc. dans des composés poreux à base de carbone ont attiré l'attention en présentant des solutions réalistes. L'idée de base pour ces types de composés, appelés communément hybrides, consiste à combiner l'adsorption et l'absorption dans le but d'augmenter l'énergie d'interaction de l'hydrogène dans les pores grâce à la présence des

métaux. Cependant les nombreux hybrides synthétisés et étudiés jusqu'à maintenant n'ont pas toujours abouti aux propriétés d'hydrogénation que les calculs théoriques prévoient.

Pour ces raisons, nous nous sommes intéressés à la production et au stockage solide dans les matériaux modifiés de l'hydrogène.

Le présent travail consiste d'abord, à étudier la production d'hydrogène en première étape où on met l'accent sur l'influence des électrolytes des électrolyseurs sur les performances de la production d'hydrogène par électrolyse solaire où le concept d'électrolyse de l'eau a été très rapidement associé aux énergies renouvelables, dans un souci d'un processus viable pour l'environnement. En parallèle, le travail consiste encore à identifier et caractériser différents matériaux poreux ayant une organisation de pores bien définie et une taille de l'ordre de quelques nanomètres. Ils sont alors capables d'inclure, dans leurs pores, des nanoparticules métalliques dans le but de synthétiser des composés activés et fonctionnalisés. Deux types de matériaux poreux ont été choisis : une réplique d'argile (Bentonite) et de zéolithe (SBA-15). Des Dendrimers (H2O) et des métaux nobles comme le Pd ont été choisis pour leur facilité à dissocier l'hydrogène et à former des Inorgano-Organométalliques-Argile et des SBA-15-Nanoparticules métalliques avec différentes compositions. L'insertion de nanoparticules métalliques est possible en utilisant une technique d'imprégnation par voie chimique à partir des nitrates de cuivre, fer et l'acétate de palladium. Les propriétés des différents matériaux synthétisés ont été étudiées afin d'établir s'il y a des effets coopératifs entre les matériaux poreux et les nanoparticules métalliques pendant le processus d'adsorption et de vérifier si l'on obtient une amélioration des performances de rétention de gaz tel que l'hydrogène par rapport à chacun des constituants des matériaux modifiés.

Ce mémoire est ainsi structuré en cinq chapitres :

Le premier chapitre comporte deux parties, une partie consacrée à la recherche bibliographique sur la production d'hydrogène qui présente la situation énergétique, les caractéristiques d'hydrogène et ses applications dans les industries et le domaine énergétique, ainsi une synthèse des travaux bibliographiques de l'électrolyse de l'eau. Alors que la deuxième partie décrit en détail bibliographique des bentonites, argiles, montmorillonite et les mésoporeuses silicates. La fonctionnalisation par dispersion des NPs-M, le greffage des composés organiques et les propriétés de surfaces seront également étudiés. De ce fait nous avons mis l'accent sur les aspects des phénomènes d'adsorption, d'absorption et du stockage d'hydrogène sur ces types de matériaux. Un résumé sur les matériaux poreux les plus utilisés pour l'adsorption d'hydrogène sera aussi fourni. Ensuite, une description générale sur les

propriétés des matériaux fonctionnalisés répertoriés dans la littérature et leurs propriétés d'adsorption d'hydrogène seront présentés.

Le second chapitre décrit brièvement la méthode de production d'hydrogène utilisée et les méthodes de préparation des matériaux, de caractérisations utilisées pour la détermination des propriétés structurales, texturales, morphologiques et optiques des différents composés synthétisés. Ces techniques comme la diffraction des rayons X, la microscopie électronique en transmission (MET) et à balayage (MEB), la TPD, XPS, ATG/ATD-DSC, la spectroscopie infrarouge FT-IR et la mesure des isothermes d'ad/désorption d'azote (BET) seront présentées.

Le troisième chapitre présente les résultats et les interprétations de la production d'hydrogène par électrolyse solaire de l'eau. Une étude paramétrique sur les facteurs influençant le rendement de la production sera effectuée, tout en déterminant les conditions optimales pour une production plus améliorée.

Le quatrième chapitre rapporte les différents résultats de caractérisations structurales et les propriétés de surfaces des deux différents types de matériaux poreux analysés pendant cette étude : une montmorillonite modifiée obtenue à partir d'un greffage chimique d'un composé organique suivie d'une incorporation des nanoparticules métalliques et des composés mésoporeux à base de silice (SBA-15). Une attention particulière sera accordée à la compréhension de la relation entre la taille des pores et la taille de nanoparticules incorporées.

Le cinquième chapitre sera une évaluation de l'application de l'adsorption de dioxyde de carbone, stockage et le mécanisme de physisorption de l'hydrogène qui est décrite par les propriétés d'hydrogénation de différents types de matériaux qui ont été préparés. Enfin les propriétés structurales et de stockage d'hydrogène des différents matériaux synthétisés seront comparées. Une compréhension sur la relation entre la structure des pores (micro et mésopores) et les propriétés de stockage des composés poreux à température et pression normales sont également discutés.

Chapitre. I

Présentation générale

Introduction

Ce chapitre comporte deux grandes parties :

- ❖ Dans la première partie, nous donnerons un aperçu bibliographique sur les définitions et méthodes de production de l'hydrogène, leurs propriétés, leurs domaines d'utilisation et leurs intérêts vitaux.
- ❖ Dans la deuxième partie, nous présenterons une analyse bibliographique des matériaux poreux tel que les argiles et les zéolithes (SBA-15) ; propriétés de surfaces, méthodes de préparations et des résultats de la littérature se rapportant aux modifications de ces matériaux contenant des composés organométalliques.

Partie A : L'hydrogène

Les prévisions de consommation d'énergie dans les décennies à venir seront en croissance significative et conduiront donc fatalement à un fort développement des énergies renouvelables, compte tenu des limitations imposées par l'épuisement inéluctable des ressources fossiles, de surcroît socialement mal acceptées dans de nombreux pays.

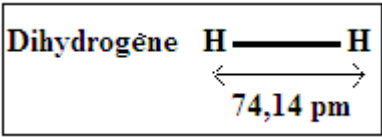
Même si les énergies nucléaires peuvent prétendre satisfaire une partie de la demande, les énergies renouvelables seront de plus en plus sollicitées dans l'avenir [1-3].

I. Généralités sur l'hydrogène

Le dihydrogène a les plus bas points d'ébullition et de fusion de tous les éléments hormis l'hélium. L'hydrogène liquide fut obtenu pour la première fois, en 1898, par le chimiste britannique sir James Dewar. Il est incolore (bleu clair en couches épaisses), avec une densité de 0,070. Évaporé sous pression réduite à grande vitesse, il se transforme en un solide incolore [4, 5].

Le dihydrogène est un gaz dont la température de fusion est de $-259,14^{\circ}\text{C}$ et celle d'ébullition de $-252,87^{\circ}\text{C}$ sous une atmosphère, sa masse volumique est de $0,08988 \text{ g.L}^{-1}$ à 15°C et 1 atm. Il est très léger et ceci peut être un inconvénient au niveau des manipulations pour les fuites. La liaison H-H est très forte (436 kJ.mol^{-1}) et la molécule présente un caractère apolaire. Il faut donc franchir une barrière énergétique élevée pour initier des réactions impliquant l'hydrogène. Cependant, le dihydrogène sous sa forme gazeuse est peu visqueux dans les conditions normales de température et de pression [6] (Tableau I.1).

Tableau I. 1 : Propriétés physicochimiques de H₂.

Dihydrogène 	
Formule brute	H ₂
Masse molaire	2,015g/mol
Masse volumique (20°C/1atm)	0,08342 Kg/Nm ³
Solubilité dans l'eau (à 15.6°C)	70,96Kg/m ³
Température d'ébullition (1atm)	-252,8°C

I. 1. Caractéristiques de l'hydrogène

L'utilisation de l'énergie solaire dans les procédés d'électrolyse s'avère la méthode la plus rentable et la plus protectrice de l'environnement. Certains envisagent aussi sa production grâce à l'électricité; c'est donc une sorte de stockage de l'énergie. Son usage peut être soit comme combustible pour les moteurs thermiques, soit pour produire de l'électricité par les piles à combustibles. Ces derniers auront le rôle à jouer dans les divers besoins futurs suite à l'épuisement du pétrole. Compte tenu des perspectives prometteuses des piles à combustibles et des moteurs thermiques à hydrogène, un système d'énergie à hydrogène peut alors être proposé comme solution de remplacement ou tout au moins complémentaire, du système d'énergie actuel [7]. Rappelons que le procédé électrolytique consiste à dissocier l'eau en hydrogène et en oxygène au moyen d'un courant électrique continu traversant un électrolyte disposé entre deux électrodes. Dans le but de réaliser une meilleure production d'hydrogène, le principal type d'électrolyseur fait l'objet de nombreuses recherches [8]; les électrolyseurs alcalins, à membrane et à très haute température. On trouve l'hydrogène libre uniquement à l'état de traces infimes dans l'atmosphère. Cependant, les spectres solaire et stellaire montrent que le gaz est abondant dans le soleil et dans les autres étoiles. C'est en fait l'élément le plus répandu dans l'univers. L'hydrogène combiné avec d'autres éléments est largement répandu sur la terre, où le composé de l'hydrogène le plus important et le plus abondant est l'eau (H₂O). Tous les constituants de la matière vivante, comme de nombreux minéraux, contiennent de l'hydrogène. C'est un constituant essentiel des hydrocarbures et d'une large variété d'autres composés organiques.

I. 1. 1. Dégradation des métaux et des alliages par l'hydrogène

La dégradation des métaux et des alliages exposés de façon continue à l'hydrogène peut provoquer des fuites de substances ou des ruptures franches d'équipements. Deux modes de dégradation sont ainsi distingués pour les aciers : la fragilisation par l'hydrogène et l'attaque par l'hydrogène.

D'un point de vue théorique, la compréhension des mécanismes de base de ces phénomènes reste complexe et encore incomplète. Sommairement, il s'agit de la diffusion d'hydrogène dans les matériaux et notamment au niveau des cavités, joints de grains ou interfaces. La recombinaison des atomes (en H_2 dans le cas de la fragilisation et en méthane (CH_4) à température élevée dans le cas de l'attaque par l'hydrogène) exerce une pression dans la matrice qui endommage le matériau de manière irréversible [9, 10].

I. 1. 2. Avantages

Les avantages de l'hydrogène sont nombreux:

- ✓ c'est un élément très abondant sur la terre (sous forme d'eau).
- ✓ c'est l'élément de la molécule de dihydrogène la plus énergétique : 120 MJ/kg, soit 2,2 fois celui du gaz naturel.
- ✓ il n'est ni polluant, ni toxique.
- ✓ sa combustion dans l'air ne génère que de l'eau.
- ✓ c'est le plus léger des gaz ce qui est un facteur positif vis à vis de la sécurité (grande vitesse de diffusion dans l'air).
- ✓ son transport est aisé.
- ✓ ses modes de production sont variés et il est le combustible idéal des piles à combustible (le moyen le plus efficace pour convertir l'énergie chimique en énergie électrique).

Il convient aussi de mentionner que son faible poids implique une densité énergétique volumique moins favorable au transport et au stockage sous forme gazeuse, que pour le gaz naturel. Les limites d'inflammabilité et de détonation avec de l'air sont plus larges que pour le gaz naturel

I. 2. Domaine d'applications de l'hydrogène

Les applications qui utilisent l'hydrogène sont nombreuses et peuvent être classées dans deux domaines différents: l'hydrogène chimique et l'hydrogène énergétique.

I. 2. 1. Utilisations chimiques

L'hydrogène réagit avec de nombreux éléments non métalliques. Il se combine avec l'azote en présence d'un catalyseur pour former de l'ammoniac, avec le soufre pour former du

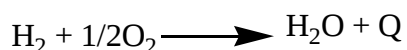
sulfure d'hydrogène, avec le chlore pour former du chlorure d'hydrogène et avec l'oxygène pour former de l'eau. La réaction entre l'oxygène et l'hydrogène a lieu à température ambiante et seulement en présence d'un catalyseur, tel que le platine finement divisé. Lorsque l'on enflamme un mélange d'hydrogène et d'air ou d'oxygène, il se produit une explosion. D'autre part, l'hydrogène se combine avec certains métaux tels que le sodium et le lithium pour former des hydrures. L'hydrogène agit comme un agent réducteur sur les oxydes métalliques, tels que l'oxyde de cuivre: le gaz entraîne l'oxygène et laisse le métal à l'état libre. L'hydrogène réagit avec les composés organiques insaturés pour former les composés saturés correspondants [11].

L'utilisation de l'hydrogène comme un gaz le plus léger, pour gonfler les ballons et les dirigeables. L'hydrogène est en général stocké dans des cylindres d'acier, sous des pressions comprises entre 120 et 150 atmosphères. Le gaz est également utilisé dans les chalumeaux à hautes températures pour la coupe, la fonte et le soudage des métaux [11].

Les raffineries s'efforcent de produire à partir de pétroles bruts variés le maximum de produits commercialisables (essence, diesel, kérosène, ...) qui doivent répondre à des normes précises. Dans un certain nombre d'unités de traitement sous-produisent de l'hydrogène (cracking thermique ou catalytique, reformeur catalytique...) alors que d'autres en sont consommatrices (hydrocracking, hydrotraitement, désulfuration...).

I. 2. 2. Utilisation énergétique

Il s'agit d'une combustion électrochimique et contrôlée d'hydrogène et d'oxygène, avec production simultanée d'électricité [12], d'eau et de chaleur, selon une réaction chimique globale:



Cette réaction s'opère au sein d'une structure essentiellement composée de deux électrodes (l'anode et la cathode) séparées par un électrolyte. Cette réaction électrochimique peut intervenir dans une large gamme de températures, de 70°C à 1000°C. Selon le niveau de température retenu, la nature de l'électrolyte et des électrodes, les réactions chimiques intermédiaires mises en jeu varient, mais le principe général est inchangé.

Le **tableau I. 2** ci-après rapporte les divers types de piles couramment développées. L'ensemble de ces piles fonctionnent généralement à un rendement brut de l'ordre de 50%.

Tableau. I. 2: Les différents types de piles à combustibles [12].

Types de pile	Electrolyte	T (°C)	Domaine d'utilisation
Alcaline (AFC)	Potasse (liquide)	80	Espace, transport. Gamme : 1-100kW
Acide polymère (PEMFC et DMEFC)	Polymère (solide)	80	Portable, transport, Gamme : 10mW-100kW
Acide phosphorique (PAFC)	Acide phosphorique (liquide)	200	Transport. Gamme : 200kW-10MW
Carbonate fondu (MCFC)	Sels fondus (liquide)	650	Transport. Gamme : 500kW-10MW
Oxyde solide (SOFC)	Céramique (solide)	600 à 1000	Transport. Gamme : 1 kW-10MW

I. 3. Les procédés de la production de l'hydrogène

Dans toute production d'hydrogène, trois paramètres doivent être pris en considération, à savoir :

- ✓ la matière première : l'extraction de l'hydrogène se fait, en général, à partir de l'eau, des hydrocarbures (tel que le méthane, le méthanol, etc...) ou les deux à la fois;
- ✓ l'énergie nécessaire pour la production : cette énergie peut aussi bien être conventionnelle, nucléaire ou renouvelable (solaire, éolienne, géothermale, etc.);
- ✓ le procédé de production : plusieurs procédés existent telle que la photolyse, à l'énergie électrique et l'électrolyse. Pour la plupart des procédés, il existe plusieurs types et le nombre est relativement important [13].

Plusieurs techniques sont exploitées pour la production de l'hydrogène. Certaines de ces techniques sont arrivées à maturité de production commerciale, d'autres sont encore à l'échelle expérimentale (**Tableau I. 3**). Entre autre, la décomposition catalytique du gaz naturel, l'oxydation partielle des huiles lourdes, la gazéification du charbon et l'électrolyse de l'eau sont parmi les procédés de production d'hydrogène qui sont industrialisés ou en phase d'industrialisation [14].

Tableau. I. 3: Principales techniques de production de l'hydrogène.

Techniques de production d'hydrogène	
Avec carbone	Sans carbone
A partir d'hydrocarbures : - Reformage gaz naturel, méthanol, éthanol - Gazéification Charbon	A partir d'électricité et eau - Electrolyse alcaline (sous pression) - température. - Voie plasma
A partir de biomasse : - Gazéification puis gaz-shift - Fermentation	A partir de chaleur et eau - Cycles thermochimiques - Décomposition directe+Membrane
	A partir de chaleur, électricité et eau - Electrolyse haute température
	A partir d'eau et de soleil - Photoélectrochimie - Photobiologie (bactéries+hydrogène)

I. 4. Sources de l'hydrogène

I. 4. 1. Sources naturelles

Le choix des méthodes de production changera selon la disponibilité de la matière de base ou de la ressource (**figure I. 1**), la quantité d'hydrogène exigée et la pureté.

Les chercheurs et les industriels développent un éventail de processus pour produire l'hydrogène d'une manière satisfaisante et économique. Ces processus peuvent être séparés en quatre groupes de technologies [15] :

- les technologies thermochimiques ;
- les technologies nucléaires ;
- les technologies électrolytiques ;
- les technologies photolytiques ;

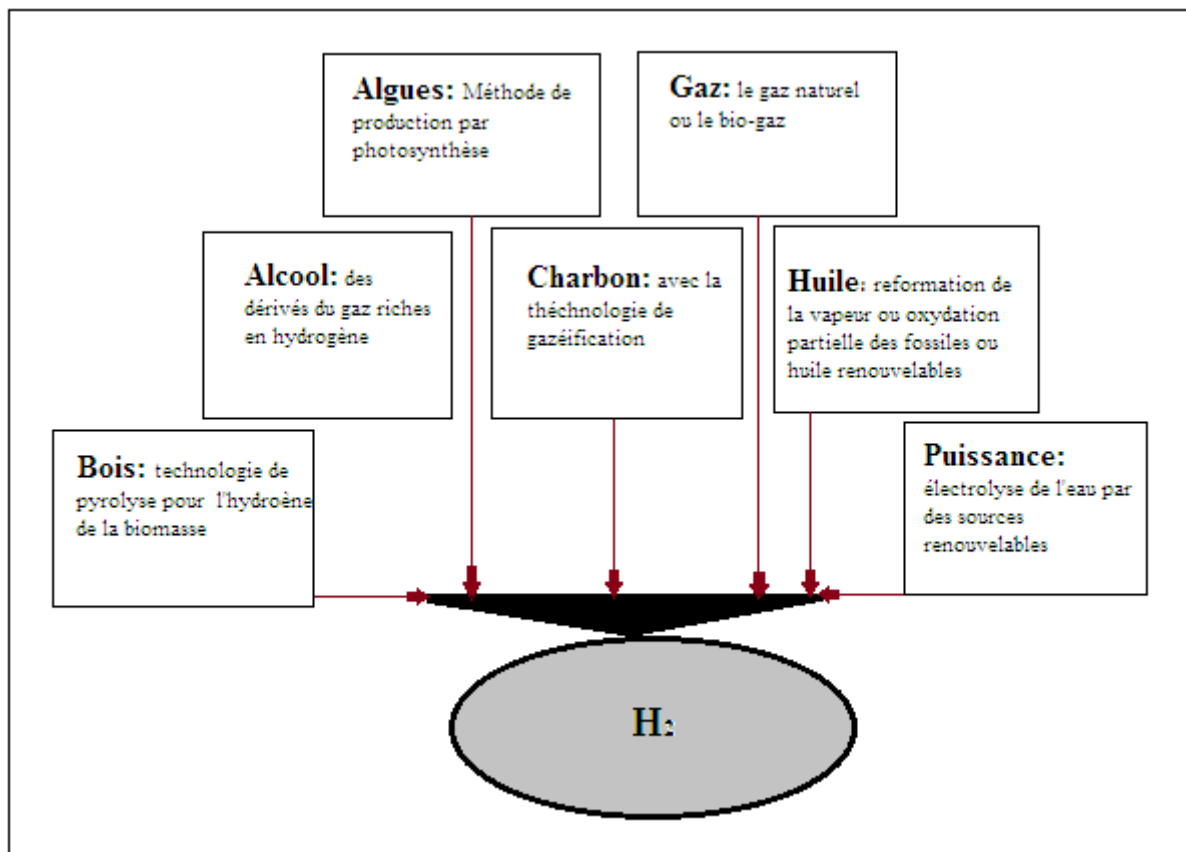


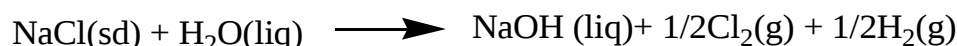
Figure I. 1 : Les matières de base et les processus utilisés pour la production de l'hydrogène [16].

Le dihydrogène peut être obtenu à partir de combustibles liquides et gazeux. Il peut être produit par vapo-reformage ou gazéification de charbon. Mais ces sources ne permettent pas l'obtention du dihydrogène pur. En effet, lors de la réaction, il y a production de dérivés tels que le dioxyde de carbone ou le monoxyde de carbone [17].

I. 4. 2. Autres procédés chimiques

I. 4. 2. 1. Produit secondaire du procédé Chlore-Soude

L'hydrolyse d'une eau salée conduit à la production de soude NaOH, de dichlore Cl₂ et de dihydrogène H₂ selon l'équation bilan de la réaction est la suivante :



Le procédé industriel initial utilisant du mercure a été abandonné pour des raisons environnementales

I. 5. Electrolyse de l'eau

Il s'agit d'une production de l'hydrogène à partir de l'eau par électrolyse qui est une des méthodes les plus demandeuses en énergie. L'électrolyse est la réaction inverse d'oxydation

de l'hydrogène dans une pile à combustible. Alors que sous des conditions normales de température et de pression atmosphérique, la thermodynamique prévoit un fonctionnement d'un électrolyseur mettant en jeu les couples H^+/H_2 et O_2/H_2O à un potentiel de 1.23 V, les aspects cinétiques nécessitent une surtension qui fixe le potentiel de coupure de l'eau en hydrogène et oxygène à une valeur de 1,48 V [18]. En réalité, un potentiel de 1,83 V qui doit être fourni pour générer de l'hydrogène dans les conditions pratiques. Pour une quantité d'hydrogène donnée, les effets de surtension conduisent à des rendements optimaux. En prenant en compte, les pertes énergétiques dues à la conversion de la haute tension alternative en courant continu, l'énergie utilisée pour les pompes et le refroidissement.

Il existe deux types d'électrolyse de l'eau ;

I. 5. 1. Électrolyse NaCl ; H_2 coproduit (28 kg de H par tonne de Cl) donne 3 % du H mondial. En Europe, plus de la moitié de l'hydrogène distribué par les producteurs de gaz industriels provient de cette source.

I. 5. 2. Électrolyse H_2O ; pas actuellement rentable. La rentabilité est liée au coût d'électricité, la consommation est de l'ordre de 4,5 kWh/m. Les capacités mondiales installées, soit 33000 m³ de H_2/h , donnent environ 1% du H mondial.

Partie B : Matériaux poreux appliqués aux stockages d'hydrogène

Dans le cadre de l'utilisation de l'hydrogène comme carburant pour des automobiles certains critères devront être atteints [19-22], en particulier un des problèmes majeurs est relié au fait que l'hydrogène a une très faible masse volumique (0.09 kg/m^3 à 273 K). Il est donc très difficile à le stocker en grande quantité sous un faible volume. Les objectifs fixés par le département de l'énergie des Etats-Unis indiquent, pour une automobile alimentée en hydrogène, pour 2010, un système de stockage avec une capacité gravimétrique d'environ 7.2 Jkg^{-1} [23]. Compte tenu que les contraintes du volume et du poids du réservoir doivent être prises en considération, une capacité plus élevée pour les matériaux sera donc nécessaire. En plus, l'hydrogène doit être stocké à une température inférieure à 473 K et à une pression modérée [20, 23]. Actuellement, différentes méthodes de stockage existent tels que le stockage gazeux sous pression, le stockage cryogénique sous forme liquide, l'adsorption dans les matériaux poreux, l'absorption dans des hydrures métalliques et enfin l'hydrogénation réversible des hydrures complexes [20].

De ce fait, les matériaux poreux pourraient être des adsorbants convenables en raison de l'aire spécifique très élevée et de porosité pouvant être tous à la fois contrôlables et extrêmement étroites. Par ailleurs, les capacités d'adsorption augmentent significativement quand la température est abaissée.

I. I. Généralités sur les différents types d'adsorbants**I. 1. Matériaux à haute surface spécifique**

Dans les matériaux poreux l'hydrogène est physisorbé à la surface (via des liaisons de type Van Der Waals) ou, dans des cas plus rares, il est chimisorbé par création de liaison C-H. Strobel et al ont montré que la quantité d'hydrogène stocké est directement proportionnelle à la surface spécifique du matériau [25]. Ainsi, il est possible de prévoir de manière théorique qu'une surface spécifique supérieure à $4000 \text{ m}^2/\text{g}$ est nécessaire pour obtenir une capacité massique de 6%. De plus, il est évident que l'augmentation de la pression d'hydrogène permet d'améliorer la capacité massique de stockage.

Ces matériaux sont toutefois défavorisés par une faible densité qui abaisse fortement la capacité volumique de stockage, des difficultés de synthèse, une pression d'hydrogène élevée et une température de stockage basse. Cependant, l'évolution de la capacité massique d'hydrogène absorbé par un charbon actif en fonction de la température et de la pression. Ainsi, une compétition entre l'énergie des liaisons de Van Der Waals et l'agitation thermique existe pour l'ensemble des matériaux poreux.

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

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

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

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

Ces limites sont, en quelque sorte, arbitraires car les mécanismes de remplissage des pores dépendent de la forme des pores et sont influencés par les propriétés de l'adsorbat et des interactions adsorbant-adsorbat. Le volume total accessible, présent dans les micropores, est considéré comme l'espace d'adsorption et le processus est dénommé remplissage des micropores. Le remplissage de micropores est considéré comme le processus de physisorption primaire alors que la physisorption dans les mésopores se fait en deux étapes distinctes : adsorption mono-multicouche et condensation capillaire.

De nombreuses études suggèrent que la présence de micropores avec une taille optimale d'environ 1nm est nécessaire pour atteindre une capacité d'adsorption importante à température ambiante [25, 26]. La possibilité de contrôler les propriétés structurales de ces composés est donc un facteur essentiel pour augmenter leur capacité de stockage de l'hydrogène. Différents matériaux poreux ont été déjà sélectionnés comme candidats possibles et trois classes peuvent être identifiés : matériaux poreux à base de silice, matériaux poreux à base de carbone et matériaux poreux organométalliques.

I. 2. Charbons actifs

Dans les années 1960, l'intérêt s'est tourné vers les charbons actifs pour le stockage de molécules gazeuses par adsorption [27]. Les charbons actifs contiennent des petites cristallites de graphite et du carbone amorphe [28]. Ils sont préparés à partir de précurseurs de carbone qui subissent des traitements thermiques afin d'augmenter le volume des pores. Ils se caractérisent par une grande diversité de la taille des pores (**figure. I. 2**). Ainsi, ces matériaux sont des réservoirs potentiels pour de nombreuses molécules simples ou complexes. Cependant, la taille élevée de plus de 50% des pores limitent l'adsorption des molécules d'hydrogène, notamment à température ambiante.

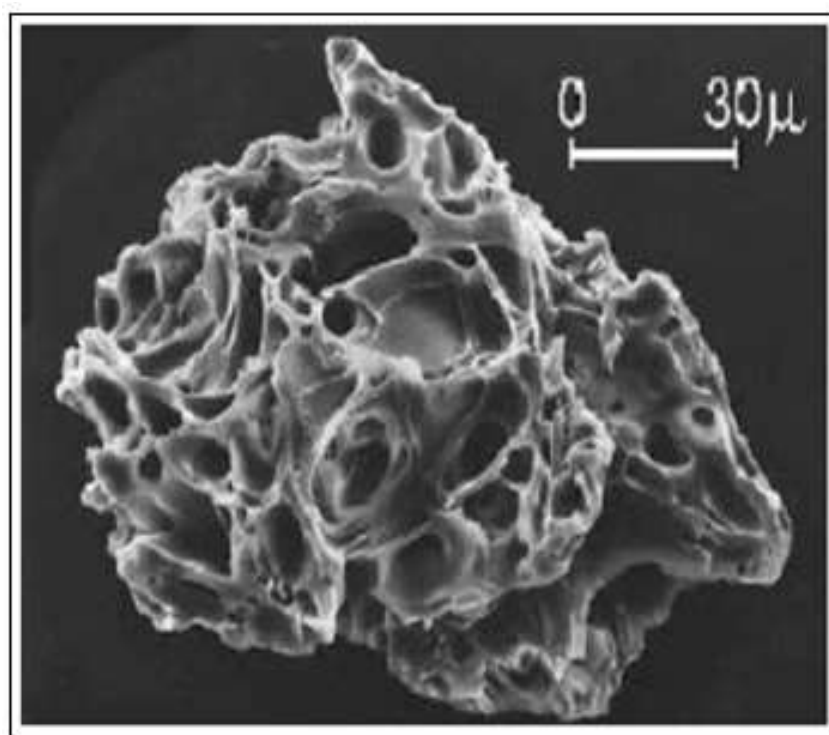


Figure I. 2 : Microscopie électronique à balayage de la microstructure poreuse des charbons actifs [29].

I. 3. Nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone présentent des surfaces spécifiques importantes et de ce fait, leurs propriétés d'adsorption ont été étudiées dès leur découverte en 1993 [30]. Les « tubes » sont constitués d'une feuille de graphite enroulée sur elle-même. Il existe des nanotubes formés par une seule couche et d'autres par plusieurs couches. Dans le cas d'une seule couche les tubes se lient entre eux via des interactions de type Van der Waals pour former des paquets de quelques centaines de tubes [31]. Des capacités massiques comprises entre 5 et 10% sont obtenues en fonction de la température (80-300 K) et de la pression du gaz (10-100 bar) [32].

D'après les travaux de Lee et al, le mécanisme de sorption d'hydrogène sur ce type de nanotubes se fait par physisorption ou chimisorption [33].

I. 4. Matériaux poreux à base de silice

Différents matériaux à base de silice ont été développés et parmi eux les zéolites et les silices à porosité organisée ont montré les capacités d'adsorption les plus intéressantes. Les zéolites sont des composés avec une structure tridimensionnelle constituée par des tétraèdres TO_4 , où T représente des ions type Si^{+4} et Al^{+3} . La formule générale des zéolites est $\text{M}_{x/z}[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y] \text{mH}_2\text{O}$ où M représente un cation monovalent M (Na, K, Cs etc.) échangeable qui n'appartient pas au réseau. La liaison T-O-T est très flexible, tandis que les tétraèdres peuvent se lier en formant un grand nombre de typologies de réseaux [34]. Pour chaque Si^{+4} substitué par un ion d'aluminium, il y a un ion métallique (M), externe au réseau, adsorbé et qui garantit la neutralité électronique de la structure. Ces cations sont généralement des métaux alcalins ou alcalino-terreux. Certaines zéolites sont présentes dans la nature mais la plupart sont synthétisées par cristallisation hydrothermale à partir de gels à base d'aluminosilicates. Entre autre, les zéolites peuvent avoir une structure microporeuse très ouverte avec différents types de réseaux selon la façon avec laquelle les tétraèdres s'assemblent l'un avec l'autre dont l'assemblage dépend fortement du rapport entre Si et Al. La **figure. I. 3** montre deux zéolites différentes définies de type A et de type X et Y. Dans le cas de la zéolite de type A, les cages, qui ont la forme d'un octaèdre tronqué, s'enchaînent par les faces carrées en formant un réseau cubique. Par contre, dans le cas des zéolites de types X et Y les cages s'enchaînent par les faces hexagonales. Les formes X et Y diffèrent juste par leur rapport Si/Al [35, 36].

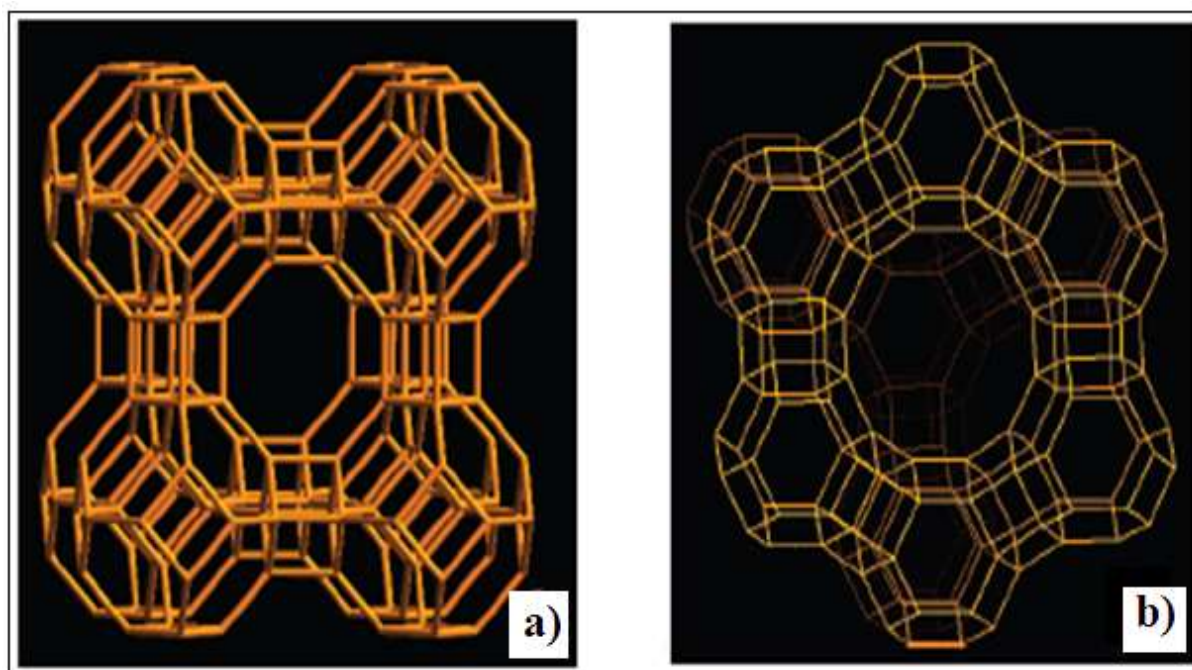


Figure I. 3 : Squelettes de zéolite de type A (a) et de types X et Y (b). Les sommets représentent des atomes de type Al ou Si et au milieu de la ligne qui les relie sont situés des atomes d'oxygène [36].

Le squelette anionique des zéolites forme un réseau de pores qui confère à ces matériaux une surface spécifique qui peut atteindre $800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Ces pores sont assez larges (1 nm) pour avoir une adsorption plus importante des différents gaz tel que l'hydrogène. Le mécanisme d'adsorption des zéolites consiste en effet à insérer dans les cavités l'hydrogène, sous pression et à basse température. Les zéolites ayant une surface spécifique plus élevée montrent une capacité massique d'adsorption de 1.5 à 1.8% en masse à 77 K [35, 36]. Cependant les zéolithes ayant un rapport Si/Al faible, à une capacité d'adsorption plus faible due aux composés qui ont une nature basique et peuvent par la suite perturber plus fortement la liaison H-H [37]. D'autres types de zéolites obtenues par échange d'ions adsorbent de 0.4 à 0.5 % en masse à 0.1 MPa et 77 K [38]. Depuis la synthèse en 1992 d'un composé à base de silice dénommé M41S, une nouvelle classe de matériaux poreux a été découverte [39, 40].

Dans un milieu aqueux et acide ($\text{pH} = 1$) et une concentration diluée des copolymères, le SBA-15 peut être synthétisé avec une méso structure hexagonale (P_{6mm}) bidimensionnelle très ordonnée et une épaisseur des parois de 31 à 64 Å. En particulier, l'épaisseur des parois est plus grande et garantit une stabilité hydrothermale plus importante. La taille des pores et l'épaisseur des parois peuvent être réglées en variant la température (de 35 à 140 °C) et le temps de réaction (de 11 à 72 heures) du SBA-15 dans la solution. En comparaison avec celui du MCM-48 (figure I. 4) qui possède une structure cubique. Le système des pores est

caractérisé par deux réseaux de canaux mésoporeux, énantiomères et tridimensionnels, qui s'interconnectent l'un à l'autre [41, 42]. Grâce à leurs propriétés structurales originales, le MCM-48 ainsi que le SBA-15 ont été envisagés comme matériaux adsorbants et aussi comme support pour la déposition de particules métalliques dans des catalyseurs [43-45]. En générale tout, les propriétés d'hydrogénation de ces matériaux ont été peu étudiées [46].

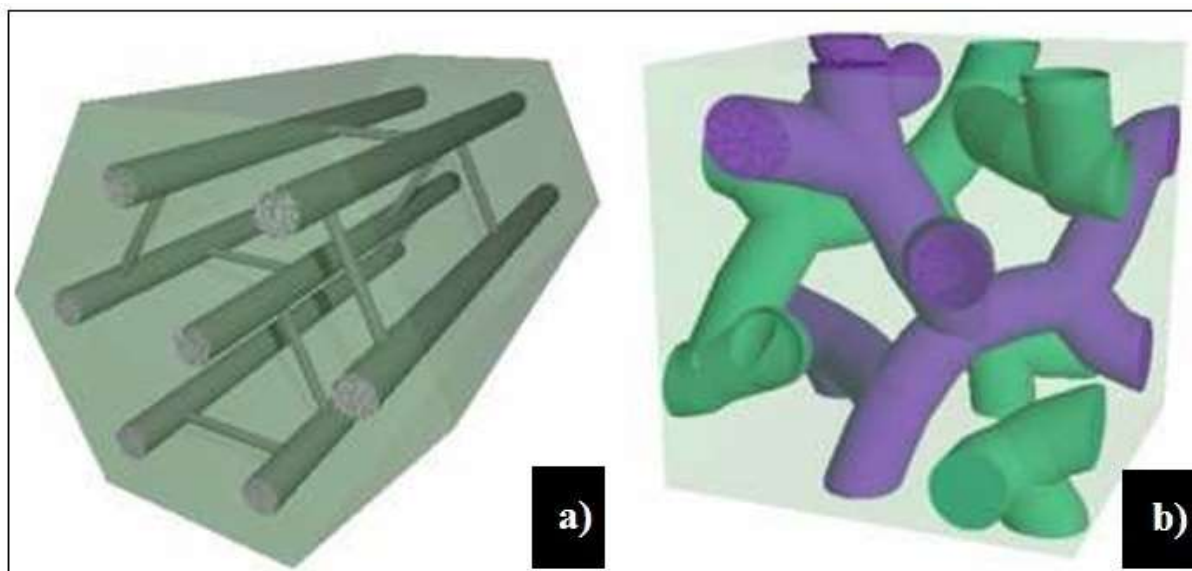


Figure I. 4. Deux matrices siliciques utilisées: le SBA-15 (a) et le MCM-48 (b).

I. 5. Matériaux organométalliques

Depuis une décennie, une attention particulière a été portée sur les réseaux métallo-organiques MOF (Métal Organo Frameworks). Ces réseaux résultent de la combinaison d'ions ou clusters métalliques reliés entre eux par des ligands organiques et formant des réseaux bi ou tridimensionnels. Ces structures ont une architecture très flexible, ce qui rend le contrôle de la porosité et de la structure de la surface possible [47, 48]. Aujourd'hui, quelques milliers de réseaux notés MOF-n ont été mis en évidence. Les composés MOF-5, MOF-6 qui ont été parmi les premiers étudiés pour le stockage de l'hydrogène sont représentés dans la **figure I. 5**.

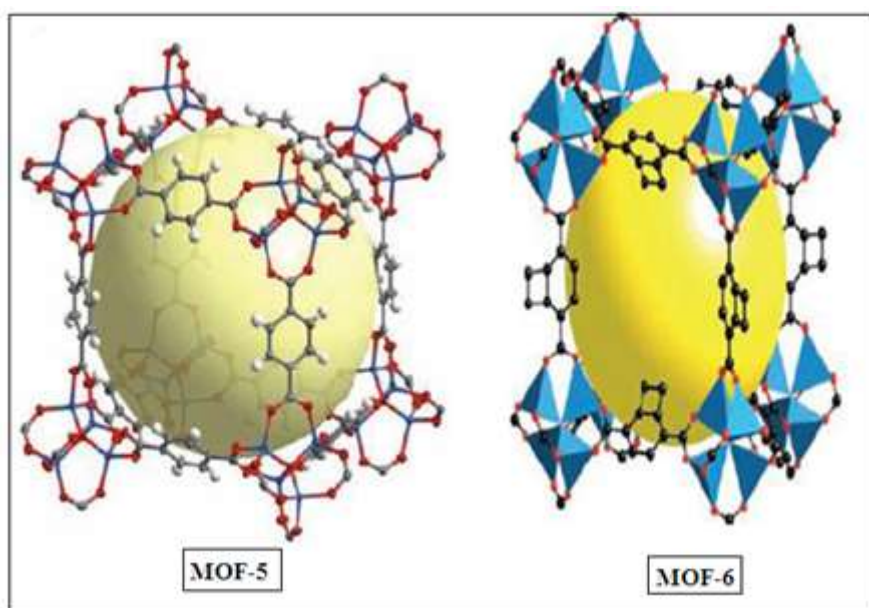


Figure I. 5: Représentation des réseaux métallo-organiques MOF-5 et MOF-6.

I. 6. Les argiles

Selon sa variété, l'argile se révèle être un minéral très utile. On peut ainsi faire des tuiles et briques, des poteries en jouant sur sa capacité de modelage une fois mélangé à l'eau. Sa capacité d'absorption est utilisée pour la réalisation des cosmétiques et de médicaments (Smectite du Smecta, Attapulgite). L'argile sert aussi à la fabrication du ciment, apporte aux géologues des informations sur les conditions environnementales (source, condition de formation, diagenèse...). Les ingénieurs pétroliers déduisent les conditions thermiques des gisements (degré de maturation). Les ingénieurs civils s'intéressent aux propriétés des argiles en tant que matériel industriel (réfractaires, matériaux de construction). Les agronomes analysent les propriétés d'hydratation et d'adsorption des argiles pour concevoir les fertilisants.

II. Les argiles et la Montmorillonite

II. 1. Les argiles

II. 1. 1. Définition

Le terme "argiles" désigne non seulement une formation rocheuse et la matière première qui en résulte mais il définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($< 2 \mu\text{m}$). Le terme argile trouve son origine dans le mot grec argilos, qui signifie blanc (**figure I. 6**). Selon G. Millot [49], les céramistes regroupent les matériaux selon leur comportement au chauffage. Ces minéraux sont des silicates d'alumine, formés d'un empilement de feuillets, pour lesquels

ils tirent leur appellation de phyllite ou d'agrégats fibreux dont la dimension moyenne est de $2\mu\text{m}$ [50].

En tant que matière première brute, l'argile est donc un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse. L'intérêt accordé récemment à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles.



Figure I. 6 : Image d'argile naturelle

II. 1. 2. Structure cristalline du feuillet élémentaire des argiles

Les argiles sont des aluminosilicates à structure phylliteuses bidimensionnelle [51], ou fibreuse monodimensionnelle. La plupart de ces minéraux fait partie du type des phyllosilicates, donne la formule $(\text{SiO}_4 ; \text{Al}_2\text{O}_3 ; n\text{H}_2\text{O})$.

La structure des argiles est en feuillet et chaque feuillet est constitué par une couche et chaque couche est formée par un empilement de plans d'anions et de cations [52], par ailleurs les études montrent qu'il existe un espace entre les feuilles qui s'appelle un espace interfoliaire ou un espace interlamellaire (**Figure I. 7**).

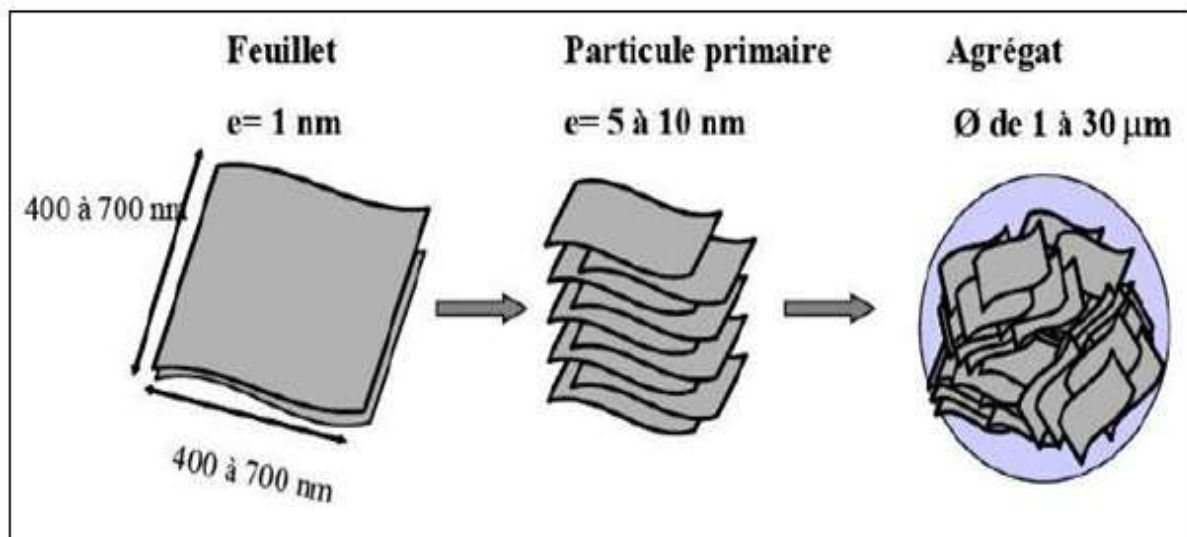


Figure. I. 7: Structure des phyllosilicates

La structure élémentaire des feuillets de phyllosilicates 2 :1 est représentée dans la **Figure I. 8**. Chaque feuillet élémentaire, d'épaisseur proche du nanomètre, est composé d'une couche d'octaèdres d'alumine, entourée de deux couches de tétraèdres de silice. Ses dimensions latérales peuvent varier de 100 à 1000 nm. En outre, une des spécificités de la montmorillonite est qu'un échange partiel des ions situés dans les sites octaédriques des feuillets de montmorillonite peut avoir lieu. Ce phénomène, encore appelé substitution isomorphe va créer un excès de charges négatives dans la plaquette qui sera compensé globalement par la présence de cations, généralement des ions calcium ou sodium, dans l'espace interfoliaire. Aussi, la présence de ces cations dans l'espace interfoliaire, va conférer à la montmorillonite naturelle un comportement hydrophile, ce qui peut rendre par la suite sa dispersion dans une matrice organique difficile (**Tableau I. 4**). L'association régulière de 5 à 10 feuillets constitue une particule primaire. Cependant, la distance de séparation entre les plaquettes d'une même particule primaire est déterminée par des forces de Van der Waals et des forces électrostatiques qui s'exercent entre les feuillets et les cations compensateurs. La distance interfeuillet, en diffraction des rayons X, donne lieu à un pic d_{001} qui caractérise l'empilement des feuillets élémentaires. Enfin, l'assemblage des particules primaires, d'épaisseur moyenne 10 nm, forme des amas de taille micronique (1 à 30 μm), encore appelés agrégats. L'argile, qui va être utilisée entre autres pour élaborer des nanocomposites, se présente alors sous la forme de ces agrégats, plus ou moins agglomérés, en poudre fine.

Tableau I. 4: Classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces [53].

Groupe de minéraux argileux	Espèce minérale	Structure
		T = couche de tétraèdres O = couche d'octaèdres
Kaolinites	Kaolinite Halloysite Dickite	Minéraux à 3 couches T-O-T T-O-T
Smectites	Montmorillonite Saponite Beidellite Nontronite	Minéraux à 3 couches T-O-T T-O-T
Illites Vermiculites Micas	Illite Vermiculite Muscovite Biotite	H ₂ O, cations
Chlorites	Chlorite	Minéraux à 4 couches T-O-T-O T-O-T-O
Sépiolites Palygorskites	Sépiolite (ecume de mer) Attapulgit	Minéraux en lattes T-O-T T-O-T

De fait, la substitution des ions Si^{4+} par les ions Al^{3+} dans la couche tétraédrique (illite et beidellite) et les ions Al^{3+} par des ions de valences inférieures comme Mg^{2+} dans la couche octaédrique (montmorillonite), des charges non compensées sont produites entre les feuillets et sont responsables à 80% de la capacité d'échange cationique (CEC). L'équilibre des charges n'est pas atteint et la neutralité électrique sera alors assurée par des cations compensateurs (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , ..) qui servent de liens entre les feuillets.

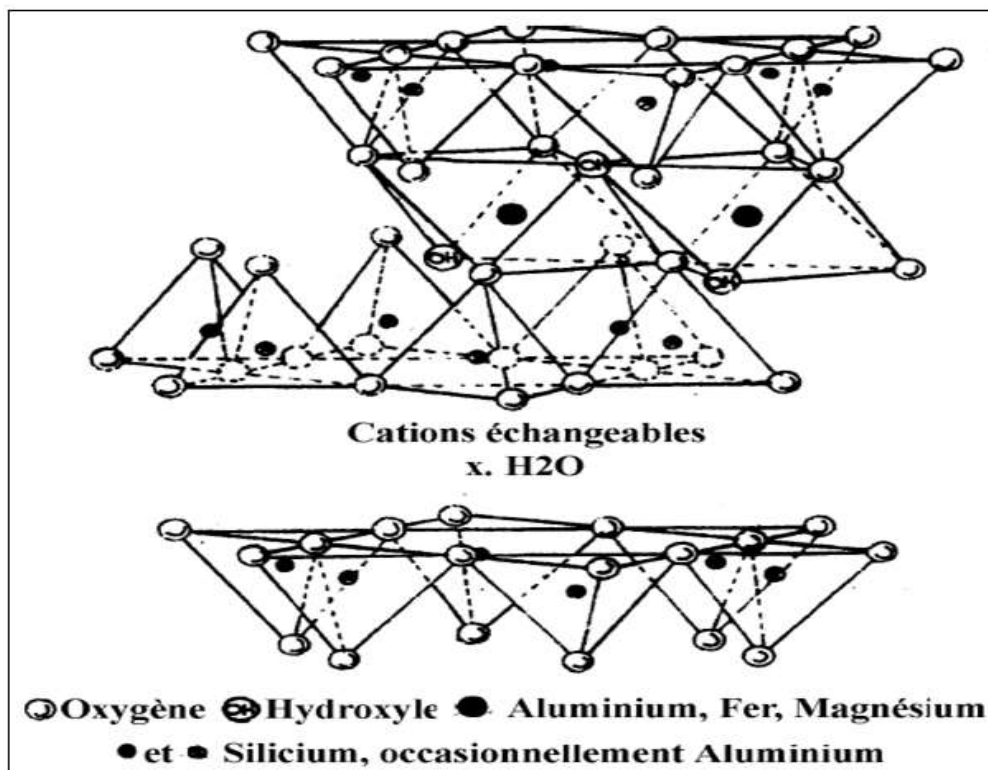


Figure I. 8 : Structure de la montmorillonite [54].

L'illite et la montmorillonite ont la même structure cristalline mais elles diffèrent par le type et le nombre de substitutions. En effet, l'espace entre les feuillets est plus important pour la montmorillonite que celui de l'illite où des ions K^+ plus gros se trouvent très proches des points de substitution et sont solidement insérés entre les feuillets et empêchent par la suite le gonflement de cette argile. Les minéraux ayant de faibles charges et des cations échangeables de valences variables ne présentent qu'une faible attraction entre les feuillets, ceci facilite la pénétration des molécules H_2O entre les feuillets en les écartant. Ainsi, les cations compensateurs sont mobilisables par des échanges réversibles avec les cations des solutions mises en contact avec l'argile.

II. 2. La montmorillonite

La formule brute d'une montmorillonite est : $Si_2 O_{10} (Al^{2-x} R^{++x}) (OH)_2 CEx nH_2O$. Les paramètres de maille dépendent par ailleurs de la nature des cations octaédriques $a = 5.18\text{\AA}$ $b = 8.95\text{\AA}$. Les montmorillonites se présentent au microscope électronique sous la forme de feuillets ayant souvent des bords enroulés. Les feuillets sont suffisamment étalés et les angles de caractéristiques sont existés à 120° . La montmorillonite fût découverte par Damour Salvat en 1847 [55]. Dans la région de Montmorillon (vienne, France). Ces minéraux argileux

sont connus avec le nom commercial «bentonite» qui dérive d'une roche trouvée dans le fort béton dans Wyoming (USA) en 1883 [56].

II. 2. 1. Définition

Les montmorillonites sont des minéraux voisins des micas, elles sont composées d'unités constituées de deux couches de silicium tétraédriques et d'une couche centrale d'aluminium octaédrique.

Formule : $\text{Si}_2 \text{O}_{10} (\text{Al}^{2x}\text{R}^{++}_x) (\text{OH})_2 \text{CEx } n\text{H}_2\text{O}$

R : cation divalent (Mg, Fe) se loge dans la couche octaédrique.

Les paramètres de maille dépendent de la nature des cations octaédriques et les feuillets sont suffisamment étalés.

II. 2. 2. La capacité d'échange cationique

Dans le cas des Montmorillonites le remplacement en couche octaédrique d'un Al^{3+} par un cation divalent, plusieurs charges positives à ce niveau peuvent exister. Dans ce cas la substitution se fait au niveau de la couche octaédrique. L'excès de cette charge négative est lié par des cations alcalins et alcalino-terreux comme exemple : (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} ...), ces cations sont localisés à la surface externes des particules entre les feuilles qui peuvent être échangés par d'autres cations présents dans la solution saline. La capacité d'échange cationique (C.E.C) est exprimée en milliéquivalent par gramme, la littérature rapporte des valeurs comprises entre 60 et 120 milliéquivalents pour 100 grammes d'argiles.

II. 3. Voies d'élaboration d'un matériau hybride organique/inorganique

L'intercalation du composé organique entre les galeries des couches de silicates, s'est avérée être une approche efficace pour la synthèse des nanocomposites. Les méthodes de préparation sont divisées en trois grands groupes selon les matières premières et les techniques de transformation.

II. 3. 1. Intercalation des composés organiques en solution

Cette méthode est basée sur un système solvant dans lequel les composés organiques sont solubles et les couches de silicates sont gonflées. Les couches silicates sont dispersées et gonflées dans un solvant, comme l'eau, le chloroforme ou le toluène. Lorsque les solutions des composés organiques et des couches silicates sont mélangées, les chaînes de composés organiques s'intercalent dans l'espace interlamellaire des silicates. Après la disparition du solvant, la structure reste intercalée.

II. 3. 2. Intercalation de dendrimères par la méthode in-situ dispersion

Les dendrimères sont des polymères tridimensionnels hautement ramifiés et de forme sphérique, les dendrimères possèdent un grand nombre de cavités et à leur surface, de

nombreuses fonctions réactives, ouvrent des perspectives particulièrement intéressantes pour le transport et la protection de molécules d'intérêt.

Selon cette méthode, les couches silicates sont gonflées avec le monomère liquide ou une solution de monomère, donc la formation du dendrimère peut se produire entre les feuillets intercalés. La polymérisation peut être initiée soit, par la chaleur, la diffusion d'un initiateur convenable, ou un catalyseur fixé via un échange cationique à l'intérieur de l'espace interlamellaire avant l'étape de gonflement.

II. 3. 3. Intercalation du polymère à l'état fondu

La technique d'intercalation à l'état fondu est devenue le standard pour la préparation de nanocomposites polymère/argile. Lors de l'intercalation du polymère en solution, un nombre assez grand de molécules de solvant doivent être désorbées des galeries pour permettre d'accueillir les chaînes de polymère. Les molécules désorbées du solvant gagnent un degré de liberté de translation. Par conséquent, il existe de nombreux avantages de l'intercalation directe à l'état fondu plus que l'intercalation en solution. Par exemple, l'intercalation directe à l'état fondu est très spécifique pour le polymère, conduisant à des nouveaux hybrides qui étaient auparavant inaccessibles. En outre, l'absence d'un solvant rend l'intercalation directe à l'état fondu d'un grand intérêt environnemental et économique.

II. 4. Modifications des montmorillonites

II. 4. 1. Matériaux organo- montmorillonites

Les premiers résultats publiés sur les argiles organophiles sont apparus au début des années 1960. C'est ainsi que certains chercheurs ont utilisé des montmorillonites homoioniques sodiques, calciques et acides pour l'adsorption de certaines amines (monoamines et diamines) ; ils ont montré que la montmorillonite acide adsorbe davantage ces produits par rapport aux deux autres matrices [57]. D'autre part, des auteurs ont étudié l'adsorption d'une série d'alcools sur certains types de montmorillonites [58]. Des séries d'espacements basaux entre 14 à 17 Å et 30 à 50 Å ont été observées, la position d'intercalation (horizontale ou verticale) et le nombre d'atomes de carbone de chaque molécule. Plus tard, ils sont intéressés à l'adsorption de certains composés organiques cycliques (aniline, cyclohexane et amines cycliques) sur des montmorillonites [59].

Leur contribution a montré qu'il était possible d'utiliser ces composés pour l'adsorption de certains composés aromatiques [60]. Les nanocomposites à base de polymère et de couches silicates modifiés organiquement ont un intérêt particulier à cause de l'amélioration significative d'un grand nombre de propriétés physiques, y compris les propriétés barrières, résistance à l'inflammabilité, résistance thermique et résistance aux solvants [61]. Ces

améliorations sont généralement atteintes à un taux de silicate (≤ 5 % en poids) en comparaison avec les systèmes chargés avec des charges conventionnelles. Pour ces raisons, les nanocomposites avec des couches silicates sont plus légers en poids par rapport aux composites conventionnels, et deviennent compétitifs avec d'autres matériaux pour des applications spécifiques.

Les couches silicates ont généralement une épaisseur de l'ordre de 1 nm et un rapport de forme très élevée. Quelques pourcents en poids des couches silicates modifiés qui sont bien dispersés dans toute la matrice créent ainsi une très grande surface de contact composé organique-charge. En se basant sur la force de l'interaction composé/argile modifiée, deux types de structures différentes de nanocomposites sont thermodynamiquement réalisables. (Figure I. 9) ;

- (i) **nanocomposites intercalés**, d'où l'insertion des chaînes organiques à l'intérieur de la structure de silicate se produit d'une façon cristallographique régulière, et une distance de répétition de quelques nanomètres.
- (ii) **nanocomposites exfoliés**, dans lesquels les couches silicates individuelles sont dispersées dans la matrice. Généralement, l'intercalation des chaînes organiques dans les galeries de silicate peut se faire en employant l'approche de l'insertion directe des chaînes organiques dans les galeries de silicate en solution [62, 63] ou à l'état fondu [64]. L'intercalation à l'état fondu est devenue une méthode principale pour la préparation des nanocomposites composé organique/argile parce qu'elle est tout à fait compatible avec les techniques industrielles récentes.

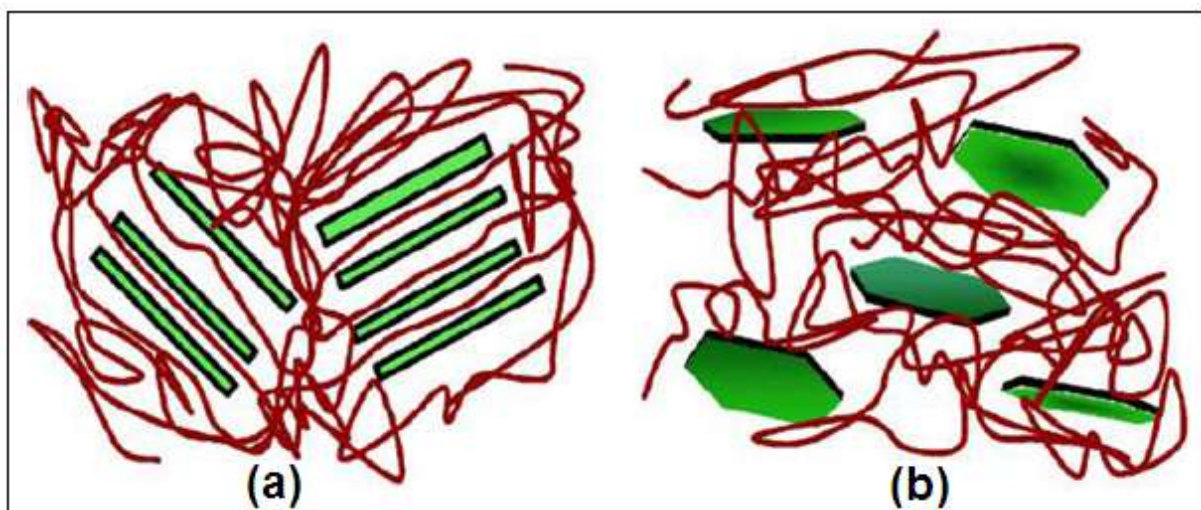


Figure I. 9 : Illustration schématique des deux types de nanocomposites chaînes organiques/couches silicates (a) structure intercalée, (b) structure exfoliée.

II. 4. 2. Matériaux organo-inorgano-montmorillonites

Les premiers travaux publiés sur l'application des complexes organo-inorgano-argileux ou argiles pontées mixtes ont montré le caractère très hydrophobe de cette nouvelle génération de matériaux adsorbants. C'est ainsi que des auteurs ont consacré leurs premières recherches essentiellement aux tests d'adsorption de certains composés phénolés sur des smectites pontées à l'aluminium et co-adsorbées par des molécules tensioactives cationiques. A la lumière des différents résultats obtenus, ils ont montré que la co-adsorption de toutes ces argiles pontées avec des molécules à chaînes longues augmentent l'hydrophobie de ces matériaux au même titre que les charbons actifs utilisés et que plus la chaîne hydrocarbonée est longue plus l'hydrophobie et l'organophilie sont élevées [65, 66].

De leur part, il est montré qu'une montmorillonite (compagnie Aldrich) intercalée par des polycations d'aluminium et modifiée par co-adsorption avec de l'hexadécyl-triméthylammonium adsorbe beaucoup plus de phénol que les autres matrices organo- et inorgano-montmorillonites préparées [67].

Dans le même contexte et dans le but de valoriser deux types de bentonites algériennes très abondantes et commercialisées principalement dans le domaine des boues de forage, la synthèse et la caractérisation d'argiles pontées a axé ses priorités vers la mise en œuvre de Matériaux organo-inorgano-montmorillonites (MOIM) ou argiles pontées mixtes [68].

III. Propriétés des silicates poreux (Exemple : argiles et SBA-15)

III. 1. Morphologie

La **figure I. 10** présente les diffractogrammes DRX de deux nanocomposites de polypropylènes, préparés avec 5% en argile organophile, et 10% de deux différents polypropylènes maléiques. Le pic caractéristique de la montmorillonite apparaît bien pour le nanocomposite 5% avec la plus faible teneur greffée, mais il est moins apparent pour celui 10%. Cela peut indiquer que le degré d'exfoliation est moins pour le nanocomposite 5%. Une bonne discrimination de la structure des trois nanocomposites peut être obtenue à partir de l'analyse des micrographes de la microscopie électronique à transmission. Deux images représentatives du nanocomposite sont présentées dans la **Figure. I.11** où les deux feuillets individuels exfoliés sont observés avec des empilements des feuillets intercalés [69].

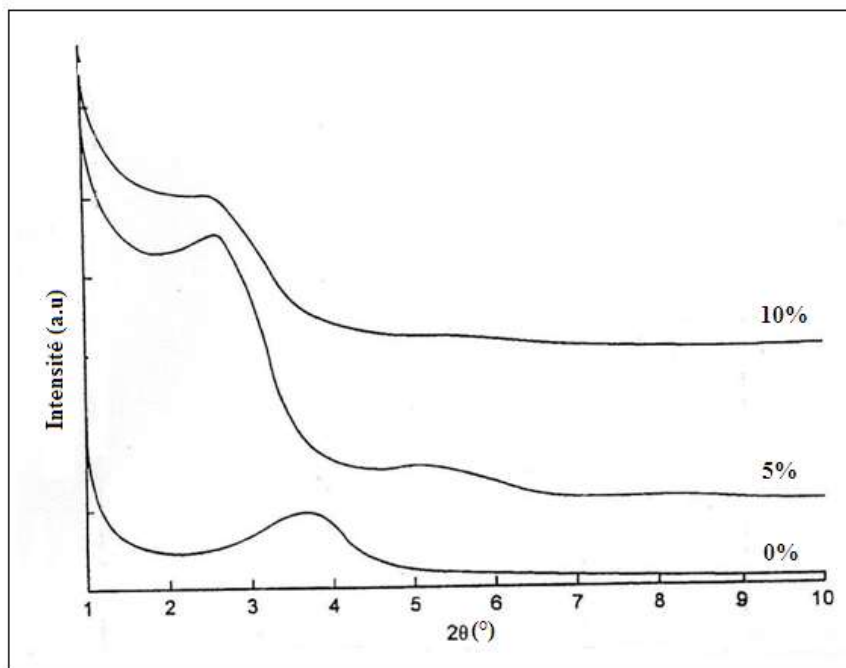


Figure. I. 10. Diffractogrammes RX de l'argile organophile et de deux polypropylènes nanocomposites avec 5% et 10% poids en argile organophile.

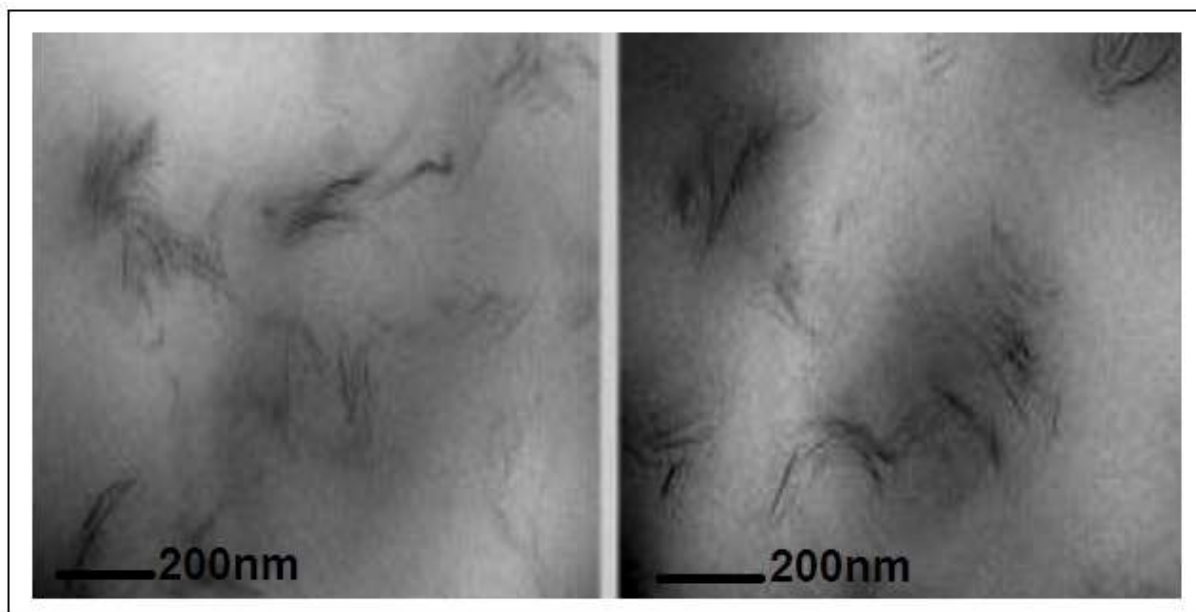


Figure I. 11. Deux images MET pour les nanocomposites à base de montmorillonite.

III. 2. Surfaces spécifiques des montmorillonites naturelles

La littérature mentionne plusieurs montmorillonites naturelles de surfaces spécifiques comprises entre 80 et 100 m²/g [70]. Les surfaces spécifiques, les plus répandues dans la littérature, sont rassemblées dans le **tableau I. 5**. Elles montrent que l'aire spécifique de la

montmorillonite de Maghnia est la plus élevée, comparée aux montmorillonites d'autres régions dans le monde.

Tableau I. 5 : Surfaces spécifiques de certaines montmorillonites naturelles.

Origines de l'argile montmorillonite naturelle	Surface spécifique BET (m ² /g)
Maghnia (ouest d'Algérie)	70 [71]
Tataouine (sud Tunisie)	47 [71]
Expanisa (France)	67 [72]
Wyoming (USA)	56 [73]
Guangdong (Chine)	39 [74]

III. 2. 1. Propriétés acido-basiques d'une argile naturelle

L'acidité des catalyseurs est une notion complexe qui dépend de plusieurs paramètres tels que :

- la nature des sites acides (Bronsted, Lewis..).
- le nombre de sites acides.
- la force des sites acides et leur répartition à la surface du solide.

Le caractère acido-basique des argiles est généralement assigné aux groupements silanols ou aluminols superficiels de bordure X-OH (X= Al ou Si) [75]. Le rapport Si/Al fixe le nombre de sites acides potentiels et détermine la distance moyenne entre ces sites. D'après la littérature [75], les phénomènes d'adsorption sur les composés argileux sont attribués aux propriétés acido-basiques des surfaces latérales. L'approche communément admise est une approche de type Brönsted. Selon cette approche, les réactions d'adsorption ne sont possibles que par ionisation des groupes fonctionnels de bordure. Cependant, les atomes de silicium et d'aluminium de bordure fixeraient des groupements OH⁻ pour donner des entités silanols (Si-OH) ionisés ayant un comportement acide (Si-O/H⁺) et des entités aluminols (Al-OH) ayant un comportement amphotère (AlO⁻/H⁺ ou Al⁺/OH⁻) [75].

D'autres études concernant le comportement des argiles en milieu aqueux (**figure I .12**), considèrent que les surfaces basales siliceuses sont chargées négativement en regardant les surfaces latérales qui seraient électriquement neutres [76, 77]. Sur la surface basale siliceuse, où un atome d'oxygène est lié à deux atomes de silicium, se fixent uniquement les récepteurs d'électrons (cations ou l'hydrogène des molécules d'eau). Alors que, sur la surface latérale, contenant des groupes O^{δ-} – H^{δ+}, peuvent se greffer les donneurs ou accepteurs d'électrons.

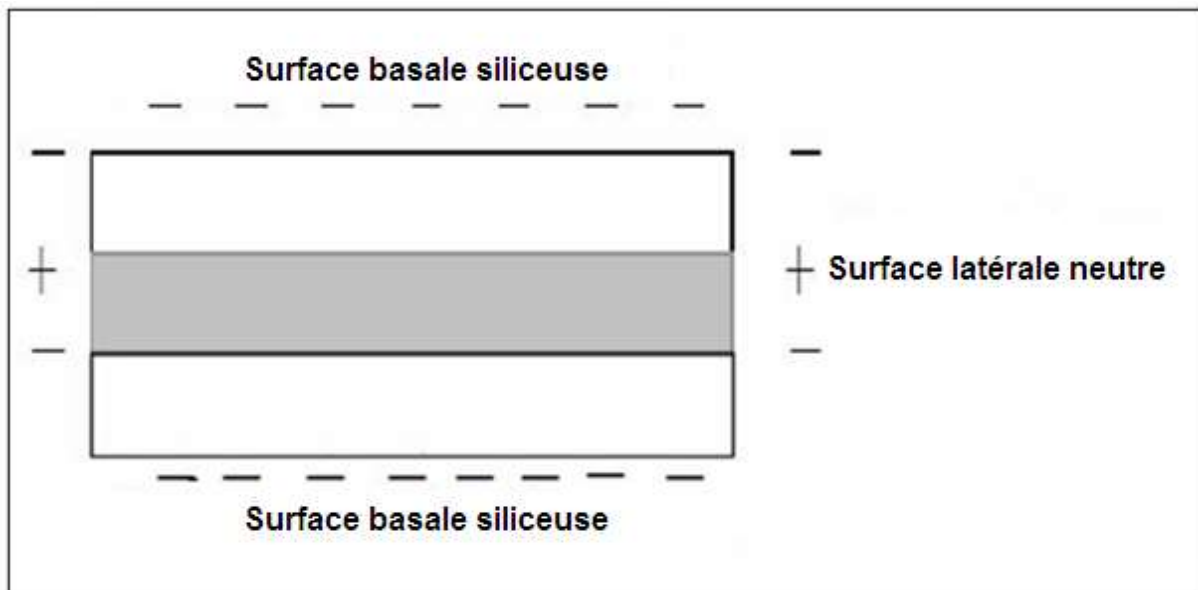


Figure I. 12 : Etats des charges de surface d'une plaquette d'argile 2/1 (T-O-T) [76].

III. 2. 2. Modifications physico-chimiques de la montmorillonite

III. 2. 2. 1. Défloculation basique et intercalation de la montmorillonite

Les argiles montmorillonites naturelles peuvent aussi admettre des composés polaires ou ioniques dans leur entre-couche. L'adsorption de ces composés conduit aux phénomènes de purification sodique et de l'intercalation. La **Figure I. 13** décrit les différentes étapes de purification sodique et d'intercalation.

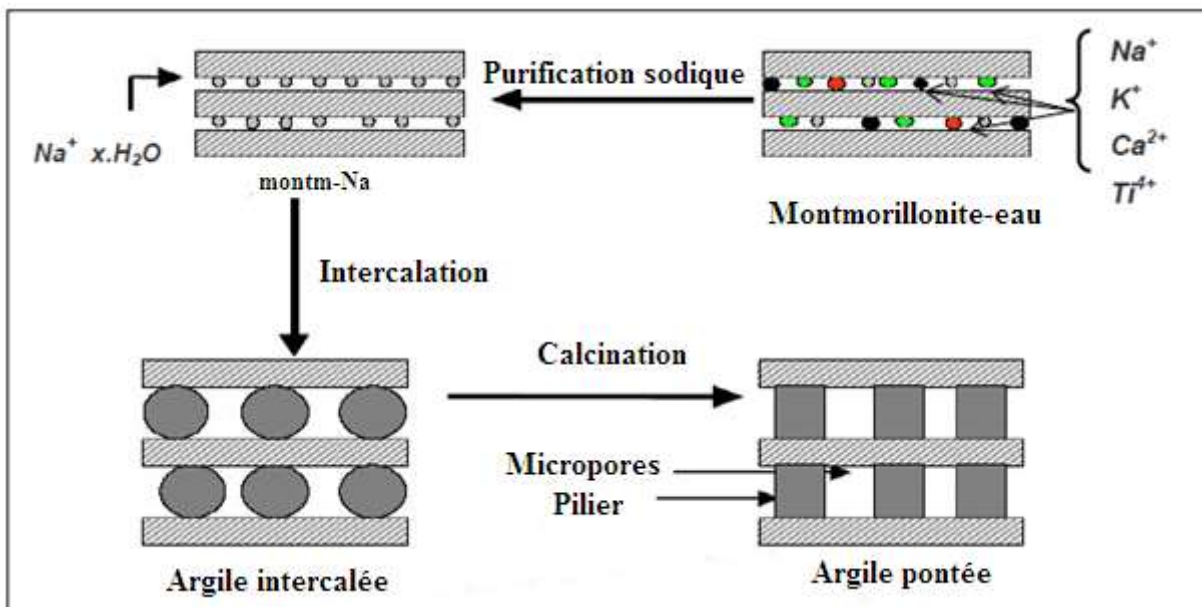


Figure I. 13 : Etapes de purification sodique et d'intercalation.

La défloculation est une purification sodique ; elle consiste à traiter une suspension colloïdale argileuse par une solution de NaOH, et sert à remplacer tous les cations échangeables de diverses natures (K^+ , Ca^{2+} , Ti^{4+} ...etc.) présents initialement dans l'espace interfoliaire de l'argile montmorillonite, par des cations de même nature en l'occurrence Na^+ . Cette opération est suivie de plusieurs lavages successifs à l'eau désionisée. L'argile montmorillonite, sous sa forme sodique, est prête pour l'étape d'intercalation.

III. 2. 2. 2. Intercalation et pontage

Le terme intercalation décrit l'insertion réversible d'une espèce chimique invitée entre les feuillets de la montmorillonite. Dans ce processus, les cations Na^+ seront échangés par des polycations métalliques simples ou mixtes qui s'insèrent entre les feuillets en formant des ponts afin d'obtenir une argile intercalée microporeuse à structure rigide avec un grand espacement interfoliaire. L'espacement basal d_{001} dépend de la taille des molécules du polycation métallique impliqué. Cette intercalation entraîne une perturbation des propriétés géométriques, chimiques, électroniques et optiques de la montmorillonite. En effet, les liaisons entre les polycations et la montmorillonite varient largement du type dipolaire Van der Waals (pseudo-physisorption), au type métallique et ionique.

Dans l'étape de pontage, les molécules du polycation seront transformées, par une calcination, en piliers oxydes. L'argile intercalée et calcinée est une argile pontée. Les procédés de pontages, rapportés dans la littérature sont très nombreux. Cependant, G.W. Brindley et col [78] et D.E.W. Vaughan et col. [79-81] ont été les premiers auteurs ayant réalisé le pontage de la montmorillonite avec un polycation d'aluminium. Différents cations, autres que l'aluminium, ont servi aux pontages de la montmorillonite, parmi lesquels : Fe [72, 83], Pb [84, 85].

III. 2. 2. 3. Réaction de greffage covalent

Il existe trois types de réactions de greffage : (i) Greffage organique, (ii) Greffage organométallique (iii) Greffage covalent. Les réactions de greffage covalent sont des réactions impliquant la formation de liaisons covalentes entre une espèce adsorbée (cation métallique) et les groupements fonctionnels réactifs de surface du substrat solide (argile, silice, noir de carbone, etc ...) [86]. Les molécules impliquées peuvent être de faible taille ou, au contraire des macromolécules. Les groupements fonctionnels de surface, mis en jeu dans le greffage covalent, sont des groupements carboxyliques ($-COOH$), amines ($-NH_2$), hydroxyles ($-OH$) ou thiols ($-SH$). Généralement, le site de greffage d'un support de type oxyde est souvent un groupe hydroxyle OH de surface [86]. Cependant, il n'est pas exclu d'envisager la possibilité

d'une réaction entre d'autres oxygènes de surface tels que les oxygènes liant deux métaux greffés. Pour le greffage covalent des argiles de type smectites ; l'immobilisation des groupements métalliques à la surface de l'argile peut se faire sur des phyllosilicates naturelles [86], des smectites gonflantes et des smectites pontées. L'immobilisation de cations métalliques par les phyllosilicates naturelles est un processus souvent rencontré dans le domaine de l'environnement géologique, de métaux lourds et de polluants organiques industriels [87, 88]. Pour le greffage covalent sur les smectites pontées [89], il peut être influencé par :

- La charge négative des couches d'argile qui est provoquée par les substitutions isomorphes dans les feuillets et elle définit la capacité de l'argile à adsorber des cations métalliques.
- Le type de cation de l'entre-couche et la nature du cation à greffer (cation monovalent, divalent, trivalent...etc).
- La structure de l'argile comme l'exemple de la montmorillonite.
- Le site d'adsorption sélectif du cation (tétraédrique, octaédrique, surface basale, sites internes de l'entrecouche).

III. 3. Processus de déshydroxylation d'une montmorillonite intercalée

L'unanimité des auteurs ont observé, que le processus de déshydroxylation des argiles intercalées est généralement une transformation associée aux pics endothermiques observés au voisinage de 100°C et 250°C avec un troisième pic situé à une température moyenne de 350°C [90]. L'endotherme, aux alentours de 100°C, peut être attribué à l'eau de l'intercouche et à l'eau de traitement (exposition à l'humidité atmosphérique). L'endotherme à 250°C, pour les argiles intercalées, est liée à la déshydroxylation des espèces oligomériques situées dans l'espace interlamellaire mais aussi à la déshydroxylation des impuretés adsorbées à leur surface [91]. La déshydroxylation à 350°C correspond au départ de l'eau de constitution suivant un mécanisme de diffusion [92]. La déshydroxylation fait l'objet d'un certain nombre de controverses liées à son mécanisme. Certains auteurs pensent que l'ion Fe^{3+} de bordure, de symétrie octaédrique, pourrait entraîner un désordre structural favorable à la déshydroxylation [93]. D'autres auteurs [94] avancent que cette déshydroxylation pourrait même débuter aux alentours des sites octaédriques occupés par les ions Fe^{3+} .

III. 4. Domaine d'utilisation de la montmorillonite

Puisque la montmorillonite possède un gonflement important et une grande capacité d'échange qui est connu comme un champ d'application très varié [95]. Ils sont couramment employées en ;

- Fabrication des boues de forage.

- Travaux publics (aménagement des barrages, routes).
- Peinture et vernis (émulsionnant).
- Pharmacie (pour certaines préparations).
- Industrie du pétrole (catalyseur).
- Epuration des eaux usées.
- Céramique.
- Fabrication des graisses bentonites.

VI. Stockage de l'hydrogène par adsorption dans des adsorbants à base de silicium

VI. 1. Phénomène d'adsorption

On appelle adsorption, la rétention de molécules de gaz ou liquide sur une surface solide. Les interactions responsables de l'adsorption sont des forces de Van der Waals et électrostatiques, dues à la polarité des surfaces et à la polarisabilité des molécules. Les liaisons intermoléculaires ainsi formées sont faibles.

La quantité adsorbée augmente avec la pression du gaz dont elle peut aller de quelques molécules sur la surface, puis une monocouche et jusqu'à plusieurs couches formant une véritable phase liquide, surtout dans les micropores (**Figure I. 14**). On comprend l'utilité de solides microporeux à grande surface interne pour obtenir de grandes quantités fixées dans un petit volume. La plus connue des applications d'un tel procédé est l'utilisation d'une colonne adsorbante, remplie d'un adsorbant hydrophile adapté comme dessiccateur afin d'éliminer toute trace d'humidité d'un gaz ou d'une vapeur [96].

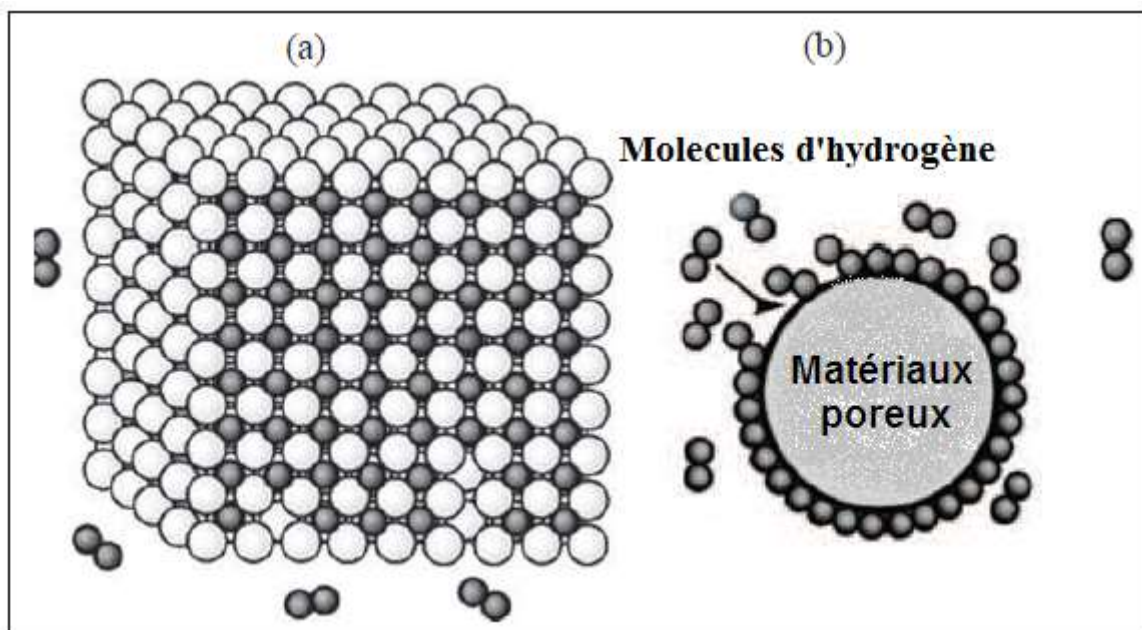


Figure I. 14 : Schéma d'absorption (a) et (b) d'adsorption d'hydrogène [97].

VI. 1. 1. Adsorption physique et chimique

Lorsqu'on évoque le phénomène d'adsorption, il est indispensable de distinguer la physisorption, impliquant des forces intermoléculaires faibles, et la chimisorption qui conduit à la formation de liaisons covalentes entre les molécules adsorbées et la surface de l'adsorbant. Cette distinction est utile et il y a beaucoup de cas intermédiaires. La plupart des procédés de stockage par adsorption implique un phénomène de physisorption plutôt que de chimisorption (**tableau I. 6**).

Tableau I. 6: Comparaison des phénomènes de physisorption et de chimisorption.

Adsorption physique	Adsorption chimique
Chaleur d'adsorption basse (entre le tiers et la moitié de la chaleur latente de vaporisation)	Chaleur d'adsorption élevée (supérieur à 2 ou 3 fois la chaleur latente de vaporisation)
Faiblement spécifique	Hautement spécifique
Monocouche ou multicouche. Pas de dissociation des espèces adsorbées. Significative seulement à relativement basse température.	Uniquement monocouche. Peut entraîner une dissociation. Possible sur une large gamme de températures.
Rapide, non activée, réversible. Pas de transfert d'électrons bien qu'une polarisation de l'adsorbât soit possible.	Activée, peut être lente et irréversible. Transfert d'électrons conduisant à la formation de liaison entre l'adsorbat et la surface.

VI. 1. 2. Diffusion de surface

La diffusion de surface représente le processus de transport des molécules adsorbées sur la surface par un mécanisme de saut entre les sites d'adsorption. Ce processus est activé et la diffusivité de surface dépend de la température.

VI. 1. 3. Mécanismes d'entrée de l'hydrogène dans les métaux

L'hydrogène ne peut entrer dans les métaux, liquides ou solides, à l'état moléculaire et le gaz doit préalablement passer à l'état atomique avant d'être absorbé et ensuite diffusé. Les cas les plus connus de ce passage à l'état atomique sont la dissociation au contact du métal de l'hydrogène moléculaire, la dissociation d'un composé hydrogéné, en particulier, de la vapeur d'eau et la réaction chimique ou électrolytique libérant de l'hydrogène atomique au contact du métal.

VI. 1. 4. Diffusion de l'hydrogène dans les métaux

Plusieurs phénomènes physiques tels que la résistivité électrique, le taux d'absorption et de désorption d'hydrogène sont plus ou moins directement liés aux coefficients de diffusion d'hydrogène [98]. Les caractères généraux de la diffusion des éléments légers tels que l'hydrogène, azote, carbone dans les métaux [99]. La diffusion interstitielle peut se produire, à des températures qui sont en dessous de celles auxquelles se produit la diffusion d'éléments de substitution dans le même métal solvant. En fait, il a été observé que la diffusion du carbone dans le fer est effectuée à 293 K. Toutefois, s'il paraît y avoir quelques preuves expérimentales du déplacement du carbone dans le réseau du fer sous l'effet d'un champ électrique, il ne semble pas exister actuellement de preuve convaincante du déplacement de l'hydrogène dans ces conditions [99]. Dans le cas du fer, l'hydrogène se rassemble probablement dans les défauts en relation dans le réseau du fer alpha avec ce système [99].

Entre autre, l'hydrogène en tant qu'élément interstitiel devrait se situer soit au centre des faces. Une position d'équilibre à caractère tétraédrale peut être possible. Elle est plus conforme avec la théorie selon laquelle, dans une structure cubique, le nombre de premiers voisins de l'interstitiel en équilibre doit être maximum.

Comme conséquences de la présence d'hydrogène dans un métal, la fragilisation sous la dénomination due à l'hydrogène [99]. Dans un fer ou un acier chargé en hydrogène, lors des déformations plastiques, il y a balayage et entraînement des protons par les dislocations mises en mouvement, les dislocations viennent s'empiler et s'immobiliser sur certains défauts de structure ce qui peut résulter en des fractures, provoquant des concentrations locales en hydrogène [100]. Seuls paraissent pouvoir acquérir une fragilisation par l'hydrogène, de type analogue à celle du fer, les métaux de transition et notamment le titane, le vanadium et peut être le nickel. Elle peut même avoir des conséquences intéressantes [101], il est possible d'augmenter le rapport avec lequel l'hydrogène est absorbé simplement en faisant subir à l'alliage des cycles d'exposition à l'hydrogène à haute pression au dernier stage de la procédure d'activation, après plusieurs expositions initiales à des cycles d'absorption-désorption d'hydrogène. Cela vient du fait que le changement engendre une différence suffisante dans la structure pour produire une large tension [101].

VI. 2. Processus d'absorption

Les composés modifiés qui réagissent avec l'hydrogène selon un mécanisme qui peut se décomposer en cinq étapes :

- adsorption du dihydrogène gazeux à la surface;

- réduction d'éventuelles couches de passivation d'oxydes, de nitrures ou de sulfures (activation) ;
- dissociation du dihydrogène ;
- absorption (ou chimisorption) des atomes d'hydrogène en surface de l'échantillon.

L'hydrogène forme des liaisons métalliques avec le composé pour former une monocouche hydrurée. Lors de cette étape, l'hydrure métallique se forme ;

- diffusion de l'hydrogène vers le cœur du matériau. Les hydrogènes migrent de proche en proche avec une fréquence de saut dépendant de la température [102]. Cette dernière étape est réversible ce qui permet aux entités d'hydrogène de se déplacer dans un sens ou dans l'autre en fonction de la température et de la pression.

D'après ce mécanisme d'absorption, les atomes d'hydrogène pénètrent la structure du composé pour venir se placer en site interstitiel **figure I. 15**. L'occupation des sites interstitiels est limitée par deux paramètres [101, 102] :

- Un paramètre électronique : Il existe un transfert de charge entre l'hydrogène et le métal qui induit la création d'une charge électrique sur l'atome d'hydrogène. Des interactions répulsives entre les atomes d'hydrogène apparaissent alors dans la structure, imposant une distance H-H minimale de 2,1 Å [103].
- Un paramètre géométrique : Il a été démontré que pour qu'un atome d'hydrogène se place dans un site interstitiel, la taille minimale du site doit être de 0,4 Å [104].

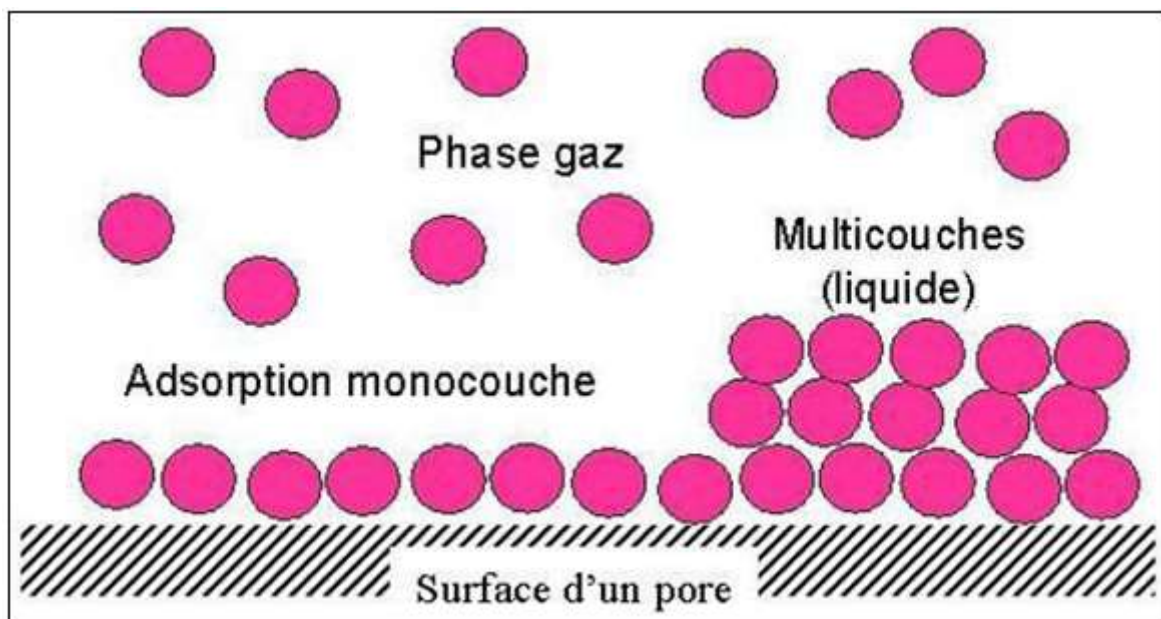


Figure I. 15: Phénomène d'adsorption.

Par ailleurs, l'absorption d'hydrogène entraîne des modifications microscopiques et macroscopiques [105-108]. D'un point de vue microscopique, ce mécanisme induit une expansion de la maille cristalline. De plus, dans certains cas, autour de l'hydrogène inséré, les positions atomiques des éléments voisins peuvent être modifiées. Ceci peut conduire à une réorganisation structurale [109, 110]. C'est le cas, par exemple, du composé hexagonal Mg_2Ni qui devient monoclinique ou cubique au-dessus de 250°C lors de la formation de l'hydruure Mg_2NiH_4 [111]. De plus, l'insertion d'hydrogène conduit généralement à une diminution de la taille des cristallites.

L'insertion de l'hydrogène est aussi responsable, d'un point de vue macroscopique, de l'apparition de contraintes mécaniques qui, dans certains cas, peuvent conduire à la réduction en poudre de l'échantillon massif [111]. Il est intéressant de noter que les différents effets induits par l'absorption d'hydrogène tel que l'amorphisation sont utilisés de façon industrielle pour contrôler la morphologie de certains matériaux.

VI. 3. Intérêt des matériaux poreux pour le stockage des gaz

Les matériaux poreux sont très utilisés pour leurs propriétés d'adsorption, structurales et physicochimiques. Ils servent dans l'industrie pour la catalyse chimique, le confinement des gaz toxiques ou des déchets nucléaires, la filtration d'eau, ou la séparation de phases, etc.

Ces propriétés sont très dépendantes de la nature chimique du matériau, de la taille des pores qui le constituent. Contrairement aux matériaux volumiques denses, ils ont la particularité d'avoir des quantités de surface spécifiques très élevées. Les propriétés d'adsorption des matériaux carbonés poreux sont difficiles à étudier, car ils n'ont généralement pas de structures très régulières et ordonnées. Il est alors difficile de corréler les structures aux propriétés de stockage et d'identifier quels sont les paramètres jouant un rôle majeur pour augmenter les quantités adsorbées. Expérimentalement, l'accès aux structures internes des pores à une échelle atomique est impossible. La chimie du carbone rend également l'étude des propriétés d'adsorption complexe, car le carbone a une tendance à pouvoir former des liaisons avec de nombreux éléments, comme l'azote ou l'oxygène, et l'obtention de phases purement carbonées à porosité contrôlée n'est pas simple.

Les isothermes d'adsorptions de gaz (l'adsorbat) dans un système poreux (le substrat) représentent la quantité de matière incorporée dans les pores en fonction de la pression et pour une température fixée. Les quantités adsorbées sont reliées directement aux tailles des pores du matériau, et à la surface accessible du solide accessible au gaz. Typiquement, l'étude des propriétés d'adsorption de gaz dans les pores des zéolithes, dont les structures à l'échelle

atomique sont aujourd'hui parfaitement déterminées, a permis de mieux comprendre les phénomènes d'adsorption et de condensation des fluides confinés, et leurs propriétés de diffusion dans les réseaux de pores.

VI. 4. Adsorption d'un gaz dans un solide

Les solides poreux peuvent retenir des volumes importants de gaz condensable. Il est généralement accompagné d'un dégagement de chaleur et croît avec la facilité de liquéfaction du gaz [112, 113].

Quand un gaz réagit avec une surface solide, il faut bien admettre que dans une première étape, le gaz arrive en surface puis réagit avec le solide. De plus, à l'intérieur d'un solide, les ions, les atomes ou les molécules du réseau sont maintenus par des liaisons chimiques à des positions d'équilibre bien définies ; de ce fait il existera en surface des liaisons qui ne sont pas utilisées.

Généralement, l'adsorption a lieu jusqu'à l'établissement d'un équilibre entre les molécules adsorbées et celles en phase gazeuse. L'équilibre s'établit à une vitesse, qui dépend de la température, de la pression, et des forces qui entrent en jeu entre le gaz ou le liquide et le solide [114].

□ La physisorption est due à l'interaction faible des nuages électroniques du gaz ou du liquide avec la surface solide, ces forces à longue distance de Van's der Wall sont très peu énergétiques (< 0.3 eV) et certains espèces comme les gaz rares ne peuvent se lier que de cette manière. Ainsi elles sont des forces attractives, comme l'interaction dipole-dipole, et les forces similaires se produisant lors de la condensation de vapeur sur un liquide de même composition. Des surfaces particulièrement inertes (graphite, silicium passivé à l'hydrogène, rhénium sulfuré) peuvent favoriser la physisorption mais en général la température de celle-ci doit être basse car l'agitation thermique suffit à fournir l'énergie nécessaire à la désorption [115].

□ La chimisorption qui implique les liaisons chimiques similaires celles qui se produisent lors d'une réaction chimique où il y a un transfert d'électrons entre le solide et le gaz, c'est à-dire des électrons sont partagés entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant, donc les orbitales électroniques de ses derniers se recouvrent. Ce type d'adsorption est localisé et très énergétique (>1 eV) [116]. Expérimentalement, il est possible de distinguer entre les deux types d'adsorption en utilisant plusieurs critères comme : la chaleur d'adsorption et la vitesse du processus [117] (**figure I. 16**).

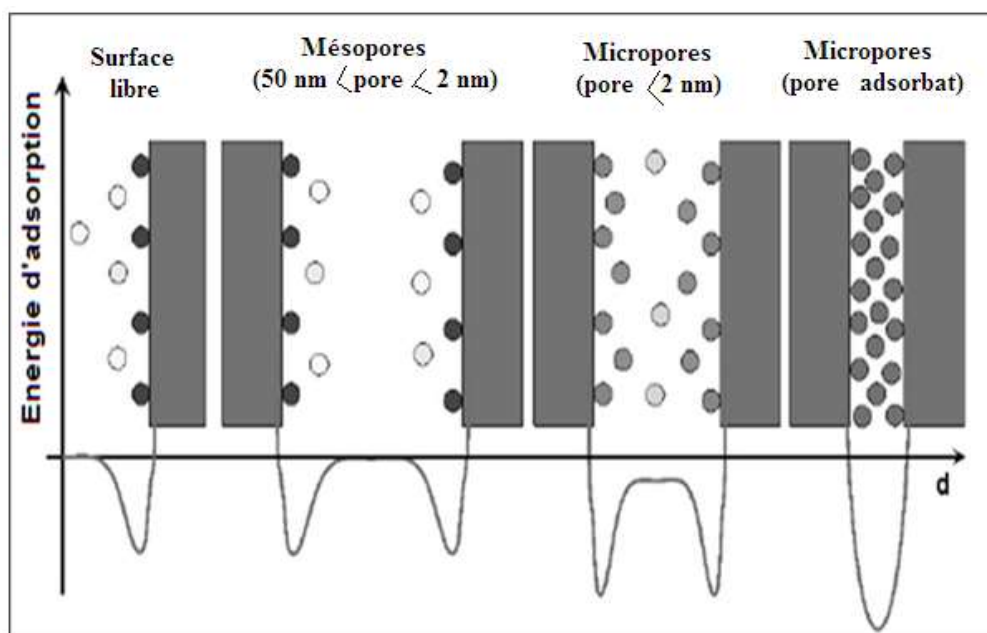


Figure I. 16: Schémas phénoménologique de l'adsorption des gaz dans un système poreux.

VI. 5. Importance de l'état de la surface et mécanismes d'activation

Le passage d'hydrogène à travers une surface est étroitement lié à l'état de cette surface. Pour qu'un métal puisse atteindre sa capacité d'absorption d'hydrogène optimale, il faut lui faire subir un traitement spécial qu'on appelle mécanisme d'activation. Cela consiste à l'obtention d'une surface non oxydée et propre qui favorise le passage de l'hydrogène. Le palladium a été le premier absorbant métallique d'hydrogène dont on a mesuré un rapport atomique hydrogène absorbé/métal qui soit de l'ordre de l'unité. Cependant il a été prouvé que l'absorption d'hydrogène par le palladium dépend des conditions que doit satisfaire la surface du métal [118].

Quand d'autres éléments métalliques ont été ajoutés à la liste des absorbants d'hydrogène, il a été remarqué [118] qu'en plusieurs cas, les conditions de la surface du métal avaient une importance déterminante pour obtenir un optimum d'absorption et le métal devrait être activé. Le processus d'activation était souvent vaguement décrit, mais il apparaît toujours comme une pré exposition du métal à l'hydrogène sur une période longue par rapport au temps optimal d'absorption d'hydrogène. En plus de l'état de surface, la structure cristalline, nano-cristalline ou amorphe du matériau influe d'une façon très importante sur la stabilité et la capacité d'absorption [119]. D'un autre côté plusieurs composés intermétalliques ne demandent qu'un petit traitement d'activation.

Pour l'usage des bains absorbants d'hydrogène à des fins énergétiques efficaces, le coût du matériel est d'un intérêt important, et cela fait que pour des matériaux qui ne sont pas très dispendieux, on est prêt à considérer des procédures d'activation pénibles pour les rendre de bons absorbants d'hydrogène. Cela est vrai, même si ces procédures doivent être répétées dans le cas où l'hydrogène est contaminé par des impuretés gazeuses qui empoisonnent l'absorbant. En fait, si on finit par comprendre et exercer un certain contrôle sur le processus d'activation de quelques absorbants d'hydrogène qui sont moins chers et facilement disponibles sur le marché, on peut espérer qu'une utilisation plus vaste du stockage d'hydrogène sera mise de l'avant et que son utilisation comme facteur énergétique familier deviendra une réalité pratique. Dans le même contexte, remarquons que contrôler le processus d'activation, c'est aussi savoir comment engendrer des situations pratiques qui favorisent un maintien plus long de l'hydrogène dans l'absorbant, donc des conditions de surface du métal qui interdisent la sortie d'hydrogène [120].

Ainsi, récemment, Zaluski et al affirmaient que l'addition d'une petite quantité de palladium, de l'ordre de 1 % en poids, à la poudre du métal broyé et rendu sous forme nanocristalline permet d'éviter totalement le processus d'activation [121]. Cette méthode permet au métal d'absorber aisément de l'hydrogène, à la température de la pièce, sans avoir recours à aucune activation.

VI. 6. Types de stockage de l'hydrogène

VI. 6. 1. Stockage sous pression

Le système de stockage, actuellement le plus exploité utilise la compression d'hydrogène à haute pression (35MPa) dans des cylindres constitués d'une enveloppe interne en aluminium et d'une structure externe formée de fibre de carbone ou de verre enrobée dans une résine thermodurcissable. Récemment de nouveaux cylindres constitués de matériaux composites ont été développés qui peuvent travailler jusqu'à 80 MPa [122]. Dans ces cylindres, l'hydrogène est comprimé même si le processus de compression est isotherme. Mais si on considère que dans un système réel la compression n'est jamais isotherme, une énergie supplémentaire est nécessaire.

VI. 6. 2. Stockage cryogénique

L'hydrogène liquide est stocké dans des réservoirs cryogéniques à une température de 21.2 K à pression atmosphérique. À cause de sa température critique (33 K), l'hydrogène liquide doit être stocké dans des systèmes ouverts parce qu'il n'existe pas sous forme liquide au-dessus de sa température critique. La pression dans un système fermé pourrait, en effet,

atteindre environ 100 MPa. Les difficultés majeures pour la diffusion de cette méthode restent liées au coût du processus [122].

VI. 6. 3. Stockage par adsorption

Un autre des solutions possibles qui a attiré beaucoup d'attention, surtout depuis les années 90, c'est l'adsorption d'hydrogène dans des matériaux poreux à grande surface spécifique. Dans ces composés, l'hydrogène est physisorbé dans les pores. La physisorption peut être décrite comme un enrichissement des molécules de gaz à l'interface entre une surface solide et la phase gazeuse. Ce phénomène est une combinaison des interactions attractives faibles de type Van der Waals et des interactions répulsives à courte distance qui existent entre la phase adsorbant et la molécule adsorbée. Les interactions de nature attractive dues aux forces à grande distance génèrent des fluctuations de la distribution de charges des molécules du gaz et des atomes sur la surface. Le résultat est l'attraction entre dipôles induits et temporaires. Cependant, à courte distance, la superposition entre les nuages électroniques des molécules du gaz et du substrat est très importante et la répulsion croît rapidement.

VI. 6. 4. Stockage par absorption

Parmi les systèmes de stockage d'hydrogène envisagés, les seuls à avoir aujourd'hui une application commerciale sont les hydrures métalliques. Cependant, d'autres matériaux tels que les hydrures métalliques complexes grâce à leur capacité massique potentiellement très importante, ont été développés.

À la différence des composés poreux, les hydrures classiques et les hydrures complexes tels que les alanates et les borohydrures absorbent l'hydrogène. Comme il a été décrit précédemment l'interaction initiale entre une molécule d'hydrogène et la surface d'un solide adsorbant est de type Van de Waals. Mais si l'énergie cinétique est suffisante pour relâcher la force de liaison H-H (barrière d'activation), les deux atomes d'hydrogène peuvent être séparés et être plus fortement attirés vers la surface (chimisorption). Une fois les atomes d'hydrogène on été dissociés, ils peuvent interagir avec les autres atomes présents sur la surface en formant une couche. Ensuite ces atomes peuvent diffuser à l'intérieur du réseau cristallin et se placer dans des interstices en générant une expansion du volume. Si la concentration des atomes dans les interstices devient importante, une forte interaction H-H existe et une phase hydrure se forme et croît [123].

Références bibliographiques

- [1] T. Alleau, Fiche 0.1, Mémento de l'Hydrogène, AFH2, (2008).
- [2] C. Devillers, K. Pehr, J. S. Duffield, D. Weinmann, H. Vandenborre, A. Gonzales, R. Wurster, M. Kester, F. Heurtaux, P. Ekdunge, Rev Eng Renewable 1 (1998) 12.
- [3] K. Ayers, Proton Energy Systems, J. Fuel Cell Hy Energy, (2011).
- [4] R. Levie, J. Electroanal. Chem, 476 (1999) 92–93.
- [5] K. Richa, R. Sawhney, Renewable Sust Energy, 12 (2008) 553-563.
- [6] A. Foh, N. Bro, Labo. 145 (1979) 50.
- [7] T. Tani, N. Sekiguchi, M. Sakakai et D. Ohta, J. Sol Energy, 68 (2000) 143 – 149.
- [8] T. N. Veziroglu, J. Padin et A. Shahin, Int. J. Hydrogen En, 25 (2000) 295.
- [9] N. Ouellette, H.-H. Rogner, D.S. Scott, Int. J. Hydrogen En, 20 (1995) 865–871
- [10] P. Ahmadi, I. Dincer, A. Marc, 40 (2015) 7601-7608.
- [11] L. Wei, H.Han, J. Shen, Int. J. Hydrogen En, 17, (2012) 12980-12986.
- [12] M. Clausse, F. Meunier, J. Coulié, E. Herail, Int. J. Refrigeration, 4 (2009) 712 719.
- [13] R. Momirlan, T. Veziroglu, Ren. Sust. Energy Rev. 3 (1999) 219.
- [14] H. Derbal, R. Miri, A. M’Raoui, Rev. Energy Ren, 8 (2005) 137–156.
- [15] J. Tissot, P. Boulet, F. Trinquet, L. Fournaison, M. Lejeune, F. Liaudet, Int. J. Refrigeration, 38 (2014) 93-105.
- [16] W.J. Buttner, R. Burgess, C. Rivkin, M.B. Post, L. Brett, V. Palmisano, P. Moretto, Int. J. Hydrogen En, 35 (2014) 20484-20490.
- [17] F. Fiegenbaum, E.M. Martini, O. Michèle, R. Márcia, F. Roberto, J. P. Sources, 243 (2013) 822-825
- [18] G. N. Tzimas, J. Barkun, P. Metrakos, Int. J. Hydrogen En, 8 (2002) 411.
- [19] Anil V. Virkar, Greg Tao, Int. J. Hydrogen En, 40 (2015) 5561-5577.
- [20] A. Züttel, Nature, 91 (2004) 157-172.
- [21] L. Schlapbach, A. Züttel, Nature, 414 (2001) 353-358.
- [22] G.B. Rawls, T. Adams, N.L. Newhouse, J.Gaseous Hyd. Embrit. Mat. Energy Tec, (2012) 3-50.
- [23] S. Satypal, J. Petrovic, C. Read, G. Thomas, G. Ordaz, J. Cat. Today, 120 (2007) 246-256.
- [25] R. Ströbel, J. Garche, P.T. Moseley, L. Jörissen, G. Wolf, J. Pow. Sources, 159 (2006) 781-801.

- [26] M. Rzepka, P. Lamp, M. A. De La Casa-Lillo, J. Phys. Chem. B, 102 (1998) 10894-10898.
- [27] S. K. Bhatia, A. L. Myers, J. Langmuir, 22 (2006) 1688-1700.
- [28] R. Ströbel, J. Garche, P.T. Moseley, L. Jörissen, G. Wolf, J. Pow. Sources, 159 (2006) 781-801.
- [29] E. Poirier, R. Chahine, P. Bénard, D. Cossement, L. Lafi, E. Mélançon, T.K. Bose, S. Désilets, J. App. phys A, 78 (2004) 961-967.
- [30] J. P. Singer, A. Mayergoyz, C. Portet, E. Schneider, Y. Gogotsi, J.E. Fischer, J. Mic Meso. Mater, 116 (2008) 469-472.
- [31] S. Iijima, T. Ichihashi, Nature, 363 (1993) 603-605.
- [32] C. Li, T. W. Chou, J. Carbon, 45 (2007) 922-930.
- [33] H-M. Cheng, Q-H. Yang, C. Liu, J. Carbon, 39 (2001) 1447-1454.
- [34] F. Schüth, K. S. W. Sing, J. Weitkamp, J. Wiley-VCH, 2 (2002) 50.
- [35] J. Dong, X. Wang, H. Xu, Q. Zhao, J. Li, Int.J.Hydro.Energy, 32 (2007) 4998-5004.
- [36] H. W. Langmi, A. Walton, M. M. Al-Mamouri, S. R. Johnson, D. Book, J. D. Speight, J. Alloy.Compnd, 356-357 (2003) 710-715.
- [37] V. B. Kazansky, V. Yu. Borovkov, A. Serich, H. G. Karge, J. Micro. Meso. Mater, 22 (1998) 251-259.
- [38] S. H. Jung, J. S. Lee, J. W. Yoon, D. P. Kim, J. S Chang, Int. J. Hydro. Energy, 32 (2007) 4233-4237.
- [39] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, and J. S. Beck, Nature, (1992) 359-710.
- [40] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, J. Am. Chem. Soc, 114 (1992) 10834-10843.
- [41] V. Alfredsson, M. Anderson, J. Chem. Mater, 8 (1996) 1141-1146.
- [42] R. Ryoo, S. H. Joo, and J. M. Kim, J. Phys. Chem. B, 103 (1999) 7435-7440.
- [43] A. K. Sinha, S. Seelan, T. Akita, S. Tsubota, M. Haruta, J. Appl. Cat. A, 240 (2003) 243-252.
- [44] K. Chaudhari, R. Bal, D. Srinivas, A. J. Chandwadkar, S. Sivasanker, J. Micro. Meso. Mater, 50 (2001) 209-218.
- [45] G. A. Eimer, S. G. Casuscelli, G. E. Ghione, M. E. Crivello, E. R. Herrero, J. Appl. Cat. A, 298 (2006) 232-242.
- [46] D. A. Sheppard, C.F. Maitland, C.E. Buckley, J. Alloy. Compnd, 404-406 (2005) 405-408.
- [47] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, J. Nature 42 (1999) 276-279.

- [48] J. L. C. Rowsell, A. R. Millward, K. S. Park, O. M. Yaghi, *J. Am Chem Society* 126 (2004) 5666-5667.
- [49] G. Millot, C. Roche, R. Saint-Loup, R. Chaux, H. Berger, J. Santos, *J. Chem. Phys.*, 173 (1993) 505-512.
- [50] B. Lavorel, R. Pykhov, G. Millot, *J. Quant. Spec. Rad. Transfer*, 49 (1993) 579-584
- [51] B. Lavorel, G. Millot, M. Rotger, G. Rouillé, H. Berger, H.W. Schrötter, *J. Mol. Struc.*, 30 (1992) 49-59
- [52] T. Taduy, F. Millot, G. Dhalenne, *J. Phys. Chem. Solids*, 53 (1992) 323-327.
- [53] G. Bronoel, A. Millot, N. Tassin, *J. Pow. Sources*, 34 (1991) 243-255.
- [54] Grim, R.E. *J. Geochem. Expl.*, 3 (1974) 84.
- [55] D. Damour, S. Salevetat, *Anal. J. Phys. Chim* 21 (1990) 3781-847.
- [56] E.P. Giannelis, *J. Adv. Mater*, 8 (1996) 29–35.
- [57] J. J. Fripiat, A. Servais, A. Leonard, *J. Bull. Soc. Chim. France*, (1962) 617-644.
- [58] G. W. Brindley, Ray S. J. *Amer. Mineral*, 49 (1964) 106-115.
- [59] S. Yariv, L. Heller, *J. Chem*, 8 (1970) 935-945.
- [60] S. W. Karich, D. S. Brown, T. A. Scott, *J. Water Res*, 13 (1979) 241-250.
- [61] C.W. Francis, *J. Soil. Sci*, 115 (1973) 40-54,
- [62] A. Gaboune, R. S. Sinha, A. Ait-Kadi, B. Ried, M. Bousmina, *J. Nanosci. Nanotech*, 6 (2006) 530-536.
- [63] P. Aranda, E. Ruiz-Hitzky, *J. Chem. Mater*, 4 (1992) 1395–403,
- [64] R.A. Vaia, H. Ishii, E.P. Giannelis, *J. Chem. Mater*, 5 (1993) 1694–6.
- [65] R. C. Zielke, J. J. Pinnavaia, *J. Clays Clay Miner*, 36 (1988) 403-408.
- [66] K. R. SrinivAsan, S. H. Fogler, *J. Clays Clay Miner*, 38 (1990) 287-293.
- [67] J. Q. Jiang, C. Cooper, S. Ouki, *J. Chemosphere*, 47 (2002) 711-716.
- [68] H. Khalaf, O. Bouras, V. Perrichon, *J. Micr. Mater*, 8 (1997) 141-150.
- [69] K. Jayaraman, S. Kumar, Publishing, (2006).
- [70] M.L. Gualtieri, A. F. Gualtieri, S.Gagliardi, P. Ruffini, R. Ferrari, M. Hanuskova, *J. Appl. Clay Sc*, 49 (2010) 269-275.
- [71] I. Jarraya, S. Fourmentin, M. Benzina, *J. Sct Chimique Tunisie*, 12 (2010) 139-149.
- [72] L. Chirchi, I. Mrad, A. Gorbil, *J. Chem. Phys*, 94 (1997) 1869-1882.
- [73] M. Abdellaoui, J. Barrault, C. Bouchoule, N.F. Srasra, F. Bergaya, *J. Chem. Phys*, 96 (1999) 419-429.
- [74] P.X. Wu, Z.W. Liao, H.F. Zhang, *J. Env. Int*, 26 (2001) 401-407.

- [75] K. Konan, C. Peyratout, M. Cerbelaud, A. Smith, J. Bonnet, A. Jacquet, J. Appl. Clay Science, 42 (2008) 252-257.
- [76] K. Shomglin, L. Turanli, H. R Wenk, P.J.M. Monteiro, G. Sposito, J. Cem. Conc. Research, 33 (2003) 1825-1830
- [77] E. Tombàcz, Z. Libor, E. Illés, A. Majzik, E. Klumpp, J. Organic. Geo, 35 (2004) 257-267.
- [78] G. W. Brindley, R. E. Sem, J. Clay. Miner, 12 (1977) 229.
- [79] D. E. W. Vaughan, R. J. Lussier, J. S. Magee, U.S. Patent, 4 (1979) 176-090.
- [80] D. E. W. Vaughan, R. J. Lussier, Heyden, London, (1980) 94.
- [81] D. E. W. Vaughan, R. J. Lussier, J. S. Magee, Jr., U.S. Patent, 4 (1981) 271-043.
- [82] D. H. Doff, N.H.J. Gangas, J.E.M. Allan, J.M.D. Coey, Clay Minerals, 23 (1988) 367.
- [83] S. Yamanaka, M. Hattori, J. Catal. Today, 2 (1988) 261.
- [84] M. Uehara, A. Yamazaki, R. Otsuka, S. Tsutsumi, J. Clays Science, 9 (1993) 1.
- [85] M. Uehara, A. Yamazaki, M. Suzuta, S. Tsutsumi, J. Clay. Min, 43 (1993) 744.
- [86] K. Charradi, N. Attia, F. BenHassine, M. Hammami, M. Sakly, J. Ath. Supplements, 9 (2008) 141.
- [87] A. Ajou, D. Harouna, C. Detellier, H. Alper, J. Molecular. Cata. A: Chem, 126 (1997) 55-60
- [88] E. Montarges, A. Moreau, J. Laurent, J. Appl. Clay .Science, 13 (1998) 165-185.
- [89] V. Lenoble, O. Bouras, V. Deluchat, B. Serpaud, J. Bollinger, J. Col. Int. Science, 2551 (2002) 52-58.
- [90] P. Pialy, N.Tessier, D.Njopwouo, J.Bonnet, J. Euro. Ceramic Society, 29 (2009) 1579-1586.
- [91] C. J. Goss, J. Miner. Magazine, 51 (1987) 437-451.
- [92] F. Toussaint, J.J. Fripiat, M.C. Gastuche, J. Phys. Chem., 67 (1963) 26-30.
- [93] P.A. Schroeder, R.J. Pruett, American Mineralogist, 81 (1996) 26-38.
- [94] I. Matyash, E.V. Polshin, J. Geo. Inter, 6 (1969) 676-680.
- [95] A. Pundt, R. Kirchheim, J. Mater. Res, 36 (2006) 555-608.
- [96] J.P. Metges, E. Gamelin, R. Faroux, V. Klein, G. Ganem, J.Y. Douillard, C. Stampfli, S.Corbinais, C. Riche, F. Grude, J. Euro. Can. Supplements, 7 (2009) 209.
- [97] P.P. Edwards, V.L. Kuznetsov, W.I.F. David. Int. J. Hydro. Energy. 365 (2007) 1043-1056.
- [98] G. G. Libowitz, Electrochemical Society Proceedings, 92 (1992) 3-22.
- [99] T. K. Bose, R. Chahine, L. Marchildon, M. St-Arnaud, J. Sci. Inst, 58 (1987) 2279-2283.

- [100] L. Guénée, V. Favre-Nicolin, K. J. alloys. compds, 348 **(2003)** 129-137.
- [101] L. Schlapbach, J. Appl Phys, 67 **(1992)** 15-95.
- [102] P. Gislou, G. Monteleone, P.P. Prosini, Int. J. Hyd. Energy, 34 **(2009)** 929-937.
- [103] A. C. Switendick, J. Phys. Chem, 117 **(1979)** 89-112.
- [104] D.G. Westlake, J. Less- Common Met, 91 **(1983)** 1–20.
- [105] J. Van Vucht, F.A. Kuijpers, J. Philips Resh. Report, 25 **(1970)** 133-140.
- [106] U. Eberle, G. Arnold, R. von Helmolt, J. P. Sources, 154 **(2006)** 456-460.
- [107] M. Kandavel, S. Ramaprabhu, M. Jung, H. Wipf, J. alloys. Compds, 404 **(2005)** 265-268.
- [108] M. Latroche, A. Percheron. J. P. Sources, 30 **(2005)** 471-482.
- [109] A. Züttel, J. Nature, 91 **(2004)** 157-172.
- [110] V.A. Yartys, R.V. Denys, B.C. Hauback, H. Fjellva, I.I. Bulyk, A.B. Riabov, Ya.M. Kalychak, J. alloys. Compds, 330-332 **(2002)** 132-140.
- [111] R.V. Denys, A.B. Riabov, V.A. Yartys, B.C. Hauback, H.W. Brinks, J. alloys compds, 356-357 **(2003)** 65-68.
- [112] J.J. Reilly, R.H. Wiswall, J. Inor. chem, 7 **(1968)** 2254-2256.
- [113] G. Sandrock. J. Alloys. Compds, 293-295 **(1999)** 877-888.
- [114] H. Kayser. J. Wied, Ann, 14 **(1881)** 451.
- [115] C.E. Chitour, J. Chem. Engineering, 76 **(2000)** 99-102.
- [116] R. Bisson, R. Bisson, L. Philippe, M. Châtelet, J. Sur. Science, 600 **(2006)** 4454-4463.
- [117] C. Emmenegger, Ph. Mauron, P. Sudan, P. Wenger, V. Hermann, R. Gallay, A. Züttel, J. Pow. Sources, 124 **(2003)** 321-329.
- [118] L. Zaluski, S. Hosatte, P. Tessier, D.H. Ryan, J.O. Strøm-Olsen, M.L. Trudeau et R. Schulz, Z. J. Phys. Chem, 183 **(1994)** 45.
- [119] L. Zaluski, A. Zaluska, P. Tessier, J.O. Strøm-Olsen, et R. Schulz, J. Alloys. Compds, 217 **(1995)** 295-300.
- [120] D. Richter, R. Hempel, R. C. Bowman, J. Appl. Phys, 67 **(1992)** 97-163.
- [121] D.B. Bastien, M.F. Hodous, R.I. Hulsizer, A. Napier, I.A. Pless, J.P. Silverman, J. Wolfson, P.L. Bastien, L.D. Kirkpatrick, H.J. Lubatti, J.Phys. Lett. B, 50 **(1974)** 290-294.
- [122] S. M. Aceves, G. D. Berry, J. Martinez-Frias, F. Espinosa-Loza, Int. J. Hydro. Energy, 31 **(2006)** 2274-2283.
- [123] A. Pundt, R. Kirchheim, J. Mater. Res, 36 **(2006)** 555-608.

Chapitre. II

Techniques expérimentales préparations et caractérisations

Introduction

Il existe de nombreuses techniques d'analyse et de caractérisation dont il est important de connaître les caractéristiques et les principes pour en faire une bonne utilisation.

Dans un premier temps, ce chapitre expose brièvement chacune des techniques utilisées au cours de la réalisation de ce travail, que ce soit pour la production d'hydrogène, l'élaboration des matériaux ou leurs caractérisations. Ensuite, nous y précisons la description des méthodes d'analyses des composés à savoir la diffraction des rayons X sur poudre, la microscopie électronique en transmission (MET), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie infrarouge, la fluorescence X, la DSC ou encore les mesures isothermes à l'azote liquide qui ont été utilisées. Enfin les propriétés et les tests d'adsorption et désorption de chaque composé ont été étudiées par un programme de désorption thermique (TPD).

Partie A : L'hydrogène**I. Electrolyse de l'eau**

L'électrolyse de l'eau fut découverte par deux Hollandais en 1789 [1] : Adriaan Paets van Troostwijk (1752–1837), négociant, et Johan Rudolph Deiman (1743–1808), médecin. Tous les deux ont réalisé ensemble l'électrolyse de l'eau : ils ont utilisé un tube en verre fermé au fond duquel ils ont inséré un fil d'or. Ce tube rempli d'eau a été retourné dans un bécher contenant également de l'eau. Un autre fil d'or a été positionné à la base du tube. Les deux fils ont été rapprochés tout en évitant le contact et connectés à un générateur électrostatique aux deux extrémités. Les décharges électriques produites par le générateur électrique ont permis la production de gaz à la surface de chaque fil. Ce gaz récupéré au fond du tube a provoqué, par la poussée, une diminution du niveau d'eau. Lorsque la quantité de gaz produite a été suffisante pour que le contact entre le fil d'or et l'eau ne se fasse plus, la décharge a provoqué une étincelle qui a permis la recombinaison explosive des gaz en eau.

Après avoir répété cette expérience, Troostwijk et Deiman ont conclu que celle-ci avait permis d'obtenir un mélange de gaz [2] **figure II. 1.**

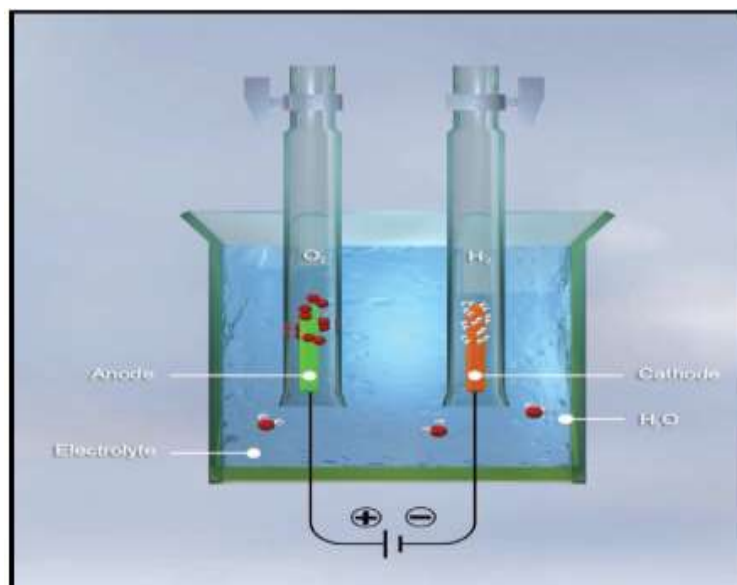


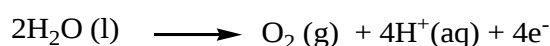
Figure II. 1 : Electrolyse de l'eau.

I. 1. Théorie

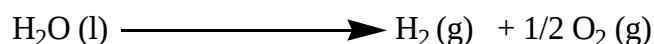
L'électrolyse de l'eau ne représente actuellement que quelques pourcent de la totalité de l'hydrogène produit. Néanmoins, comme elle est un mode de production a priori propre qui fournit de l'hydrogène de pureté élevée, elle est de ce fait du plus haut intérêt pour des applications telles que les piles à combustibles. L'électrolyse de l'eau est un procédé électrochimique permettant, grâce à de l'énergie électrique, de décomposer de l'eau en hydrogène et oxygène, selon les deux réactions chimiques ayant lieu séparément à l'anode et à la cathode :



Alors qu'une oxydation des ions hydroxyde :



Dans les deux cas, la réaction globale s'écrit [3].



L'enthalpie de dissociation de cette réaction à 25 °C et sous un bar est de $\Delta H = 285 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

La décomposition de l'eau n'est donc pas un processus spontané et peut donc se faire par électrolyse dans différentes conditions. Comme cela est indiqué sur la décomposition de l'eau

qui peut être réalisée en milieu alcalin, acide et à haute température, dans les deux derniers cas, en utilisant respectivement les technologies PEMFC et SOFC [4].

I. 2. Méthode et paramètres de calculs

La production d'hydrogène par électrolyse d'eau se manifeste selon la réaction d'oxydoréduction entre deux électrodes qui sont le siège respectivement d'une oxydation et d'une réduction.

Suivant les cas, les demi-réactions électrochimiques qui se déroulent à chaque électrode sont différentes **figure II. 2**. Cette réaction nécessite un apport de réactif et un apport d'énergie réalisé par l'intermédiaire d'un générateur de courant. La thermodynamique prévoit un fonctionnement d'un électrolyseur mettant en jeu les couples H^+/H_2 et O_2/H_2O à un potentiel de Gibbs de 1.23 V, les aspects cinétiques nécessitent à une surtension qui fixe le potentiel de coupure de l'eau en hydrogène et oxygène à une valeur de 1,48 V.

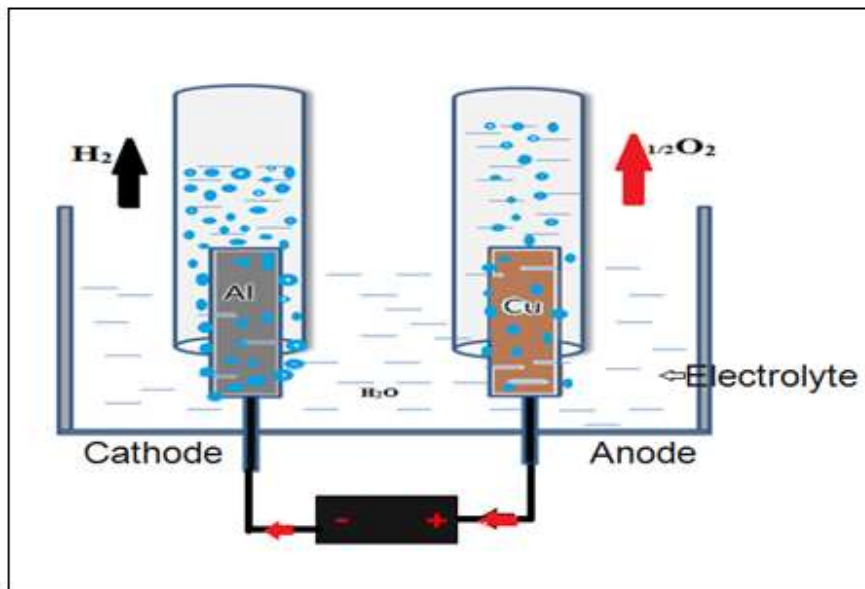


Figure II. 2 : Représentation schématique du phénomène d'électrolyse de l'eau.

Les électrodes sont séparées par un électrolyte conducteur qui permet des transferts ioniques entre les électrodes. Au cours de ce procédé, l'énergie électrique apportée au système est transformée en énergie chimique sous forme d'hydrogène.

➤ Paramètres de calculs

- Débit de dégagement de l'hydrogène (cm^3/s): $Q = \frac{V}{t}$
- V (cm^3): volume du tube à essai
- t (s): temps de remplissage du tube à essai
- Puissance absorbée (W): $Pa = U.I$

- Rendement utile: $\eta = \text{PCI} \cdot Q \cdot \frac{\rho}{Pa}$
- PCI : pouvoir calorifique inférieur ($119,9 \cdot 10^6 \text{ J/kg}$)
- ρ : masse volumique ($0,09 \text{ kg/m}^3$)
- Énergie électrique consommée par unité de volume produit (J/cm^3): $W/V = Pa \cdot \frac{V}{t} (\text{J/cm}^3)$

I. 3. Matériels

Notre électrolyseur est en plexiglas, pour les électrodes sont à base de cuivre et d'aluminium ($d=6\text{mm}$). On utilise comme appareils des mesures :

- ☐ Un Voltmètre (0-30V).
- ☐ Un Ampèremètre (0-10A).
- ☐ Des tubes à essai.
- ☐ Un Chronomètre.
- ☐ Un module photovoltaïque constitué de 36 cellules en silicium poly cristallin, débitant un courant nominal de 3.4 A sous tension nominale de 15V.

L'électrolyseur est connecté au générateur dont il est préférable de débiter l'expérience avec le voltage le plus élevé $U = 2 \text{ V}$ et de diminuer progressivement [5]. Au début d'opération la valeur du courant peut être élevée, après environ 1 minute le système devient stable **figure II. 3**.

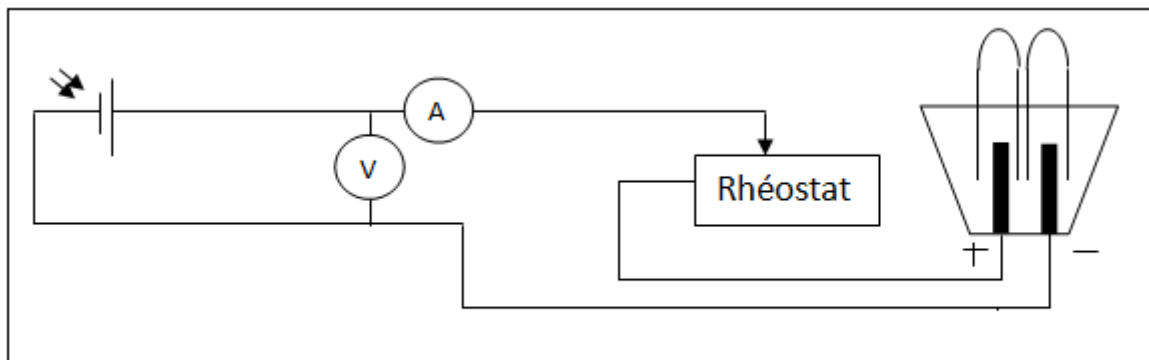


Figure. II. 3 : Representation graphique du système d'électrolyse solaire.

I. 4. Source d'alimentation**I. 4. 1. Conversion photovoltaïque**

L'énergie solaire photovoltaïque est une forme d'énergie renouvelable. Elle permet de produire de l'électricité par transformation d'une partie du rayonnement solaire grâce à une cellule photovoltaïque.

I. 4. 1. Définitions

La cellule photovoltaïque est l'unité de base qui permet de convertir l'énergie lumineuse en énergie électrique. Un panneau photovoltaïque est formé d'un assemblage de cellules photovoltaïques. Parfois, les panneaux sont aussi appelés modules photovoltaïques. Lorsqu'on regroupe plusieurs panneaux sur un même site, on obtient un champ photovoltaïque [6].

I. 4. 2. Puissance lumineuse et éclairage

L'éclairage caractérise la puissance lumineuse reçue par unité de surface. Il s'exprime en W/m^2 . La grandeur associée à l'éclairage est notée G , parfois cette grandeur est aussi appelée irradiante [6]. Ces derniers donnent un bon rendement, de 12% à 18% et un nombre de fabricants élevé, tout en citant son coût élevé et son rendement faible sous un faible éclairage [7-9].

I. 4. 3. Les régulateurs

Pour améliorer les ressources (adapter la tension voulue), la protection du panneau photovoltaïque, on utilise des régulateurs et des convertisseurs [10].

- Avantage d'un régulateur :
 - Maintient une tension complète dans la batterie
 - Évite les surcharges à la batterie
 - Évite les décharges à la batterie
 - Évite la batterie de fournir de l'électricité aux panneaux solaires pendant la nuit.
 - Protège la batterie des inversions de polarités
 - Protège les panneaux solaires des inversions de polarité.
 - Mode de verrouillage d'auto protection en cas de surcharge par rapport au taux du contrôleur.
 - Mode de verrouillage d'auto protection en cas de courts-circuits.
 - Le contrôleur séparera lui-même les charges du système si la batterie se décharge.
 - L'écran LCD affiche la charge de courant, les décharges et le voltage de la batterie toutes les cinq secondes.
 - Compte des charges et décharges de courant de la batterie.

- Réglage automatique de charge de tension on/off selon le niveau de tension de la batterie.
- Option de réglage manuel de la charge.

Partie B : Matériaux poreux appliqués aux adsorptions de l'hydrogène

II. Préparation des adsorbants

Dans ce travail nous avons préparé deux types d'adsorbants tels que la Montmorillonite et les SBA-15.

II. 1. Purification de la bentonite

II. 1. 1. Traitement préliminaire.

Toutes les expériences dans ce travail ont été réalisées sur un même lot de bentonite provenant de compagnie Aldrich.

Le traitement préliminaire de la bentonite naturelle par hominisation sodique consiste, non seulement, à la débarrasser de toutes les phases cristallines (quartz, calcite, ...), mais aussi à remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium identiques. Il permet aussi d'avoir des fractions granulométriques bien définies, de taille inférieure à 2 micromètres ($< 2 \mu\text{m}$), qui correspondent à la montmorillonite sodique. Nous la symboliserons dans la suite de notre travail par NaMt.

Du point de vue pratique, ce procédé de purification consiste à disperser une masse donnée de l'échantillon de bentonite brute naturelle dans un certain volume d'eau, que nous soumettons à une bonne agitation pendant 3 à 4 heures jusqu'à l'homogénéisation complète de la suspension. Les échantillons de bentonites sont rendus homoioniques sodiques grâce aux traitements successifs à l'aide d'une solution de chlorure de sodium NaCl (1 M). Cette opération est suivie par plusieurs lavages successifs avec l'eau distillée.

Par cette méthode, nous récupérons uniquement la montmorillonite sodique qui constitue la couche gonflante sus-jacente du solide. Nous la symboliserons dans la suite de cette étude par NaMt. Les suspensions montmorillonitiques sont mises dans des béciers de 3L à sédimentation gardées à température ambiante.

II. 1. 2. Elimination des sels résiduels.

Les lavages successifs de la bentonite à l'eau distillée ne permettent pas l'élimination de tous les sels. Au fur et à mesure que la concentration du sel dans la suspension diminue, la séparation solide/liquide devient très difficile. C'est pourquoi, nous procédons à une séparation par centrifugation. Enfin pour éliminer les sels résiduels, nous procédons au

traitement final des échantillons "NaMt" par dialyse. Les montmorillonites sodiques en suspension ainsi obtenues et mises dans des sacs à dialyse en membranes d'acétate de cellulose (cellophane) plongées dans de grands récipients (bêchers de 3 L) remplis à moitié de l'eau distillée. Celle-ci est changée régulièrement toutes les 24 heures jusqu'à ce que le test au nitrate d'argent s'avère négatif. Il faut signaler que la dialyse ne doit pas être poursuivie trop longtemps si l'on veut éviter l'hydrolyse de l'argile: une fraction de magnésium Mg et d'aluminium Al de la couche octaédrique peut être libérée et vient occuper les sites d'échange au détriment du sodium Na.

II. 2. Préparation de l'argile modifiée

II. 2. 1. Métal-Organo-Montmorillonite (MOM)

A ce stade de notre travail, nous avons synthétisé deux exemples d'argile modifiées par un greffage chimiques NaMt-ClPTES et NaMt-APTES. Dans la préparation de ces deux solutions, nous utilisons le même procédé qui consiste à greffer le 3-chloropropyl triéthoxysilane (ClPTES) et l'aminoéthoxysilane (APTES) dans un solvant éthanol/eau sous agitation et chauffage pendant 6 heures à 80°C. Chaque solution subit une filtration puis un séchage dans un bain de sable à 80°C durant une nuit. Les produits obtenus vont être utilisées comme support inorganique pour la dispersion des nanoparticules métalliques tel que le palladium ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$) et le cuivre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (**figure II. 4**).

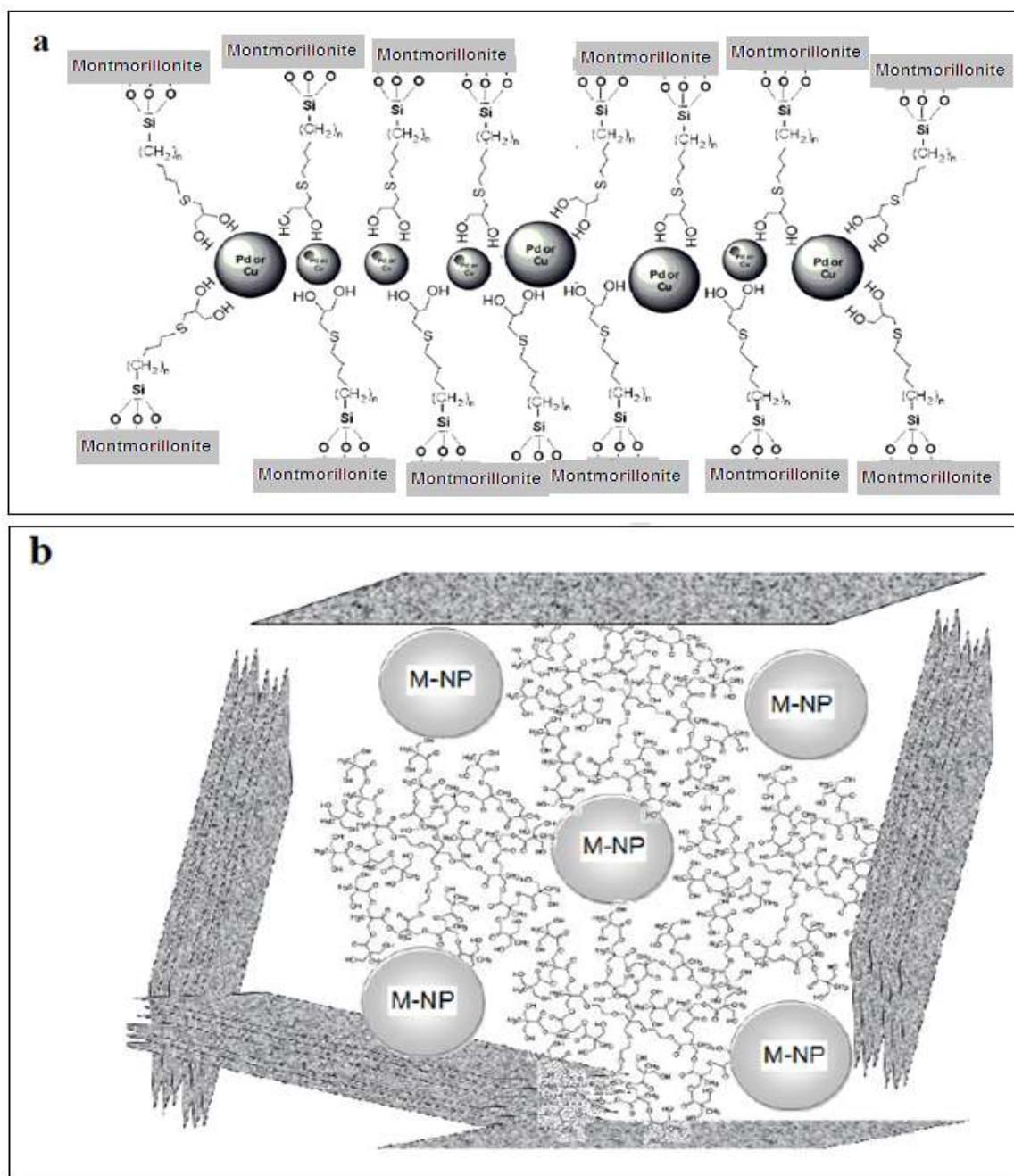


Figure. II. 4 : Structure de MOM obtenue par greffage chimique (a) et intercalation (b).

II. 2. 2. Métal Organo-Inorgano-Montmorillonite (MOIM)

Le but de cette partie de notre travail est de préparer de nouvelles matrices adsorbantes à la fois hydrophobes et organophiles que nous appellerons métal-organo-inorgano-montmorillonites (MOIM) ou argiles pontées mixtes.

Une bentonite (compagnie Aldrich) a été purifiée en montmorillonite (NaMt) à travers une centrifugation répétitive sous exposition aux ultrasons pour éliminer les phases denses tels que la cristobalite et du quartz, suivie par un échange d'ions et l'ozonisation pour éliminer les

impuretés organiques. MOIM ont été préparés par greffage chimique de 3-chloropropyl-triéthoxysilane (CIPTES) sur NaMt, suivi par une dispersion de nanoparticules métalliques (Nps-M). Dans une première étape, des quantités 3 g de CIPTES ont été dissous dans 1000 mL de Volume (75:25 mélanges éthanol / eau) sous agitation à 80 ° C pendant 1 heure. Puis, 10 g de poudre sèche (NaMt) est soumis sous agitation vigoureuse à 80 ° C pendant 6 heures. Le composé (NaMt-CIPTES) a substitue de chlore par la diéthanolamine ou le thioglycérol au reflux à 60-70 °C pendant 48 h, ce qui donne lieu à des argiles organiques riches en OH, à savoir NaMt-S-N ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$)₂ et NaMt-SS-CH₂-CH (OH) CH₂OH, notée NaMt-SN (OH)₂ et NaMt-SS (OH)₂, respectivement. Ces derniers ont été utilisés comme matrices d'accueil pour la formation et la dispersion des Nps-M. Ceci a été réalisé en utilisant Cu(NO₃)₂. 5H₂O ou Pd(OAc)₂ en tant que sources de Cu⁰ ou Pd (0,9 mmol) en présence de NaBH₄ (9 mmol) en tant qu'agent réducteur. La suspension d'argile organique vire au brun indique la formation de nanoparticules métalliques (**figure II. 5**).

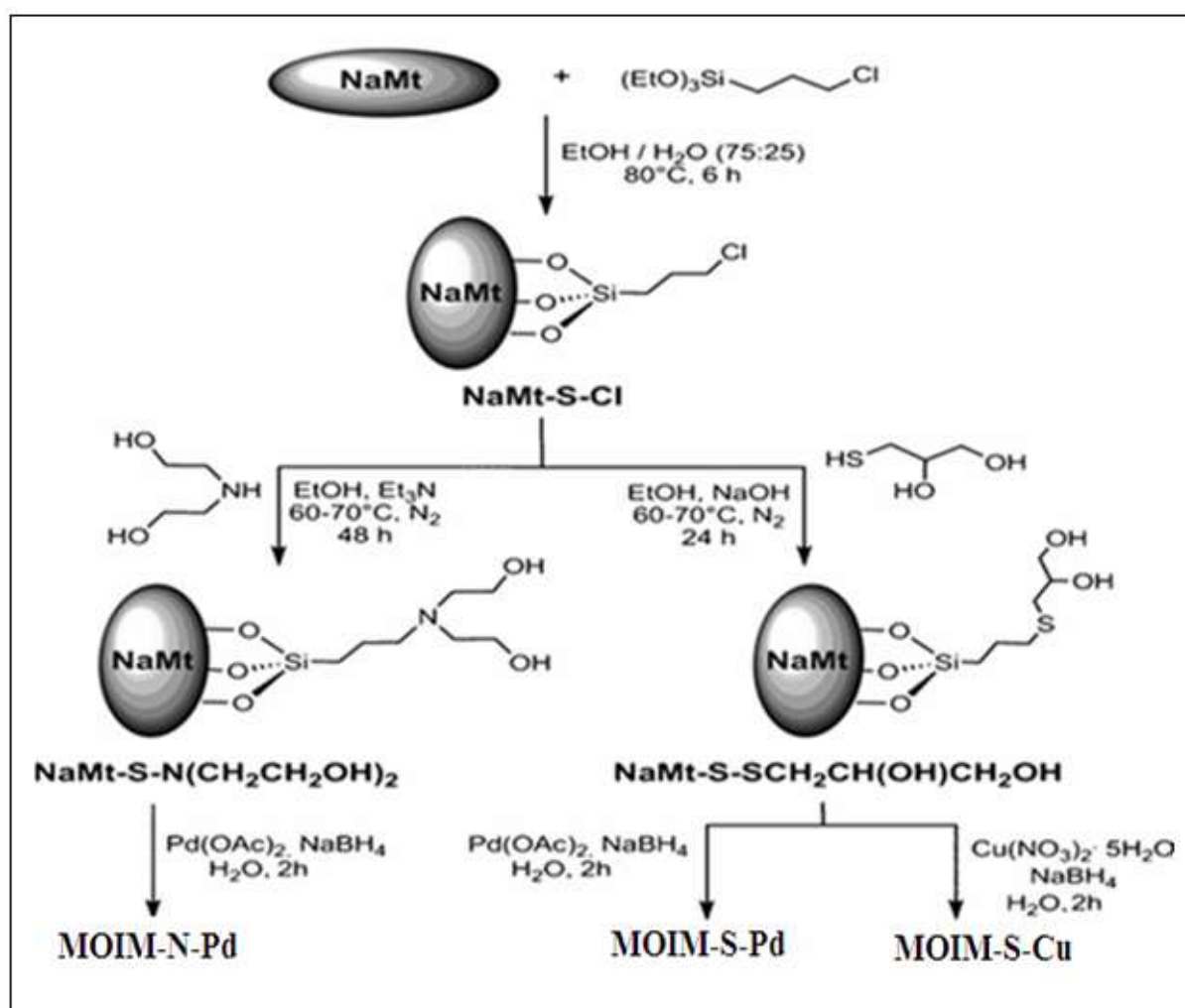


Figure. II. 5 : Méthode de synthèse des MOIM

II. 3. Pseudo-zéolithes SBA-15

Le matériau SBA-15 est préparé en utilisant un copolymère Pluronic P123 (PM = 5800, Sigma-Aldrich), l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) et d'acide chlorhydrique (à 37%, Fluka) selon un mode opératoire décrit en détail par ailleurs [11]. Dans les tentatives de synthèse typiques, la silice SBA-15 a été préparé comme le procédé décrit par ailleurs [12]. Dans une synthèse typique, on a dissous 6 g de Pluronic P123 dans 45 g d'eau et 180 g d'une solution de HCl 2M sous une agitation à 308 K jusqu'à dissolution totale. TEOS (12,5 g) a été ajouté à cette solution et on agite à 308 K pendant 20 h. Ensuite le mélange est gardé à 373 K pendant 24 h, conduisant à une poudre blanche récupérée par filtration, qui est en outre lavée à l'eau et séché à 323 K pendant une nuit. Le produit a été calciné à 773 K pendant 6 h à une vitesse de chauffage 1K/min. La dispersion de $\text{Fe}^{(0)}$ -Nps a été réalisée à l'aide de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en tant que précurseur dans le toluène (99,5%, $d = 0,865 \text{ g/mL}$) en présence de NaBH_4 comme agent réducteur, puis on ajoute le support SBA-15. Le mélange obtenu est devenu jaunâtre après 6 heures d'agitation à température ambiante, indiquant la formation de SBA-15-Fe. Celui-ci a été séché à 80 °C pendant 6 heures, puis stocké dans un enceinte sec et étanche.

III. Méthodes de caractérisation

Dans la suite de l'étude, nous nous proposons de constituer dans un premier temps une importante base de données en termes de caractérisation des différentes argiles modifiées par des méthodes essentiellement spectroscopiques.

La diffraction des rayons X et les mesures texturales sont utilisées afin de suivre l'évolution de la distance basale et du réseau microporeux de la montmorillonite avant et après le pontage. Le caractère hydrophobe et organophile des matrices MOIM ainsi que la co-adsorption des chaînes alkyles du CIPTES et APTES sont étudiées par la spectroscopie FT-IR. Enfin, les charges de surface, quant à elles, sont étudiées et corrélées par la spectroscopie d'impédance complexe.

III. 1. Caractérisations structurales

III. 1. 1. La diffraction des rayons X sur poudre (DRX)

□ Principe

La diffraction des rayons X permet d'identifier les phases présentes, d'établir la proportion des phases cristallines présentes dans l'échantillon, et de déterminer leurs structures et leurs paramètres de maille. Les périodicités de l'arrangement atomique (structure) des cristaux sont uniques d'une phase à l'autre. Ces périodicités sont dues à l'empilement de plans atomiques identiques dans un cristal et sont décrites par des longueurs correspondants aux distances

entre les plans d'empilement. Cette distance est nommée distance réticulaire d_{hkl} , où les indices hkl désignent la direction considérée dans le cristal.

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

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

- mesure des angles θ sous lesquels des intensités diffractées sont observées.
- calcul des valeurs de d_{hkl} correspondantes, d'après la loi de Bragg.
- comparaison des valeurs de d_{hkl} obtenues avec celles du composé ou des éléments connus.
- comparaison des intensités relatives des pics dans les diffractogrammes donnés avec celles des substances connues. La composition, la structure cristalline ainsi que les paramètres de maille des phases présentés dans les différents échantillons synthétisés ont été obtenus par l'affinement global du profil des raies de diffraction en utilisant la méthode de Rietveld [6]. La taille des domaines cohérents de diffraction de chaque phase a été déterminée en utilisant l'équation de Scherrer [13].

□ **Appareillage**

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

□ **Préparation des échantillons pour l'analyse**

Les conditions de préparation de tous les échantillons sont rigoureusement identiques en utilisant la méthode des agrégats orientés. Les suspensions diluées à 1% dans l'eau MilliQ sont déposées sur des lames de verre (30 x 45 mm²) et séchées à l'abri d'éventuelles contaminations par les produits organiques volatils ou de toutes autres perturbations. Ainsi, les feuillets de la montmorillonite (sodique ou pontée) sédimentent préférentiellement suivant leurs faces 001. Après 24 heures de séchage, à température ambiante, nous obtenons une mince pellicule d'argile d'épaisseur uniforme collée à la paroi de la lame.

III. 1. 2. Mesures texturales (Méthode BET)

La surface spécifique des argiles et des zéolithes est estimée par la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller).

Cette technique consiste à déterminer l'isotherme d'adsorption de diazote (N₂) gazeux à une température voisine de son point d'ébullition (-195 °C). Ces mesures d'adsorption nécessitent une surface bien dégazée et il faut en particulier retirer l'eau adsorbée pour que les surfaces soient accessibles aux molécules d'azote.

Les mesures texturales sont effectuées à l'aide d'un appareil volumétrique d'adsorption d'azote automatisé de type Micromeritics ASAP 2000, par construction de l'isotherme en 4 points. Les échantillons (100 mg) sont soumis au préalable à une désorption à pression réduite (< 10⁻⁴ Torr), à une température comprise entre 80 et 100 °C, pendant une durée de 6 heures.

Toutes les mesures obtenues sont déterminées à la température de l'azote liquide soit -195 °C. La méthode d'adsorption de gaz dit Brunauer-Emmett-Teller (BET) est devenue la procédure standard, la plus largement utilisée, pour la détermination de la surface des matériaux poreux. La théorie à la base de la mesure BET peut être résumée dans la formule suivante :

$$\frac{p}{n^a \cdot (p^0 - p)} = \frac{1}{n_m^a \cdot C} + \frac{(C - 1)}{n_m^a \cdot C} \cdot \frac{p}{p^0}$$

Où n^a est la quantité de gaz adsorbée à une pression relative p/p^0 et n_m^a est la capacité de la monocouche (mol). En accord avec la théorie BET, C est une constante adimensionnelle en relation exponentielle avec l'enthalpie (chaleur) d'adsorption dans la première couche adsorbée. Cependant, aujourd'hui il est généralement accepté que C puisse être utilisé pour caractériser la forme de l'isotherme mais elle ne peut pas garantir une mesure quantitative de l'enthalpie d'adsorption. La valeur C donne une indication de la grandeur de l'énergie d'interaction adsorbant-adsorbat. A des valeurs élevées de C (100) on peut observer une inflexion de l'isotherme, cela permet d'obtenir visuellement la capacité d'adsorption du point B. Par contre si la valeur C est basse (< 20) le point B ne peut pas être identifié comme un point singulier.

L'équation BET est une relation linéaire entre $p/[n^a(p^0 - p)]$ et p/p^0 . L'intervalle de linéarité est limité à une partie de l'isotherme, habituellement au-dessous des valeurs de p/p^0 entre 0.05 et 0.3. Dans le cas des systèmes qui possèdent des énergies d'adsorption élevées, on observe un décalage de cet intervalle vers des valeurs de pression relative plus basses. La seconde étape de l'application de la méthode BET est le calcul de la surface (ou surface BET) à partir de la capacité monocouche. Cela nécessite la connaissance de la surface moyenne a et

m (surface de cross-corrélation moléculaire), occupée par la molécule d'adsorbat dans une monocouche complète. En effet :

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

$$a_s \text{ (BET)} = A_s \text{ (BET)} / m$$

Où $A_s \text{ (BET)}$ et $a_s \text{ (BET)}$ sont respectivement la surface totale et spécifique de l'adsorbant et L est la constante d'Avogadro.

Actuellement l'azote est considéré comme le meilleur gaz pour la détermination de la surface spécifique. Il est admis également que sa monocouche BET a un empilement compacte qui donne une valeur de $a_m(\text{N}_2) = 0.162 \text{ nm}^2$ à 77 K.

Une autre caractéristique très importante pour les matériaux poreux est la texture qui est définie grâce à la géométrie des vides (interstices ou espaces entre les particules) et des pores qui sont présents à l'intérieur de ces composés. Un autre concept en relation avec la texture est la porosité, qui est associée à l'espace occupé par le pore dans un matériau. Le volume total de pores V_p est souvent déterminé à partir de la quantité de vapeur adsorbée à une pression relative proche de l'unité en supposant que les pores soient ensuite remplis par condensation de la vapeur dans l'état liquide. La dernière information qui peut être obtenue d'une analyse d'adsorption d'azote est la détermination du volume des micropores V_{N_2} qui, est un paramètre très important pour l'adsorption d'hydrogène et de dioxyde de carbone dans les matériaux poreux.

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

$$A = RT \ln \left(\frac{p_0}{p} \right)$$

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

□ Appareillage

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

III. 1. 3. Programme thermique d'adsorption-désorptions (PTD)

Le programme de désorption thermique (PTD) est une technique qui permet d'étudier la désorption sélective d'un gaz dans un solide. Dans le domaine de la désorption du dioxyde de carbone CO_2 et d'hydrogène, elle est communément utilisée pour étudier les matériaux poreux (argiles, charbon active, zéolithes...). Puisque ces composés possèdent une énergie d'activation de désorption élevée, les expériences sont effectuées à des températures au-dessus de la température ambiante. Plus rarement, la PTD a été utilisée pour étudier le l'adsorption du dioxyde de carbone à température modérée et le stockage d'hydrogène à basse température [14-18]. La difficulté expérimentale principale, dans ce cas, est d'effectuer la désorption à température programmée très basse.

La PTD est une technique très sensible qui traitent des échantillons de moins de 3 mg peuvent être mesurés soigneusement.

Le programme de désorption thermique (PTD) n'est pas seulement une technique pour mesurer la quantité d'hydrogène ou de dioxyde de carbone adsorbés par un échantillon. Plus communément, elle est appliquée pour obtenir des informations sur l'interaction entre les molécules adsorbées et l'adsorbant.

Des températures de désorption élevées sont en effet caractéristiques d'interactions fortes entre l'hydrogène/dioxyde de carbone et les sites d'adsorption. Un spectre de désorption qui présente plusieurs pics à des températures différentes indique l'existence de divers sites d'adsorption ayant des potentiels d'adsorption différents.

IV. Caractérisation optiques et électroniques

IV. 1. Calorimétrie différentielle (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage permet de déterminer et de quantifier les processus endothermiques et exothermiques accompagnant des accidents thermiques au sein d'un matériau.

Le principe de la technique consiste à mesurer la variation du flux de chaleur lorsque le matériau est soumis à un programme de chauffage ou de refroidissement. Lors de cette analyse, le thermogramme enregistré correspond à la variation de $\Delta H/\Delta T$, c'est-à-dire à celle de la chaleur spécifique à pression constante C_p , avec la température.

Le système est constitué de deux boucles de contrôle de chauffage. La boucle intégrale permet d'assurer une montée linéaire de la température de la référence T_R et de l'échantillon T_E en fonction du temps. La boucle différentielle permet d'ajuster la puissance de chauffe de l'échantillon de telle sorte qu'à chaque instant la température T_E soit égale à la température T_R , en compensant les effets endothermiques, exothermiques ou athermiques mis en jeu. Dans les conditions normales d'utilisation, $P = 1\text{atm}$, la compensation de la puissance calorifique $\Delta H/\Delta T$ est mesurée en fonction de la température.

Il est possible d'atteindre les chaleurs spécifiques en faisant un étalonnage de la déviation par rapport à la ligne de base. Les enthalpies des transitions de phase, équilibre solide-liquide ou solide-solide, sont obtenues par étalonnage de la surface située en dessous de la partie ascendante du pic.

L'appareil utilisé dans notre étude est un analyseur " NETZSCH DSC 204 ". La gamme de température étudiée s'étale de 223 à 523 K balayée à la vitesse de $2^\circ/\text{mn}$ sous atmosphère inerte (azote). Au départ, la cellule est calibrée avec de l'indium pur. Avant de les placer dans la cellule, les échantillons, avec une masse comprise entre 10 et 20mg, sont situés dans des capsules en aluminium.

Les échantillons sont chauffés dans un domaine de température déterminé. Les variations de capacité calorimétrique et les transitions thermiques entraînent des variations de température. La différence de chaleur à fournir à l'échantillon pour le maintenir à la même température est mesurée, cette méthode nous a permis de déterminer:

- ✓ La température de fusion T_f
- ✓ La température de cristallisation
- ✓ Les enthalpies de fusion et les variations de capacité calorifique.
- ✓ La température de transition vitreuse (T_g) qui correspond au passage des parties amorphes d'un polymère d'un état vitreux (état dur, cassant) à un état viscoélastique (état souple résistant).

IV. 3. Analyse thermique différentielle et gravimétrie

L'analyse thermique différentielle (ATD) est une technique qui mesure la différence de température ΔT entre un échantillon et un matériau de référence (généralement Al_2O_3). L'échantillon à analyser étant soumis à une montée en température contrôlée. La mesure de la différence de température est réalisée par un thermocouple [26]. La représentation graphique de ΔT en fonction de la température présente alors des pics endothermiques (correspondant à des phénomènes de fusion, déshydratation, etc...) ou exothermiques (cristallisation, oxydation, combustion, etc...).

L'analyse thermogravimétrique (ATG) ou thermogravimétrie a pour objectif la caractérisation des matériaux par mesure directe de leur masse en fonction de la température et (ou) du temps [27]. Dans le cas d'une courbe thermogravimétrique présentant plusieurs pertes de masse successives, la détermination des variations de masse individuelles s'obtient par soustraction des différents plateaux du thermogramme. Couplée à l'analyse thermique différentielle, l'analyse thermogravimétrique permet de quantifier l'eau et les espèces organiques présentes dans l'échantillon brut. Les analyses thermiques ont été effectuées sur un thermoanalyseur LABSYS SETARAM. Cet appareil permet de caractériser simultanément l'échantillon par analyse thermique différentielle et par analyse thermogravimétrique. Pour ces analyses thermiques environ 30 mg de produit sont introduits dans un creuset en alumine placé dans un four à proximité d'un autre creuset similaire qui sert de référence. Après le cycle de mesure proprement dit, un second cycle appelé "blanc" est réalisé pour éliminer par soustraction les problèmes liés à la poussée d'Archimède et les dérives dues à la capacité calorifique de l'échantillon.

IV. 3. Spectroscopie Infrarouge

Les spectromètres infrarouges ont été développés pour apporter une réponse aux limitations des spectromètres dispersifs. La difficulté principale à résoudre était celle de la lenteur de l'acquisition. Il était indispensable d'imaginer un dispositif mesurant toutes les fréquences simultanément. Ce dispositif est l'interféromètre [19].

IV. 3. 1. Fonctionnement du spectromètre FTIR.

Un spectromètre FT-IR comporte essentiellement cinq parties (**Figure II. 6**) :

- Une source lumineuse.
- Un dispositif permettant de générer les interférences.
- Un compartiment échantillon qui permet d'accueillir plusieurs types d'accessoires (porte-échantillon) dépendant du mode de mesures utilisé (réflexion ou transmission).

- Un détecteur ou capteur photosensible : le spectromètre FTIR peut comporter un ou plusieurs détecteurs, pouvant être de type :
 - Pyroélectrique (générant un courant proportionnel au différentiel de température entre les 2 faces du détecteur) comme les détecteurs DTGS (Deuterated Tri-glycine Sulfate),
 - Photoélectrique (générant une différence de potentiel par l'absorption de photons) comme les détecteurs MCT (Mercure Cadmium Tellure) qui sont constitués d'un monocristal en alliage de mercure-cadmium-tellure déposé sur un support inerte.
- Enfin, le convertisseur analogique numérique qui interroge le détecteur à des intervalles réguliers et transforme le signal analogique en un signal numérique manipulable par le système informatique.

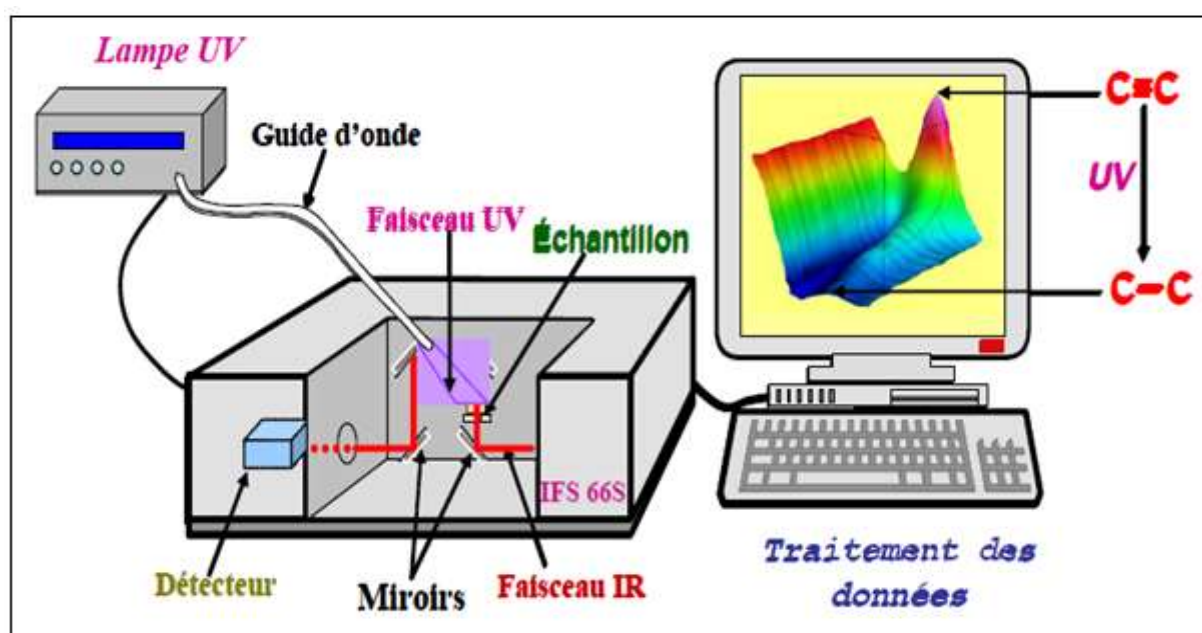


Figure. II. 6: Schéma de principe d'un spectromètre FTIR

IV. 3. 2. Génération du spectre FTIR

Le processus de génération du spectre de l'échantillon comporte 4 étapes.

- 1 - Enregistrement d'un interférogramme simple-faisceau de référence sur le support porte échantillon.
- 2 - Enregistrement d'un interférogramme simple-faisceau de l'échantillon.
- 3 - Transformation de Fourier inverse des interférogrammes et opérations post-Fourier.
- 4 - Calcul du spectre d'absorbance (ou de transmittance) à partir des spectres simple Faisceau.

IV. 4. Microscopie électronique

L'interaction d'un faisceau d'électrons à haute énergie avec un échantillon solide génère une variété de signaux : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons Auger ou

rayons X. Ces différentes particules ou rayonnements apportent différents types d'information sur la matière dont est constitué l'échantillon.

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

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

IV. 4. 1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

□ Principe

Un microscope électronique à balayage est essentiellement composé d'un canon à électrons et d'une colonne électronique dont la fonction est de produire une sonde électronique fine sur l'échantillon, d'une platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les trois directions et des détecteurs permettant de détecter et d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon (**figure II. 7**).

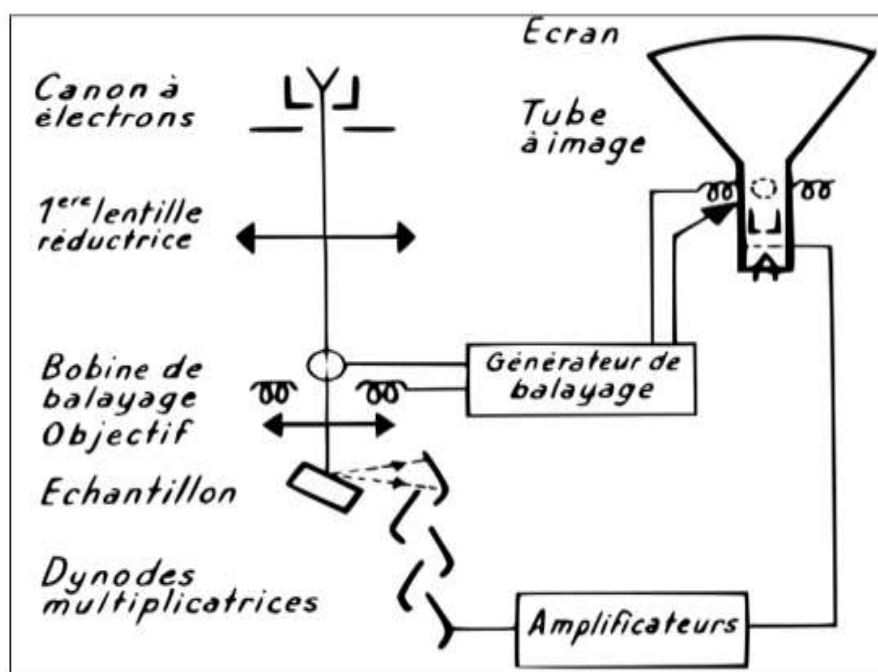


Figure. II. 7 : Schéma d'un SEM équipé d'un détecteur de rayons X « EDX » (à dispersion d'énergie).

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

Enfin, un diaphragme définit l'ouverture angulaire du faisceau sur l'échantillon. Le contrôle du balayage de la surface de l'échantillon est assuré par des bobines de déflexion, alimentées par une source électrique délivrant un courant en dents de scie (déviations en x) et un courant en escalier (déviations en y) : le faisceau se déplace donc sur la surface de l'échantillon suivant des lignes xx' qui se décalent parallèlement à elles mêmes selon la direction y (**figure II. 8**). L'image est produite en enregistrant l'intensité du signal en fonction de la position du faisceau sur l'échantillon. Le grossissement obtenu est le rapport des dimensions balayées sur l'échantillon et sur l'écran; il peut atteindre 900000 sur les instruments récents. On le contrôle simplement à l'aide d'une boîte de résistances qui permet de modifier la tension appliquée aux bornes des bobines de la colonne.

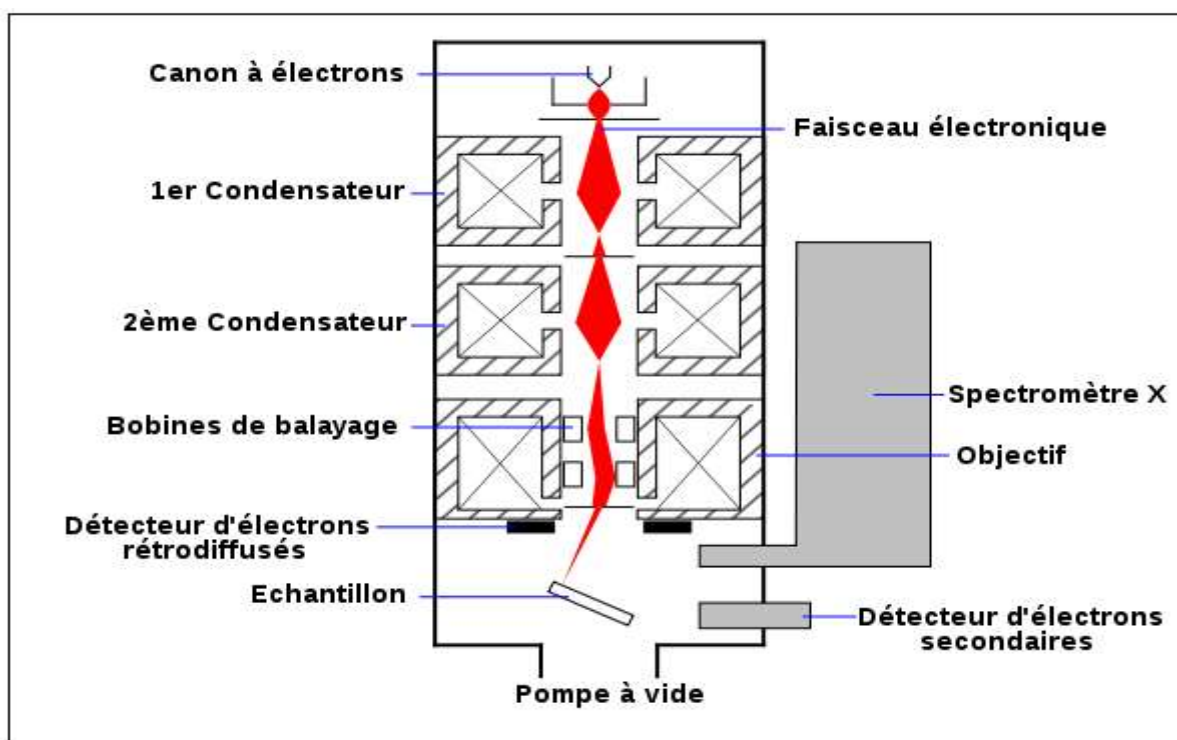


Figure. II. 8. Principe du balayage d'un SEM

□ Appareillage

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

□ Préparation des échantillons

Les échantillons, avant d'être analysés, ont été préparés en dissolvant une masse d'échantillon dans le méthanol pour améliorer le contraste des images.

IV. 4. 2. Microscopie électronique en transmission (MET)

L'analyse, en se servant d'un microscope électronique en transmission permet la caractérisation structurale des matériaux. Le grandissement peut aller jusqu'à 10^{+6} . La compréhension du principe de base d'un MET passe par l'analogie existant entre le microscope électronique en transmission et le microscope optique à lumière directe. Le microscope optique utilise une source de photons, un système de lentilles optiques permettant de focaliser un faisceau lumineux qui traverse l'échantillon et de former ainsi une image sur la rétine de l'observateur. Le MET utilise une source d'électrons et des lentilles magnétiques permettant alors de focaliser le faisceau incident d'électrons sur l'échantillon dont l'épaisseur

doit être très faible (<1000 nm) afin de permettre la transmission du faisceau incident. L'image obtenue peut être vue sur un écran fluorescent et enregistrée sur un film photographique ou détectée par un capteur CCD (caméra). Deux modes de fonctionnement sont utilisés en MET:

- Mode diffraction: les électrons sont diffractés par le réseau cristallin. Un diaphragme de contraste placé au niveau du plan focal permet d'obtenir un cliché de diffraction déterminant la phase de l'échantillon analysé et qui représente une coupe du réseau réciproque correspondant au plan tangent à la sphère d'EWALD [20]. La tache la plus intense représente l'intersection entre le faisceau transmis et l'écran. Elle est choisie comme origine et toujours indexée par (000).
- Mode image: les électrons sont plus ou moins absorbés selon la nature physico-chimique et les dimensions de ce dernier. Dans ce mode, la lentille objective forme une image qui est agrandie par une lentille intermédiaire. Un détecteur placé dans le plan image permet d'avoir une image de la zone irradiée.

Un des points forts de la microscopie en transmission est la possibilité de faire des images en champ clair (avec le faisceau transmis) ou en champ sombre (avec un faisceau diffracté). Ceci permet de visualiser par exemple les différentes phases d'un alliage.

□ Principe

En pratique, il existe deux types de MET: le microscope en transmission conventionnel (MET) et le microscope en transmission à balayage (SMET). Dans le MET la partie de l'échantillon analysé est irradiée uniformément avec un faisceau d'électrons parallèle avec une énergie de l'ordre de 100 kV. La largeur angulaire du faisceau est limitée par une ouverture (système condenseur), alors que des lentilles magnétiques permettent d'aligner le faisceau et l'angle d'incidence.

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

□ Appareillage

Le Microscope électronique en transmission qui a été utilisé dans cette étude est un Tecnai FEI F20 équipé d'un canon à émission de champ (FEG) avec une tension d'accélération de

200 kV, un système de filtrage d'énergie (GIF) pour L'EELS et un détecteur EDAX pour l'analyse EDX. La résolution point à point du microscope est de 0.24 nm.

□ **Préparation des échantillons**

Deux méthodes de préparation des échantillons pour les mesures de microscopie en transmission ont été suivies. Pour la première, il s'agit de disperser quelques milligrammes de poudre dans de l'éthanol et d'agiter le mélange dans un bain à ultrason pendant quelques minutes. Ensuite quelques gouttes sont prélevées avec une seringue et déposées sur une grille en cuivre recouverte d'une membrane de carbone trouée (holey carbon). La deuxième méthode utilise la découpe par ultramicrotomie. Pour cette dernière technique de préparation on a utilisé un ultramicrotome Leica Ultracut UCT. Les éléments principaux de cet appareil sont décrits en **figure II. 9**:

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

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

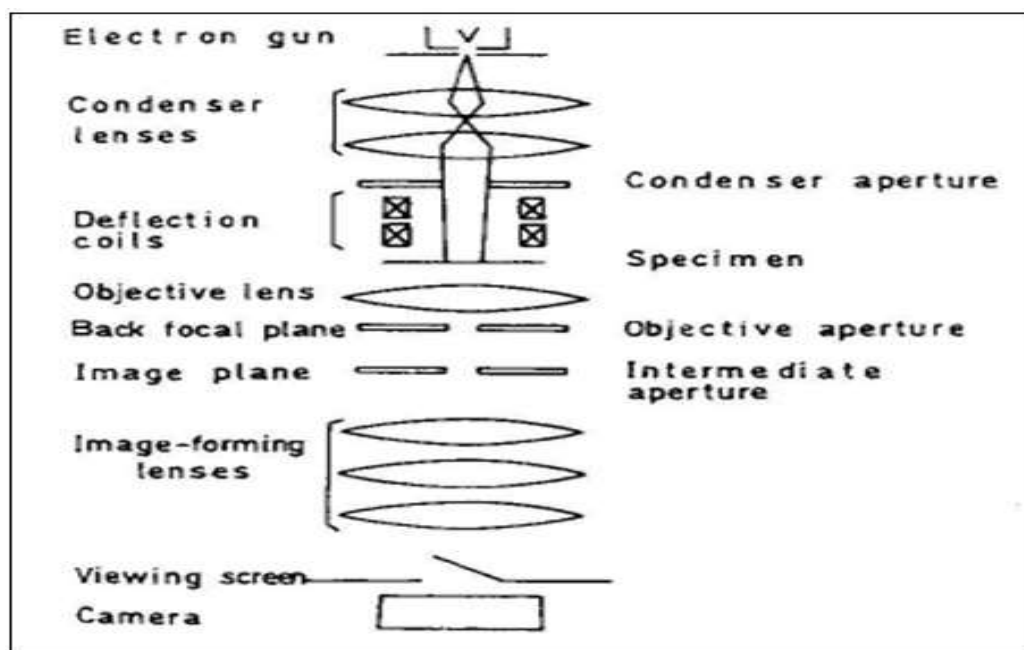


Figure. II. 9. Schéma d'un microscope électronique en transmission conventionnel (TEM).

IV. 5. Spectroscopie d'impédance complexe

La spectroscopie d'impédance complexe a été appliquée pour la première fois aux électrolytes solides à la fin des années soixante par J. Bauerle [21, 22]. L'obtention des caractéristiques électrochimiques du système est basée sur l'analyse point par point de la réponse du courant alternatif en fonction de la fréquence du signal d'excitation.

IV. 5. 1. Principe

La technique de spectroscopie d'impédance complexe consiste à caractériser la réponse d'un système électrochimique à une tension sinusoïdale de fréquence variable. Il est ainsi possible de séparer les phénomènes physiques. Par exemple, le phénomène de polarisation aux électrodes s'observera à plus basse fréquence (μHz) que le mouvement des ions (MHz) qui lui-même se produira à plus basse fréquence que le mouvement des électrons (GHz). L'utilisation du courant alternatif et de fréquences suffisamment élevées permet également d'éviter les problèmes de surtensions qui peuvent être provoqués par les polarisations aux électrodes lors de mesures en polarisation continue. Cette technique permet de mesurer l'impédance d'un système électrochimique donc la résistance du matériau constituant. En particulier dans les conducteurs ioniques, l'analyse des spectres d'impédance peut apporter des renseignements quant à la dynamique des porteurs de charge [23, 24].

IV. 6. La spectrométrie de fluorescence X (XRF)

Le bombardement d'un matériau par un rayonnement X ou X issu d'une source radioactive ou un tube à rayons X conduit à l'émission de rayonnements X caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon. L'excitation est produite principalement par effet photoélectrique (**figure II.10**). Le spectre de rayonnement X diffère de celui obtenu par excitation particulaire par la forme du bruit de fond.

La spectrométrie de fluorescence X est une technique proche de la microsonde électronique dans son principe de fonctionnement. Elle permet l'identification des éléments présents dans un échantillon solide ou liquide mais aussi la détermination des teneurs correspondants. Les atomes excités par des rayons X vont émettre des photons X par fluorescence, et leur énergie (i.e. la longueur d'onde) sera caractéristique des éléments présents. En plus de l'analyse qualitative, la spectrométrie de fluorescence X permet aussi l'analyse quantitative, le nombre de photons émis étant proportionnel à la concentration de l'élément dans l'échantillon.

L'appareil utilisé au laboratoire est un spectromètre MagiX de PHILIPS, équipé d'un tube de puissance 2,4 kW (anode en rhodium). 200 mg de l'échantillon sont broyés finement dans un mortier en agate avant d'être mis en forme de pastille sous une pression de 7 tonnes. L'analyse est théoriquement possible pour les éléments de numéro atomique supérieur à 5 (B), mais la détermination des éléments légers B, C, N, O et F est délicat (en raison d'énergies de fluorescence correspondantes faibles).

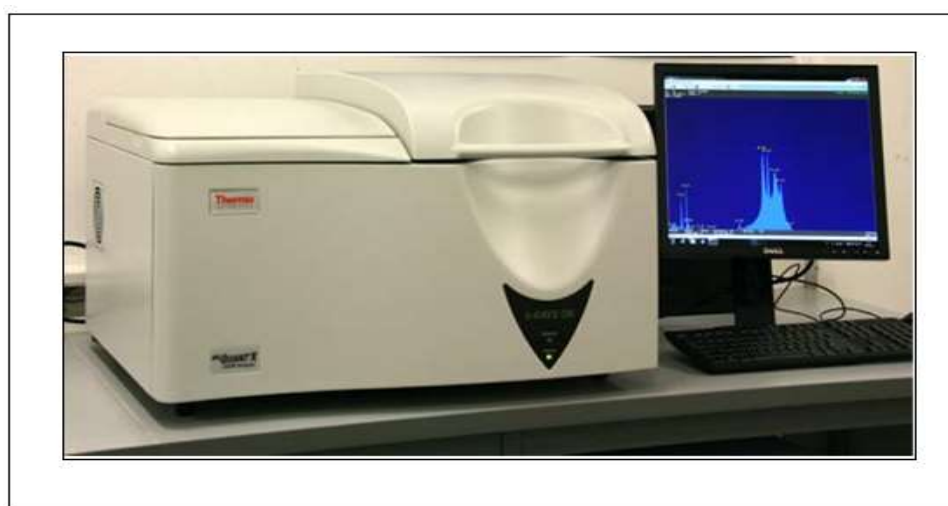


Figure. II. 10 : schéma de La spectrométrie de fluorescence X (XRF).

□ Principe

Selon le modèle de Bohr, les électrons constituant le cortège électronique des atomes sont situés sur des niveaux d'énergie bien définis, correspondants aux différentes couches (K, L, M, N,...) et sous-couches (**figure II.11**) [25].

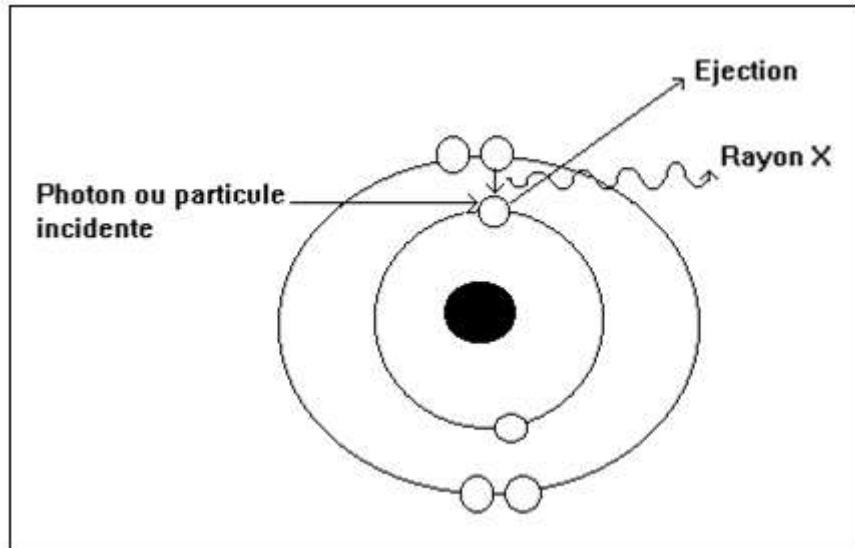


Figure. II. 11: Principe de l'interaction photoélectrique

L'interaction des rayonnements électromagnétiques ou corpusculaires avec la matière, engendre l'excitation atomique des couches profondes K, L, M. Sous l'influence d'un rayonnement d'énergie suffisante, un électron du cortège électronique d'un atome, situé sur un niveau d'énergie profond (K, L, M), peut être arraché de la couche à laquelle il appartient, la place libre est comblée par un électron situé sur une couche plus externe (**figure II. 12**), avec émission d'un rayonnement X caractéristique dont la fréquence ν est fonction de la différence d'énergie existant entre les deux niveaux concernés.

Si la transition a lieu par exemple entre les couches K et L, l'énergie du R-X émise est donnée par l'équation suivante:

$$E_X = E_K - E_L = h\nu$$

Avec h , constante de Planck = $6.626 \cdot 10^{-34}$ J.s.

Les transitions obéissent aux règles de sélection $\Delta l = \pm 1$, $\Delta j = 0, \pm 1$.

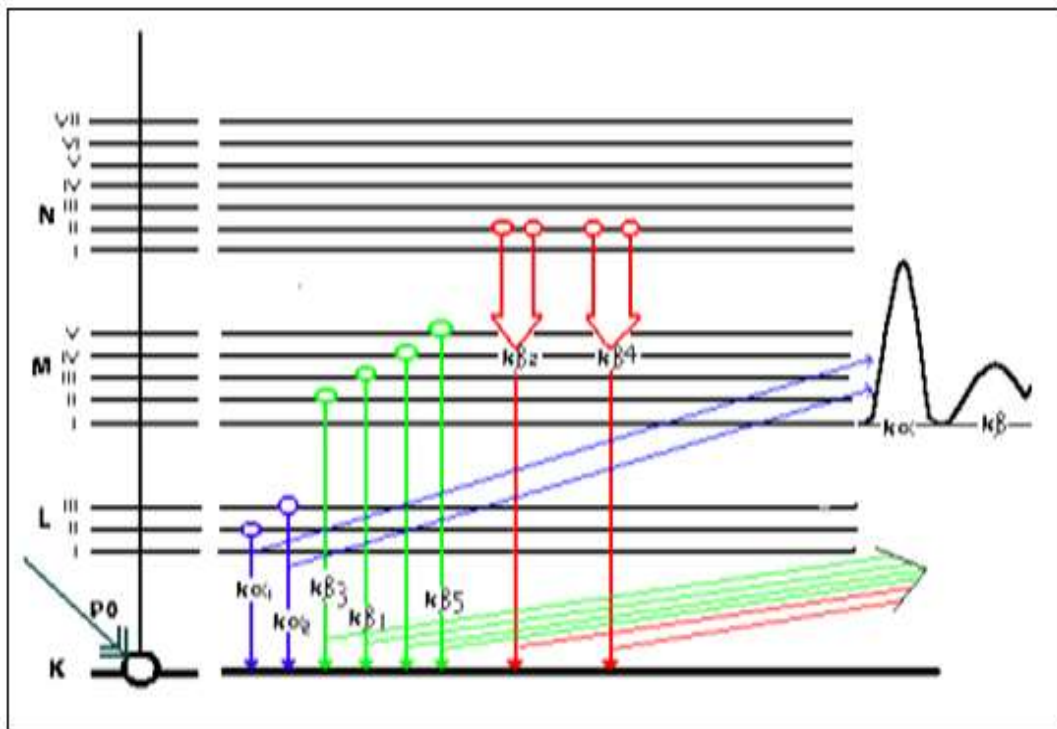


Figure. II. 12: Principales Transitions permises des électrons des couches internes.

Le bombardement de la matière avec des rayons X, celle-ci réémet de l'énergie sous la forme de rayons X. C'est la fluorescence X. Le spectre des rayons X émis par la matière est caractéristique de la composition de l'échantillon, en analysant ce spectre, on peut en déduire la composition élémentaire, c'est-à-dire les concentrations massiques en éléments.

□ Analyse qualitative

L'analyse qualitative ne présente pas en général de difficultés. La mesure de l'énergie du rayonnement de fluorescence permet d'identifier les différents éléments constituant l'échantillon irradié. Ces énergies sont données par la loi de Mosley et tabulées par différents auteurs.

□ Analyse quantitative

L'intensité de la raie caractéristique d'un élément i présent dans l'échantillon est proportionnelle à sa concentration. S'il n'y a aucune interaction du rayonnement avec la matrice (milieu entourant l'élément i), l'intensité mesurée sera directement proportionnelle à la concentration selon la relation suivante : $I_i = K C_i$ (XRF-2)

K : étant la sensibilité du dispositif XRF. En réalité cette intensité est susceptible d'être modifiée par les effets de matrices (absorption de rayonnements X primaire et secondaire). Parmi les méthodes de correction utilisées, nous pouvons citer : les méthodes quantitatives simples, émission-transmission et paramètres fondamentaux.

Références bibliographiques

- [1] T. Alleau, FICHE 0.1, Mémento de l'Hydrogène, AFH2, (2008).
- [2] R. Levie, J. Electroanal. Chem, 476 (1999) 92–93
- [3] K. Onda, T. Kyakuno, K. Hattori, K., J Power Sources, 132 (2004) 64-70.
- [4] A. Hashimoto, 14th WHEC, Montreal, (2002).
- [5] R.B. Slama, Société Française de Métallurgie et de Matériaux, (2008).
- [6] J. Antonanzas, A. Amo, A. Martinez-Gracia, A.A. Bayod-Rujula, F. Antonanzas-Torres, J. Sol Energy, 116 (2015) 323-336.
- [7] T. Ohta, Int J. Hydrogen Energy 13(1988) 333-9.
- [8] G. Burgess, J.G. Fernandez-Velasco, Int J Hydrogen Energy 32 (2007) 1225-34.
- [9] J. Kim, B.V. Bruggen, Environ. Pollut. 158 (2010) 2335.
- [10] A. Sartbaeva, V.L. Kuznetsov, S.A. Wells, P.P. Edwards, Energy Environ Sci (2008)79-85.
- [11] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, J. Am. Chem. Soc, 120 (1998) 6024–6036.
- [12] R.F. Lobo, M. Tsapatsis, C.C. Freyhardt, S. Khodabandeh, P. Wagner, C.Y. Chen, K.J. Balkus Jr., S.I. Zones, M.E. Davis, J. Am. Chem.Soc, 119 (1997) 8474.
- [13] B.D. Cullity, Elements of X-ray Diffractions, Wesley, Reading, (1978) 102.
- [14] A. Stern , A. Resnik , D. Shaltiel, J. Phys. F: Met. Phys, 14 (1984) 1625–1639.
- [15] L. Znak, J. Zielinski, J. Langmuir, 22 (2006) 8758-8763.
- [16] F. Cuevas, M. Hirscher, J. Alloy. Compd, 313 (2000) 269-275.
- [17] F. Cuevas, M. Hirscher, J. Acta. Mater, 51 (2003) 701-712.
- [18] B. Panella, M. Hirscher, B. Ludescher, J. Micro. Meso. Mater, 103 (2007) 230-234.
- [19] P. Selvam, B. Viswanathan, C.S. Swamy, V. Srinivasan, Int. J. hydrogen energy 11 (1986) 169-192.
- [20] C. Kittel, Physique de l'état solide, Bordas Paris, (1983) 1-32.
- [21] C. Deportes, M. Duclot, P. Fabry, J. Fouletier, A. Hammou, M. Kleitz, E. Siebert, J. L. Souquet, Electrochimie des solides, Collection Grenoble Sciences, (1994).
- [22] B. Trémillon, J. Ed. Masson 2-225 (1993) 84177-2.
- [23] D. D. Macdonald, R. Varma, J.R. Selman, John Wiley & Sons Inc.; New York, USA, (1991).
- [24] J. R. Macdonald, John Wiley and Sons, Inc., New York, USA, (1987).
- [25] R. Grieken, A. Markowicz, X-ray Spectrometry. Marcel Dekker, New York, (1993).

Chapitre. III

**Production d'hydrogène par
électrolyse solaire de l'eau
et interprétations**

Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus pour différentes expériences et manipulations étudiées comme suit :

- l'étude des caractéristiques des panneaux solaires ; il est nécessaire de faire des mesures de l'éclairement solaire sur un plan incliné de 30° et au site choisi, ainsi que la détermination du point de fonctionnement optimal pour l'alimentation du système d'électrolyse.
- l'étude des caractéristiques de l'électrolyseur ; où sont étudiées l'influence de différents paramètres tels que : la tension, le courant, la température et concentration d'électrolyte, la salinité, la valeur de pH et la nature des électrolytes.
- En dernière étape, nous essayons d'adapter les deux unités suite aux caractéristiques obtenues et ceci pour permettre une production d'hydrogène optimisée. Les mesures sont faites pour différentes journées de l'année, et les résultats présentés dans ce travail sont pour les journées allant du moi de mars jusqu'au fin mai 2013.

I. Etudes caractéristiques

I. 1. Caractéristique de l'électrolyseur

L'électrolyseur est connecté au générateur de courant alternatif (DC). Il est préférable de débiter l'expérience avec le voltage le plus élevé $U = 2 \text{ V}$ et de diminuer progressivement. En début d'opération la valeur du courant peut être élevée, après environ une minute le système devient stable. Les valeurs du courant et de la tension sont enregistrées et la courbe caractéristique de l'électrolyseur est rapportée sur la **Figure III. 1**. De ce fait, la courbe caractéristique de l'électrolyseur permet de déterminer la valeur de la tension à vide V_{eq} (tension d'équilibre) afin de démarrer l'électrolyse. En théorie, elle vaut $1,23 \text{ V}$. Plus l'intensité dans l'électrolyseur est élevée, plus les pertes s'élèvent, ce qui entraîne un accroissement de la tension. Cette courbe, déterminée par la technologie de la cellule, varie suivant le nombre de cellules en série, ainsi que de leur surface. Dans notre expérimentation, l'électrolyseur possède une seule cellule d'une surface de 250 cm^2 .

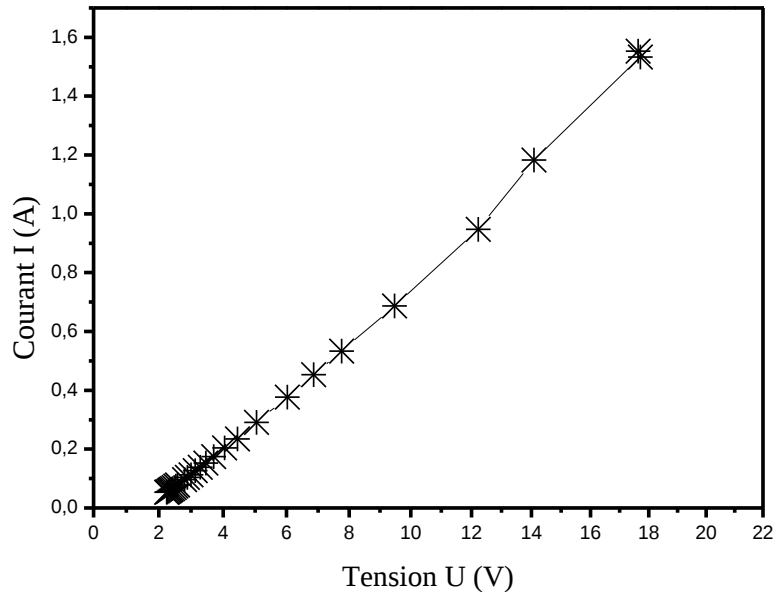


Figure III. 1: Evolution de l'intensité d'entrée dans l'électrolyseur en fonction de la tension ; électrolyte : eau de robinet.

Les mesures effectuées nous indiquent que la tension de déclenchement de l'électrolyse vaut dans notre cas: $V = 2,88$ V (pour un courant de 0,104 A).

I. 2. Caractéristique du panneau photovoltaïque

La courbe représentative $I_{PV} = f(V_{PV})$ reflète son comportement énergétique sous l'influence du rayonnement incident, de la température et de sa charge. L'expérimentation se réalise sous les conditions dites 'naturelles' à savoir: le rayonnement solaire direct. Pour les premières mesures, le module est fixé dans une position avec une orientation et une inclinaison de 35° par rapport à l'horizontale. Nous choisissons parmi les mesures réalisées lors d'une variation maximale du rayonnement solaire de $\pm 2\%$.

La **Figure III. 2** illustre la courbe caractéristique du module photovoltaïque mesurée pour une puissance de rayonnement 15,5 W.

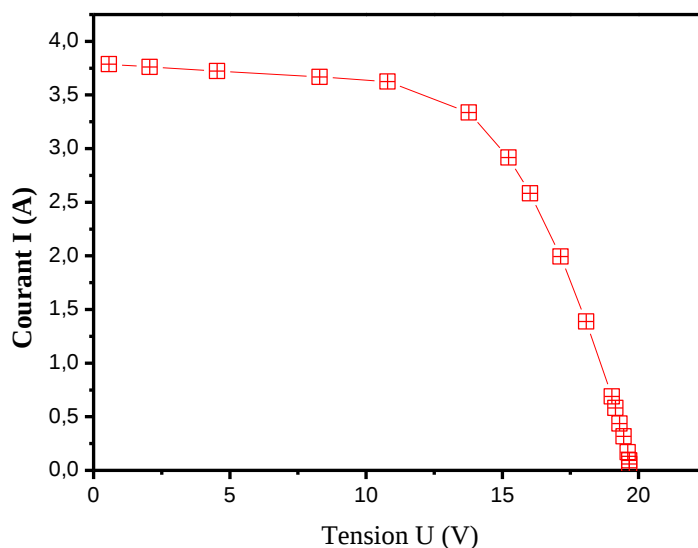


Figure III. 2 : Courbe caractéristiques du module photovoltaïque sous influence solaire, électrolyte : eau de robinet.

Nous remarquons que la tension de circuit ouvert est comprise entre 18 V et 20 V. Le courant de court-circuit varie selon l'ensoleillement, qui est un paramètre beaucoup plus important: le courant délivré par le module est proportionnel à l'éclairement reçu par la surface de module.

I. 2. 1. Point de fonctionnement

Le point de fonctionnement est l'intersection de la courbe du module photovoltaïque avec la courbe de l'électrolyseur (Figure III. 3).

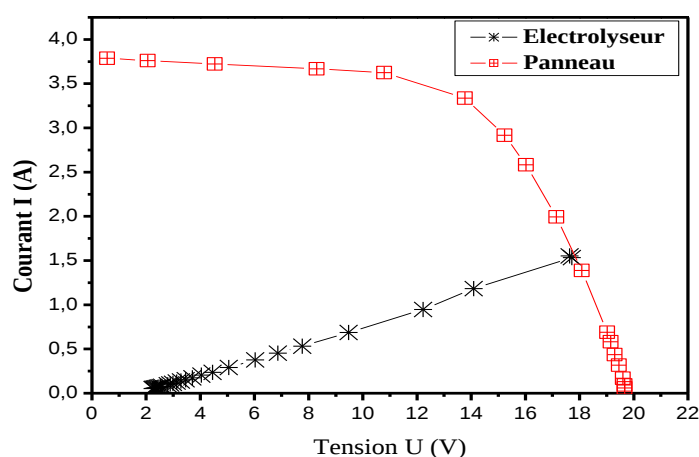


Figure. III. 3 : Détermination graphique du point de fonctionnement, électrolyte : eau de robinet.

Graphiquement le point de fonctionnement correspond aux coordonnées suivantes (17,92 V ; 1.50 A).

I. 3. Influence de la hauteur entre la base de l'électrolyseur et tube à essai sur la production

La production d'hydrogène par électrolyse solaire dépend de la distance entre électrode et tube à essai, en effet la hauteur h est un paramètre plus important qui a une influence sur la production d'hydrogène **Figure III. 4**.

Pour étudier l'influence de la hauteur h sur le rendement de la production, une série de manipulation a été effectuée à différentes h .

L'examen des résultats (**Figure III. 5**) montre que le rendement augmente légèrement avec la hauteur h et atteint une valeur de 3,5 % lorsque h vaut à 3 cm.

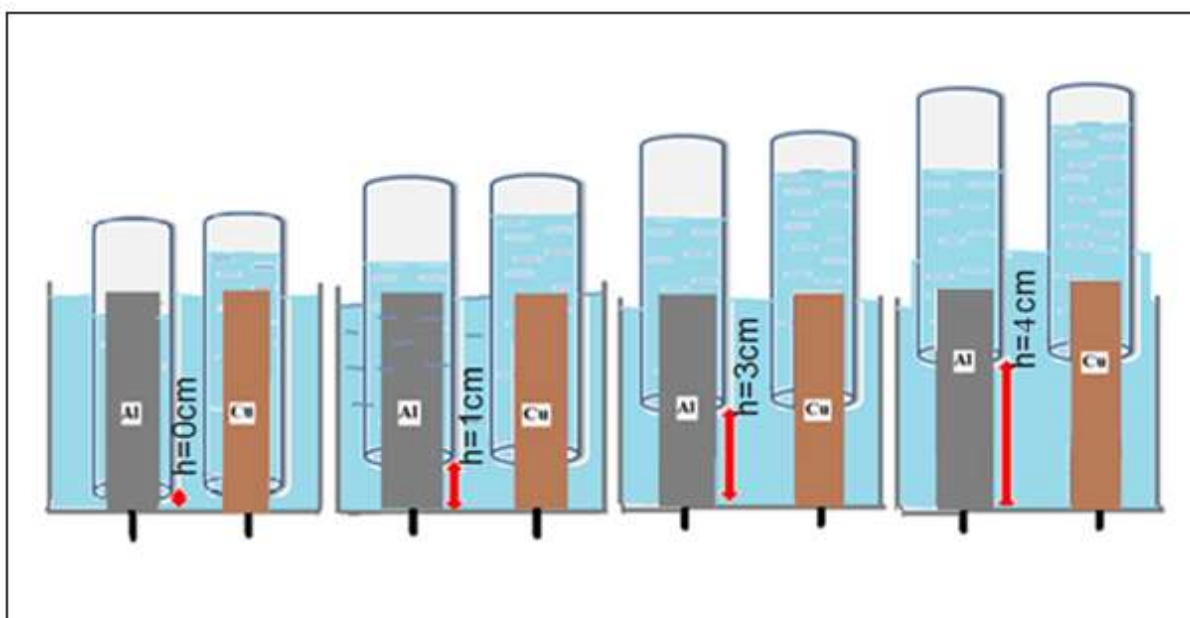


Figure. III. 4 : Schéma représentant les positionnements des tubes à essai pour différentes hauteurs h , électrolyte : eau de robinet.

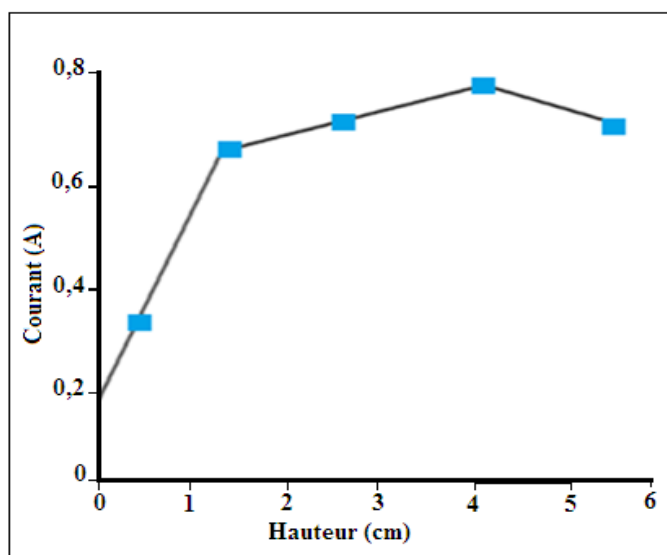


Figure. III. 5 : Variation du courant de production en fonction de la hauteur h, électrolyte : eau de robinet.

L'étude de la variation du rendement de production en fonction de la hauteur h, montre que l'augmentation du rendement est proportionnelle à la distance entre le tube à essai et l'électrode. Cependant, il est remarqué que le meilleur rendement est atteint lorsque le débit est égal à $Q = 9 \text{ cm}^3/\text{min}$ et pour une hauteur $h = 3 \text{ cm}$ (Figure III. 6).

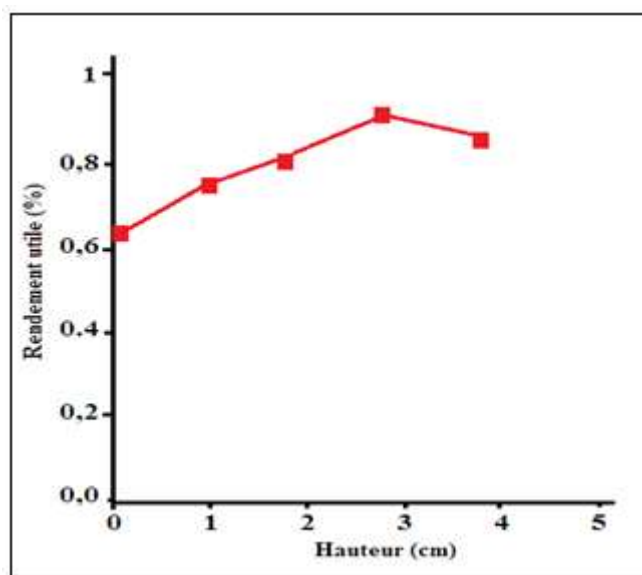


Figure. III. 6: Variation du rendement de production d'hydrogène en fonction de la hauteur h.

L'étude cinétique de la production d'hydrogène par électrolyse d'eau en fonction de la hauteur h montre qu'une accélération de vitesse plus importante qui se traduit lors d'une

augmentation de la hauteur h . La variation de h influe sur le courant de mesure, en effet la hauteur h est élevée plus le courant est important. Une élévation de la distance entre la base de l'électrolyseur et tube à essai accroît la conversion et a une conséquence directe sur les rendements de production de H_2 .

I. 4. Influence du régulateur

La réalisation de notre expérience peut être valorisée par une installation de régulateur à la place de l'électrolyseur, et on observe à chaque fois que les résultats ne sont pas les mêmes tous en constatant une modification au niveau du courant d'alimentation qui agit sur le débit de la production d'hydrogène.

De ce fait, l'examen des résultats montre que la présence du régulateur à une importance dans le cas de l'absence du régulateur. Cependant le courant est plus stable et important avec l'existence du régulateur **Figure III. 7** et **8**. Dans une autre étude, nous examinons l'influence du régulateur en fonction de la salinité, dont il confirme bien la stabilisation du courant et le rend important **Figure III. 9**.

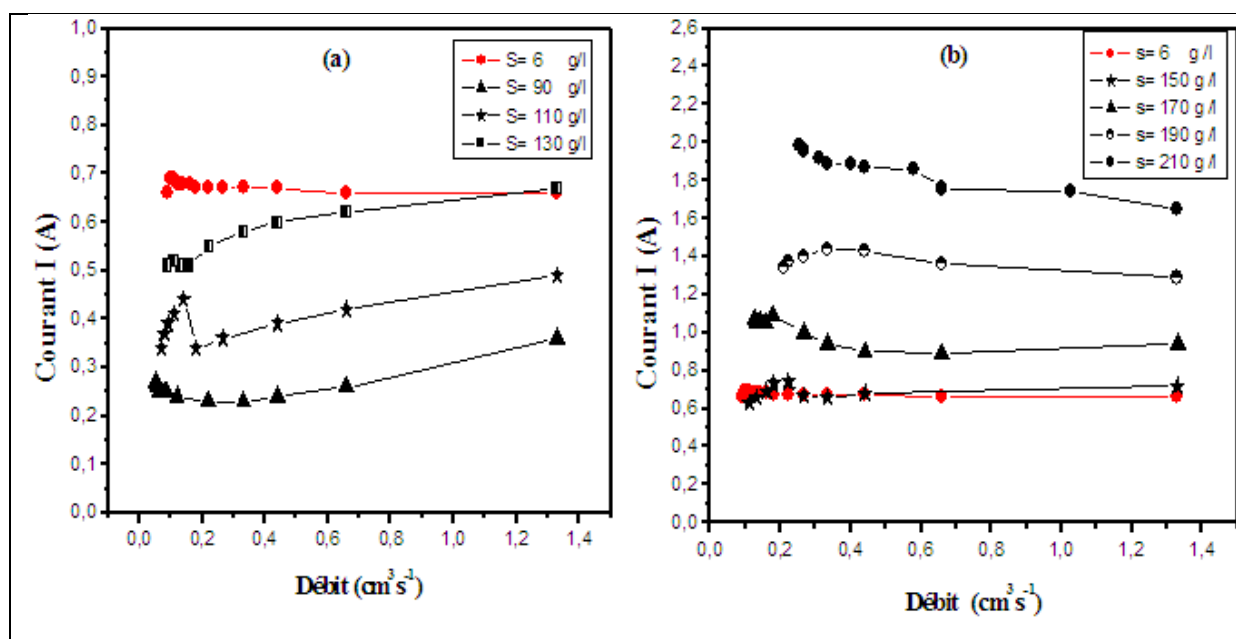


Figure. III. 7: Variation du courant en fonction du débit d'hydrogène en présence de régulateur (a), et sans régulateur (b).

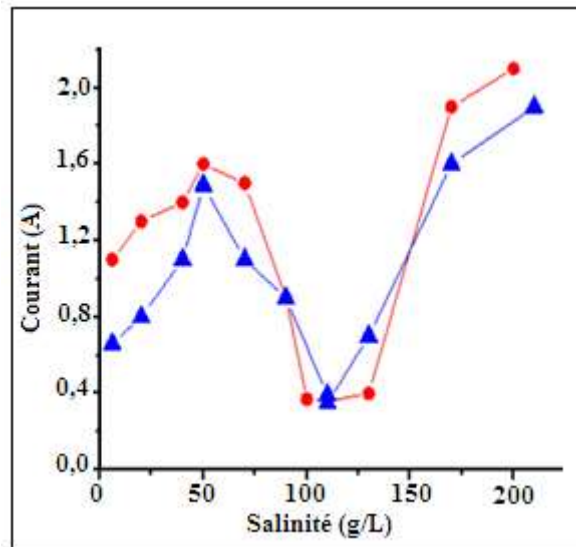


Figure. III. 8: Variation du courant en fonction de la salinité avec (●) et sans (▲) régulateur.

I. 5. Conclusion

L'étude des propriétés caractéristiques du panneau photovoltaïque et de l'électrolyseur nous permet d'optimiser les paramètres de production d'hydrogène [$V = 2,88$ V (pour un courant de 0,104 A) ; une tension maximale de 3 V aux bornes de la cellule ; hauteur $h = 3$ cm] tout en se basant sur le rendement comme critère d'efficacité.

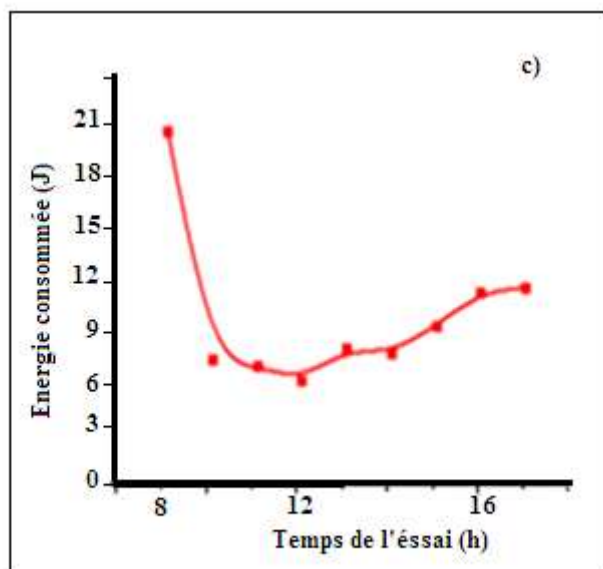
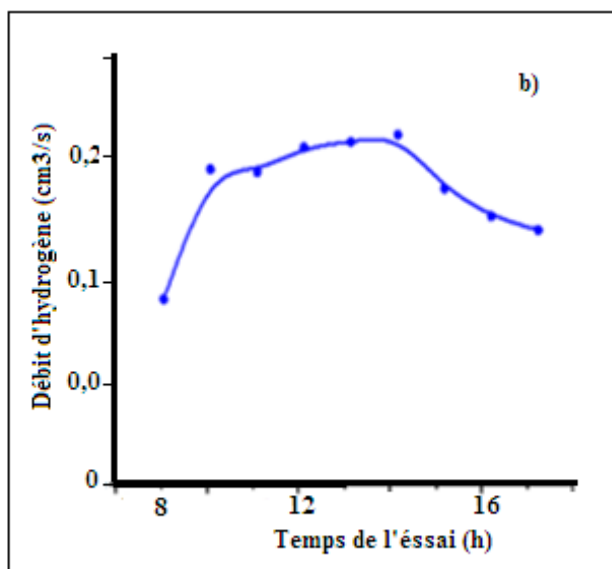
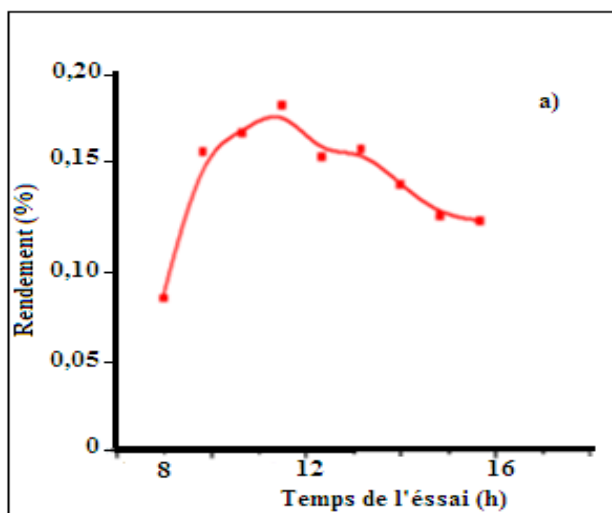
II. Paramètres avec influence sur la production de l'hydrogène

II. 1. Influence de l'heure de la journée

La nature et les milieux de travail peut également réagir et influe sur la production d'hydrogène par électrolyse d'eau. Le climat est un paramètre qui change d'un gouvernement à autre, et qui change d'une heure à autre pour le même jour. Nous avons étudié ce paramètre, le long d'un jour.

L'examen des résultats montre que le rendement de production est plus élevé à partir de midi qui est expliqué par le positionnement du soleil, où la température climatique augmente à midi, alors que l'énergie consommée diminue, et le débit augmente.

On remarque que le temps de production est diminué au-delà duquel il atteint une valeur minimal à midi puis il augmente (**Figure III. 10**)



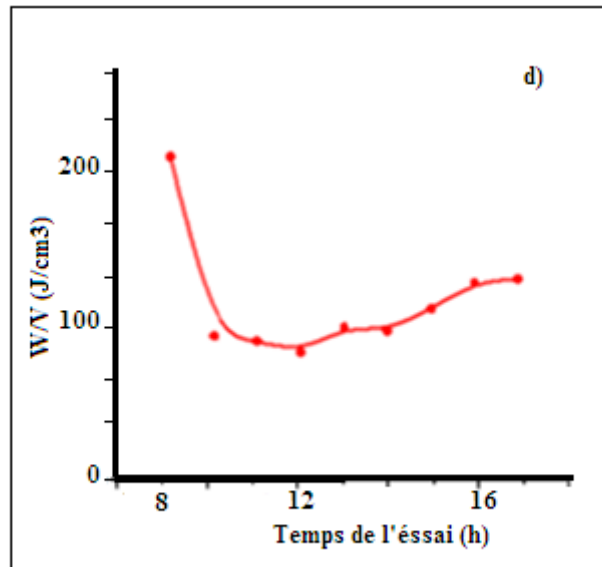


Figure. III. 10 : Variation du rendement utile (a), débit d'hydrogène (b), énergie consommé (c) et W/V (d) pour la journée du 29/5/2013.

II. 3. Influence de la salinité

L'eau de la mer contient de nombreuses espèces dissoutes, la majorité d'entre elles est sous forme d'ions. Celle-ci est définie comme la masse en gramme d'espèces dissoutes contenues dans un kilogramme d'eau de mer. L'eau de mer de référence appelée « eau de mer normale » à la température de 15°C et à la pression atmosphérique normale de 1,0 bar, possède une salinité S de 35 g/L.

En effet, le degré de salinité influe sur la production d'hydrogène par électrolyse d'eau. De ce fait, une augmentation de la quantité de sel ajouté accélère la production du gaz tel que le H_2 et le Cl_2 . On constate que le rendement diminue tout en augmentant la salinité du milieu [5]. Ainsi qu'une diminution de la durée de maintien est accompagnée par une augmentation de l'énergie consommée **Figure III. 11.**

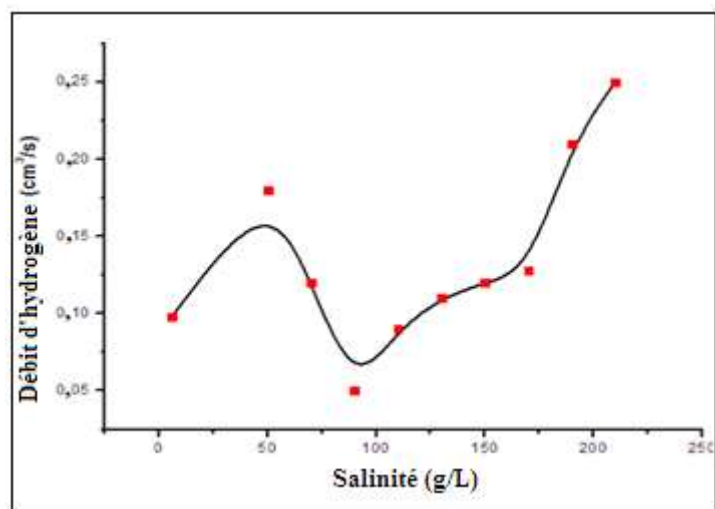


Figure. III. 11: Dépendance entre débit de l'hydrogène et la salinité.

Conditions expérimentales : Electrolyte : eau de l'ONAS, volume=0,5 L, température ambiante.

L'étude de la variation de quantité de sel ajouté montre que deux transformations au niveau de l'évolution de l'intensité et de la durée de production. En effet l'ajout de NaCl pour des quantités de 90 ; 110 ; 130 g/L est traduit par une diminution du courant par rapport au courant idéal de l'électrolyte **Figure III. 12**. Par contre pour des masses de 150 ; 170 ; 190 ; 210 g/L, on constate que le courant augmente tout en se référant à l'intensité du liquide à l'état normal.

La variation de l'intensité de courant pour différentes quantités de sel ajouté qui montre à la fois une augmentation, et une diminution due à la neutralité de milieu réactionnel. Cependant pour les masses de sels ajoutés de 90 à 130 g/L rends l'électrolyte neutre (pH= 7,36) et qui est traduit par la diminution du courant.

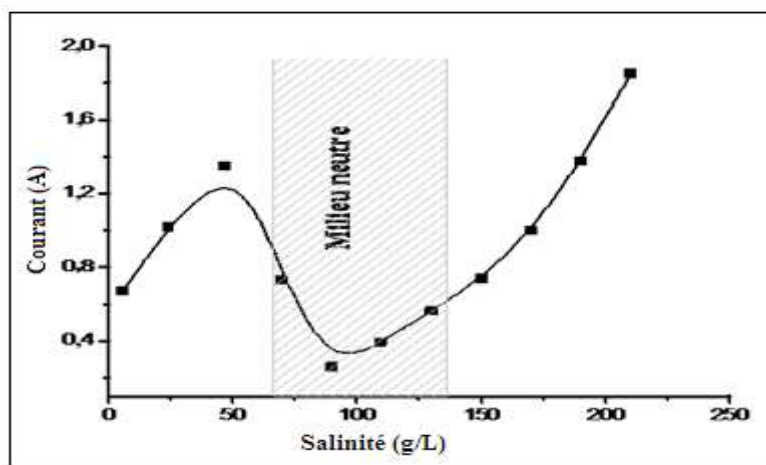
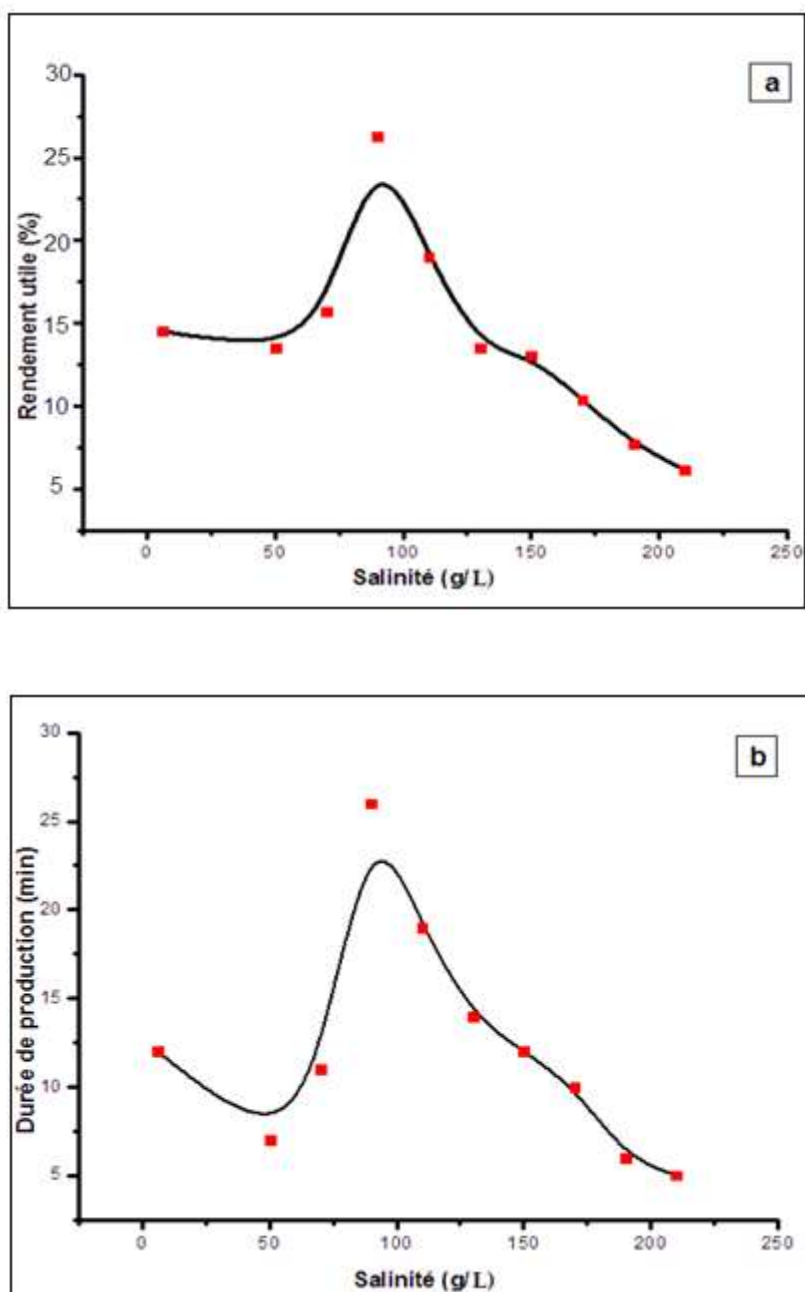


Figure. III. 12 : Variation du courant en fonction de la salinité.

Conditions expérimentales : Electrolyte : eau de l'ONAS, volume=0,5 L, température ambiante.

Lorsque la salinité augmente, le rendement augmente, tandis que la durée de maintien diminue. Cette tendance continue jusqu'à une masse de sel vaut à 50 g/L, autour de laquelle le rendement occupe une valeur maximale et où elle diminue avec l'ajout de NaCl. En outre, si on continue à augmenter la salinité, le rendement et le débit diminuent. A partir de 130g/L, les deux valeurs commencent à croître avec l'ajout de NaCl jusqu'à la saturation de l'électrolyte. Cela met en évidence l'existence de changement de la nature du milieu **figure III. 13**.



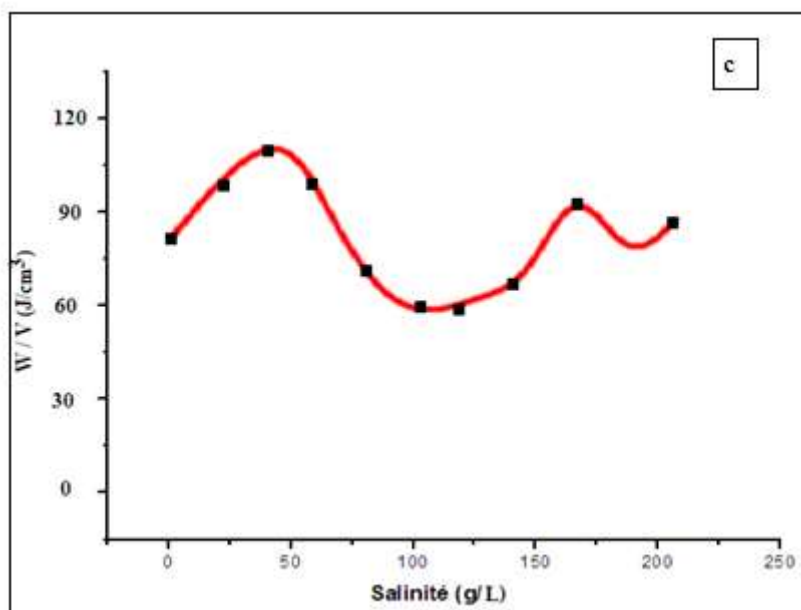


Figure. III. 13: Variation de rendement utile à la borne de l'électrolyseur en fonction de la salinité (a) et de la durée de production d'hydrogène (b).
 Conditions expérimentales : Electrolyte : eau de l'ONAS, volume=0,5 L, température ambiante.

En d'autres termes, l'ajout de NaCl influe sur la coloration de l'électrolyte, en effet pour des masses étalant de 90 à 130 g/L persiste une coloration jaunâtre qui indique la neutralité du milieu. Par contre pour des masses de 210 g/L l'électrolyte prend la coloration bleue figure III. 14.

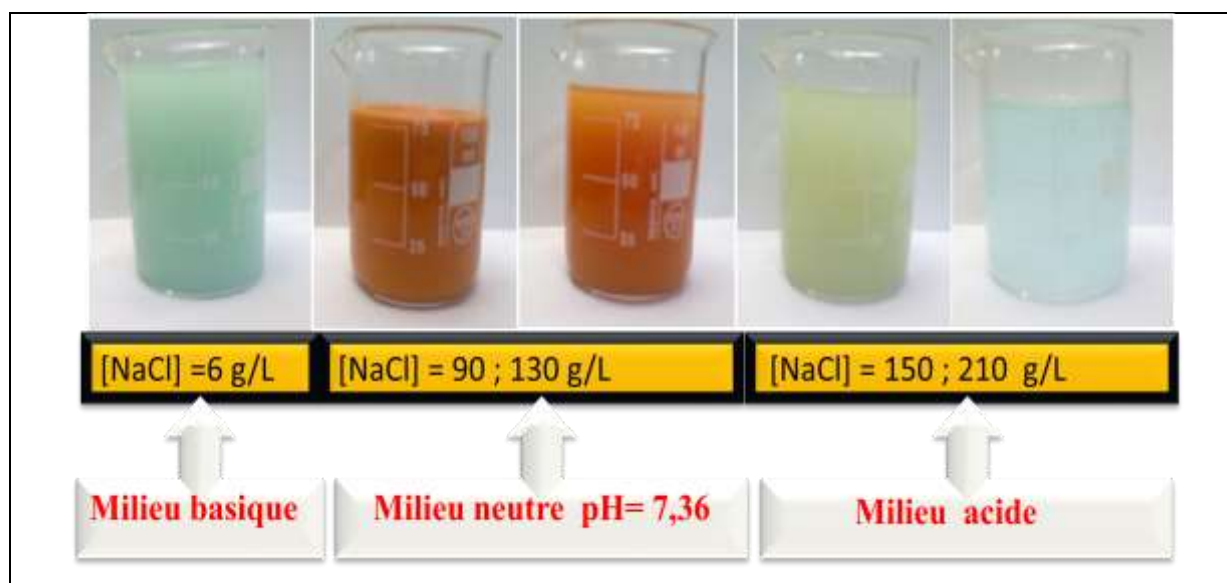


Figure. III. 14 : Variation de la salinité de l'électrolyte en fonction de la couleur.

II. 4. Influence des milieux réactionnels

L'état de l'électrolyte peut également agir sur la production de l'hydrogène tout en constatant des modifications au niveau du système d'électrolyse.

Pour étudier l'influence de pH sur le rendement et l'intensité de la réaction, une série de manipulations a été effectuée à différentes valeurs de pH et même électrolyte (eau de SONED).

L'examen des résultats montre que l'intensité du courant est plus importante dans les milieux acido-basiques, alors qu'elle est plus faible en milieu neutre pour des valeurs de pH comprises entre 6,4 et 7,4 **figures III. 15-17**.

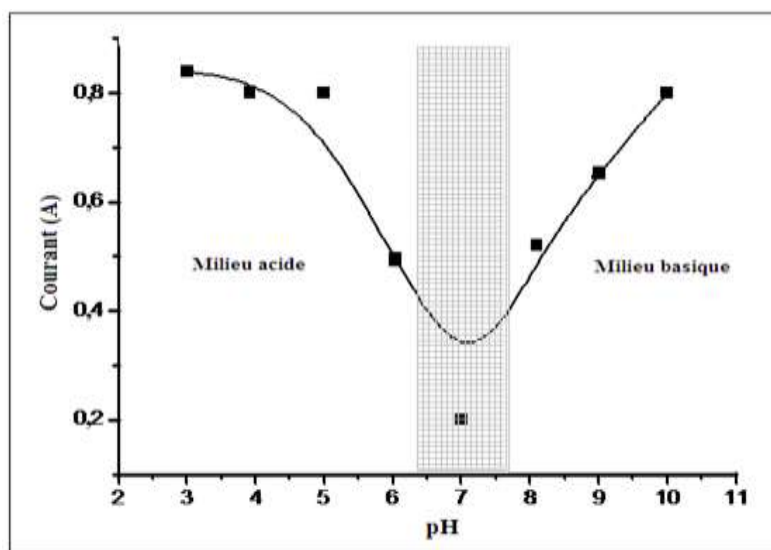


Figure. III.15 : Evolution du courant en fonction de pH

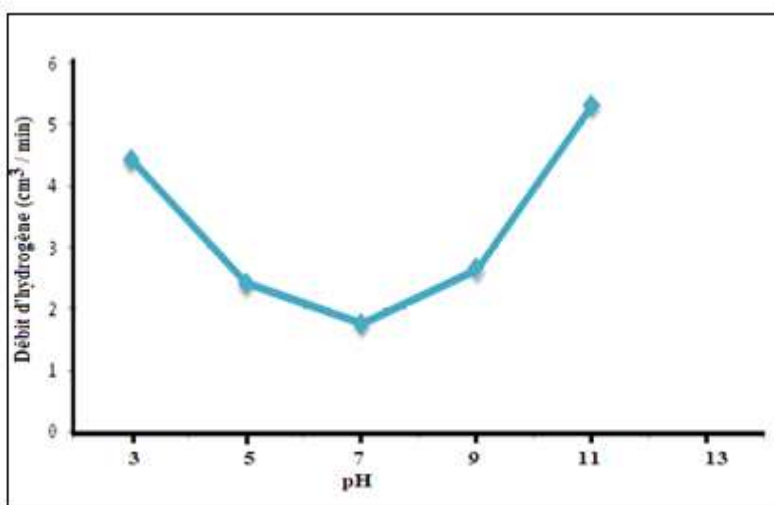


Figure. III. 16: Evolution de débit pour différentes valeurs de pH.

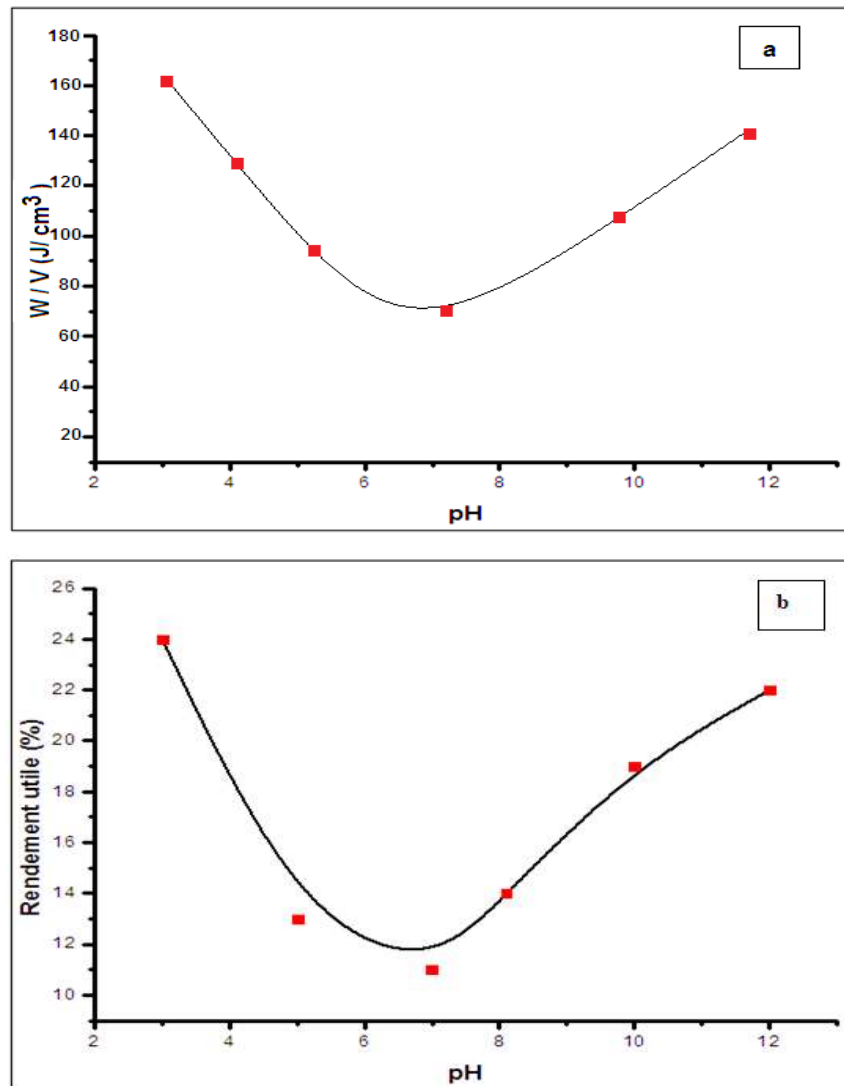


Figure. III. 17: Evolution du W/V (a) et du rendement utile (b) en fonction de pH.

III. Changement de pH

Une étude plus performante sur l'état de changement dans les milieux réactionnels au cours de la production d'hydrogène par électrolyse solaire d'eau et à température ambiante, le pH a été mesuré et différents supports sont ajoutés à la solution. En outre, les solutions aqueuses ayant un degré de salinité 6 g/L sont préparées et stabilisées pour différentes valeurs de pH. Les valeurs de pH mesuré après électrolyse sont représentées sur la **figure III. 18**. En effet, la comparaison des mesures de la valeur de pH de l'électrolyte montre que les valeurs de pH acide augmentent, ce qui n'est pas le cas pour les milieux basiques qui illustrent une diminution [7].

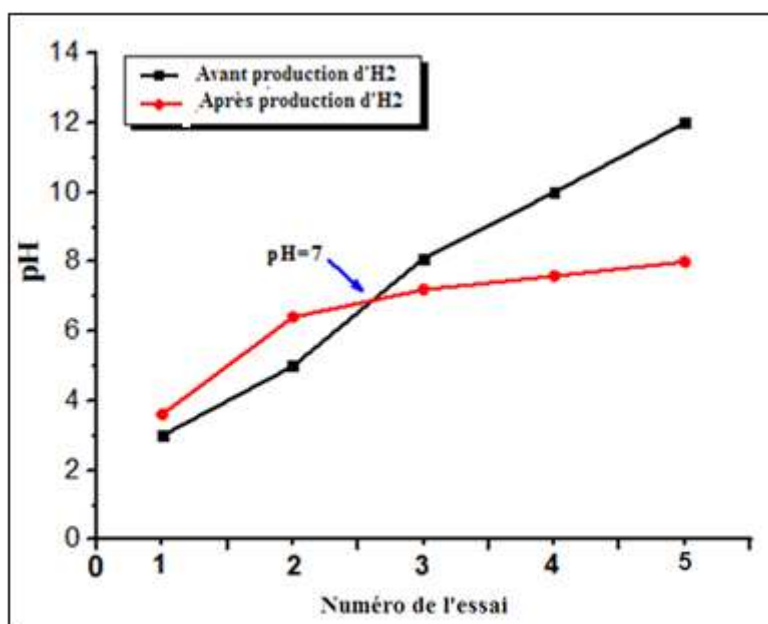


Figure. III. 18 : Variation de pH avant et après production d'hydrogène.

D'autre part il est important de contrôler les électrolytes avant et après utilisation en production d'hydrogène et pour différents degrés de salinité.

Pour cela, un changement du pH est observé après l'ajout de NaCl et seule l'addition des masses pour des quantités variant entre 70 et 130 g/L (**Figure III. 19**) provoque une diminution des valeurs de pH au cours du temps.

Cette diminution montre un changement à la surface des électrodes, sa protonation par H^+ de la solution acide provoquant une hydrolyse continue des espèces de l'aluminium dans la solution.

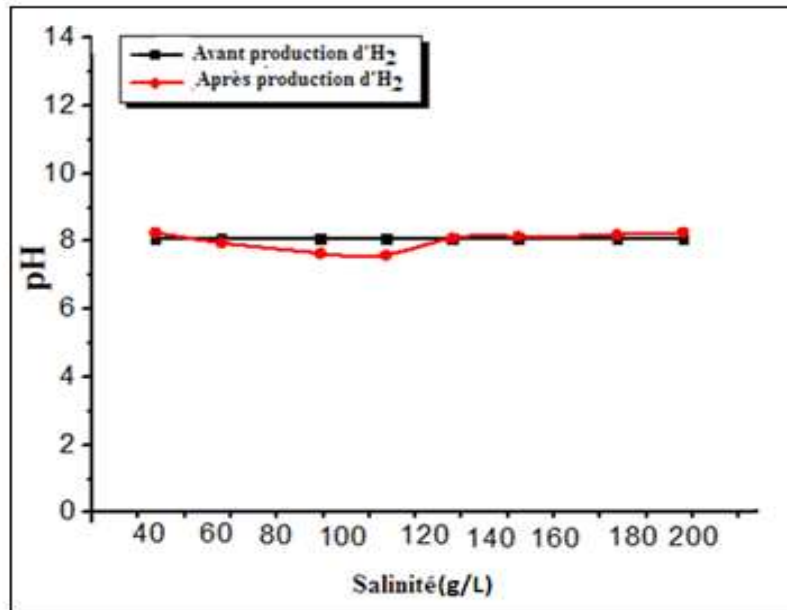


Figure. III. 19 : Evolution du pH pour différentes salinité avant et après production d'hydrogène.

IV. Influence des types d'électrolytes

Comme chaque liquide a des propriétés physico-chimiques, qui le caractérisent. Les résultats obtenus dans ce travail montrent que différentes électrolytes ont des mesures qui varient d'un électrolyte à autre. En effet, le rendement d'hydrogène est plus élevé pour la margine, qui a le cratère huileux **Figure III. 20 et 21**. En outre, on constate que le courant est plus important pour le rejet d'eau gypseuse, qui met en évidence le phénomène de transfert d'électrons à la surface de l'électrode.

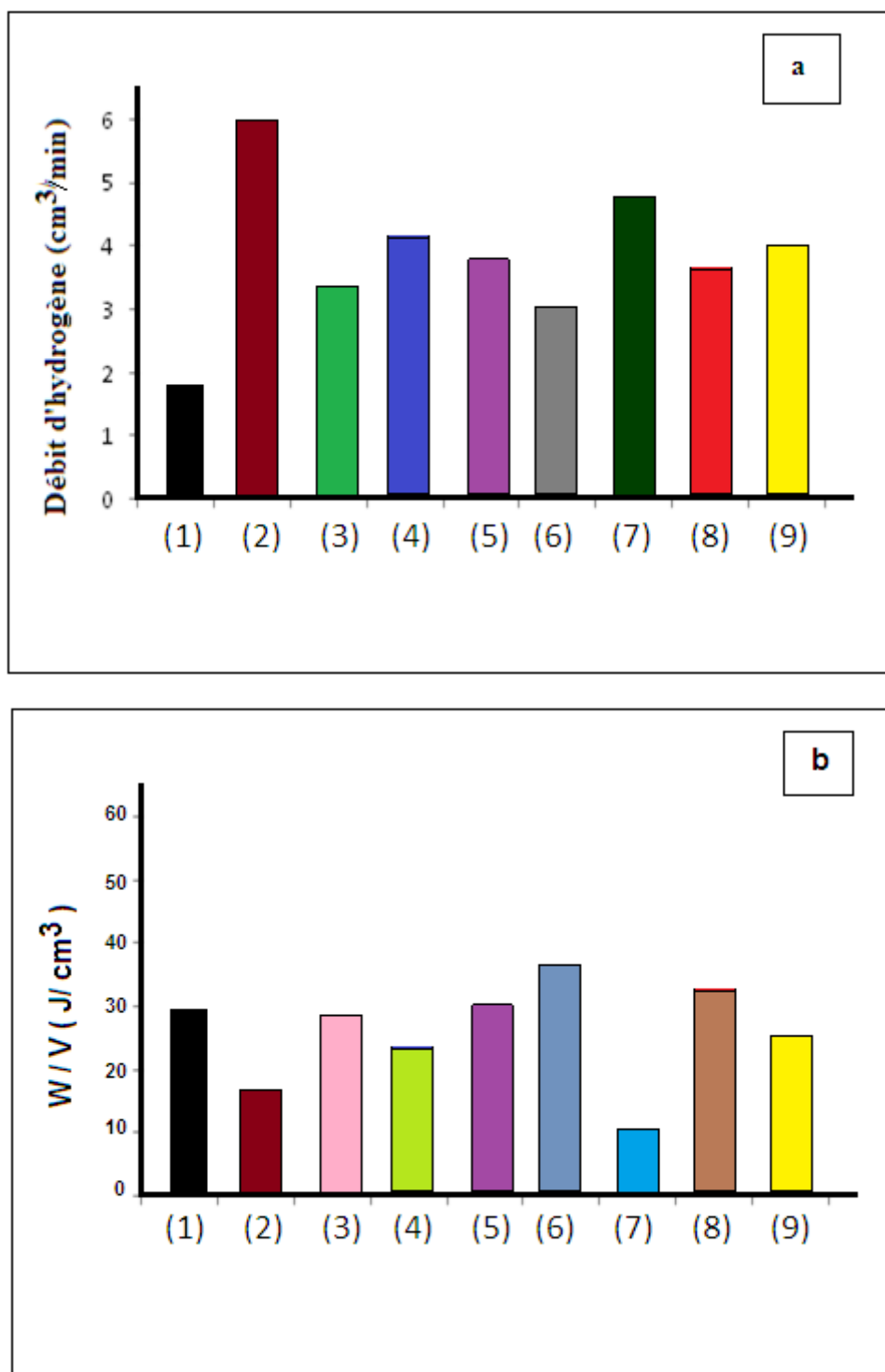


Figure. III. 20: Variation du débit d'hydrogène produit (a) et de W/V (b) en fonction des types des électrolytes, avec (1) eau de robinet, (2) margine, (3) eau rosée, (4) eau de l'ONAS, (5) eau de cuisine, (6) eau de eucalyptus, (7) eau de sphéricité, (8) eau de gingembre et (9) eau de cannelle.

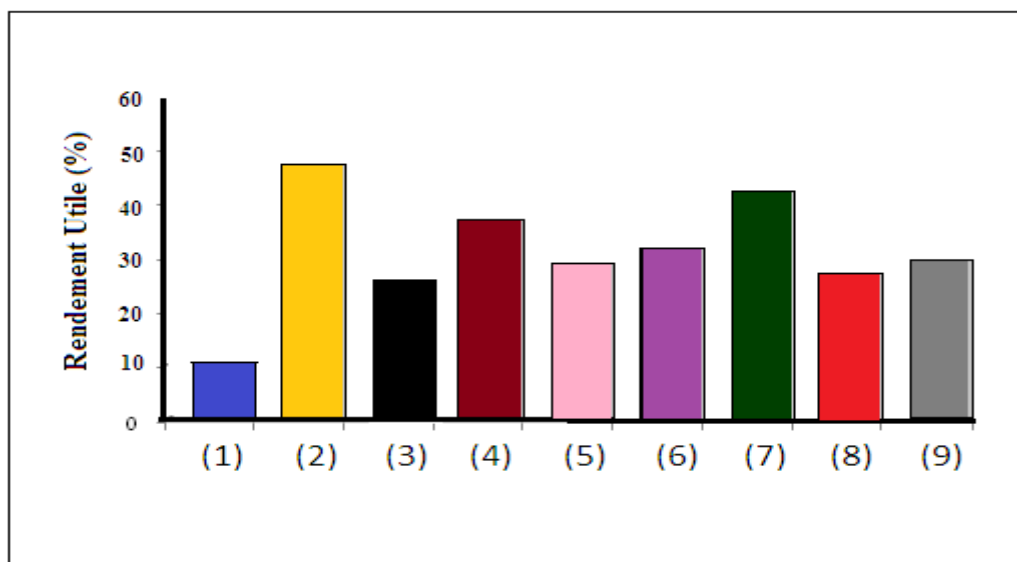


Figure. III. 21: Rendement utile de l'hydrogène produit en fonction des types des électrolytes avec (1) eau de robinet, (2) margine, (3) eau rosée, (4) eau de l'ONAS, (5) eau de cuisine, (6) eau de eucalyptus, (7) eau de sphéricité, (8) eau de gingembre et (9) eau de cannelle.

V. Conclusion

L'hydrogène est une source d'énergie non polluante dont l'électrolyse de l'eau est le moyen le plus propre pour l'obtenir. Dans cette étude, la technologie liée à l'hydrogène solaire a été évaluée d'un point de vue technique. Les principaux éléments constituant le système n'étant pas encore commercialisés.

Nous avons étudié le comportement d'un panneau photovoltaïque et nous avons établi les paramètres optimaux nécessaires à la détermination des conditions opératoires les plus performantes. Nous avons aussi établi les conditions favorables à la prédiction de la production d'hydrogène solaire par électrolyse en utilisant le panneau photovoltaïque comme source électrique.

De ce fait, la production d'hydrogène a été améliorée pour des valeurs de pH acide ou de base plus importantes tout en s'éloignant de pH=7, l'effet étant plus important à une tension de 17,8 V à pH=3. Le maximum de production d'hydrogène est observé pour des valeurs de concentration massique en NaCl inférieure à 70g/L et supérieure à 130 g/L, ce qui donne un rendement H₂ plus important avec une consommation d'énergie plus faible. La température de l'électrolyte joue un rôle plus efficace dans la récupération de dihydrogène, en effet le courant est plus élevé est assuré par une augmentation de température. La nature d'électrolyte peut également modifier les paramètres de production, cependant le margine présente un débit d'hydrogène plus élevé.

Références bibliographiques

- [1] B.P. Statistical, Review of World Energy, June (2011).
- [2] G. Peharz, F. Dimroth, U, Int J. Hydrogen En, 15 (2007) 3248-3252.
- [3] S. Busquet, C.E. Hubert, J. Labbé, D. Mayer and R. Mejer, J. Pow. Src, 134 (2004) 41-48.
- [4] B. Soldi, Rev. En. Ren, 12 (2009) 149–162.
- [5] B. S. Romdhane, JITH, (2007).
- [6] B. Nabil, B.S. Romdhane, B. Radhouane, C. Bechir, Int J. Chem Process Eng Res, 2 (2014) 1-16.
- [7] B. S. Romdhane, Comp. Wat Energy, 2 (2013) 54-58.

Chapitre. IV

Fonctionnalisations des matériaux (Montmorillonite et SBA-15)

Introduction

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'étude d'une série de matériaux (argiles et zéolithes) fonctionnalisées par greffage des composés organiques et par dispersion in-situ des nanoparticules métalliques dans le but de synthétiser des composés qui aient des tendances à l'adsorption des gaz tel que l'hydrogène et le dioxyde de carbone. L'intérêt et l'originalité de ces matériaux sont dus aux nombreuses applications qu'elles associent et en particulier en stockage de l'hydrogène.

I. Purifications des Bentonites

I. 1. Propriétés des montmorillonites purifiées

Les substitutions dans les feuillets d'argile, qu'elles se situent au niveau de la couche tétraédrique, octaédrique, ou qu'elles proviennent des deux types de couches, entraînent une charge globale négative [1]. Ce dernier est compensé par l'existence à la surface des feuilles de cations alcalins ou alcalino-terreux. En effet, une des méthodes de détermination de la capacité d'échange cationique [2, 3] est celle basée sur l'électrode spécifique à l'ammoniac. Elle peut être calculée à partir de la formule suivante:

$$\text{C.E.C} = \text{C.V} / \text{W.F} (\text{m}_{\text{eq}}/100\text{g}).$$

- C: concentration en NH_3 (mol/L).

- V: volume d'eau (mL).

- W: masse de l'échantillon (mg).

- F: facteur de conversion.

- C.E.C: capacité d'échange cationique.

I. 1. 1. Analyse par spectroscopie infrarouge

L'étude par spectroscopie infrarouge des bentonites avant et après purification est rapportée sur la **figure IV. 1** qui atteste l'existence de deux bandes d'absorption situées entre $3200\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$ et entre $1600\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$. Une bande qui s'étale vers 1700 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation du groupement OH de l'eau et les vibrations de liaison de l'eau adsorbée. Une bande située dans l'intervalle $3200\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$, avec un pic intense et des épaulements vers 3625 et 3400 cm^{-1} caractérisant la montmorillonite qui correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique coordonnée soit à 1Al^+ , 1Mg (3640 cm^{-1}) soit à 2Al (3620 cm^{-1}).

Alors qu'une bande centrée vers 1630 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation des molécules H_2O adsorbées entre les feuillets.

D'autre part, des bandes qui correspondent aux vibrations d'élongation 2AlOH , AlFeOH et AlMgOH , ont été observées à 936 , 885 et 845 cm^{-1} , respectivement.

Une bande vers 1038 cm^{-1} est liée à des vibrations d'élongation des groupes Si-O, alors que la bande à 629 cm^{-1} a été attribuée à une élongation Al-O et aux vibrations Si-O hors du plan. En effet, la présence d'eau dans la montmorillonite a donné une large bande à 3415 cm^{-1} correspondant à des vibrations d'élongation ν_{OH} , avec une épaule près de 3330 cm^{-1} [4].

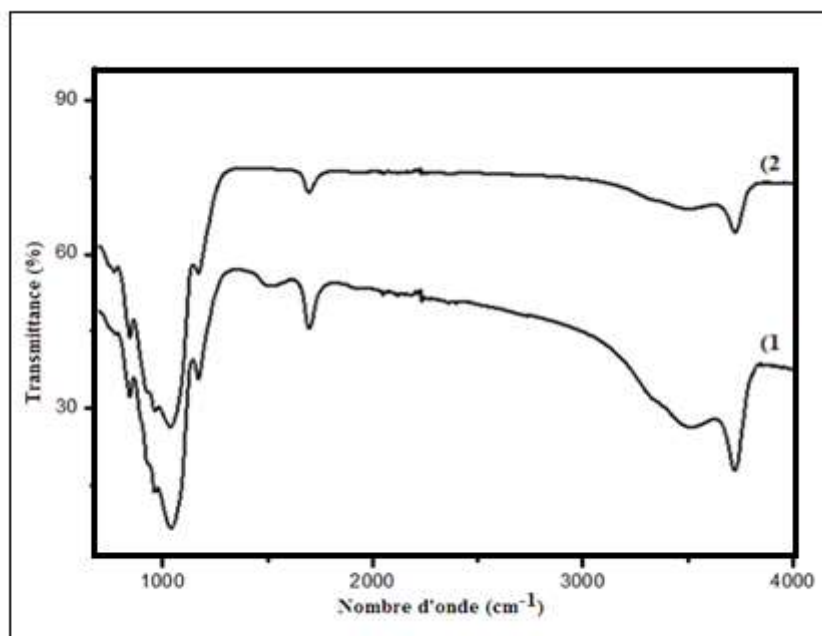


Figure IV. 1: Spectre infrarouge de bentonite 1) et NaMt 2).

I. 1. 2. Analyse par diffraction des rayons X

Les spectres de diffraction des rayons X ont révélé que l'échantillon purifié NaMt sec contient principalement de la montmorillonite (**Figure IV. 2**). La distance entre les couches a été diminuée à partir de $12,38\text{ Å}$ pour la bentonite jusqu'à $9,81\text{ Å}$ après purification. NaMt montre un fort pic vers 10° qui correspond à la distance interréticulaire d_{001} . Cela indique une structure lamellaire ordonnée constitué d'un arrangement face-face avec les feuillets d'argile parallèles, résultant de l'élimination des principales impuretés qui sont des carbonates et (ou) des composés organiques en sandwich entre les lamelles d'argile minérale.

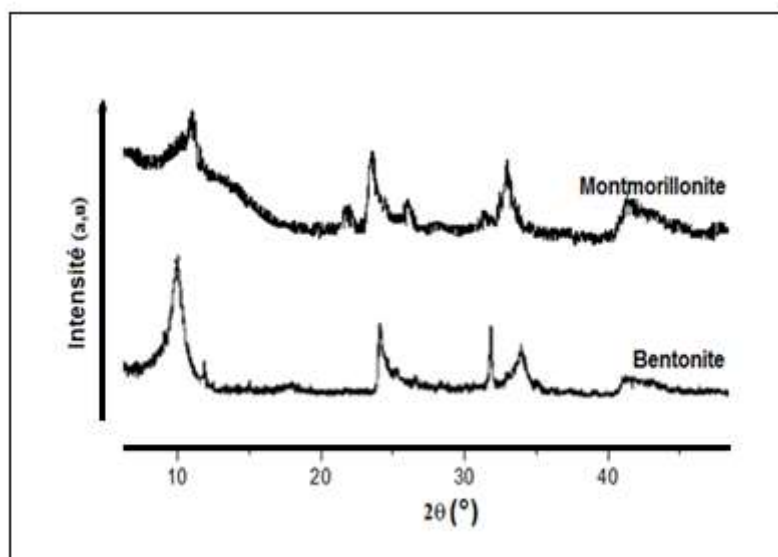


Figure. IV. 2: Diffractogrammes de bentonite et montmorillonite.

II. 1. Montmorillonite modifiées par greffage de l'aminéthoxysilane (APTES) et le 3-chloropropyl triéthoxysilane (CIPTES)

II. 1. NaMt-S-APTES

Dans le but de modifier la surface des montmorillonites, une étape de greffage de l'APTES a été réalisée. L'étude par spectroscopie IR (**figure IV. 3**) confirme bien le succès de ce greffage. En fait on remarque la présence de différentes bandes qui sont comme suit :

- Une bande dans la région $1119\text{-}992\text{ cm}^{-1}$ correspond aux vibrations d'élongations de types Si-O.
- La présence de la molécule à greffer (APTES) est testée par la persistance des bandes vers $1634,77\text{ cm}^{-1}$ qui sont associés aux déformations des groupements -CH_2 , alors que celui vers 2885 et 2935 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongations -CH .
- D'autres bandes sont enregistrées vers 900 et 950 cm^{-1} associés à la fonction amine ν_{NH_2} .

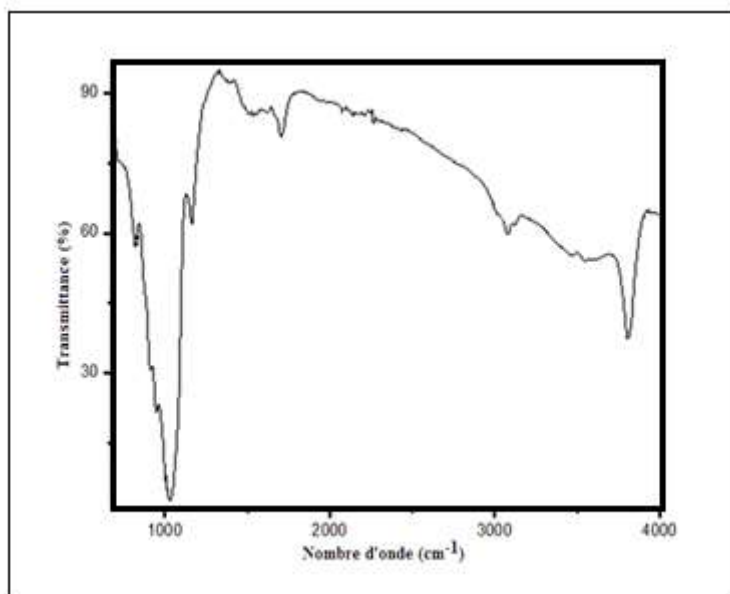


Figure. IV. 3 : Spectre infrarouge de NaMt-S-APTES.

II. 1. 2. NaMt-CIPTES

L'analyse par FT-IR (**Figure IV. 4**) révèle un déplacement de la bande d'élongation Si-O vers 1119 cm^{-1} , fournissant la preuve du renforcement de la liaison Si-O appartenant au support inorganique, sans doute en raison du processus de silylation. La présence de CIPTES sur la surface de l'argile modifiée a été prise en charge par de nouvelles bandes observées à 1634 , 2935 et 2960 cm^{-1} , et affecté à la déformation du -CH_2 et à un étirage à la fois asymétrique et symétrique du -CH appartenant aux groupes -CH_2 . Par ailleurs, d'autres groupes ont également été enregistrés entre $900\text{ -}950\text{ cm}^{-1}$.

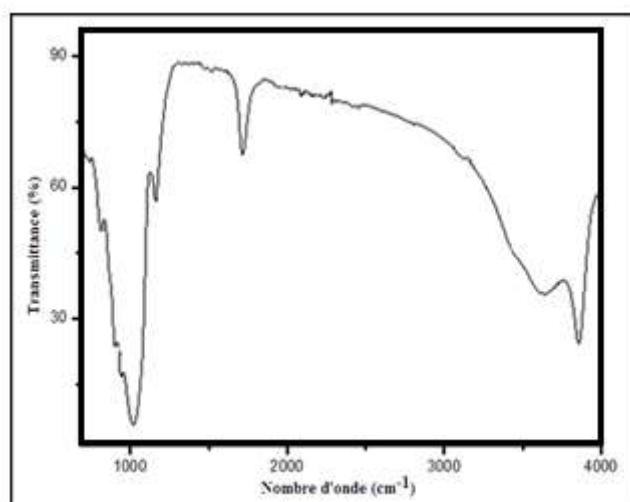


Figure. IV. 4 : Spectre infrarouge de NaMt-S-CIPTES

III. Incorporation des nanoparticules métalliques Fe/Pd/Cu

III. 1. Cas des NaMt

III. 1. 1. Analyse par DRX

Les spectres de diffraction des rayons X ont révélé que l'échantillon NaMt purifié sec contient principalement de la montmorillonite (**Figure IV. 5**). Le calcul de la distance entre les feuilles montre que ce dernier varie entre 0,96 et 0,25 nm. Ce résultat est en bon accord à celui de la littérature [5, 6]. Comme prévu, tous les diffractogrammes de NaMt modifié par les nanoparticules métalliques sont modifiés en se référant au support de départ, ce qui donne un changement au niveau de l'espacement entre les couches pour les composés NaMt-Cu, NaMt-Fe et NaMt-Pd, qui a augmenté jusqu'au 0,96 nm. Comme cela est l'épaisseur d'une seule couche, l'expansion à 1,30 nm peut être le signe d'une structure de deux couches de l'eau autour des cations entre les couches Na^+ [7]. Entre autre, il est clair que le cas des nanoparticules de cuivre (NaMt-Cu), la distance d'espacement (001) est d'environ 1,30 nm, ce qui suggère que la dispersion des NPs de cuivres produit des changements clairs dans les distances interréticulaire de la structure du NaMt [8]. Ici, la différence entre les espacements selon les types de nanoparticules dispersées est due à la variation de l'humidité.

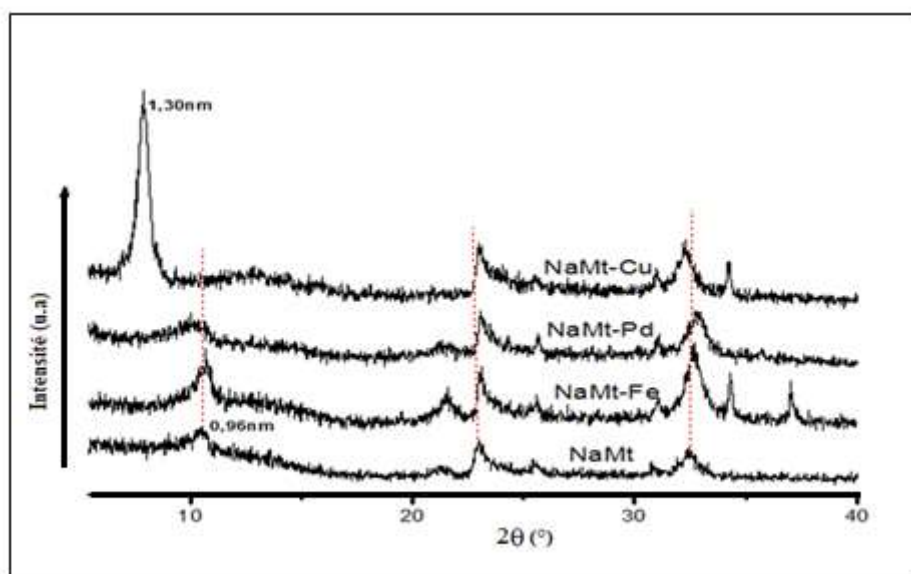


Figure. IV. 5: Diffractogramme des composés NaMt, NaMt-Fe, NaMt-Cu et NaMt-Pd

III. 1. 2. Analyse par Fluorescences des Rayons X et BET

Le **Tableau IV. 1** présente la composition chimique des échantillons et leurs propriétés texturales. Les résultats montrent la preuve de composition des NPs-M qui sont dispersées avec succès dans les montmorillonites. En outre, une modification approfondie de la

distribution de taille de pore a été observée pour chaque composé (**Tableau IV. 2**). La dispersion des nanoparticules dans les montmorillonites a été trouvée pour améliorer la microporosité (taille de pores $\leq 30 \text{ \AA}$), cela a été accompagné par une diminution de la surface spécifique de $64 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour NaMt à $20,15 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ enregistré pour NaMt-Cu. En effet, une explication possible est que, sans exfoliation d'argile, la dispersion des NPs-M dans NaMt produit une expansion de feuilles d'argile avec l'accessibilité à l'espace interéculaire [9].

Cependant, les processus de l'in-situ dispersion doivent avoir lieu à la surface externe et interne des feuilles d'argile. Ces résultats sont en bon accord avec les données de diffraction des rayons X, qui suggèrent l'incorporation prononcée de NPs-M qui produisent des changements au niveau des distances interéculaires.

Tableau. IV. 1 : Résultats XRF de différents composés

Composés	NaMt	NaMt-Pd	NaMt-Cu	NaMt-Fe
O	48,94%	49,26%	48,84%	49,40%
Na	1,77%	4,10%	4,66%	4,39%
Mg	1,43%	1,37%	1,33%	1,34%
Al	12,37%	11,89%	11,69%	11,72%
Si	31,17%	29,69%	28,76%	28,77%
S	287 PPM	255 PPM	-	-
K	0,12%	0,11%	902 PPM	0,20%
Ca	0,64%	0,55%	0,49%	0,51%
Ti	965 PPM	848 PPM	876 PPM	870 PPM
Fe	2,75%	2,24%	2,52%	2,93%
C	-	0,47%	0,60%	0,64%
Cu	-	100 PPM	0,94%	1,20%
Pd	-	0,21%	-	-

Tableau. IV. 2 : Propriétés texturales des différents composés

Composés	Surface spécifique (S_{BET} , m^2/g)	Volume des pores ($\text{\AA}^3$)
NaMt	64,00	8,90
NaMt-Pd	22,85	14,70
NaMt-Cu	20,15	36,20
NaMt-Fe	24,60	17,70

III. 1. 3. Analyse par spectroscopie infrarouge

Les résultats de la caractérisation par spectroscopie infrarouge des échantillons sont rapportés dans le **tableau IV. 3**. On révèle que les intensités relatives de tous les pics d'absorption primaires sont accompagnées par un déplacement vers les valeurs les moins élevées de tous les groupes fonctionnels. Ce décalage spectral est un facteur positif, qui indique le succès de dispersion des NPs-M avec un hydroxyle, dont il fournit une preuve supplémentaire apportant des éclairages sur le réseau qui est directement ou indirectement impliqué dans la sorption de métal [10]. Cependant, on remarque que la bande d'adsorption OH observée vers 3632 cm^{-1} associé à la vibration d'élongation $\nu_{\text{Al-OH}}$ est en mouvement vers les longueurs d'onde les plus faibles qui peuvent être expliquées par l'affaiblissement de l'interaction entre l'hydrogène et l'oxygène. Celle-ci est provoquée par les interactions entre les ponts d'oxygène et les NPs-M, dont l'étalement de bande devient plus faible par la dispersion NPs-M [11].

Ainsi, pour les bandes comprises entre 1633 et 1656 cm^{-1} , nous remarquons que la présence de NPs-M réduit considérablement les nombres d'ondes correspondant aux vibrations de déformation de l'eau (δ_{OH}) présents dans NaMt, et il semble que ces rotations sont réduites par l'existence des NPs-M qui reçoivent ces groupes OH. Les composés obtenus montrent une forte absorption autour de 1000 cm^{-1} . Cette observation a conduit les auteurs à proposer pour leurs produits une structure comprenant principalement trois substituants et deux atomes d'hydrogène adjacents.

Tableau. IV. 3: Effet de l'incorporation des nanoparticules sur les groupements fonctionnels OH et Si-O.

→	ν OH (cm^{-1})*	δ OH (cm^{-1})*	ν Si-O (cm^{-1})**
NaMt	3632	1632	991
NaMt-Cu	3625	1556	1003
NaMt-Pd	3626	1559	1000
NaMt-Fe	3627	1610	1005

Avec (* Réduction relative à ν_{OH} , ** déplacement vers les longueurs d'onde les plus élevées pour $\nu_{\text{Si-O}}$).

Autrement dit, la bande vers 1005 cm^{-1} ne montre pas seulement un petit passage à 987 cm^{-1} , mais aussi un groupe plus intense indiquant la formation de liaisons hydrogène entre les NPs-M et Si-O-Si. Les bandes de présence inférieure à 800 cm^{-1} peuvent être attribuées aux vibrations de type Si-OH et Si-O. Une large bande centrée à 770 cm^{-1} est affectée à la vibration d'élongation de type (M-OH), alors que la vibration observée dans la région spectrale inférieure à 700 cm^{-1} est attribuée à une vibration d'élongation de type (M-O) [12-14].

En résumé, tous les résultats obtenus par spectroscopie infrarouge confirment les changements progressifs dans les distances interréculaires des montmorillonites par la dispersion des NPs-M, mais la force des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et les atomes de silices devient faible et sont capturés par les NPs-M qui donnent une bonne corrélation entre les résultats obtenus par DRX et FT-IR.

III. 1. 4. Distribution des nanoparticules métalliques

L'analyse par microscopie électronique à transmission (MET) indique que la dispersion des NPs-M est apparue sur toutes les surfaces du support (**Figure IV. 6**), et les structures d'agrégats ont été obtenues avec une répartition uniforme.

En comparant les diagrammes de diffraction des rayons X des composés NaMt et NaMt- NPs-M, tous les pics cristallins caractéristiques ($18^\circ < 2\theta < 30^\circ$) de l'argile primaire étaient présents. Tandis que les distances entre les feuillets lamellaires d'argile observées par MET varient autour de 0,71 et 0,73 nm, qui était en bon accord avec ceux trouvés par l'analyse de

DRX. La distance (d_{001}) de la couche NaMt intermédiaire a été observée vers $2\theta = 8^\circ$ pour les composés contenant uniquement NaMt, puis il a disparu pour NaMt-NPs-M qui contenait également les NPs-M et quelle que soit la nature du métal Fe / Cu / Pd, qui prouvent les changements dans les distances interréticulaires, comme indiqué précédemment et dans la littérature [15]. En conclusion, tous les résultats fournissent une preuve puissante sur la distance (d_{001}) qui a changé avec la dispersion des NPs-M, dont il a expliqué les raisons de l'élimination des groupes hydroxyles de l'eau entre les feuillets de montmorillonite.

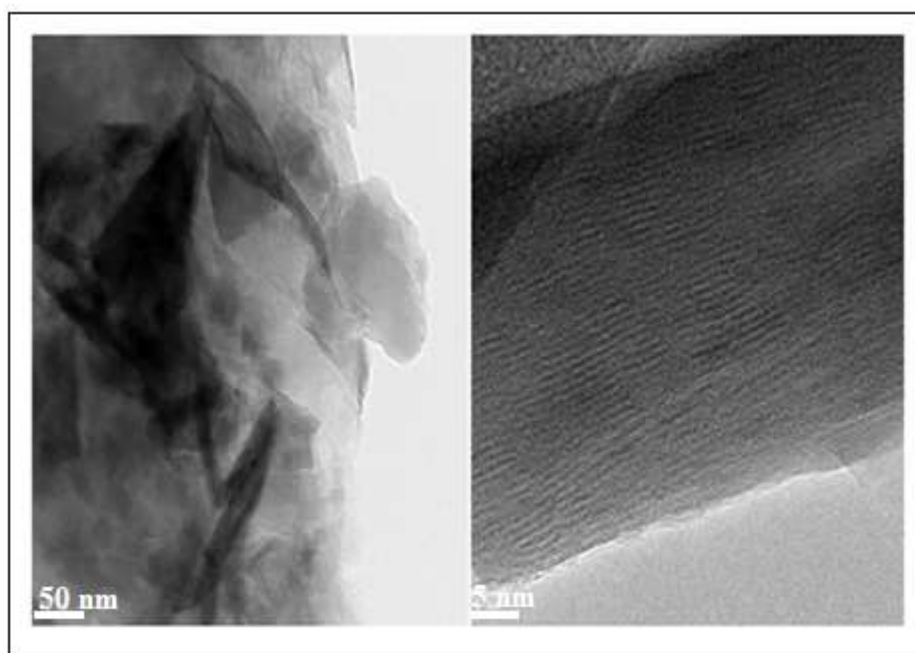


Figure. IV. 6 : Image MET de NaMt-Pd.

III. 2. Greffage de nanoparticules sur des NaMt modifiées par des Dendrimers (H20)

III. 2. 1. Analyse par DRX

Les analyses par diffraction des rayons X des différents échantillons ont été réalisées pour déterminer la distance d_{001} de la couche intermédiaire et de mettre en évidence les structures cristallines (**Figure IV. 7**). Les diffractogrammes DRX du NaMt illustrent un cristallin hautement ordonné de montmorillonite, où le diffractogramme de la première NaMt présente un pic (001) centré à $2\theta = 11^\circ$ correspondant à une distance d'espacement d_{001} de 12,13Å (**Tableau IV. 4**). Pour les Dendrimers (BOLTORN H20), le pic caractéristique (001) de NaMt-H20 a déplacé vers les valeurs 2θ les plus faibles, ce qui conduit à une diminution

de la distance de l'espacement entre les couches de 1,83 nm à 1,23 nm, qui entraîne l'effet de l'intercalation des BOLTORN H20. Les distances interéticulaires sont clairement influencées par l'incorporation des BOLTORN H20 sur la surface de différentes montmorillonites.

En effet, la distance entre les couches des NaMt a diminué avec le chargement de BOLTORN H20 qui est due à la désorption de l'eau de la couche intermédiaire et la déshydroxylation.

D'autre part, après l'incorporation des nanoparticules métalliques NPs-M, le composé obtenu affiche une augmentation des distances d_{001} pour les deux échantillons NaMt -H20-Cu et H20-NaMt-Pd. En outre, les nanoparticules doivent être situées sur la surface externe de NaMt-H20. De ce fait, la distance entre les couches de NaMt-H20 après modification par NPs-M est diminuée et elle était proche de zéro parce que l'espace intercalaire était effondré après la déshydratation complète et l'élimination des groupes hydroxyles partielles [27]. Autrement dit, cette augmentation est un signal clair de l'intercalation des NPs-M sur le NaMt-H20. Par la suite, ces résultats suggèrent que les BOLTORN H20 et NPs-M ont probablement été couchés à plat entre les feuilles de minéraux et disposés comme une monocouche, parallèlement aux feuilles.

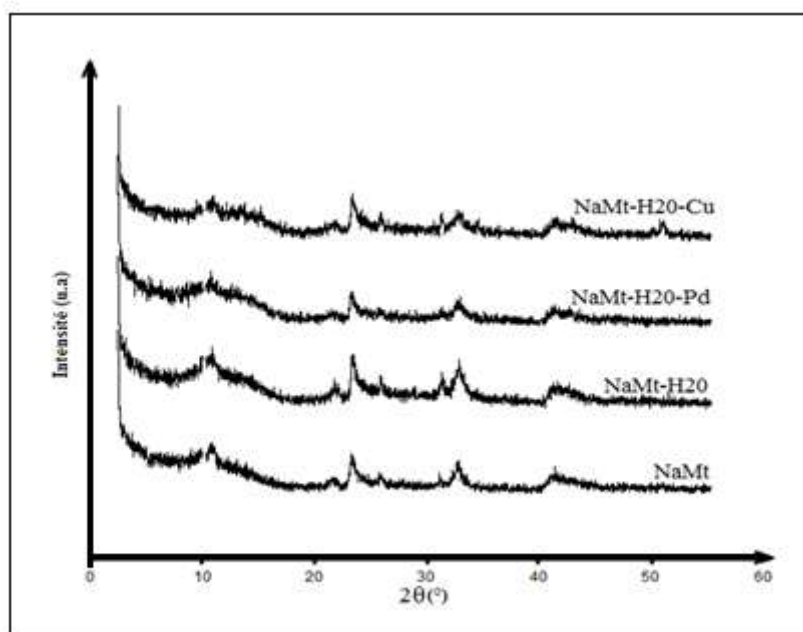


Figure. IV. 7: Diffractogrammes de montmorillonite modifiée par le Dendrimers H20 et les nanoparticules métalliques Cu/Pd.

Table. IV. 4 : Variation de la distance interfoliaire pour différents échantillons.

	NaMt	NaMt-H2O	NaMt-H2O-Cu	NaMt-H2O-Pd
2Theta (°)	10,50	10,46	10,83	10,68
d_{001}^a (Å)	9,77	9,67	9,69	9,72

Avec $a : d_{001}$ valeurs d'espacement entre les couches évaluées à partir des résultats DRX à l'aide de la formule de Bragg.

III. 2. 2. Analyse par FT-IR

Comme il a été illustré dans la **Figure. IV. 8**, la plupart des spectres infrarouges de NaMt et NaMt-H2O-NPs-M exposés des bandes similaires dans la région de 400 à 1250 cm^{-1} liée à la structure de NaMt. La grande bande observée à 1040 cm^{-1} sur tous les spectres a été attribuée aux vibrations d'élongations Si-O de la montmorillonite [16]. Les positions de la forte bande près de 1088 cm^{-1} attribuées aux vibrations d'élongations Si-O ont été légèrement décalées par l'incorporation des H2O et NPs-M. Ce décalage peut être expliqué en termes de réseau d'interaction de l'oxygène lié à l'énergie de liaison entre le silicium et des atomes d'oxygène à la structure de bord [17]. En outre, ceux-ci sont accompagnés par des bandes déplacées avec trois épaules des pics à 1090 cm^{-1} , 1120 cm^{-1} et 1175 cm^{-1} , qui sont associés à l'élongation de la vibration de montmorillonite Si-O. Les pics de faible intensité observée vers 938 cm^{-1} , 911 cm^{-1} et 864 cm^{-1} ont été affectés à la mode de flexion des groupes $\text{Al}_2\text{-OH}$, Fe-Al-OH et Mg-Al-OH , respectivement [18].

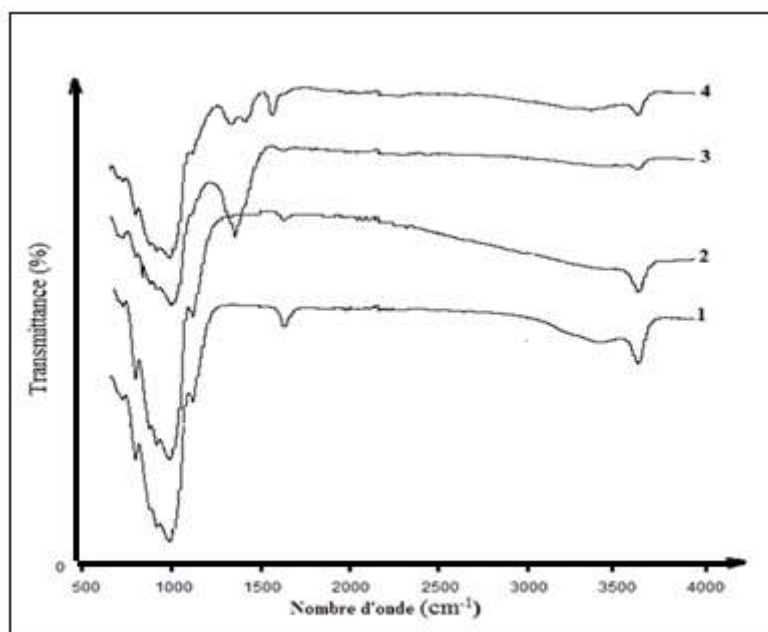


Figure. IV. 8: FTIR patterns of (1) NaMt, (2) NaMt-H2O, (3) NaMt-H2O-Cu and (4) NaMt-H2O-Pd.

Les bandes de vibrations de l'eau ont donné deux signaux ; une bande large vers 1660 cm^{-1} attribuée aux vibrations de déformation (δ_{OH}), et les pics apparus vers 3624 cm^{-1} et 3432 cm^{-1} ont été attribués aux vibrations d'élongation des groupements OH des surfaces structurales des couches aluminosilicate et de l'eau adsorbée [19]. De ce fait, ce décalage peut être expliqué, non seulement par l'apparition d'interactions des BOLTORN H2O et NPs-M avec les groupes silanols terminaux appartenant à la structure de bord de NaMt, mais aussi aux interactions de l'eau avec les surfaces de métal et de silice. Il est distingué encore que l'incorporation des NPs-M induite les déplacements vers les basses fréquences pour différentes bandes IR dans la région $1700\text{-}1850\text{ cm}^{-1}$ (Figure IV. 9), à partir de 1633 cm^{-1} to 1630 cm^{-1} .

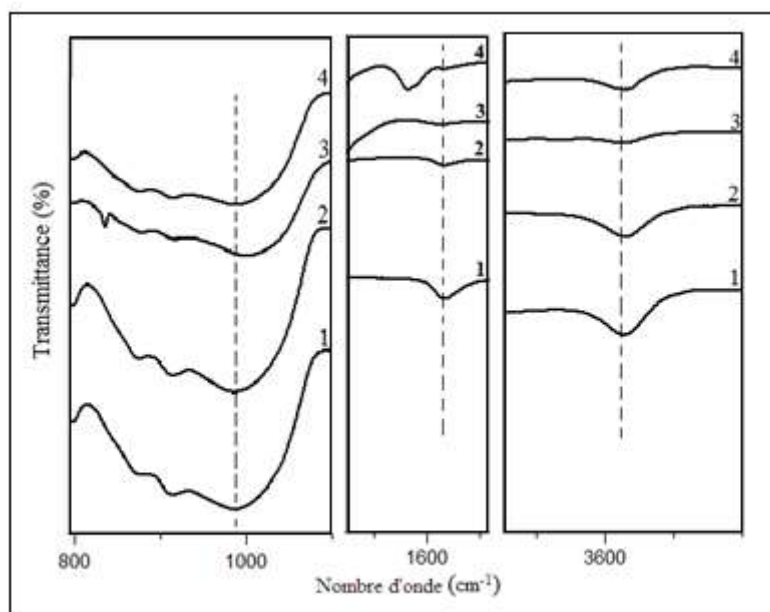


Figure. IV. 9: Déplacement des bandes pour (1) NaMt, (2) NaMt-H2O, (3) NaMt-H2O-Cu and (4) NaMt-H2O-Pd.

III. 3. Cas des Métal-Organo-Inorgano-Montmorillonite (MOIM)

III. 3. 1. Analyse par spectroscopie infrarouge

La formation de petites NPs-M est le résultat d'une capacité de dispersion élevée de la matrice. Cette propriété suppose l'apparition d'un nombre suffisamment élevé de sites de stabilisation des NPs-M. Les interactions les plus visibles (apparentes) sont ceux impliquant des nanoparticules métalliques et des atomes d'oxygènes appartenant aux groupes OH terminaux. Les déplacements enregistrés pour la bande d'étirement de OH vers 3623 cm^{-1} (pour NaMt-S-S (OH)₂), vers 3618 cm^{-1} (pour Pd-S-MOIM) et vers 3628 cm^{-1} (pour NaMt-SN (OH)₂) à 3623 cm^{-1} (pour Pd-N-MOIM) indiquent des fortes interactions de type $\nu_{\text{OH-Pd}}$, et que les atomes de soufre et d'azote induisent des interactions différentes avec les NPs-M.

La fréquence de vibration symétrique ν_{syOH} vers $3445\text{--}3450\text{ cm}^{-1}$ à également décalé aux fréquences les plus inférieures, ce qui entraîne une plus large bande vers 3425 et 3420 cm^{-1} lors de l'insertion des NPs-M. La raison de cet élargissement doit être en raison d'une amélioration de l'interaction qui se produit entre les groupes OH par des liaisons hydrogène entre les espèces organiques voisines. En effet, la diminution de fréquence de l'étirement symétrique de vibration indique un affaiblissement de la liaison OH, probablement en raison

d'une interaction de l'une des deux paires d'électrons de l'atome d'oxygène avec les NPs-M. En conséquence, l'autre paire d'électron exerce une attraction sur l'atome d'hydrogène d'un autre des groupes OH (**Figure IV. 10**).

Une confirmation à cet égard est fournie par le décalage de la vibration C-O variant entre 1150 et 1120 cm^{-1} à basse fréquence après l'incorporation des NPs-M. Ainsi, à côté de la liaison de la fraction organique de NPs-M par interaction avec les atomes d'oxygène des groupes OH.

D'autre part, l'affinité la plus élevée d'atomes de soufre à l'égard des métaux devrait considérablement influencer les interactions avec les autres atomes d'hydrogène d'eau.

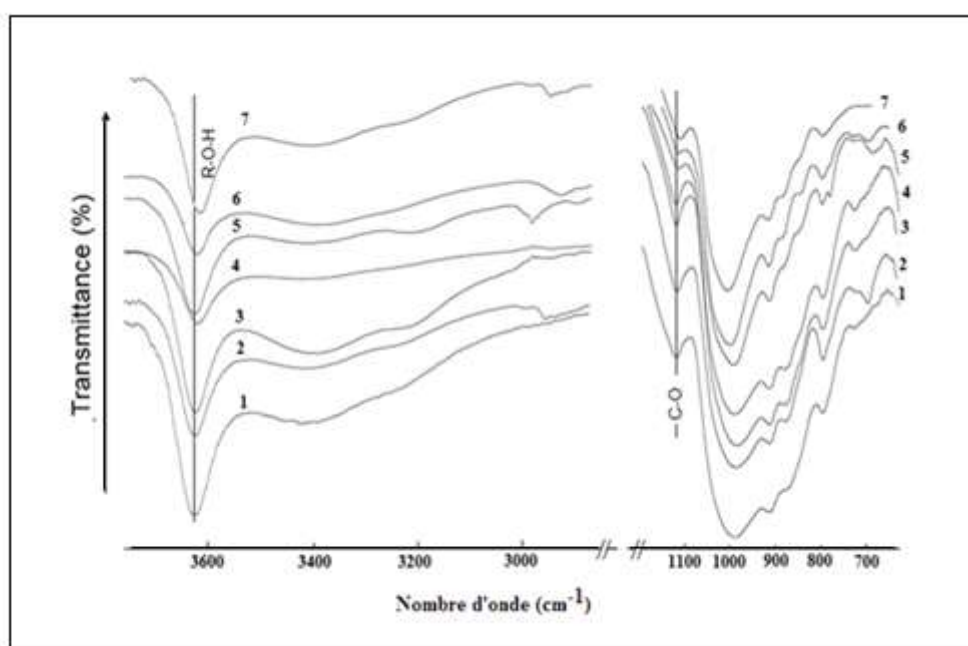


Figure. IV. 10 : Spectres IR de (1): NaMt, (2): NaMt-S-Cl, (3): NaMt-S-N(OH)₂, (4): NaMt-S-N(OH)₂ après incorporation de nanoparticules, (5): NaMt-S-S(OH)₂, (6): NaMt-S-S(OH)₂ après incorporation de nanoparticules, (7): Pd-S-MOIM.

III. 3. 2. Analyse thermogravimétrique

Après saturation avec de l'hydrogène, aucun changement n'ont été remarqués sur la structure des matériaux MOIM. Cette affirmation fournit une preuve claire que la chimisorption d'hydrogène joue un rôle mineur dans la rétention de l'hydrogène sur les MOIM. La formation d'un hydrure métallique, doit produire un changement négligeable dans la structure MOIM, comme soutenue par l'absence total de l'étirage M-H (2250-1700 cm^{-1}) et

le cintrage M-H (800 à 600 cm^{-1}), même après 45 cycles de l'adsorption-désorption entre 20°C et 80°C . Cependant, après un nombre plus élevé de cycles d'adsorption-désorption allant jusqu'à 50 cycles, des bandes de très faible intensité sont apparues dans la région de 800 à 2300 cm^{-1} de S-MOIM avec saturation d'hydrogène. Ces bandes sont reconnues comme étant une fonction spéciale d'hydrures métalliques, ce qui montre clairement qu'une mineure partie de l'hydrogène adsorbé chimiquement sur les NPs-M. Il en résulte que la mesure par DSC à des températures ne dépassant pas 80°C produisent seulement la régénération partielle et l'accumulation d'hydrogène comme un hydrure métallique, ce qui modifie l'affinité envers un atome d'hydrogène.

Cela n'a pas été remarqué pour les N-MOIM. Néanmoins, ces bandes disparaissent totalement sous 20-30 mmHg pendant 1-2 heures à la température ambiante ou par chauffage jusqu'à 160°C pendant 30 min sans modification des motifs (**Figure IV. 11**), et l'affinité envers l'hydrogène semble être complètement rétablie.

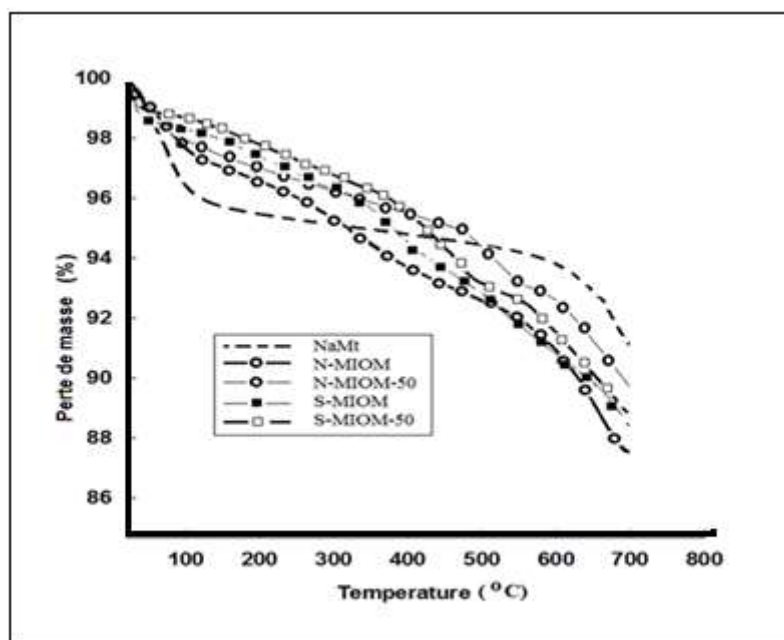


Figure. IV. 11 : Modèles ATG de NaMt, Pd-MOIM et Pd-MOIM-50 utilisés dans 50 cycles d'adsorption-désorption d'hydrogène entre 20°C et 80°C .

En d'autre terme, les chauffages répétés et prolongés produisent la régénération approfondie de MOIM aussi la décomposition progressive de la fraction organique. Par conséquent, des changements dans la structure de MOIM, le cas échéant, devraient être réversibles, dans la mesure où MOIM montre des performances similaires, même après 45 cycles d'adsorption-désorption dans la plage de température 20-80°C. Ici, l'accent devrait être mis sur le fait que les différents résultats démontrent bien que l'hydrogène est principalement adsorbé physiquement par le piégeage à l'intérieur de l'enchevêtrement de la partie organique au voisinage de NPs.

D'autres modifications peuvent également être induites par la présence de CO₂ et de l'eau, qui semblent être préjudiciables pour la stabilité de la dispersion des nanoparticules métalliques, en raison de leurs interactions concurrentielles avec les groupes OH qui sont soutenues par les mesures de la PTD (chapitre suivant).

III. 3. 3. Analyse par MET

L'examen des résultats MET (**Figure IV. 12 et 13**) a révélé des agrégats pseudo-sphériques dans la forme d'une rose de 20-200 nm comme spiralés, comprenant des successions de lignes de bord liées droites.

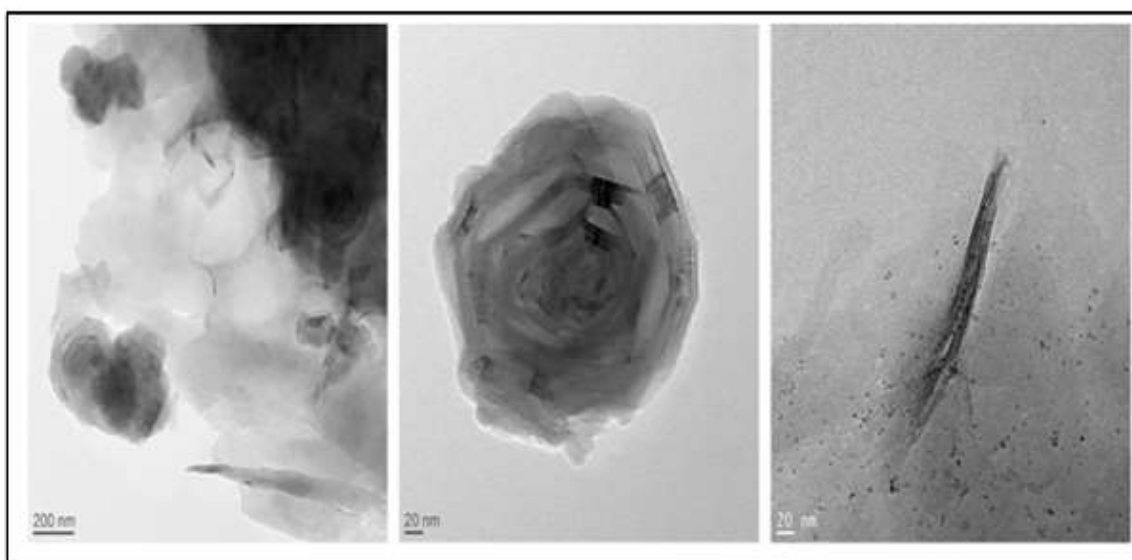


Figure. IV. 12. Images MET de Pd-N-MOIM.

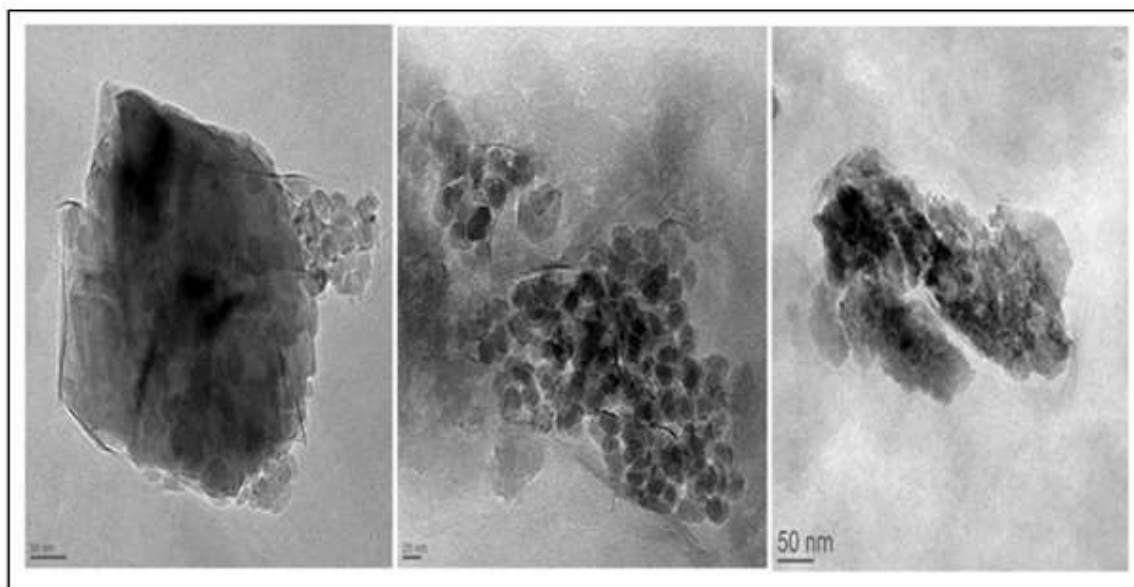


Figure. IV. 13: Images MET de Cu-S-MOIM.

III. 4. Cas des SBA-15

Le développement scientifique des silicates mésoporeux sont actuellement l'une des plus importantes classes de matériaux inorganiques en raison de leurs multiples applications en tant qu'échangeurs d'ions. Leurs caractéristiques les rendent très intéressantes sur le plan industriel et expliquent la recherche active sur la synthèse et les propriétés de nouveaux matériaux zéolithiques [20].

III. 4.1. Caractérisation structurale

L'examen des résultats par diffraction rayons X des SBA-15 (**Figure IIV.14**) a révélé une large réflexion au dessous d'une valeur 2θ de 1° , attribuée à la distance réticulaire (100), qui est une particularité de diamètre des pores uniforme [21]. En effet, aucun changement significatif n'a été constaté après l'insertion de nanoparticules métalliques, à l'exception du léger décalage de cette ligne (100) en direction des angles moins élevés. Ce cadre de compactage suggère un décalage pour SBA-15-Fe, en tant que prise en charge par la diminution dans les lignes (100), (110) et (200) de 9,673 ; 5,741 et 5,000 nm, respectivement pour 9,378 ; 5,648 et 4,917nm. En effet, cette affirmation doit être due à l'attraction électrostatique entre les nanoparticules de fer et les atomes d'oxygène du réseau.

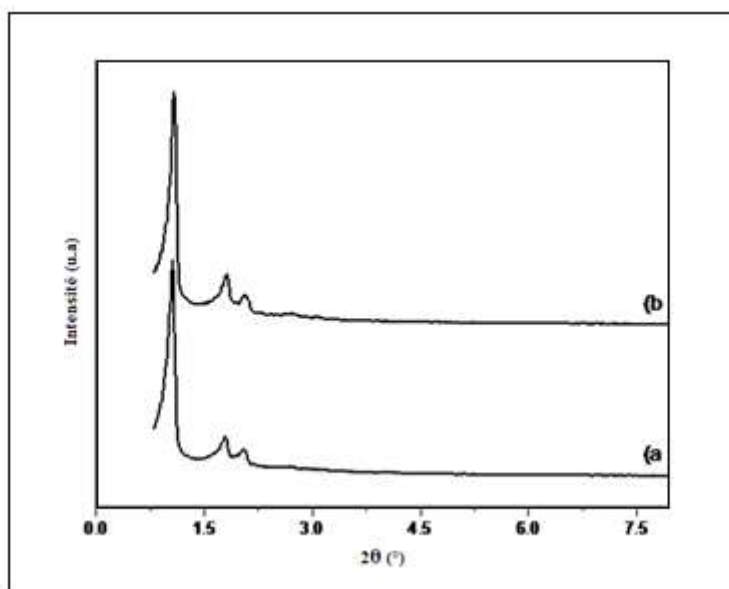


Figure. IV.14 : Diffractogrammes de rayons X des SBA-15 (a) et SBA-15-Fe (b).

III. 4. 2. Propriétés morphologiques

Les images MET des SBA avant et après modification sont rapportés sur la **figure IV. 15**, en champ clair à énergie filtrée de la réplique de carbone confirment l'organisation du réseau de pores. En particulier, on peut observer les pores soit sous forme de canaux (raies blanches) perpendiculaires au faisceau incident, soit sous forme de ruche ($d \sim 8.2 \pm 0.8$ nm), soit des pores qui se trouvent parallèlement au faisceau incident.

Une compréhension plus profonde à travers de l'analyse par MET de SBA-15 et SBA-15-Fe qui a révélé des canaux ordonnés et parallèles (régime collectif P6mm) pour les deux échantillons [22]. Aucun changements structuraux ni morphologiques ne sont observés après l'incorporation des NPs-M, mais les pores apparaissent plus obscurs pour SBA-15-Fe par rapport à son homologue de départ. Ceci peut s'expliquer par la présence de métal dans les canaux. Ce résultat a une grande importance, car il fournit une preuve évidente de la formation de nanoparticules Fe avec une taille de particule inférieure au diamètre des pores, qui ne dépasse pas 9.8 nm. Cependant, les images MET montrent la forme cylindrique des pores, raies blanches pour les SBA-15 et plus ombre pour les SBA-15-Fe et un agrandissement de l'entrée des pores.

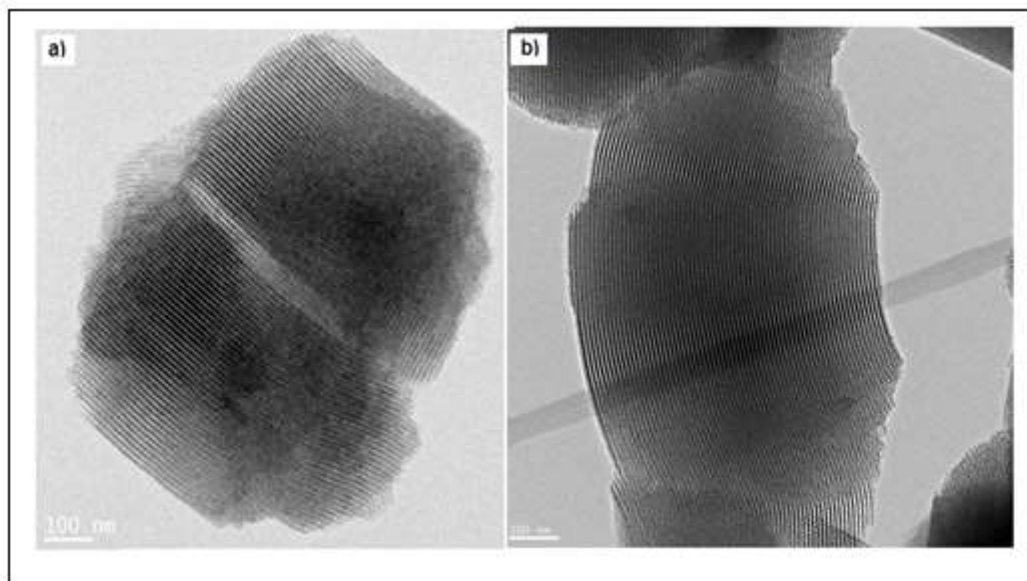


Figure. IV. 15 : Images MET en champ clair à énergie filtrée des SBA-15 (a) et SBA-15-Fe (b).

Un premier aperçu de l'image MEB de SBA-15 (**Figure. IV. 16**) montre des prismes polygonaux réguliers avec une taille de particule uniforme de 0,5µm. L'absence apparente d'autres phases indique que la pureté élevée de l'échantillon SBA-15, et la sélectivité accrue de la procédure de synthèse. En effet, pas de changements de morphologie et de taille particules n'ont été constatés après l'incorporation des nanoparticules de fer, ce qui suggère que la dispersion des métaux a eu lieu seulement avec les pores.

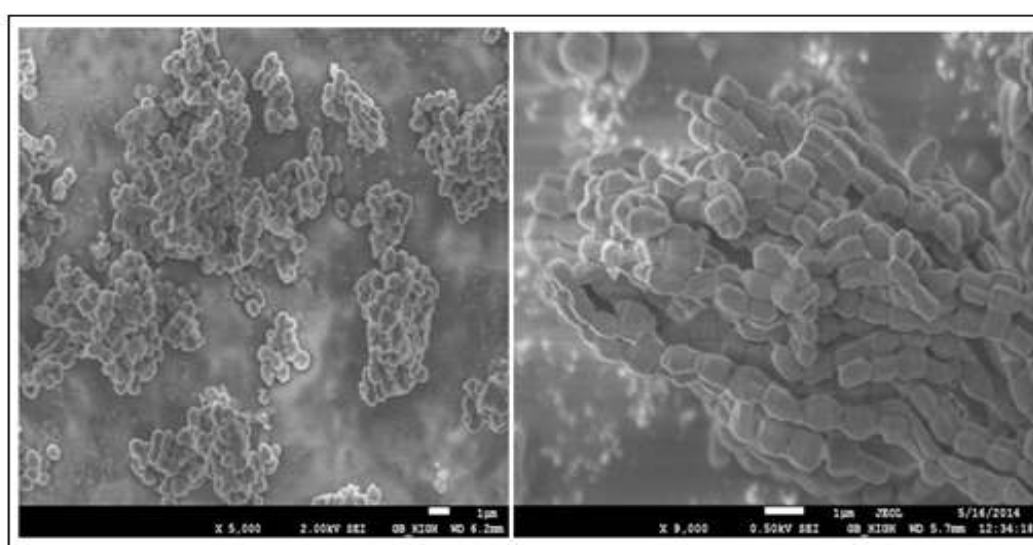


Figure. IV. 16: Cliché MEB montrant la morphologie des SBA-15

Il en résulte que les particules dispersées remplissent sensiblement les pores et couvrent la surface extérieure avec une seule couche, comme l'indique le contraste clair-obscur observé. Les nanoparticules de fer sont déterminées à travers la détection de dispersion d'énergie aux rayons X (EDX) (**Figure IV. 17**) associée à l'absence totale de particules de métal sur la surface externe indiquant que le métal est principalement dispersé dans les pores.

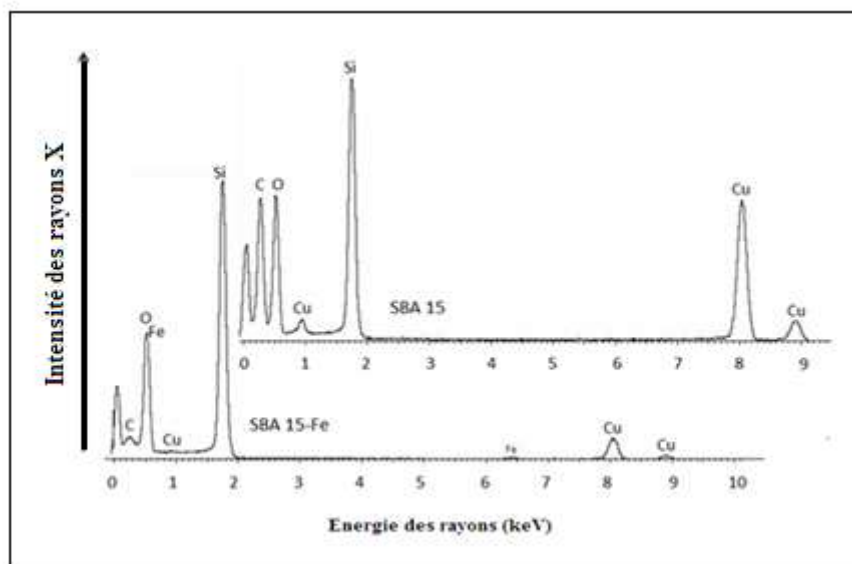


Figure. IV. 17 : EDX des SBA-15 et SBA-15-Fe

III. 4. 3. Analyse par spectroscopie infrarouge

La comparaison des spectres FT-IR des deux composés révèle l'intensité d'épuisement de la bande de vibration OH qui est enregistrée vers 3445 cm^{-1} . En raison de la largeur de bande dans cette région, qui n'a été pas expliquée uniquement par la présence des interactions nanoparticules de Fe avec les interactions des groupes silanols terminaux appartenant à la structure de bord de la silice, mais aussi aux interactions de l'eau avec les deux surfaces de silice et métal. Il n'est distingué que l'incorporation des NPs-Fe montre un décalage vers des fréquences plus basses pour les différentes bandes IR de la région $1700\text{--}850\text{ cm}^{-1}$. Les bandes observées à partir de 1633 cm^{-1} et 1630 cm^{-1} sont associées aux vibrations de liaisons de l'hydrogène provenant des groupes silanols [23]. Un décalage est enregistré de 1057 cm^{-1} à 1044 cm^{-1} (très forte) est affecté aux vibrations d'élongations Si-O-Si [24]. Ceci peut être expliqué en termes du renforcement de l'interaction de l'oxygène avec NPs-Fe qui dépend de l'énergie de liaison entre les atomes de silicium et d'oxygène à la structure de bord (**Figure IV. 18**).

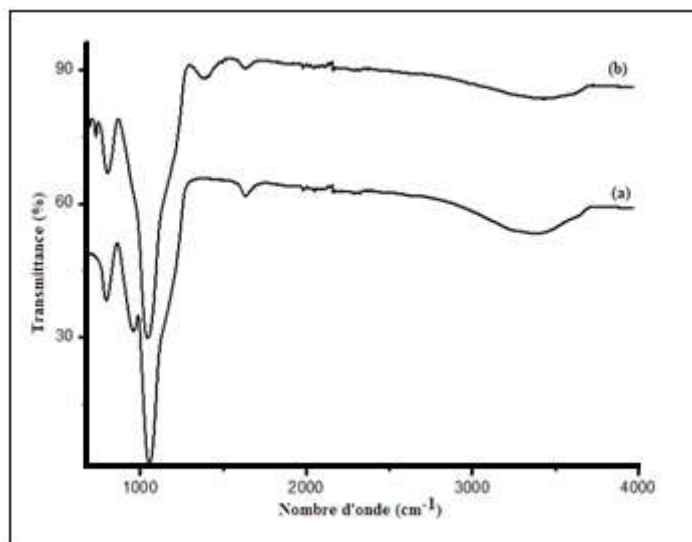


Figure. IV. 18: Spectre infrarouges des composés SBA-15 (a) et SBA-15-Fe (b).

En revanche, le décalage de 10 cm^{-1} à la plus haute fréquence de la vibration d'élongation symétrique de liaisons Si-O (794 cm^{-1}) suggère un renforcement des liaisons Si-O-Si, en raison probablement due au compactage de la structure interne. Entre autre, la disparition totale de la bande IR environ 954 cm^{-1} attribuée à la vibration asymétrique de liaisons Si-OH (950 cm^{-1}) doit être due à un épuisement de la disposition de Si-OH, très probablement en raison d'une participation presque totale de ces groupes terminaux dans les interactions avec NPs-Fe [25, 26]. Cela explique la note de forte dispersion des NPs-Fe qui ne peut pas être observée individuellement par analyse MET.

III. 4. 4. Propriétés texturales

Les propriétés texturales de la réplique de carbone ont été analysées par mesures d'adsorption d'azote à 77 K. La **figure IV. 19** montre les isothermes d'adsorption-désorption dont la forme des composés qui présentent des micros et mesopores. Les paramètres texturaux obtenus sont regroupés dans le **tableau IV. 5**. En particulier, on peut noter que la surface spécifique, calculée avec la méthode BET, ainsi que le volume total des pores (1.12 cc/g) sont proches des valeurs du support SBA-15, comme rapportés dans la littérature [27-29].

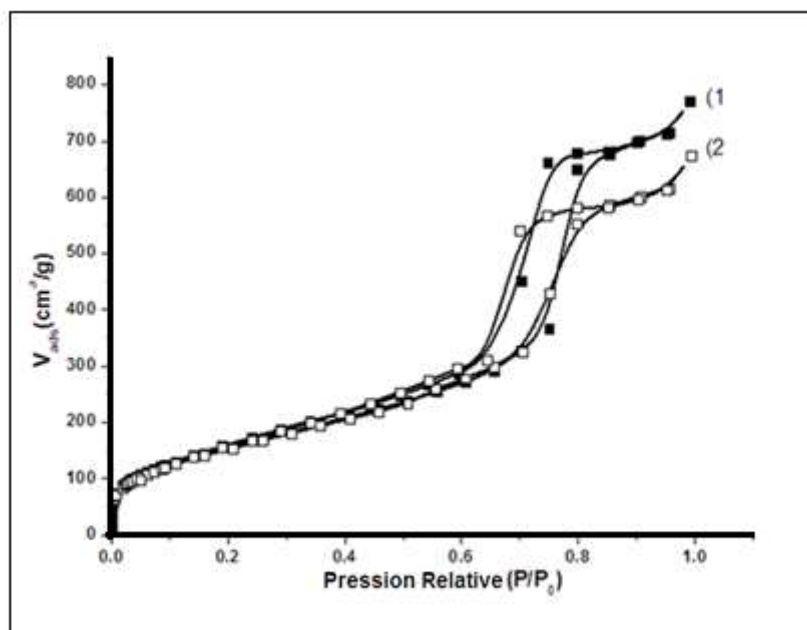


Figure. IV. 19. Isothermes d'adsorption / désorption d'azote des SBA-15 (1) et SBA-15-Fe (2) mesurées à 0.6 MPa et 298 K.

Tableau. IIV. 5: Propriétés texturales des SBA-15 et SBA-15-Fe.

Composés	^a S _{BET} (m ² /g)	^b V _p (cm ³ /g)	^c d _{BJH} (Å°)
SBA-15	576,750	0,219	9,551
SBA-15-Fe	571,970	0,216	9,459

III. 4. 5. Propriétés électriques

La technique d'impédance complexe est utile pour différencier les processus de conduction électrique, et à analyser le comportement électrique des matériaux de détection. Le tracé de la partie imaginaire et réelle de l'impédance des composés SBA-15 et SBA-15-Fe est rapporté sur la **Figure IV. 20**. En effet, il est clair que l'incorporation de nanoparticules de fer induit des changements dans les caractéristiques électriques de SBA-15.

La dispersion élevée des valeurs expérimentales indique que SBA-15 expose des faibles propriétés électriques. Par contre pour SBA-15-Fe, les points de données sont situés sur un demi-cercle qui est dû à l'impédance de film observé à basse fréquence, et indique un comportement "non-Debye". Selon nombreux travaux, cela est dû à une sorte de polarisation qui peut être modélisée par un circuit équivalent de résistance et d'un condensateur parallèle [30-33]. Cependant, une sorte de mécanisme de détection basée sur les protons conducteurs

est impliqué. En outre, l'adsorption des molécules d'eau sur un groupe Si-OH implique le caractère acide de ce groupe, et est accompagné par un transfert de protons pour les molécules. Une ligne dans la région de basse fréquence, ce qui représente un modèle de type Warburg impédance, à la suite de la diffusion des électrons actifs au niveau des électrodes [34]. De ce fait, SBA-Fe-15 a montré une conductivité électronique appréciable, qui est principalement induite par la réaction faradique rapide se produisant à la surface solide qui agit comme une électrode à un potentiel approprié [35]. Par conséquent, la compréhension des propriétés de surface des matériaux très poreux tels que SBA-15 est crucial pour la conception de matériaux d'électrodes efficaces avec la diffusion d'électrons rapides et par conséquent, une meilleure conductivité.

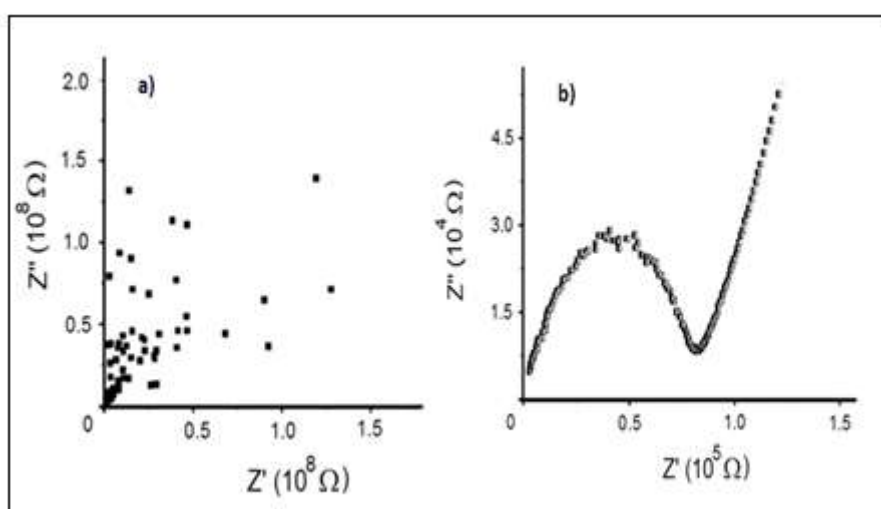


Figure. IV. 20 : Courbe d'impédance complexe du composé SBA-15 (a) et SBA-15-Fe (b) observé à température ambiante.

Références bibliographiques

- [1] S. Caillere, S. Henin, M. Rautureau., Minéralogie des argiles structure et propriétés physico chimiques, Paris (1963).
- [2] Y. Chen, T.J. Steven, J. Droge, L.M. Hermens, J. Chr. A, 24 (2012) 15-22.
- [3] C.E. Marshall, Z. Krist, 91 (1935) 433-449.
- [4] J. Madejova, Vib. Spectrosc. 31 (2003) 1–10.
- [5] L. Ukrainczyk, K.A. Smith, Env Sc.Tech, 30 (1996) 3167–3176.
- [6] Y. Zheng, A. Zaoui, I. Shahrour, Am Min, 95 (2010) 1493–1499.
- [7] W. Xe, H. He, J. Zhu, P.Yuan, Spect Acta, 67 (2007) 1030–1036.
- [8] P. Yuan , H. Liu, D. Liu, D. Tan, W. Yan, H. He, Eur Phys. J C 75 (2013) 82–91.
- [9] M.A. Shanmugaraj, K.Y. Rhee, S.H. Ryu, J. Colloid Interf. Sci., 298 (2006) 854-859.
- [10] S. Adrian, R. Claion, J. Pro Env Sci, 18 (2013) 114–126.
- [11] G. Cao, Org. Geochem, 35 (2004) 413–423.
- [12] M. Arco, R. Trujillano, V. Rives, J. Mater. Chem. 8 (1998) 761.
- [13] A. Guimarães, M.F. Ciminelli, W.L. Vasconcelos, Appl. Clay Sci, 42 (2009) 410–414.
- [14] H.C.B. Hansen, C.B. Koch, R.M. Taylor, J. Solid State Chem. (1994) 113- 46.
- [15] S. Park, B.J. Kim, D. Seo, K.Y. Rhee, Y.Y. Lyu, Mater. Sci. Eng, A, 526 (2009) 74–78.
- [16] M.L. Hair, Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry, Marcel Dekker, New York, (1967).
- [17] J.I. Amalvy, M.J.Percy, S.P. Armes, J. Langmuir, 21 (2005) 1175–1179.
- [18] G. Sposito, R. Prost, J.P. Gaultier, J. Clays Clay Miner, 31 (1983) 9–16.
- [19] M.L. Hair, Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry, Marcel Dekker, New York, (1967).
- [20] C.S. Cundy, P.A. Cox, Chem. Rev, 103 (2003) 663.
- [21] T.A. Zepeda, B. Pawelec, J.L. G. Fierro, A. Montesinos, A. Olivas, S. Fuentes, T. Halachev, Micropor.Mesopor.Mat, 111 (2008) 493–506.
- [22] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W.Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, J. Am. Chem. Soc, 114 (1992) 10834–10843.
- [23] C. Rocchiccioli-Deltcheff, R. Thouvenot, R. Frank, Spectrochim Acta A, 32 (1976) 587.
- [24] A. Jitianu, M. Crisan, A. Meghea, I. Rau, M. Zaharescu, J. Mater Chem, 12 (2002) 1401–1407.
- [25] D. Navez, G. Weinberg, G. Mestl, P. Ruiz, E.M. Gaigneaux, Surf Sci Catal. 143 (2002) 609–617.
- [26] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Amirouche, M. Che, J. Catal. 125 (1990) 292–310.

- [27] B. Panella, M. Hirscher, B. Ludescher, J. Micro. Meso. Mater, 103 **(2007)** 230-234.
- [28] B. Panella, K. Hönes, U. Müller, N.Trukhan, M. Schubert, H. Pütter, M. Hirscher, J. Chem. Int. Ed, 48 **(2008)** 2138-2142.
- [29] B. Panella, Hydrogen Storage by Physisorption on Porous Materials. Stuttgart (MPI-MF), Universität Stuttgart, **(2006)**.
- [30] Y.C. Yeh, T.Y. Tseng, J. Mater. Sci. 24 **(1989)** 2739–2745.
- [31] E. Traversa, G. Gnappi, A. Montenero, Sensor Actuat. B-Chem. 31 **(1996)** 59–70.
- [32] E. Traversa, A. Bearzotti, M. Miyayama, H. Yanagida, Sensor Actuat. B-Chem, 24–25 **(1995)** 714–718.
- [33] E. Quartarone, P. Mustarelli, A. Magistris, M.V. Russo, I. Fratoddi, A. Furlani, Sol.State Ionics. 136–137 **(2000)** 667–670.
- [34] J. Wang, B.K. Xu, S.P. Ruan, S.P. Wang, Mater.Chem.Phys. 78 **(2003)** 746–750.
- [35] M. Carlen, M.A. Anderson, T.W. Chapman, J. Electrochem. Soc. 147 **(2000)** 444.

Chapitre. V

Tests d'adsorptions de dioxyde de carbone et stockage de l'hydrogène

Introduction

L'objectif de ce travail est de synthétiser des matériaux qui ont une tendance assez élevée pour l'adsorption des gaz en particulier l'hydrogène et le dioxyde de carbone. Pour cela, la rétention sèche des gaz a été étudiée par un programme de désorption thermique tout en variant chaque fois les conditions expérimentales.

L'étude a été réalisée sur chacune des argiles et zéolithes modifiées. La variation de différentes conditions du travail nous a permis d'avoir une approche des phénomènes d'adsorption ainsi que du stockage pour l'hydrogène.

Pour les adsorbants à base d'argile (NaMt-NPs-M, NaMt-H₂O-NPs-M et MIOM), le prétraitement d'adsorption de dioxyde de carbone consiste à une désorption à température allant de 20 à 80°C. Alors que pour les SBA-15 modifiées les tests d'adsorption sont effectués sous une température qui varie entre 20 et 400°C, toutes les deux sous une pression atmosphérique. Au contraire, les tests du stockage d'hydrogène sont effectués dans des conditions expérimentales (T ambiante et P= 1atmosphère).

I. Cas des Montmorillonites modifiées

I. 1. Montmorillonites modifiées par des nanoparticules métalliques

I. 1. 1. Adsorption de CO₂

Une comparaison sur la base des capacités de rétention de dioxyde de carbone (CRC) et des capacités de rétention d'eau (WRC) serait préférable.

Les mesures de TPD (**Figure V. 1**) ont montré que la présence de NPs-M dans le matériau de départ a une grande modification sur l'adsorption et la désorption de CO₂. Étant donné que l'adsorption de CO₂ est effectuée à basse température, où on pouvait s'y attendre pour faire en sorte que la capture du CO₂ reste constante sur l'adsorbant. Il y a deux phases qui coexistent H₂O et CO₂ qui ne pourraient pas coexister de manière stable dans la région hydratée. En outre, N₂ et CO₂, le gaz de fumée contient de la vapeur d'eau et d'oxygène ce qui peut affecter la performance de l'adsorbant. L'eau est signalée à nuire affecte la capture du CO₂ dans différents adsorbants. Cependant, bien qu'il soit noté que la dispersion des NPs-M dans les NaMt rend plus efficace cette adsorption, donnant des preuves solides sur la réduction de la quantité des groupes OH prévenant de l'eau qui est capturée par des nanoparticules intercalées. Actuellement, il est indiqué que cet effet synergique est le signe d'une très forte interaction entre les NPs-M et les groupements OH. Comme mentionné précédemment, il est

connu que les groupements hydroxyles (-OH) sont les plus susceptibles d'être capter par CO₂ [1, 2]. Ces groupes fonctionnels sont également des sites préférentiels d'adsorption pour des molécules d'eau. En outre des groupes fonctionnels contenant de l'oxygène augmentent la densité du CO₂ dans les pores et provoquent un motif d'emballage efficace pour une utilisation plus efficace de l'espace des pores de CO₂. Ainsi, les résultats trouvés par la TPD révèlent une première étape de régénération est de 80 °C, alors qu'elle est d'environ 260 °C dans le cas des montmorillonites avant dispersion des NPs-M. Contrairement à ce qu'on pourrait attendre, il semble que l'absorption d'eau est accrue par la présence de NPs-M. A cet effet, l'adsorbant NaMt-NPs-M a été étudié dans les cycles d'adsorption-désorption consécutives avec différentes quantité de gaz injecté (**Tableau V. 1**), ce qui indique la réduction de la WRC et une augmentation de la CRC. Ces confirmations sont en bon accord avec des données antérieures [3]. Cette affirmation est une explication que la présence de l'eau a un effet néfaste sur le captage du CO₂.

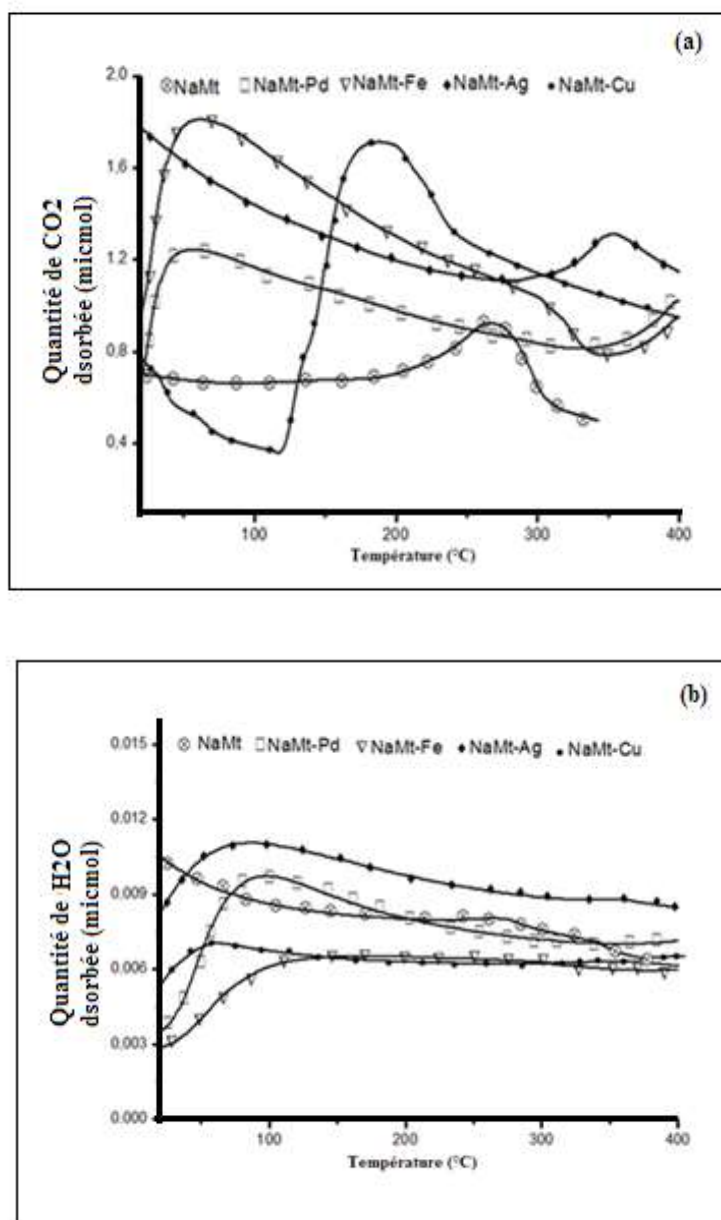


Figure. V. 1: Différents cycles de la TPD de CO₂ (a) et de l'eau (b) pour NaMt-NPs-M entre 20 et 400 °C après imprégnation dynamique avec CO₂ à 20 °C pour un flux d'azote sec 15 mL/min, suivie d'une purge dont la TPD est effectué à 400 °C (200 mL de CO₂).

Tableau. V. 1: WRC et CRC ($\mu\text{mol/g}$) entre 20 et 80°C pour un débit d'azote de 15 mL/mn.

V _{CO2} (mL) Echantillons	CRC ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)			
	NaMt	NaMt-Cu	NaMt-Pd	NaMt-Fe
1,5	123,79	978,29	261,00	191,83
50	178,55	315,09	255,23	363,23
200	326,55	469,78	457,00	591,02
V _{CO2} (mL) Echantillons	WRC ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)			
	N	NaMt-Cu	NaMt-Pd	NaMt-Fe
1,5	4,29	5,54	3,52	4,57
50	3,45	4,06	3,54	3,10
200	4,26	2,33	3,23	2,69

I. 1. 2. Compétition d'adsorption entre CO₂ et H₂O

Afin d'améliorer la compréhension fondamentale des processus de l'adsorption de H₂ et de CO₂ en présence d'humidité, nous orientons l'attention sur les observations du comportement phénoménologique de l'adsorption. Le processus d'adsorption-désorption de CO₂ sous différentes conditions est exploité sur la (**figure V. 2**), dans laquelle il est remarqué que l'injection d'hydrogène dans tous les matériaux, conduit à une nouvelle augmentation de la capacité d'adsorbant pour retenir le CO₂ qui change environ 100 $\mu\text{mol.g}^{-1}$.

Cette élévation de la capacité de rétention doit être due à la présence simultanée de H₂ et O₂ qui peut avoir un effet synergique positif sur l'adsorption de CO₂ parce que O₂ ne doit pas affecter la capture du CO₂ par adsorption compétitive, suite à sa polarité et moins de résistance [4, 5]. Par contre, H₂ réduit la quantité d'eau présente dans les matériaux, qui entraînent une adsorption compétitive avec le CO₂. Cet effet est légèrement atténué dans la coexistence de H₂O, H₂ et de CO₂, et qui peut être expliquée en termes de réduction de la quantité de groupements OH libres, parce qu'un des centres d'adsorption de ceux-ci est impliqué dans l'encapsulation des nanoparticules métalliques. Cela prouve que les groupes hydroxyles jouent un rôle important dans la stabilisation et la polydispersité des NPs-M. Par conséquent, l'eau et le CO₂ entrent en interactions concurrentielles avec les groupes OH et il est clair que l'injection de H₂ augmente la CRC de tous les matériaux, tandis qu'elle diminue la capacité de rétention de l'eau (WRC) (**Tableau V. 2**). Cette augmentation de la capacité

d'adsorption peut être clairement en corrélation avec la teneur en oxygène de la NaMt -NPs-M.

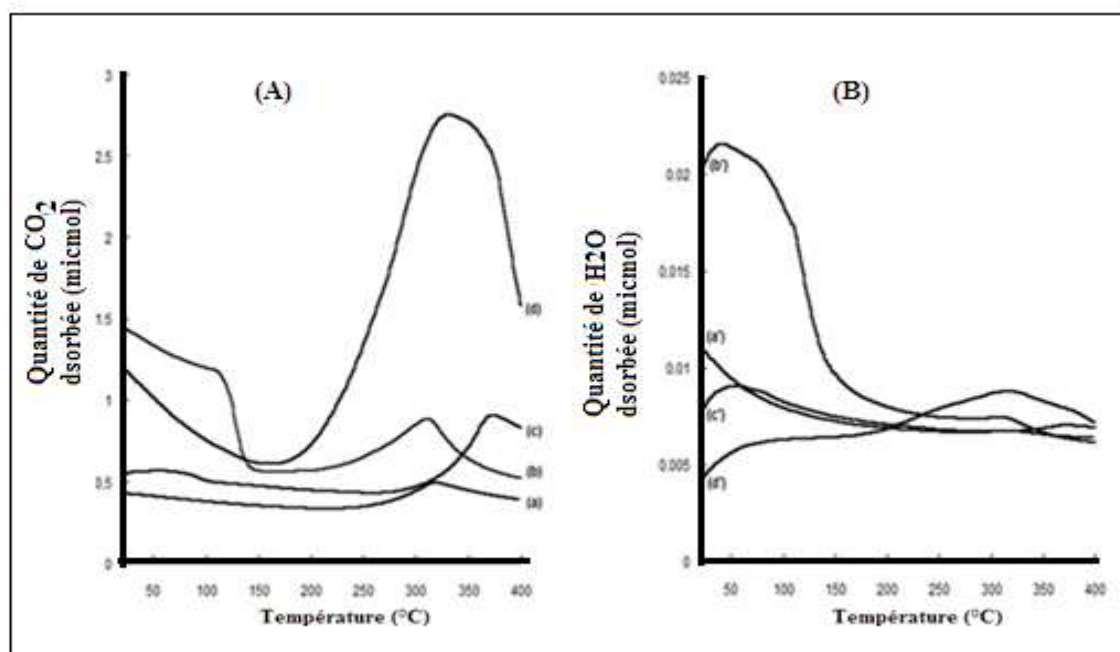


Figure. V. 2: Différents cycles de la TPD de CO₂ (A) et de l'eau (B) pour NaMt a), NaMt (après saturation de H₂) b), NaMt-Pd c), NaMt-Pd (après saturation de H₂) d), entre 20 et 400 °C et après imprégnation dynamique par 50 mL de CO₂ à 20 °C pour un débit d'azote sec 15 mL/min, suivie d'une purge à 400 °C.

Table. V. 2: La CRC et la WRC pour les différents composés avant et après la saturation de l'hydrogène.

Composés	CRC	WRC
NaMt	195,90	3,35
NaMt-après saturation de H ₂	376,36	5,06
NaMt-Pd	248,49	3,40
NaMt-Pd-après saturation de H ₂	656,55	3,34
NaMt-Fe	363,23	3,10
NaMt-Fe-après saturation H ₂	521,02	3,92
NaMt-Cu	315,09	4,06
NaMt-Cu-après saturation H ₂	470,50	4,66

I. 2. Cas des NaMt- H2O-NPs-M

Afin de comparer la performance des quatre différents matériaux étudiés à la capture du CO₂ par désorption thermique programmée. Les sorptions du dioxyde de carbone à 400 °C des échantillons sont présentés sur la **Figure. V. 3**. Le traitement de la montmorillonite modifiée par le BOLTORN H2O et NPs-M (Cu et Pd) produit une augmentation notable de l'adsorption du dioxyde de carbone. Les augmentations de la capacité d'adsorption de CO₂ sont très similaires pour les deux NaMt-H2O et NaMt-H2O- NPs-M. Les différences observées peuvent être dues au fait que le BOLTORN H2O et les NPs-M sont sensibles à l'adsorption de CO₂. Alors que l'intercalation de NPs-M sur les montmorillonites indique que l'adsorption du dioxyde de carbone est due seulement à la présence des sites de bases actives.

Fait intéressant, l'incorporation des BOLTORN H2O et NPs-M respectivement induit une amélioration de l'affinité pour le CO₂, comme soutenue par l'augmentation CRC pour toutes les quantités de CO₂ utilisées pour l'imprégnation des adsorbants ayant des masses de 40mg (**figure V. 4**). La présence d'un léger déplacement du pic de désorption vers une température plus basse met en évidence la dispersion des deux modifiants (BOLTORN H2O et NPs-M) dans les pores de NaMt qui génère une basicité supplémentaire, mais avec une force plus faible. L'explication la plus probable à cet égard réside dans l'atténuation de l'acidité à la suite de l'épuisement du nombre des sites actifs disponibles.

En outre, ces résultats sont attribués par la déshydroxylation des échantillons où devrait avoir lieu au sein de la température de l'adsorption, et peuvent induire des changements dans la composition chimique de la structure d'argile minérale. Par conséquent, la déshydroxylation devrait contribuer au moins partiellement à cette disparition totale des sites d'adsorption [6].

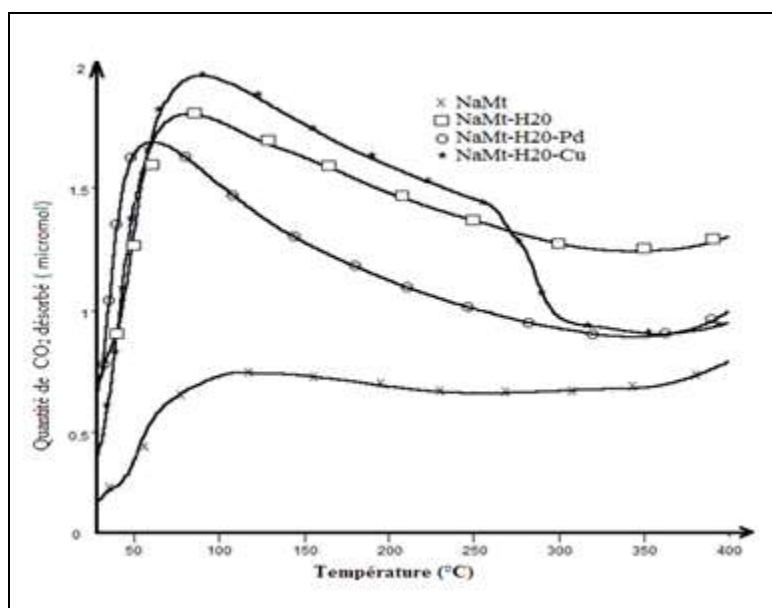


Figure. V. 3 : Modèles de désorption de CO₂ pour différents composés NaMt, NaMt - H₂O, NaMt-H₂O-Cu et NaMt-H₂O-Pd après saturation dynamique avec 200/0.04 mL/g de CO₂, à 20 °C sous un flux d'azote sec 15 mL/min, suivie d'une purge à 400 °C.

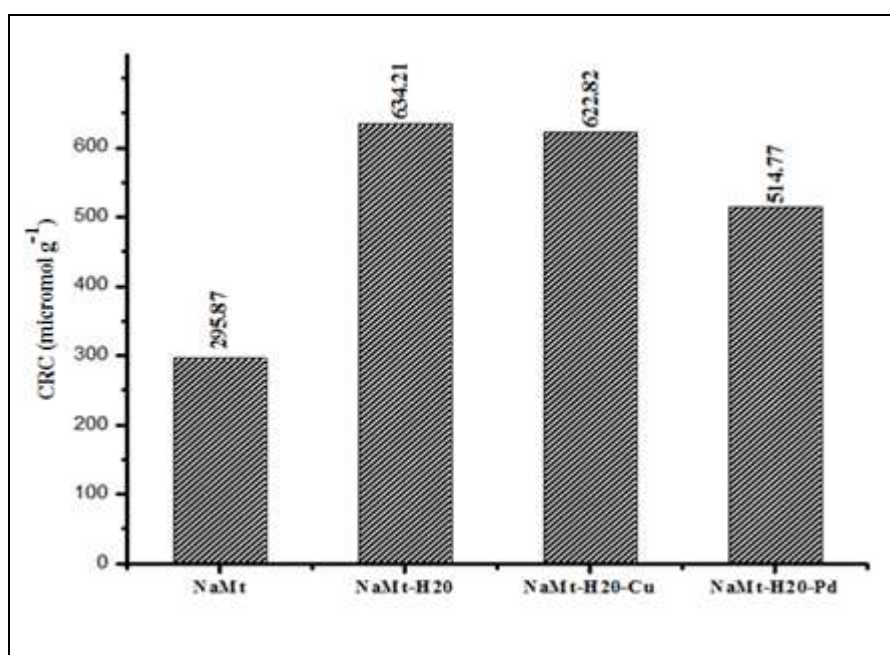


Figure. V. 4. Effet de l'incorporation des BOLTORN H₂O et de NPs-M sur la capacité de rétention de CO₂.

I. 2. 1. Adsorption de CO₂

Les mesures TPD de la désorption de l'eau sont présentées dans la **figure V. 5**. De ces chiffres, il est évident que les argiles de départ contenaient beaucoup d'eau par rapport à leurs homologues modifiés par intercalation de BOLTORN et NPs-M, mais il y avait une

différence au niveau du pouvoir adsorbant. Par conséquent, l'adsorption et la différence de la quantité d'eau dans tous les échantillons sont attribuées à l'énergie d'adsorption de l'eau qui peut être plus faible que dans le cas de la montmorillonite. En effet, les mesures de TPD ont révélé que NaMt-Cu-H₂O et H₂O-NaMt-Pd adsorbent fortement l'eau provenant de la montmorillonite. Le signal dû au groupement hydroxyle dans la couche intermédiaire de l'argile étant absent. Cela peut être dû à une forte absorption de BOLTORN H₂O et NPs-M à partir de l'adsorption d'eau. Cependant, les valeurs de WRC optimisées pour les échantillons données dans la **figure V. 6**, la différence de leurs valeurs peut être expliquée par les niveaux de l'énergie d'eau qui sont clairement distingué entre l'eau adsorbée et des groupements hydroxyles structuraux dans les phyllosilicates tels que la montmorillonite.

L'effet des teneurs excessives BOLTORN H₂O et NPs-M au sein de la structure de l'adsorbant doit être du à une diminution du nombre de groupement OH accessibles. Cela fournit une preuve claire que les groupements OH se comportent aussi comme des sites d'adsorption pour l'eau. Indépendamment de l'incorporation des BOLTORN H₂O et NPs-M, la quantité d'eau désorbée est fortement corrélée à celle du dioxyde de carbone désorbée, ce qui suggère une interaction mutuelle possible entre l'eau et CO₂ [32]. Le fait que la quantité d'eau adsorbée est plus élevée pour la montmorillonite modifiée à celle enregistrée dans les NaMt de départ, qui met en évidence la tendance de BOLTORN H₂O et NPs-M à absorber les groupes hydroxyles présents dans ces matériaux. Ces résultats sont en bon accord avec leur communiqué par les caractérisations de la spectroscopie infrarouge et de la DRX.

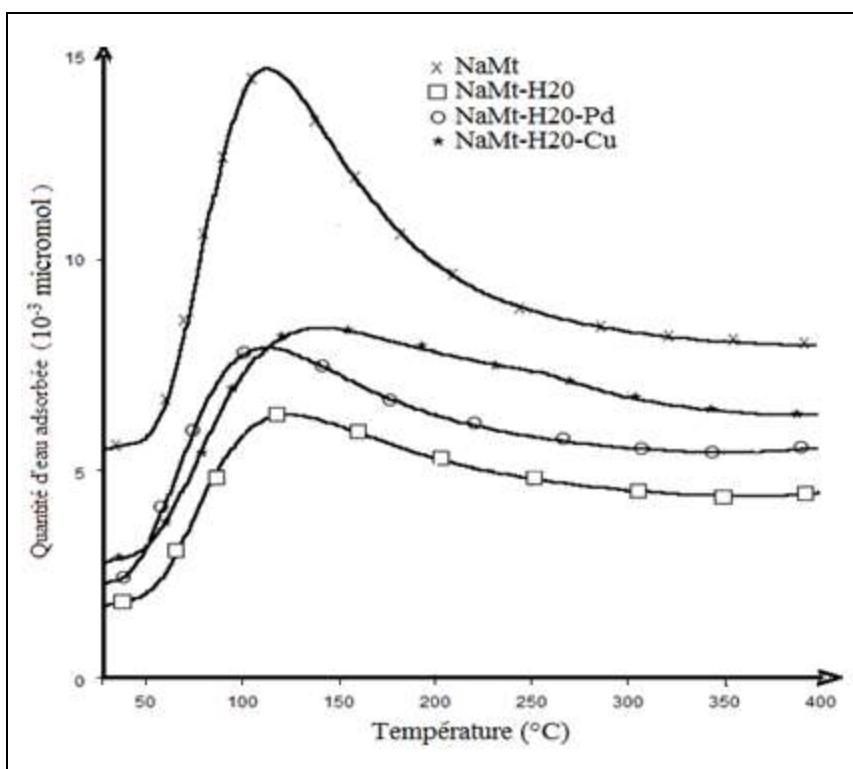


Figure V. 5: Différents courbes TPD de l'eau pour NaMt, NaMt-H2O, NaMt-H2O-Cu et NaMt-H2O-Pd après une saturation par 200/0.04mL/g de CO₂, sous imprégnation d'azote sec à un flux 15 mL/min à 20°C, suivie d'une purge à 400°C.

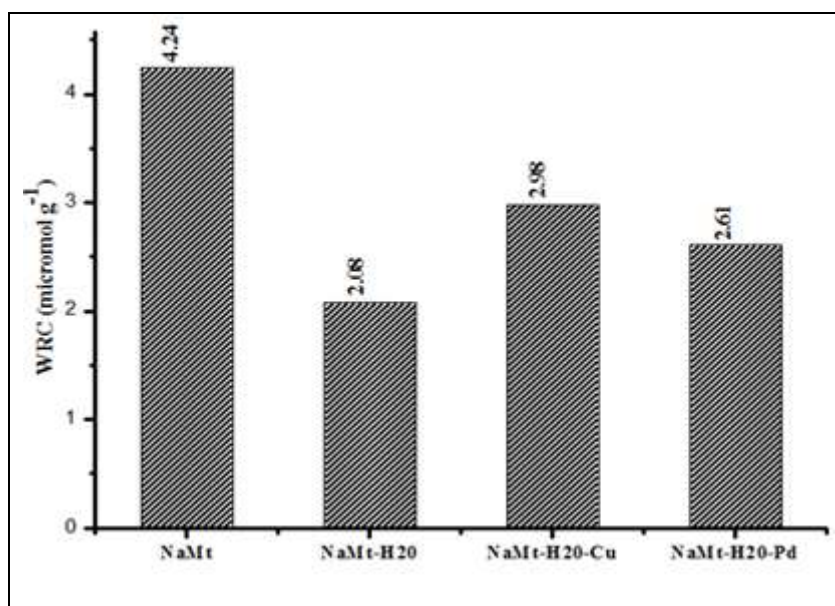
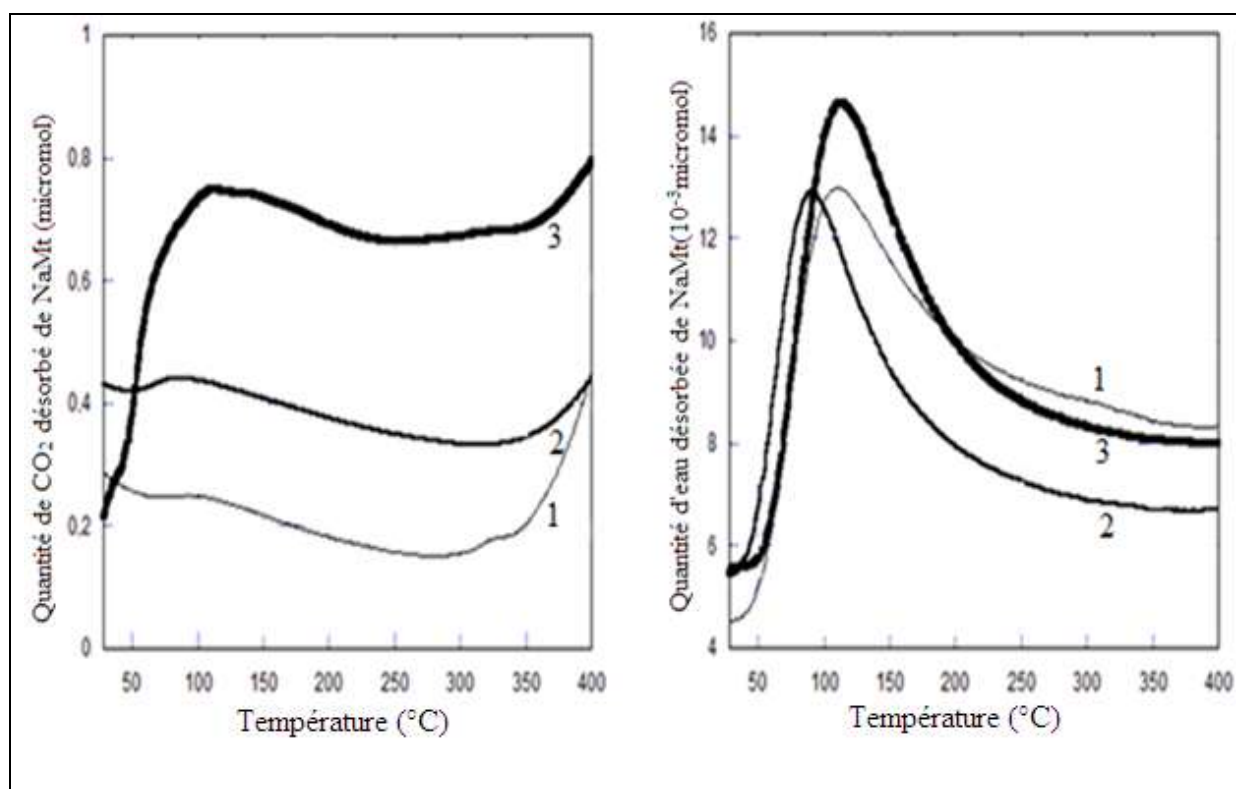
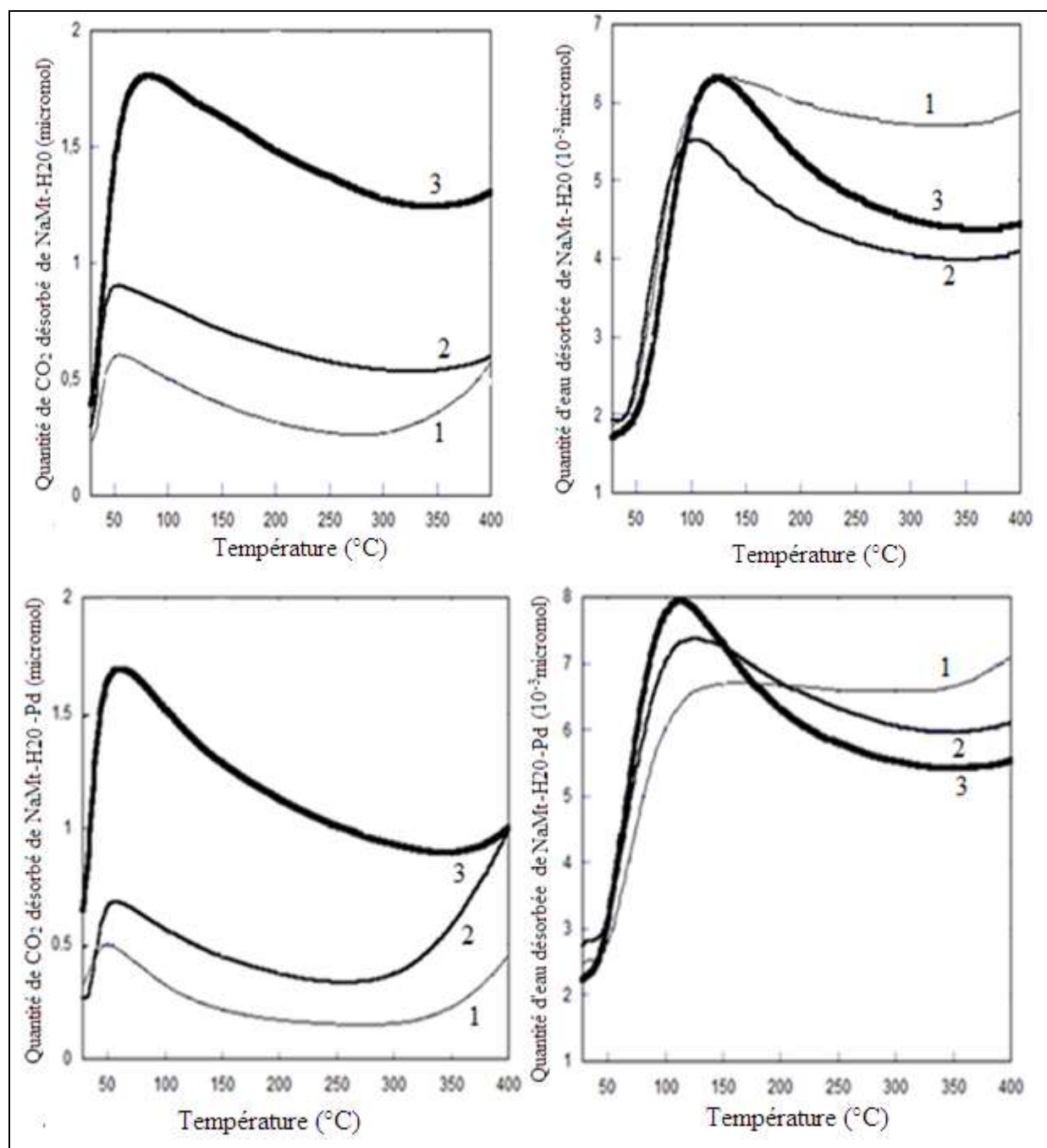


Figure. V. 6: Effet de l'incorporation des BOLTORN H2O et NPs-M sur la capacité de rétention de H₂O.

I. 2. 2. Effet de la répétitions des cycles de désorption-adsorption

Pour étudier le phénomène de sorption de CO_2 et H_2O sur les montmorillonites modifiées, une série de cycles répétitifs d'adsorption-désorption sont mentionnés pour tous les échantillons. La stabilité thermique de l'ensemble des adsorbants a été confirmée par trois exemplaires de TPD reproductibles effectuée pour évaluer les interactions à l'égard de CO_2 et pour une température entre 28 et 400 °C (**figure V. 7**). Les examens des résultats ont montré une corrélation importante entre la quantité adsorbée du dioxyde de carbone injectée. En effet, des mesures ont révélé que la TPD de NaMt-H2O-NPs-M expose une adsorption plus élevée de CO_2 et H_2O . D'autre part, la diminution de la quantité de CO_2 désorbée après des cycles répétitifs de désorption-adsorption est expliquée en termes de dégradation dans le grade d'hydratation qui est en accord avec les données précédentes [7]. Par conséquent, comme les dimensions de dioxyde du carbone présentent une diminution et augmentation de quantité de CO_2 ajoutée qui est liée non seulement par l'augmentation des débits d'azote [8], mais également par une température plus élevée d'adsorption de dioxyde de carbone.





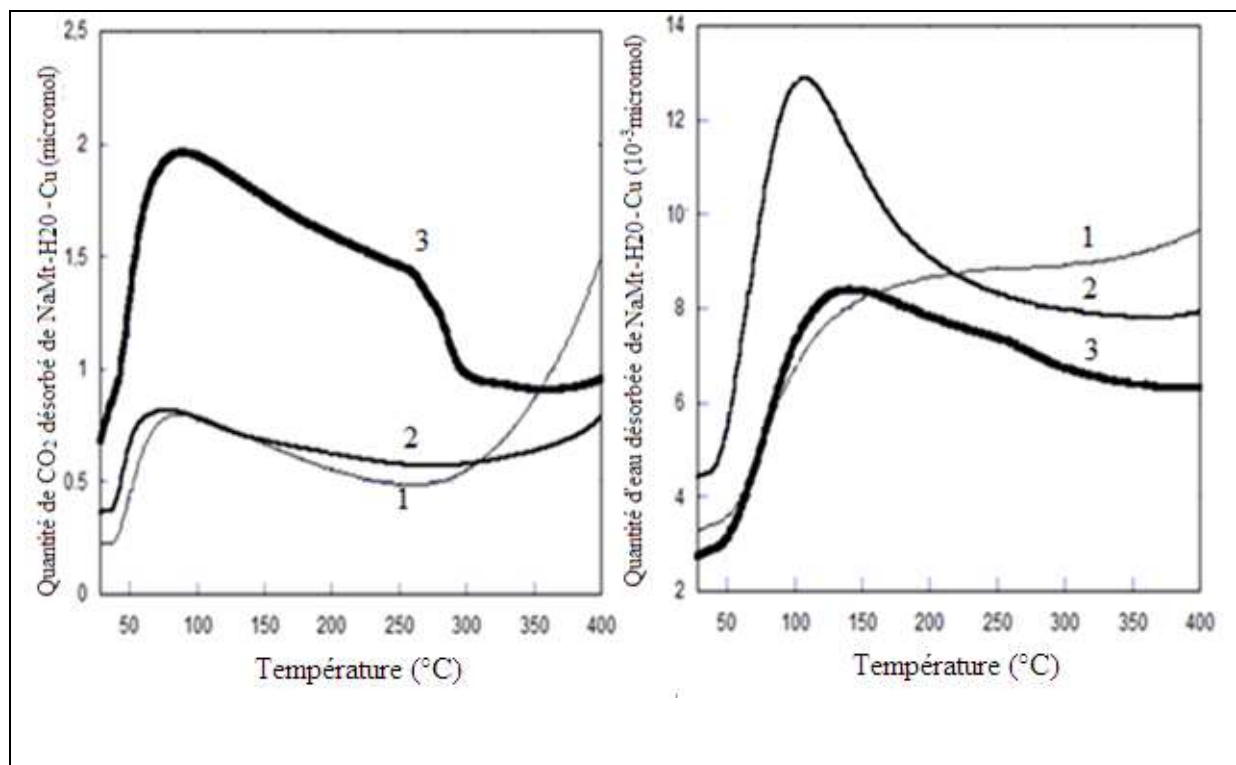


Figure. V. 7 : Cycles répétitifs de désorption de CO_2 et de l'eau pour différents composés avant et après fonctionnalisation, entre 20 et 400 °C après une imprégnation dynamique par CO_2 à 20 °C avec un flux d'azote sec 15 mL/min, suivie d'une purge dans des conditions différentes ; (1) 1,5/0,04 mL/g, (2) 50/0,04 mL/g, (3) 200/0,04 mL/g.

A la lumière de ces résultats et afin d'analyser l'adsorption d'hydrogène sur la surface modifiée du NaMt à température et pression normales, 0,01 g d'adsorbant, préalablement séché pendant une nuit à température ambiante avec 6 ml d'hydrogène pur et sec à l'intérieur d'une enceinte étanche de 20 mL contenant de l'air sec. L'adsorption de l'hydrogène a été clairement affectée par la modification des volumes. Elle a montré que tous les échantillons affichent une affinité pour l'hydrogène (**figure V. 8**). En fait, les composés modifiés NaMt-H₂O et H₂O-NaMt-NPs-M représentent une capacité de rétention plus élevée par rapport au support de départ NaMt, ce qui confirme encore une fois que l'incorporation des BOLTORN H₂O et NPs-M induiront un changement significatif dans les propriétés de surface. En outre, l'interaction de l'hydrogène moléculaire à la surface peut impliquer une réaction chimique avec des atomes métalliques, et la dissociation de l'hydrogène suivie d'une diffusion à travers les nanoparticules métalliques [9].

Comme résultat, on a indiqué une diminution de la force d'adsorption où l'adsorption plus forte est observée pour la surface NaMt-H20-Cu. Ce résultat suggère que la force d'adsorption d'hydrogène sur le NaMt-H20 modifié par des nanoparticules de cuivre est apparemment plus élevée que celle avec des nanoparticules de palladium. Ces résultats sont en corrélation avec les informations obtenues à partir des ressources [10]. La force d'adsorption superficielle diminue avec des nanoparticules de palladium en raison de l'augmentation du diamètre atomique. Sur la base de ces résultats, on peut conclure que le processus d'adsorption de H_2 pour ces matériaux fonctionnalisés était un adsorbant solide de H_2 entre des nanoparticules métalliques.

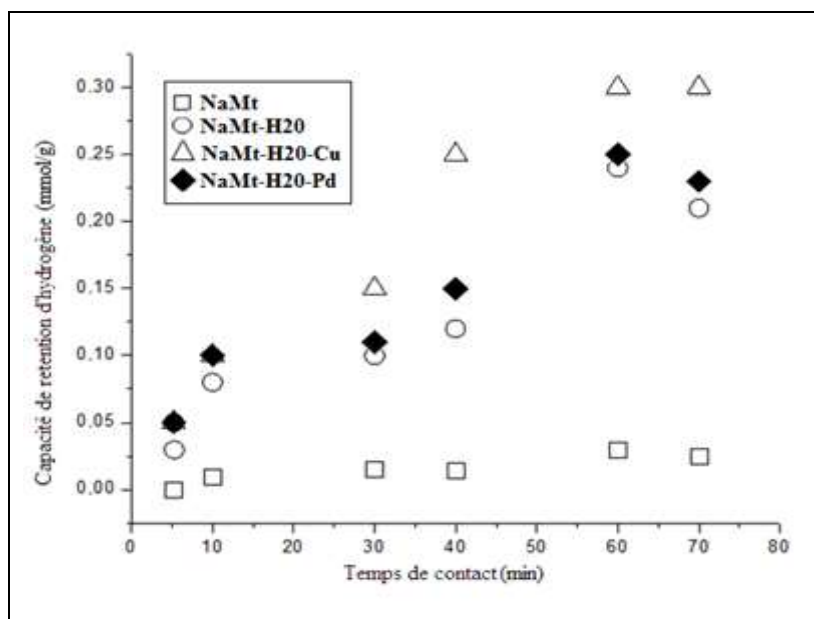


Figure. V. 8 : Résultats des tests de rétention de l'hydrogène pour différents composés argileux.

II. Cas des MOIM

II. 1. Mesures en désorption de CO_2

Comme prévu, le greffage chimique des groupements OH a produit une augmentation significative de la CRC de près de zéro jusqu'à 0,178 à 0,283 mmol/g de NaMt-S-N(OH)₂ et 0,130-0,234 mmol/g de NaMt-S-S(OH)₂. Les valeurs du WRC ont également augmenté jusqu'à $3.98-5.88 \cdot 10^{-6}$ et $4.59-5.34 \cdot 10^{-6}$ micromol/g. Cela confirme l'affinité du groupement OH vers le CO_2 et de l'eau. Néanmoins, la dispersion et la stabilisation des nanoparticules métalliques induit une décroissance sévère de l'affinité des groupes OH vers le CO_2 , dans la mesure où la CRC diminue de 0,068 à 0,096 mmol/g (Pd-N-MOIM) et 0,086 mmol/g (Cu-S-MOIM) (figures V. 9 et 10).

Ceci doit être dû à un renforcement de l'interaction compétitive OH avec du métal au détriment de CO_2 et un épuisement du nombre de groupes OH libres disponibles pour l'adsorption du CO_2 . En d'autres termes, une fois un pont aux NPs-M, les groupements OH ne peuvent pas interagir avec les molécules de CO_2 d'entourage. Il en résulte que la diminution de CRC doit être liée aux plus grandes quantités de petites NPs-M et par la suite, à l'amélioration de l'affinité pour l'hydrogène.

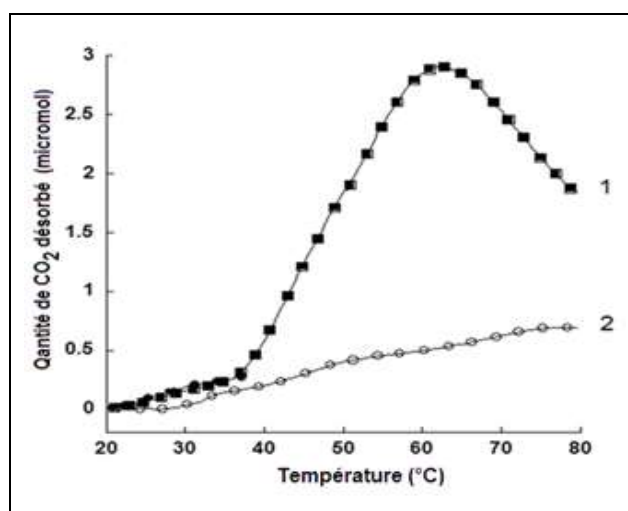


Figure V. 9 : Désorption thermique de CO_2 avant (1) et après (2) incorporation NPs-M. Ces modèles de désorption thermique ont été enregistrées en vertu d'un débit d'azote sec de 1 mL/min après imprégnation de 45 mg de l'absorbant durant une nuit avec 200 mL de CO_2 à la température ambiante, dans un flux d'azote sec 15 mL/min, suivie d'une purge dans des conditions similaires.

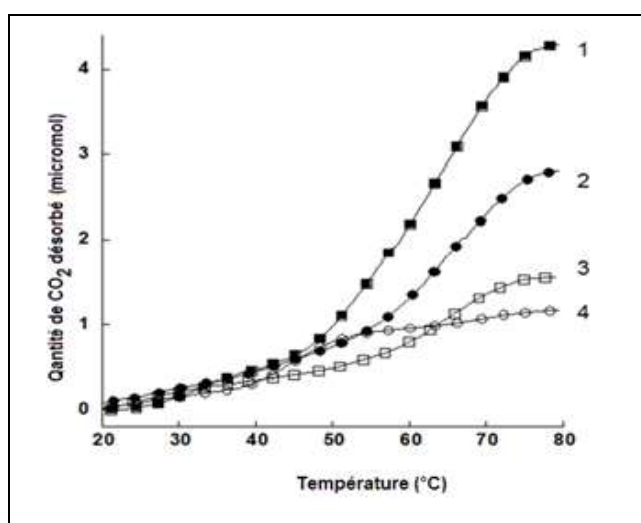


Figure. V. 10: Adsorption-désorption- thermique de CO_2 pour les composés S- MOIM, NaMt-S-S (OH) (1); NaMt-S-S (OH) (2); Cu-S- MOIM (3); Pd-S- MOIM (4).

Ils ont évidemment montré une affinité supérieure pour le CO_2 , ce qui diminue de façon spectaculaire après l'incorporation NPs-M. Ces modèles de TPD ont été enregistrés en vertu de 1 mL/min flux azote sec après imprégnation de 45 mg d'adsorbant durant une nuit avec 200 mL de CO_2 à la température ambiante, dans un flux d'azote sec 15 mL/min, suivie par une purge dans des conditions similaires.

Ces données montrent que même lorsque l'échantillon est préalablement séché pendant une nuit à la température ambiante, une teneur en humidité résiduelle encore persiste. Ce dernier a également changé après l'insertion des NPs-M (**Figure V. 11**). N-MOIM et S-MOIM se sont révélés à des comportements différents, sans doute en raison du caractère hydrophile inférieur des atomes de soufre par rapport à l'azote. Leurs différentes électronégativités (1,90 contre 3,04 pour le soufre et l'azote respectivement pour faire la liaison $\text{C} \rightarrow \text{N}$ polarisée en direction de l'azote, tandis que la liaison est polarisée $\text{C} \leftarrow \text{S}$ vers l'atome de carbone.

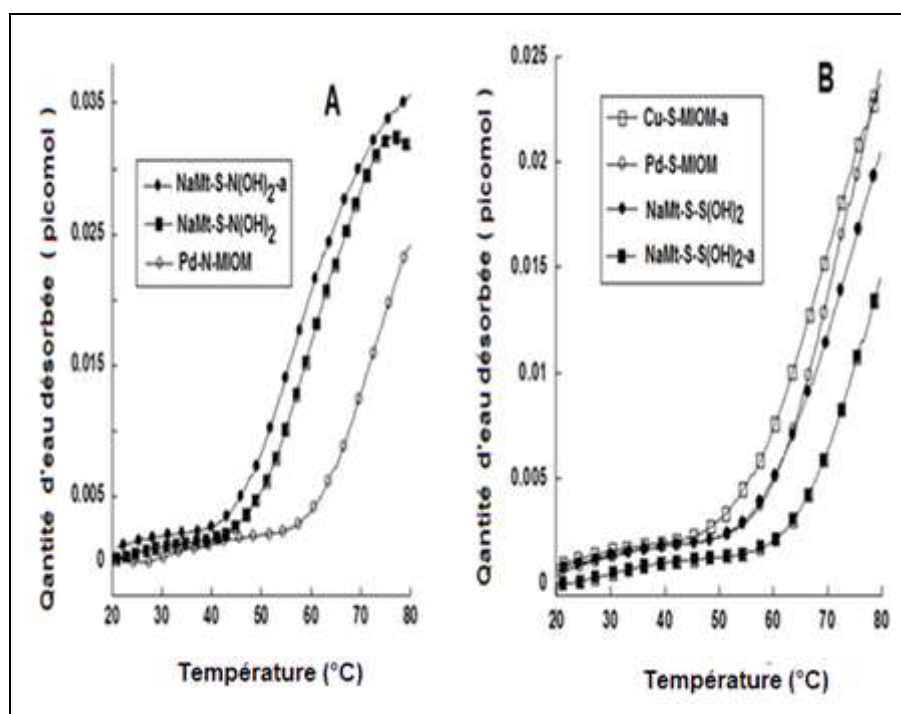


Figure. V. 11 : TPD de l'eau pour NaMt-SN (OH)₂ , N-MOIM (A) , NaMt-SN (OH)₂ et S- MOIM (B).

Ces modèles de TPD ont été enregistrés avec des échantillons préalablement séchés une nuit, après imprégnation sous un courant d'azote sec 1 mL/min pour 45 mg adsorbant avec 200 ml de CO_2 à la salle la température, dans un courant d'azote sec 15 mL/min, suivie d'une purge dans des conditions similaires.

En d'autres termes, l'électronégativité plus élevée pour les atomes d'azote devrait être plus favorable aux interactions des ponts en hydrogène et par la suite, à la rétention d'eau où la différence de capacité de la structure peut également jouer un certain rôle.

II. 2. Mesures par désorption thermique de l'hydrogène

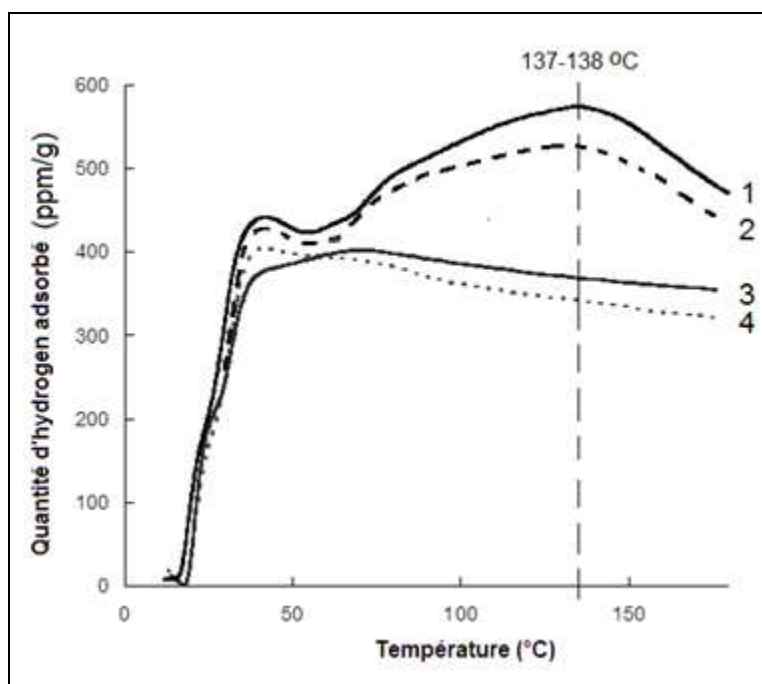


Figure. V. 12. Désorption thermique répétitive d'hydrogène à partir de Pd-N- MOIM.

Conditions expérimentales :

Taux de chauffage: $5^{\circ}\text{C. min}^{-1}$. Débit d'air: $5,7 \text{ mL.min}^{-1}$. Purge précédent a été atteint à la température ambiante sous une courant de flux d'air pur et sec 50 mL.min^{-1} pour 3 ou 4 heures. Adsorbant de masse: 0,0095 g.

Formulaire :

- 1) : TPD après saturation par imprégnation statique avec 48 mL hydrogène sec durant une nuit à 20°C dans l'azote sec;
- 2) : TPD1 après 50 cycles adsorption désorption dans des conditions similaires;
- 3) : TPD2 après TPD1 et refroidissement à 20°C sans ré-imprégnation avec l'hydrogène;
- 4) : TPD3 après TPD2 et refroidissement à 20°C sans ré-imprégnation avec l'hydrogène.

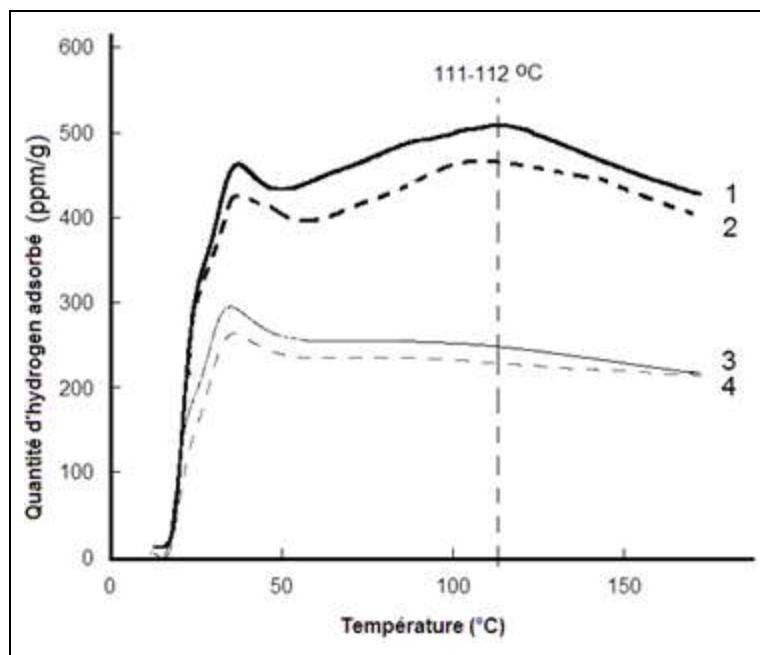


Figure. V. 13. Désorption thermique et répétitive d'hydrogène à partir de MOIM-S-Pd.

Conditions expérimentales :

Taux de chauffage: $5\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. Débit d'air: $5,7\text{ mL}.\text{min}^{-1}$. Purge précédent, si toute, a été atteint à la température ambiante sous un courant de flux d'air pur et sec de $50\text{ mL}.\text{min}^{-1}$ pour 3 ou 4 heures. Adsorbant de masse: 0,0095 g.

Formulaire :

- 1) ; TPD après saturation par imprégnation statique avec 48 mL hydrogène sec durant la nuit à $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ dans l'azote sec;
- 2) ; TPD après 50 cycles adsorption désorption dans des conditions similaires;
- 3) ; TPD2 après TPD1 et refroidissement à $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ sans ré-imprégnation avec de l'hydrogène;
- 4) ; TPD3 après TPD2 et refroidissement à $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ sans ré-imprégnation avec de l'hydrogène.

II. 3. Rétention de l'hydrogène

Des tests préliminaires ont révélé que l'hydrogène est absorbé presque instantanément à température ambiante et sous pression dans une enceinte scellée (**Figure V. 2**). L'évolution dans le temps est expliquée par l'apparition de la diffusion de l'hydrogène. Cependant, même avec faibles surfaces spécifiques l'effet de l'insertion des NP-Pd est pris en charge par un renforcement de l'hydrogène interactions MOIM par rapport au départ NaMt. Pas de changements apparents dans la structure MOIM n'ont été remarqués, ce qui indique que l'hydrogène adsorbé principalement par des interactions physiques et chimisorption.

Le fait que les faveurs diffusion d'encombrement piégeage de l'hydrogène est le résultat d'une grande importance, parce il démontre que les MOIM-S agissent comme des éponges efficaces pour le stockage de l'hydrogène et l'utilisation potentielle de réservoirs pour hydrogénation.

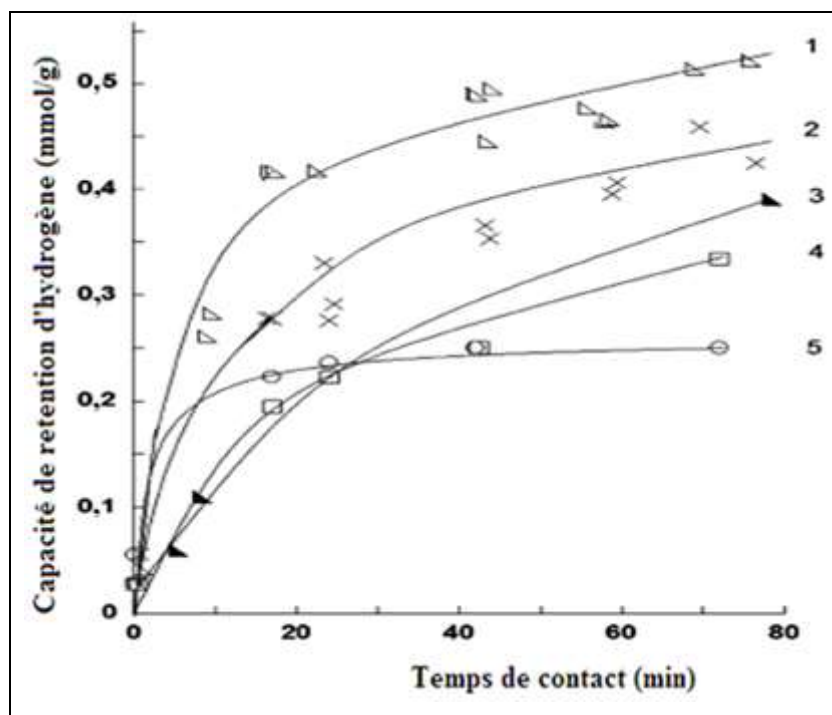


Figure. V.14 : Evolution de l'absorption d'hydrogène en fonction du temps. 1) MOIM-S-Pd; 2) MOIM-N-Pd; 3) MOIM-S-Cu; 4) NaMt humide; 5) NaMt séchée.

III. Cas de la silice mésoporeuse de type SBA-15

III. 1. Atténuation de l'acidité sur l'insertion de NPs de Fe ⁽⁰⁾

Les mesures d'adsorption-désorption de CO₂ ont révélé des différences marquées dans le comportement de SBA-15 avant et après insertion NPs-Fe (**Figure. V. 15 et 16**). En première vue l'ensemble indique que les SBA-15 présente une faible capacité de rétention de CO₂ (CRC) par rapport à son homologue chargé par les nanoparticules de fer. Alors que les cycles d'adsorption-désorption répétitives affichent des formes presque similaires, même à température ambiante, ce qui suggère une adsorption de CO₂ entièrement réversible impliquant une interaction purement physique, comme déjà observé pour le charbon actif [11] et les zéolites [12].

Fait intéressant, l'incorporation des nanoparticules de fer induit une amélioration de l'affinité pour l'adsorption de CO₂, comme soutenue par l'augmentation de CRC pour l'ensemble des quantités de CO₂ utilisée pour l'imprégnation des échantillons d'adsorbant de

40 mg (Tableau V. 3). Lorsque la corrélation avec le léger décalage du pic de désorption à une température plus basse, il apparaît que la dispersion de fer dans les pores SBA-15 génère une basicité supplémentaire mais avec une force plus faible. L'explication la plus probable à cet égard réside dans l'atténuation de l'acidité à la suite de l'épuisement du nombre de groupes terminaux disponibles de Si-OH.

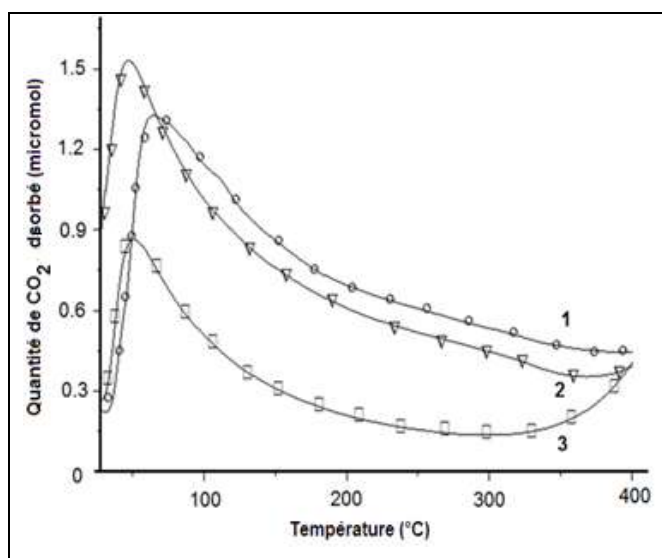


Figure. V. 15: TPD de CO_2 pour SBA-15 avant saturation dynamique par différentes quantités de CO_2 à 20°C sous un flux d'azote sec de 15 mL/min , suivie par une purge and à 400°C . 1) $200/0.04 \text{ mL/g}$; 2) $50/0.04 \text{ mL/g}$; 3) $1.5/0.04 \text{ mL/g}$.

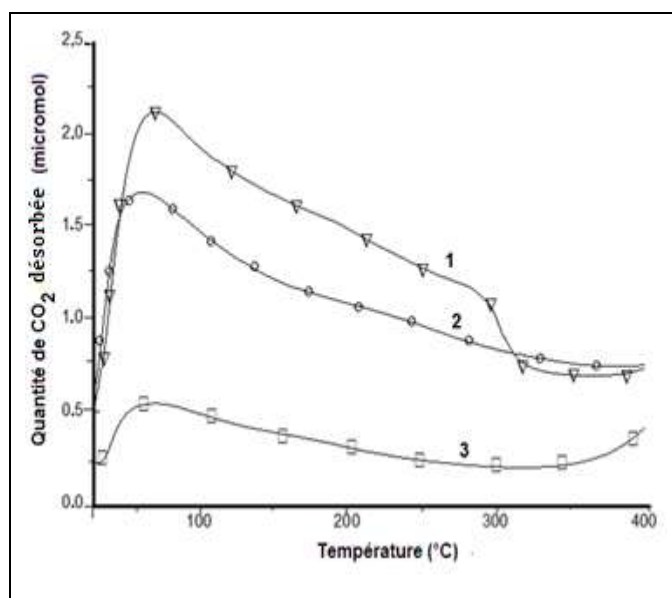


Figure. V. 16: TPD de CO_2 pour SBA-15-Fe avant saturation dynamique par différentes quantités de CO_2 à 20°C sous un flux d'azote sec de 15 mL/min , suivie par une purge and à 400°C .

1) $200/0.04 \text{ mL/min}$; 2) $50/0.04 \text{ mL/min}$; 3) $1.5/0.04 \text{ mL/min}$.

Tableau. V. 3: Les mesures de CRC et WRC pour différentes quantités de CO₂ injecté.

Composés / Quantité de CO ₂ injecté	CRC (mmol/g) ^a			WRC(μmol/g) ^a		
	1,5 mL ^b	50 mL ^b	200 mL ^b	1,5 mL ^b	50 mL ^b	200 mL ^b
SBA15	0,132	0,256	0,317	2,26	3,56	2,65
SBA15-Fe	0,148	0,454	0,403	3,22	3,33	2,89

Avec ;

a) La mesure de la TPD a été effectuée entre 20 et 400 °C sous un courant d'azote de 15 mL.mn⁻¹, après saturation dynamique avec différentes quantités de CO₂ sec, à 20 °C sous un courant d'azote sec 15 mL.mn⁻¹, suivie d'une purge et la TPD à 400 °C.

b) Ces quantités d'imprégnation de CO₂ pour la saturation de l'échantillon avant la mesure de TDP sont utilisées pour une quantité constante de matériau absorbant sec de 40 mg.

Aucun changement significatif dans le caractère hydrophile n'a été observé après l'intégration de NPs de Fe, mais une légère augmentation de la CRC pour SBA-15-Fe doivent être plutôt en raison d'une libération de l'humidité résiduelle qui persiste même après séchage. Cette version peut être expliquée en termes de l'atténuation de la force de rétention de l'eau par des ponts en H avec l'oxygène de réseau à la surface de la silice, très probablement due à un effet concurrentiel d'atomes de fer, qui devrait agir comme un paire d'électrons d'oxygène.

III. 2. Rétention de l'hydrogène

Des essais préliminaires sur l'adsorption de l'hydrogène à température et pression ambiante ont montré que les deux SBA-15 et SBA-15-Fe affiche une affinité pour l'hydrogène (**Figure V. 17**). SBA-15-Fe représente la capacité de rétention plus élevée par rapport à celui de départ SBA-15, confirmant une fois encore que l'incorporation des NPs de Fe⁽⁰⁾ induit un changement significatif dans les propriétés de surface.

Ces expériences ont été effectuées en mettant en contact, à température ambiante et pression normale, 0,03 g d'adsorbant préalablement séché pendant une nuit à température ambiante avec 6 ml d'hydrogène pur et sec à l'intérieur d'une enceinte étanche de capacité 20 ml contenant de l'air sec.

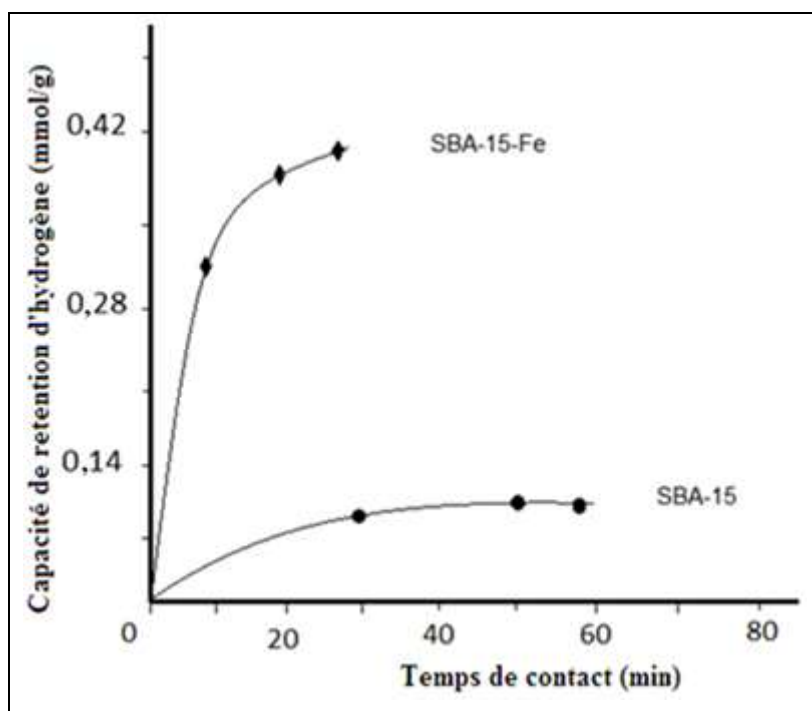


Figure. V. 17: Evolution de la capacité de rétention d'hydrogène en fonction du temps.

Références bibliographiques

- [1] C.M. Tenney, C.M. Lastoskie, Environ Prog, 25 (2006) 343–54.
- [2] Y. Liu, J. Wilcox, Environ Sci Technol, 46 (2012) 1940–7.
- [3] S. Nousir, N. Platon, K. Ghomari, A.S. Sergentu, T.C. Shiao, G. Hersant, J.Y. Bergeron, R. Roy , A. Azzuz, J. Colloid Interf. Sci, (2013).
- [4] J.R. Li, R.J. Kuppler, H.C. Zhour, Chem Soc Rev, 38 (2009) 1477–504.
- [5] G. Li, P. Xiao, P.A. Webley, J. Zhang, R. Singh, Energy Procedia, 1 (2009) 1123–30.
- [6] A. Azzouz, S. Nousir, N. Platon, K. Ghomari, C.S. Tze, H. Gregory, J.Y. Bergeron, R. Roy, Int. J. Gre. Gas Control, 17 (2013) 140–147.
- [7] S. Nousir, N. Platon, K. Ghomari, A.S. Sergentu, T.C. Shiao, G. Hersant, J.Y. Bergeron, R. Roy, A. Azzouz. J. Colloid Interf. Sci, 3 (2013) 50.
- [8] J. Sidney, K. Gregg, S. W. Sing, J. Academic Press, (1991) 303.
- [9] N. Bouazizi, R. Ouargli, S. Nousir, R. BenSlam, A. Azzouz, J. Phy Chem Solids, 77 (2015) 172–177.
- [10] Computational study of molecules adsorbed on metal surfaces, [ASC27-UH-C].
- [11] T.C. Drage, J.M. Blackman, C. Pevida, J. Snape, Energ. Fuel, 23 (2009) 2790– 2796.
- [12] S. Cavenati, C.A. Grande, A.E. Rodrigues, J. Chem.Eng.Data, 19 (2004) 1095– 1101.

Conclusions générales

Conclusions générales

Le présent travail comporte deux grandes parties séparées qui portent sur l'étude de la production d'hydrogène par électrolyse solaire de l'eau en premier temps, puis une étude de la préparation des nanoparticules supportées sur des matériaux poreux en deuxième temps suivie d'une série de tests sur la rétention du dioxyde de carbone et le stockage de l'hydrogène.

La première partie a été consacrée à une étude paramétrique sur la production de l'hydrogène par électrolyse solaire de l'eau. Dans cette partie nous avons pu montrer l'utilisation du modèle de production d'hydrogène par électrolyse de l'eau en utilisant un système photovoltaïque de captage de l'énergie solaire développé durant cette thèse et permettant l'étude et l'optimisation de l'électrolyseur. Celui-ci permet de s'intéresser à la sélection des paramètres optimaux pour le fonctionnement du système de production solaire. Pour cela nous avons étudié et évalué le débit de la production solaire de l'hydrogène. Une estimation est basée sur la variation de certains paramètres tels que la nature et la température de l'électrolyte, les degrés de salinité, heure de la journée et la variation du pH. Cette estimation montre que, toutefois les résultats affichent que la production d'hydrogène est importante. Pour des valeurs de pH ayant des acidités ou de basicités plus importantes et toutes en s'éloignant de $\text{pH}=7$ le rendement de production de l'hydrogène est amélioré, alors que le débit d'hydrogène étant plus important à une tension de 17,8 V pour une valeur de $\text{pH}=3$. Le maximum de production d'hydrogène est observé pour des valeurs de concentration massique en NaCl inférieure à 70g/L, et supérieure à 130 g/L, ce qui donne un rendement énergétique plus important avec une consommation d'énergie plus faible. En outre, la température de l'électrolyte joue un rôle plus efficace dans la récupération de H_2 , en effet le courant est plus important pour des températures plus élevées, par la suite le débit et le rendement de production de l'hydrogène augmente. La nature de l'électrolyte peut également modifier les paramètres de production, cependant le margine présente un débit d'hydrogène plus élevé que celles des eaux usées, de cuisine, rosée, eucalyptus, de gingembre, cannelle et de sphéricité. Ces résultats ne sont néanmoins que des estimations du potentiel de production d'hydrogène. L'énergie solaire, étant une énergie diffuse, l'hydrogène solaire représente la méthode donnant le meilleur rendement et le porteur d'énergie présentant les meilleures qualités. Ces résultats montrent clairement que le débit et le rendement de production d'hydrogène à midi est très important.

Comme complément pour les études représentées précédemment, la seconde partie se rapporte à l'étude des propriétés physico-chimiques et d'adsorption-désorption d'une série de

montmorillonites modifiées et de zéolithe SBA-15 séparés : préparés par greffage des ClPTES et APTES suivie d'une étape de dispersion des nanoparticules métalliques (Pd, Fe, Cu) sur une bentonite purifiée montmorillonite.

Les matériaux ont été caractérisés par différentes techniques d'analyse : DRX, BET, FTIR, ATG/ATD-DSC, MEB/MET, TPD et conductivité par impédance. Les deux séries de composés ont été prétraités dans des conditions variées puis testées sur la rétention sèche de l'hydrogène. Les principales conclusions que l'on peut tirer de cette partie peuvent être résumées comme suit:

Les argiles (bentonites) sont purifiées et échangées aux montmorillonites et les résultats obtenus par silylation de l'argile pontée et intercalation des nanoparticules ont modifié les propriétés de surface ainsi que de l'adsorption-désorption.

1. La diffraction des rayons X du composé NaMt (avant et après modification) montre la présence de raies caractéristiques de la montmorillonite. La réflexion basale (001), située avant intercalation à $d_{001}=1,3\text{nm}$, subit une très forte diminution qui dépend de la nature du métal incorporé et du pourcentage métallique après modification de $d_{001}=1.3\text{nm}$ à $d_{001}=0.9\text{nm}$.

Cette diminution serait due au processus de déshydroxylation des piliers d'aluminium en piliers d'oxydes stables ou bien à une migration des protons dans les feuillets de l'argile. En conséquence, la présence d'autres raies tels que (d_{002} et d_{100}), caractéristiques de la montmorillonite et observée sur les diffractogrammes est la preuve que le greffage covalent n'a pas conduit à la destruction de l'édifice argileux.

2. La surface spécifique de tous les matériaux est influencée par le pourcentage et la taille des nanoparticules métalliques incorporées. Elle diminue dans le sens : $64\text{m}^2/\text{g}$ (NaMt) > $24,60\text{m}^2/\text{g}$ (NaMt-Fe) > $22,85\text{m}^2/\text{g}$ (NaMt-Pd) > $20,15\text{m}^2/\text{g}$ (NaMt-Cu).

Les volumes microporeux et surfaces microporeuses, développés par les solides sont supérieurs à ceux avant modification. L'augmentation de ces grandeurs texturales, après greffage covalent, montre qu'elles sont fort influencées par la présence des éléments métalliques.

3. Les analyses ATG/ATD-DSC, montrent, pour les NaMt modifiées, une déshydroxylation plus prononcée comparé aux supports de départ.

4. Les analyses EDX révèlent des rapports Si/Al très proches et du même ordre de grandeur pour l'ensemble des échantillons greffés. Ce résultat indique, en accord avec nos analyses DRX, que le greffage covalent ne modifie quasiment pas l'édifice.

5. L'effet des teneurs excessives BOLTORN H2O et NPs-M au sein de la structure de l'adsorbant doit être du à une diminution du nombre de groupement OH accessibles. Cela fournit une preuve claire que les groupements OH se comportent aussi comme des sites d'adsorption pour l'eau. Indépendamment de l'incorporation des BOLTORN H2O et NPs-M, la quantité d'eau désorbée est fortement corrélée à celle du dioxyde de carbone désorbée, ce qui suggère une interaction mutuelle possible entre l'eau et le CO₂.

6. L'adsorption de l'hydrogène a été clairement affectée par la modification des volumes. Elle a montré que tous les échantillons affichent une affinité pour l'hydrogène. NaMt-H2O modifiés par des nanoparticules de cuivre est apparemment plus élevée que celui avec des nanoparticules de palladium. Ces résultats sont en corrélation avec les informations obtenues à partir des ressources. La force d'adsorption superficielle diminue avec des nanoparticules de palladium en raison de l'augmentation du diamètre atomique.

7. Aucun changement significatif n'a été constaté après l'insertion de nanoparticules métalliques, à l'exception du léger décalage de cette ligne 100 en direction des angles plus élevés. Ce cadre de compactage suggère un décalage pour SBA-15-Fe, en tant que prise en charge par la diminution dans les lignes. Aucun changement structural ni morphologique n'a été observée après l'incorporation des NPs-M, mais les pores apparaissent plus ombres pour SBA-15-Fe par rapport à son homologue de départ. Ceci peut s'expliquer par la présence de métal dans les canaux.

8. Aucun changement significatif dans le caractère hydrophile n'a été observé après l'intégration de NPs de Fe, mais une légère augmentation de la CRC pour SBA-15-Fe doivent être plutôt en raison d'une libération de l'humidité résiduelle qui persiste même après séchage.

9. SBA-15-Fe représente la capacité de rétention plus élevée par rapport à celui de départ SBA-15, confirmant une fois encore que l'incorporation des NPs de Fe⁽⁰⁾ induit un changement significatif dans les propriétés de surface.

Certaines perspectives peuvent être envisagées à la lumière des résultats obtenus au cours de ce travail, à titre d'exemple il sera intéressant de faire des mesures électriques et des tests de stockage de l'énergie électrique dans ces types de matériaux sera prévu...

LISTE DES ABREVIATIONS

APTES :	3-aminopropyléthoxy-silane.
ATG-DTG :	Analyse thermogravimétrique - Analyse Thermogravimétrique Différentielle.
CIPTES :	3-chloropropyltriéthoxy-silane.
DC :	Courant continue.
DRX :	Diffraction des Rayons X.
EDS :	Energie Dispersion spectroscopie.
EDX :	Dispersion d'Energie aux rayons X.
FT-IR :	Infrarouge à Transformé de Fourier.
I :	Courant électrique (A).
MET :	Microscope Electronique en Transmittance.
MOIM :	Métal-Organo-Inorgano-Montmorillonite.
MOM :	Métal-Organo-Montmorillonite.
NaMt :	Montmorillonite échangée sodium.
NaMt-S-APTES :	Montmorillonite-3-aminopropyléthoxy-silane.
NaMt-S-CIPTES:	Montmorillonite-3-chloropropyltriéthoxy-silane.
NaMt-Cu :	Montmorillonite-nanoparticules de cuivre.
NaMt-Fe :	Montmorillonite-nanoparticules de fer.
NaMt-Pd :	Montmorillonite-nanoparticules de palladium.
NPs :	Nanoparticules.
NPs-M :	Nanoparticules métalliques.
NaMt-H20-Pd :	Montmorillonite- BOLTORN H20-Palladium.
NaMt-H20 :	Montmorillonite- BOLTORN H20.
NaMt -H20-Cu :	Montmorillonite- BOLTORN H20- nanoparticules de cuivre.
NaMt-H20-Pd :	Montmorillonite- BOLTORN H20-Palladium.
NaMt-S-S(OH)₂ :	NaMt-S-S-CH ₂ -CH(OH) CH ₂ OH=Montmorillonite-sylilé- thioglycérol.
NaMt-S-N(OH)₂ :	NaMt-S-N (CH ₂ -CH ₂ -OH) ₂ =Montmorillonite-sylilé- diéthanamine.
N-NPs-M :	Azote-nanoparticules métallique.
DSC:	Calorimétrie différentielle.
P :	Puissance (W).

PCI :	Pouvoir calorifique inferieur (J/kg).
PV :	Panneau photovoltaïque.
PEMFC :	Proton Echange Membrane Fuel Cell.
Pd-S-MOIM :	Palladium-sylilé-metal-organo-inorgano-montmorillonite.
Q :	Débit (m^3/s).
S-NPs-M :	Soufre-nanoparticules métallique.
SOFC :	Solide Oxyde Fuel Cell.
t :	Temps de remplissage du tube à essai (s).
TPD :	Programme thermique de désorption.
TEOS :	Tetraethoxysilane.
U :	Tension (V).
V :	Volume du tube à essai (cm^3).
W :	Énergie électrique (J).
XRF :	Fluorescences des Rayons X.
ρ:	Masse volumique (Kg/m^3).

LISTE DES FIGURES

- Figure. I. 1:** Les matières de base et les processus utilisés pour la production de l'hydrogène.
- Figure. I. 2:** Microscopie électronique à balayage de la microstructure poreuse des charbons actifs.
- Figure. I. 3:** Squelettes de zéolite de type A (a) et de type X et Y (b). Les sommets représentent des atomes de type Al ou Si et au milieu de la ligne qui les relie sont situés des atomes d'oxygène.
- Figure. I. 4:** Deux matrices siliciques utilisées: le SBA-15 (a) et le MCM-48 (b).
- Figure. I. 5:** Représentation des réseaux métallo-organiques MOF-5 et MOF-6.
- Figure. I. 6:** Image d'argile naturelle.
- Figure. I. 7:** Structure phyllosilicates.
- Figure. I. 8:** Structure de la montmorillonite.
- Figure. I. 9:** Illustration schématisée des deux types de nanocomposites chaînes organiques/couches Silicates (a) structure intercalée, (b) structure exfoliée.
- Figure. I. 10:** Diffractogrammes RX de l'argile organophile et de deux polypropylènes nanocomposites avec 5% et 10% poids en argile organophile.
- Figure. I. 11:** Deux images MET pour les nanocomposites.
- Figure. I. 12:** Etats des charges de surface d'une plaquette argile 2/1 (T-O-T).
- Figure. I. 13:** Etapes de purification sodique et d'intercalation.
- Figure. I. 14:** Schéma d'absorption (a) et (b) d'adsorption d'hydrogène.
- Figure. I. 15:** phénomène d'adsorption.
- Figure. I. 16:** Schémas phénoménologiques de l'adsorption gaz dans un système poreux.
- Figure. II. 1:** Electrolyse de l'eau.
- Figure. II. 2:** Représentation schématisée du phénomène d'électrolyse de l'eau.
- Figure. II. 3:** Représentation graphique du système d'électrolyse.
- Figure. II. 4:** Illustration des différents convertisseurs photovoltaïques de l'énergie solaire ; a) cellule, b) panneau et c) champ.
- Figure. II. 5:** Structure de MOM obtenue par greffage chimique (a) et intercalation (b).
- Figure. II. 6:** Méthode de synthèse des MIOM.
- Figure. II. 7:** Schéma de principe d'un spectromètre FTIR.
- Figure. II. 8:** Schéma d'un SEM équipé d'un détecteur de rayons X « EDX » (à dispersion d'énergie).

-
- Figure. II. 9:** Principe du balayage d'un SEM.
- Figure. II. 10:** Schéma d'un microscope électronique en transmission conventionnel (MET) (Image reproduite de la référence.
- Figure. II. 11:** schéma de La spectrométrie de fluorescence X (XRF).
- Figure. II. 12:** Principe de l'interaction photoélectrique.
- Figure. II. 13:** Principales Transitions permises des électrons des couches internes.
- Figure. III. 1:** Evolution de l'intensité d'entrée dans l'électrolyseur en fonction de la tension ; électrolyte : eau de robinet.
- Figure. III. 2:** Courbe caractéristiques du module photovoltaïque sous influe solaire, électrolyte : eau de robinet.
- Figure. III. 3:** Détermination graphique du point de fonctionnement, électrolyte : eau de robinet.
- Figure. III. 4:** Schéma représentant les positionnements des tubes à essai pour différentes hauteurs h, électrolyte : eau de robinet.
- Figure. III. 5:** Variation du courant de production en fonction de la hauteur h, électrolyte : eau de robinet.
- Figure. III. 6:** Variation du rendement de production en fonction de la hauteur h.
- Figure. III. 7:** Variation du courant en fonction du temps en présence de régulateur (a), et sans régulateur (b).
- Figure. III. 8:** Variation du courant en fonction du débit d'hydrogène en présence de régulateur (a), et sans régulateur (b).
- Figure. III. 9:** Variation du courant en fonction de la salinité avec 1) et sans 2) régulateur.
- Figure. III. 10:** Variation de rendement utile (a), débit d'hydrogène (b), énergie consommé (c) et W/V (d) pour une journée le 29/5/2013.
- Figure. III. 11:** Dépendance entre débit d'hydrogène et la salinité.
- Figure. III. 12:** Dépendance entre la salinité du milieu et du courant.
- Figure. III. 13:** Variation de rendement utile à la borne de l'électrolyseur en fonction de la salinité (a) et de la durée de production d'hydrogène (b).
- Figure. III. 14:** Variation de la salinité en fonction de la couleur de l'électrolyte
- Figure. III. 15:** Evolution du courant en fonction de pH.
- Figure. III. 16:** Evolution de débit pour différentes valeurs de pH.
- Figure. III. 17:** Evolution du rendement usuel en fonction de pH.

-
- Figure. III. 18:** Variation de pH avant et après production d'hydrogène.
- Figure. III. 19:** Evolution du pH pour différentes salinité avant et après production d'hydrogène.
- Figure. III. 20:** Débit d'hydrogène produit en fonction des types des électrolytes.
- Figure. III. 21:** Puissance absorbée en fonction du type des électrolytes.
- Figure. IV. 1:** Spectre infrarouge de bentonite 1) et NaMt 2).
- Figure IV. 2:** Diffractogramme de bentonite et Montmorillonite.
- Figure. IV. 3:** Spectre infrarouge de NaMt-S-APTES.
- Figure. IV. 4:** Spectre infrarouge de NaMt-S-ClPTES.
- Figure. VI. 5:** DRX des composés NaMt, NaMt-Fe, NaMt-Cu et NaMt-Pd.
- Figure. IV. 6:** Image MET de NaMt-Pd.
- Figure. IV. 7:** Diffractogrammes de montmorillonite modifiée par le Dendrimers H2O et les nanoparticules métalliques Cu/Pd.
- Figure. IV. 8:** FTIR patterns of (1) NaMt, (2) NaMt-H2O, (3) NaMt-H2O-Cu and (4) NaMt-H2O-Pd.
- Figure. IV. 9:** Déplacement des bandes pour (1) NaMt, (2) NaMt-H2O, (3) NaMt-H2O-Cu and (4) NaMt-H2O-Pd.
- Figure. IV. 10:** Spectres IR de 1) NaMt, 2) NaMt-S-Cl-3, 3) NaMt-S-N(OH)₂-1, 4) NaMt-S-N(OH)₂-2, 5) NaMt-SS(OH)₂-2, 6) NaMt-S-S(OH)₂-3, 7) Pd-S-MIOM.
- Figure. IV. 11:** Modèles TGA de NaMt, Pd-MIOM et Pd-MIOM-50 utilisés dans 50 cycles d'adsorption-désorption d'hydrogène entre 20°C et 80°C.
- Figure. IV. 12:** Images MET de Pd-N-MIOM.
- Figure. IV. 13:** Images MET de Cu-S-MIOM.
- Figure. IV. 14:** Diffractogrammes des rayons X des SBA-15 (a) et SBA-15-Fe.
- Figure. IV. 15:** Images MET en champ clair à énergie filtrée des SBA-15 (a) et SBA-15-Fe (b).
- Figure. IV. 16:** Cliché MEB montrant la morphologie des SBA-15.
- Figure. IV. 17:** EDX des SBA-15 et SBA-15-Fe.
- Figure. IV. 18:** Spectre infrarouge des composés SBA-15 (a) et SBA-15-Fe (b).
- Figure. IV. 19:** Isothermes d'adsorption / désorption d'azote des SBA-15 (1) et SBA-15-Fe (2) mesurées à 0.6 MPa et 298 K.
- Figure. V. 1:** Différents cycles de la TPD d'eau désorbées (b) et de CO₂ (a) pour NaMt-

NPs-M entre 20 et 400 °C après imprégnation dynamique avec CO₂ à 20 °C dans un flux d'azote sec 15 mL / min, suivie d'une purge à 400 °C (200 mL CO₂).

Figure. V. 2: Différents cycles de la désorption d'eau et de CO₂ pour NaMt a), NaMt (saturation H₂) b), NaMt-Pd c), NaMt-Pd (saturation H₂) d), entre 20 et 400 °C et après imprégnation dynamique par 50 ml de CO₂ à 20 °C dans un courant d'azote sec 15 mL.min⁻¹, suivie d'une purge à 400 °C.

Figure. V. 3: Modèles de désorption de CO₂ pour différents composés NaMt, NaMt - H₂O, NaMt-H₂O-Cu et NaMt-H₂O-Pd après saturation dynamique avec 200/0.04 mL.g⁻¹ de CO₂, à 20 °C sous un flux d'azote sec 15 mLmin⁻¹, puis par une purge à 400 °C.

Figure. V. 4: Effet de l'incorporation des BOLTORN H₂O et de NPs-M sur la capacité de rétention de CO₂.

Figure. V. 5: Patterns TPD de l'eau pour NaMt, NaMt-H₂O, NaMt-H₂O-Cu et NaMt-H₂O-Pd après une saturation dynamique par 200/0.04mL.g⁻¹ CO₂, sous imprégnation d'azote sec d'un flux 15 mL.min⁻¹ à 20°C, suivie d'une purge à 400°C.

Figure. V. 6: Effet de l'incorporation des BOLTORN H₂O et NPs-M sur la capacité de rétention de H₂O.

Figure .V. 7: Cycles répétitives de désorption de CO₂ et d'eau pour NaMt, NaMt-H₂O, NaMt-H₂O-Cu et NaMt-H₂O-Pd entre 20 et 400 °C, après imprégnation dynamique par CO₂ 0,015 mmol/g à 20 °C pour un flux d'azote sec 15 mL/min, suivie d'une purge dans des conditions différentes ; (1) 1,5/0,04 mL.g⁻¹, (2) 50/0,04 mL.g⁻¹, (3) 200/0,04 mL.g⁻¹.

Figure. V. 8: Résultats du test de rétention d'hydrogène pour différent composés argileux.

Figure. V. 9: Désorption thermique de CO₂ avant (1) et après (2) incorporation des nanoparticules. Ces modèles de Désorption thermique ont été enregistrées en vertu de 1 mL/min à un courant d'azote sec après imprégnation de 45 mg nuit d'absorbant avec 200 ml de CO₂ à température ambiante, dans un flux d'azote sec 15 mL.min⁻¹, suivie d'une purge dans des conditions similaires.

Figure. V. 10: Désorption-adsorption thermique de CO₂ pour les composés S-MIOMs.

1. NaMt-S-S (OH)₂; 2. NaMt-S-S (OH)₂; 3. Cu-S-MIOM; 4. Pd-S-MIOM.

Figure. V. 11: TPD de l'eau pour NaMt-SN (OH)₂, N-MIOM (A), NaMT-SN (OH)₂ et S-MIOM (B).

Figure. V. 12: Désorption thermique répétitive d'hydrogène à partir de Pd-N-MIOM.

Figure. V. 13: Désorption thermique et répétitive d'hydrogène à partir de MIOM-S-Pd.

Figure. V. 14: Evolution de l'absorption d'hydrogène en fonction du temps. 1) MOIM-S-Pd; 2) MOIM-N-Pd; 3) MOIM-S-Cu; 4) NaMt humide; 5) NaMt sécher.

Figure. V. 15: TPD de CO₂ pour SBA-15 avant saturation dynamique par différent quantité de CO₂ à 20°C sous un flux d'azote sec de 15 mL/min, suivie par une purge and à 400°C. 1) 200/0.04 mL.g⁻¹; 2) 50/0.04 mL.g⁻¹; 3) 1.5/0.04 mL.g⁻¹.

Figure. V. 16: TPD de CO₂ pour SBA-15-Fe avant saturation dynamique par different quantité de CO₂ à 20°C sous un flux d'azote sec de 15 mL/min, suivie par une purge and à 400°C. 1) 200/0.04 mL.g⁻¹; 2) 50/0.04 mL.g⁻¹; 3) 1.5/0.04 mL.g⁻¹.

Figure. V. 17: Evolution de la capacité de rétention d'hydrogène en fonction du temps.

Figure. A. 1: Dépôt observé après production d'hydrogène.

Figure. A. 2: Evolution de la corrosion pour différentes pH.

Figure. A. 3: Evolution de l'état corrosif des électrodes

Figure. A. 4: architecture dendritique.

Figure. A. 5: Représentation schématique d'un dendrimère.

Figure. A. 6: Isotherme d'adsorption de l'azote pour NaMt-H2O-Pd.

Figure. A. 7: Isotherme d'adsorption de l'azote pour NaMt-Ag.

Figure. A. 8: Isotherme d'adsorption de l'azote pour NaMt-Cu.

Figure. A. 9: Isotherme d'adsorption de l'azote pour NaMt- Pd.

Figure. A. 10: Image MEB du composé NaMt- Cu.

Figure. A. 11: Image MEB du composé NaMt- Pd.

Figure. A. 12: Image MEB du composé NaMt-H2O-Pd.

LISTE DES TABLEAUX

- Tableau. I.** 1: Propriétés physicochimiques de dihydrogène H₂.
- Tableau. I.** 2: Les différents types de piles à combustible.
- Tableau. I.** 3: Principales techniques de production de l'hydrogène.
- Tableau. I.** 4: Schéma simplifié montrant la classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces.
- Tableau. I.** 5: Surfaces spécifiques de certaines montmorillonites naturelles.
- Tableau. I.** 6: Comparaison des phénomènes de physisorption et de chimisorption.
- Tableau. IV.** 1: Résultats XRF de différents composés.
- Tableau. IV.** 2: Propriétés texturales des différents composés.
- Tableau. IV.** 3: Effet de l'incorporation des nanoparticules sur les groupements fonctionnels ν_{OH} et ν_{Si-O} .
- Tableau. IV.** 4: Variation de la distance interfoliaire pour différentes échantillons.
- Tableau. IIV.** 5: Propriétés texturales des SBA-15 et SBA-15-Fe.
- Tableau. V.** 1: WRC et CRC ($\mu\text{mol. g}^{-1}$) entre 20 and 80°C à un débit d'azote de 15 mL.mn⁻¹ pour les composés NaMt et NaMt -NPs-M.
- Tableau. V.** 2: WRC et CRC entre 20 et 400 °C à une vitesse de 15 mL.mn⁻¹ pour les différents composés avant et après la saturation de l'hydrogène.
- Tableau. V.** 3: Les mesures de CRC et WRC pour différent quantité de CO₂ injecté.
- Tableau. A.** 1: Examen des résultats du courbe U=f(I) du module photovoltaïque.
- Tableau. A.** 2: Examen des résultats du courbe U=f(I) de l'électrolyseur.
- Tableau. A.** 3: Examen des résultats de l'influence de la hauteur du tube à essai.
- Tableau. A.** 4: Examen des résultats de l'influence de la température //Al/Cu//80 cm³//d=3cm// 200g/L.
- Tableau. A.** 5: Examen des résultats des différents paramètres calculés pour différents salinité.
- Tableau. A.** 6: résultats des différents paramètres calculés pour différents pH.
- Tableau. A.** 7: Examen des résultats des différents paramètres calculés pour différents électrolytes.

Annexe

Partie I : Production d'hydrogène

1. Étude d'alimentation

1.1. Panneau solaire

Tableau. A. 1: Examen des résultats de la courbe $U=f(I)$ du module photovoltaïque

U(V)	0,56	2,06	4,53	8,3	10,79	13,77	15,23	16,02	17,14	18,08	19,02
I(A)	3,78	3,76	3,72	3,66	3,62	3,33	2,91	2,58	1,99	1,38	0,69

19,15	19,3	19,45	19,6	19,66	19,66
0,58	0,43	0,31	0,16	0,09	0,06

1. 2. Electrolyseur

Tableau. A. 2: Examen des résultats de la courbe $U=f(I)$ de l'électrolyseur

U(V)	2,23	2,26	2,30	2,34	2,38	2,42	2,47	2,52	2,58	2,64	2,72
I(A)	0,05	0,05	0,05	0,06	0,06	0,06	0,07	0,07	0,07	0,08	0,09

2,79	2,88	2,99	3,12	3,28	3,45	3,70	4,04	4,45	5,05	6,02	6,86
0,09	0,10	0,11	0,12	0,13	0,15	0,17	0,20	0,23	0,29	0,37	0,45

7,76	9,47	12,22	14,09	17,71	17,63
0,53	0,68	0,94	1,18	1,53	1,55

2. Études paramétriques

2.1. Influence de la hauteur du tube à essai

Tableau. A. 3 : Examen des résultats de l'influence de la hauteur du tube à essai

hauteur de tube à essai	d=0	d=1	d=3	d=4
Débit (cm ³ /min)	0,0079	0,0084	0,0091	0,0084
w/v	45,56	74,22	151,64	178,57

2. 2. Influence de la salinité

Différentes manipulations préparées pour différentes salinités sont utilisées comme électrolytes dans un électrolyseur avec anode en cuivre et cathode en aluminium. Les résultats ainsi obtenus sont cités dans le tableau suivant.

Tableau. A. 5: Examen des résultats de différents paramètres calculés pour différentes salinités.

Salinité (g/L)	I(A)	U(V)	Temps	Débit (cm ³ /min)	Puissance (W)	Rendement (%)	W/V(J/cm ³)
0	0,21	19,25	61,26	1,33	4,04	5,95	181,22
10	1,35	17,2	7,60	10,78	23,22	8,35	129,12
20	1,87	16,55	5,75	14,26	30,94	8,28	130,21
30	1,90	16,00	4,63	17,69	30,40	10,47	103,06
40	0,46	19,24	13,13	6,24	8,85	12,69	85,05
50	0,25	19,15	13,83	5,92	4,78	22,27	48,45
60	0,11	19,44	34,55	2,37	2,13	19,96	54,05
70	0,13	18,11	35,70	2,29	2,39	17,28	62,44
80	0,17	19,18	37,58	2,18	3,26	12,03	89,66
100	0,28	18,44	24,26	3,37	5,16	11,77	91,67
120	0,29	18,56	21,06	3,89	5,38	13,00	82,96
140	0,43	18,13	15,70	5,22	7,79	12,05	89,55
160	0,56	17,85	13,41	6,11	10,13	10,84	99,53
180	0,86	18,05	8,80	9,31	15,61	10,73	100,53
200	1,20	18,25	6,45	12,71	21,90	10,44	103,35
250	1,58	17,17	6,05	13,55	27,12	8,98	120,09
300	2,40	15,28	4,56	17,95	36,67	8,80	122,53
400	3,04	12,50	3,55	23,09	38,00	10,93	98,70

2. 3. Influence de pH

En premier lieu, on a recours à préparer des solutions de différents pH, celles-ci sont effectuées par l'ajout de l'acide sulfurique à l'eau de robinet pour obtenir des valeurs de pH acido-basiques. Par suite, les solutions sont utilisées comme électrolytes dans un électrolyseur de cathode en aluminium et anode en cuivre. L'examen des résultats obtenus sont rapportés dans le tableau de valeurs ci-dessous :

Tableau. A. 6: résultats des différents paramètres calculés pour différents pH.

pH	I(A)	U(V)	Temps (min)	Débit (cm ³ /min)	Puissance (W)	Rendement (%)	W/V(J/cm ³)
2,3	0,33	19,85	36,43	2,25	6,55	6,18	174,62
5,2	0,30	20,15	39,83	2,06	6,04	6,12	176,18
7	0,31	19,80	39,16	2,09	6,13	6,13	175,90
8,3	0,23	19,31	47,31	1,73	4,47	6,95	155,10
9	0,31	19,64	37,00	2,21	6,08	6,54	164,83
11,5	0,33	18,87	36,83	2,22	6,22	6,43	167,82

2. 4. Influences des types d'électrolytes

Dans cette manipulation on utilise à chaque fois un type d'électrode pour la production de l'hydrogène.

- ✓ **La margine** : ou eaux de végétation sont des effluents issus de l'extraction de l'huile d'olive. À cause de leur charge organique très élevée et de leur teneur en phénols et polyphénols difficilement dégradables. Les margines de cette étude sont obtenues à partir d'olives de couleur mi-noire. Ces olives sont pressées dans une huilerie automatique selon un processus d'extraction à trois phases. Cette huilerie est située dans la région de Mareth, Gabès-Tunisie. La collecte a été réalisée pendant la période de cueillette hivernale. L'échantillon est introduit dans des bouteilles en polypropylène et, une fois au laboratoire, il est stocké à l'obscurité.
- ✓ **Eau de rosé, kaliptus et basilic** : sont des rejets après utilisation pour l'extraction des huiles végétaux.

Les résultats expérimentaux sont cités dans le tableau ci-dessous :

Tableau. A. 7 : Examen des résultats des différents paramètres calculés pour différents électrolytes.

Electrolytes	I(A)	U(V)	Temps (min)	Débit (cm ³ /s)	Puissance (W)	Rendement (%)	w/v (J/cm ³)
Rejet d'eau de SONEDE	0,21	19,25	61,26	0,1008	8,3013	5,95	82,354
Eau basilic	1,35	17,2	7,60	0,0722	5,9328	8,35	82,1717
Eau de kaliptus	1,87	16,55	5,75	0,0666	3,765	8,28	56,5315
Eau de mer	1,90	16,00	4,63	0,303	25,785	10,47	85,099
Rejet d'eau de GCT GABES	0,46	19,24	13,13	0,2693	30,8728	12,69	114,64
Rejet d'eau de cuisine	0,25	19,15	13,83	0,0823	8,2344	22,27	100,053
Eau rosée	0,11	19,44	34,55	0,0166	1,268	19,96	76,3855

L'huile d'olive est la matière grasse extraite des olives lors de la trituration dans un moulin à huile. A température ambiante, l'huile d'olive vierge est un liquide brillant, la couleur varie du jaune ambre au jaune verdâtre. Sa saveur est douce ou fruitée, ce fruité peut être léger ou accentué. La densité de l'huile d'olive est de 0,914 à 0,920 à 20°C. La composition de l'huile d'olive est très variable qualitativement et quantitativement.

Les résultats de recherche épidémiologiques récents sur la corrélation entre la nature des matières grasses du régime alimentaire et l'incidence des maladies cardiovasculaires et de l'athérosclérose, ont mis en évidence le rôle important de l'huile d'olive de par la basse fréquence de ces pathologies observées chez les populations traditionnellement consommatrices du produit.

D'autre part, l'huile d'olive présente une composition qui varie, non seulement en fonction de la variété des olives, mais aussi, de la latitude de culture et de l'époque de la récolte. Les limites de variabilité de la teneur des principaux acides gras de l'huile d'olive exprimée en % des acides gras totaux.

3. Etude du dépôt

Quand un matériau (aluminium) subit la corrosion dans une solution aqueuse, sa surface peut recouvrir d'un dépôt de produits de corrosion (oxyde de métal hydratés, sels insoluble). Le rôle de ce filme peut agir sur la corrosion et l'aggravation de l'attaque.

La précipitation des électrolytes à la surface du matériau va modifier les conditions physico-chimiques locales et donc la poursuite du phénomène de corrosion **Figure A. 1**. En effet, les limitations induites par diffusion sont considérablement accrues, ce qui affecte tous les processus de transport à travers le dépôt, qui concerne les espèces mises en jeux dans les réactions faisant intervenir le métal ou l'évacuation dans la solution.



Figure A. 1: Dépôt observé après production d'hydrogène

3. 1. Influence du milieu réactionnel

Le milieu réactionnel peut agir fortement sur la corrosion dont laquelle la nature des électrolytes, sa composition, impuretés pH (acidité), température, pression viscosité, dépôts solides et l'agitation peuvent causer la corrosion. Dans notre cas on remarque un changement de dépôts qui dépend forcément de la valeur de pH du milieu réactionnel. En effet pour des milieux plus acides on constate une décoloration de l'électrolyte, et que le courant est plus intense, ce qui confirme qu'il y a dissociation des points des matériaux avec l'électrolyte. De même on observe que pour les valeurs de pH inférieure à 5, une diminution de dépôt à la solution est observée, cette dernière est traduite par l'absence du gel d'alumine. Alors que pour des pH basiques on constate la formation de dépôt **Figure A. 2**.

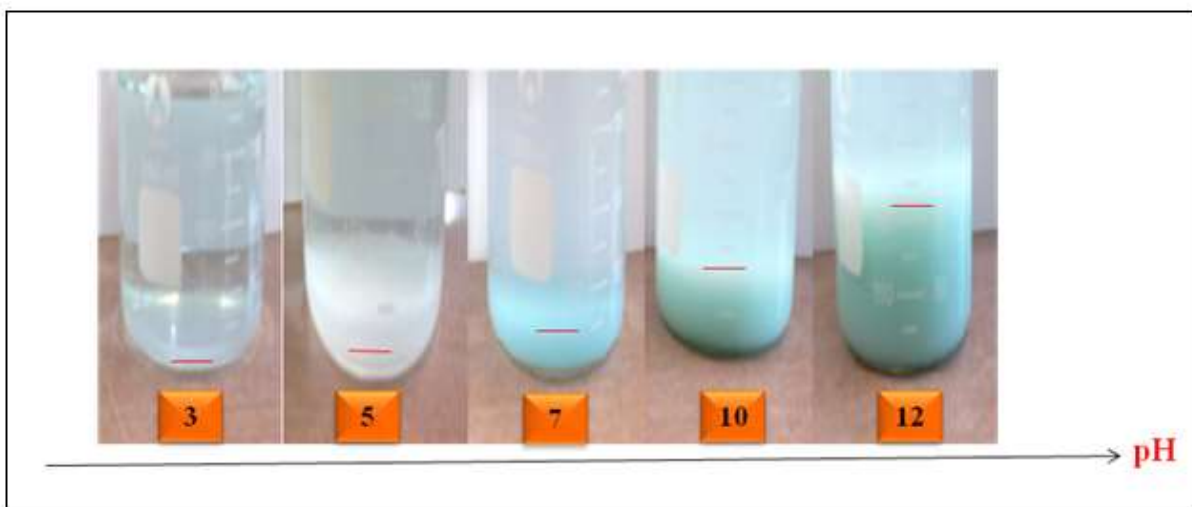


Figure A. 2: Evolution de la corrosion pour différentes pH.

3. 2. Influence du temps

Le vieillissement de la structure, l'évolution des tensions et la température dépend de la durée d'utilisation, ainsi dans notre cas on a montré qu'une élévation de la température cause de la cinétique de production d'hydrogène. En effet une augmentation de la température minimise le débit d'hydrogène et par suite prolongement de la durée d'utilisation d'où la corrosion du matériau. De ce faite, la durée de la production a une forte influence sur la corrosion et le vieillissement de la structure de matériaux en utilisant le dépôt comme contrôleur de corrosion **Figure A. 3**.



Figure A. 3: Evolution de l'état corrosif des électrodes

Partie. II. Stockage de l'hydrogène

1. Les dendrimères

Ce sont des polymères tridimensionnels hautement ramifiés et de forme sphérique **figure. A. 4**, les dendrimères possèdent un grand nombre de cavités et à leur surface, de nombreuses fonctions réactives, ouvrent des perspectives particulièrement intéressantes pour le transport et la protection de molécules d'intérêt.

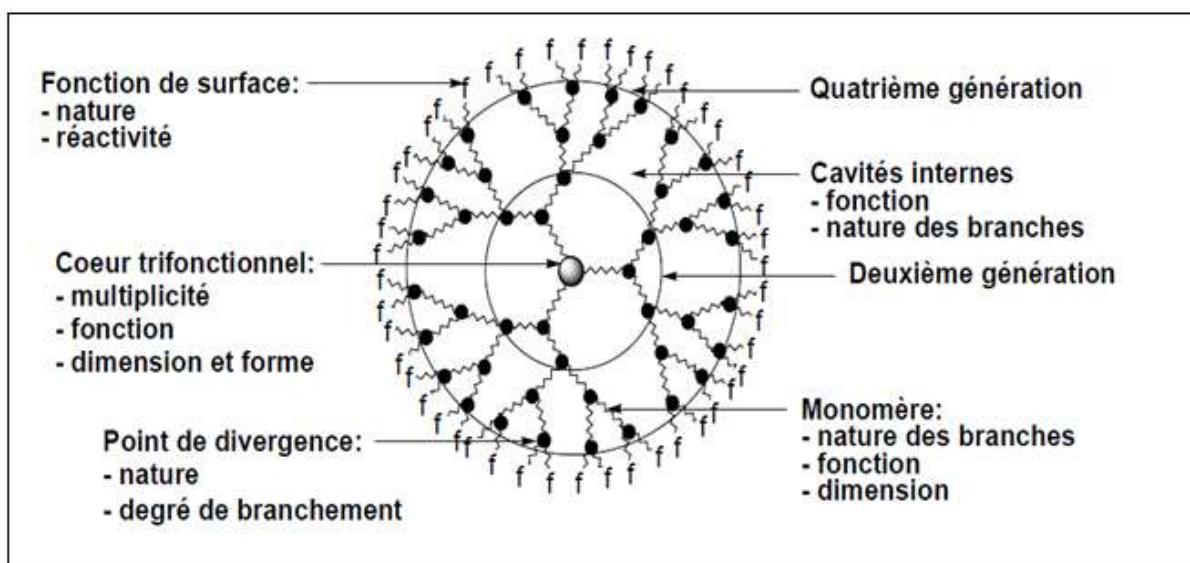


Figure. A. 4: architecture dendritique.

La construction d'un dendrimère peut débuter par le cœur. Elle progresse alors vers la périphérie par assemblages successifs de sous-unités identiques. Ces dernières portent des fonctions réactives qui permettent de passer à l'étape - ou génération - suivante. A chaque étape, la molécule nouvellement formée possède davantage de fonctions réactives que la molécule précurseur dont elle est issue. La croissance maximale est déterminée par l'encombrement extérieur qui limite le nombre de générations. Le cœur du dendrimère est lui-même porteur de plusieurs fonctions sur lesquelles viennent se greffer les branches de la première génération (**Figure. A. 5**). Ce mode de synthèse, appelé divergent, sert de base aux pionniers des dendrimères.

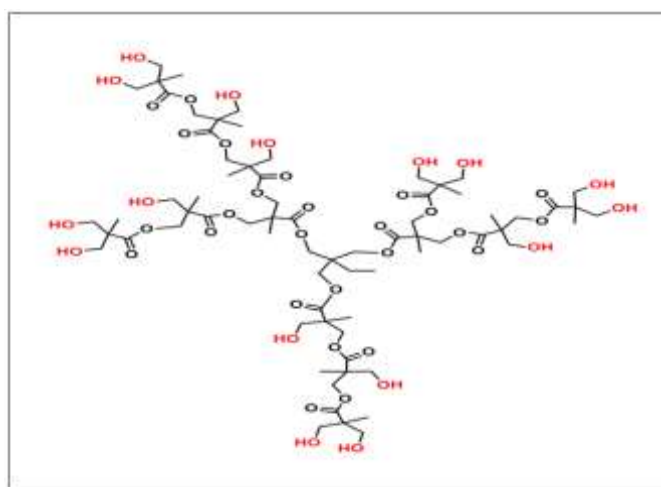


Figure. A. 5: Représentation schématique du Boltorn H20.

2. Isothermes d'adsorption/désorption

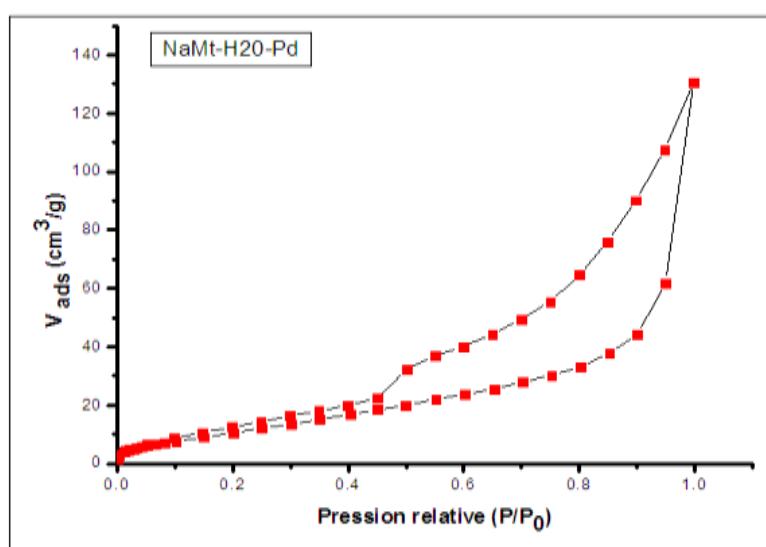


Figure A. 6 : Isotherme d'adsorption de l'azote pour NaMt-H20-Pd

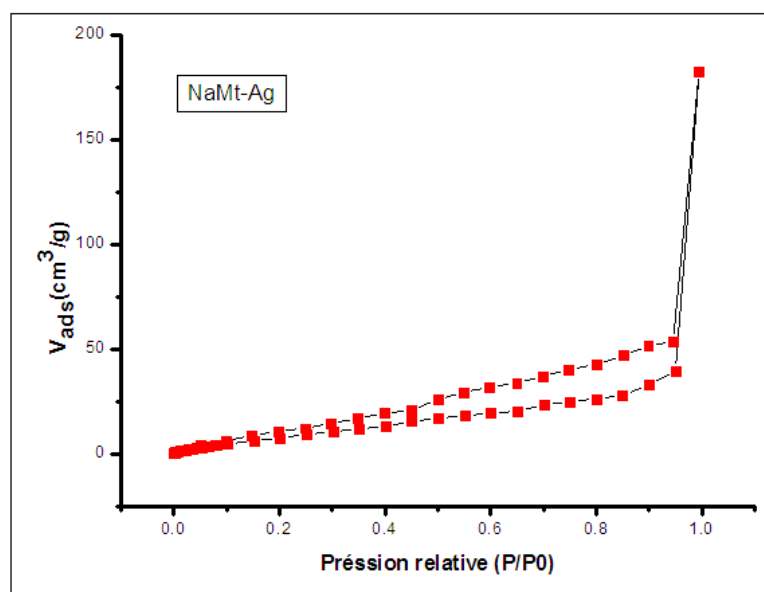


Figure A. 7: Isotherme d'adsorption de l'azote pour NaMt-Ag

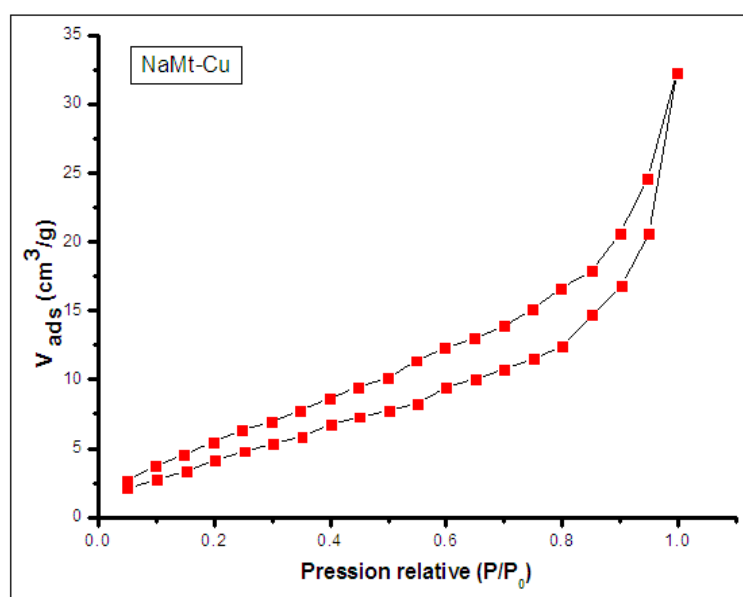


Figure A. 8: Isotherme d'adsorption de l'azote pour NaMt-Cu

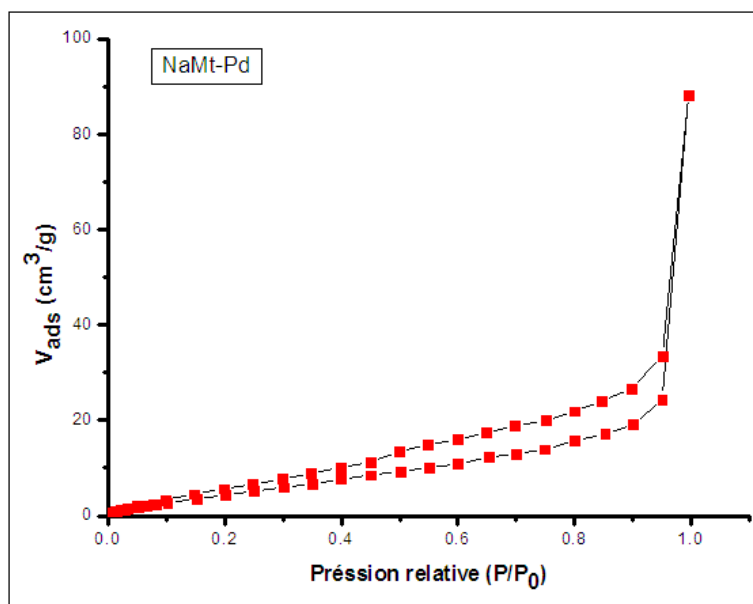


Figure A. 9 : Isotherme d'adsorption de l'azote pour NaMt- Pd.

3. Morphologie de montmorillonites modifiées

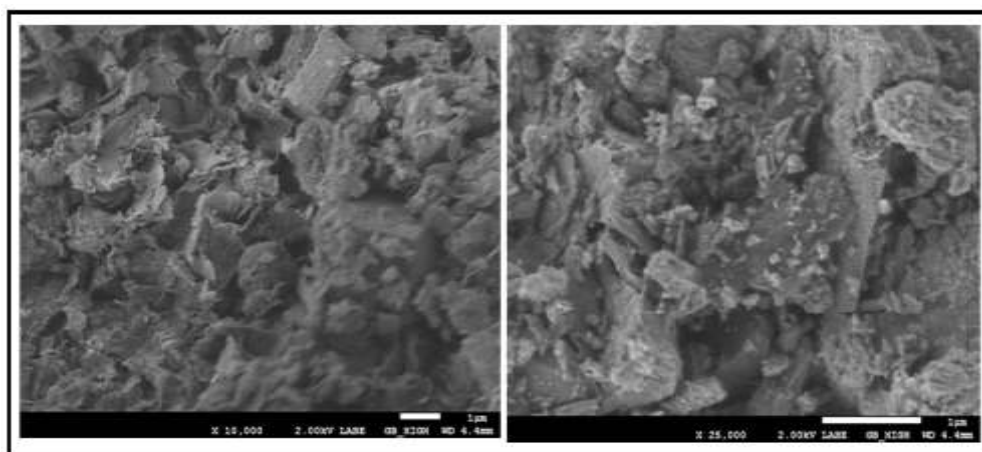


Figure A. 10 : Image MEB du composé NaMt- Cu.

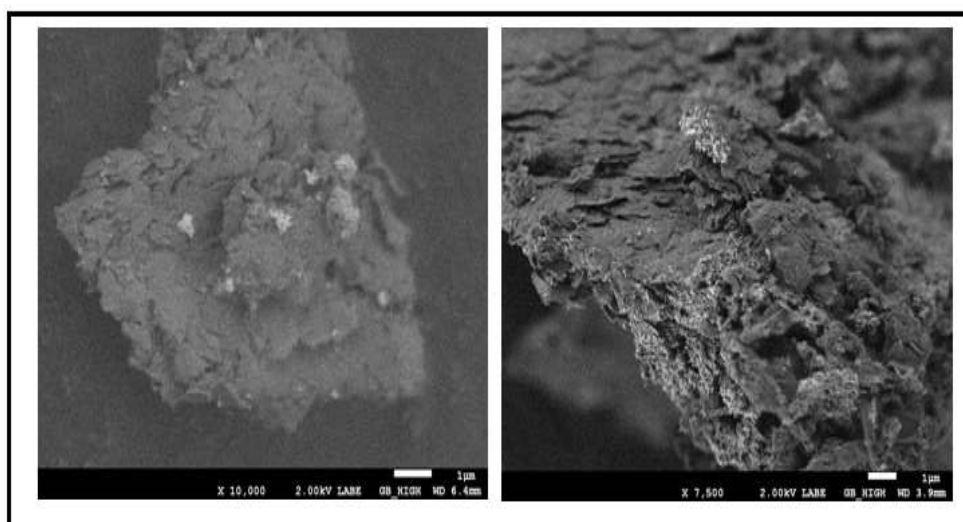


Figure A. 11 : Image MEB du composé NaMt- Pd.

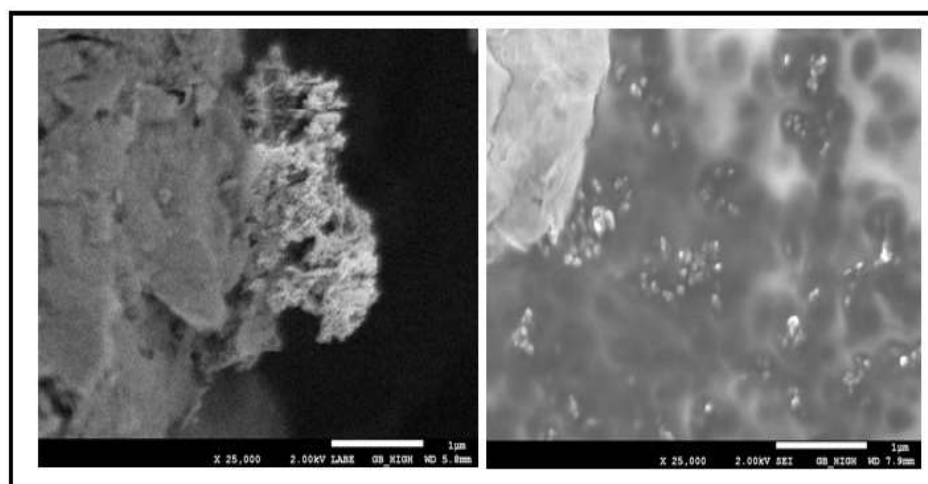


Figure A. 12 : Image MEB du composé NaMt-H2O-Pd.