

Table des matières

Remerciements.....	iii
Liste des figures	vi
Liste des tableaux	vii
CHAPITRE 1 : Introduction	1
1.1 Contexte général	1
1.2 Stockage de l'hydrogène.....	2
1.3 Objectifs du mémoire	4
1.4 Structure du mémoire	5
CHAPITRE 2 : Généralités	6
2.1 Adsorption.....	6
2.1.1 Définition	6
2.1.2 Types d'adsorption.....	6
2.1.3 Adsorption absolue-adsorption en excès	8
2.1.4 Isothermes d'adsorption	9
2.1.5 Modèles d'adsorption	11
2.1.6 Enthalpie d'adsorption	16
2.2 Chaleur spécifique	18
2.2.1 Définition	19
2.2.2 Théories sur la chaleur spécifique des solides	19
2.2.3 Mesure de la chaleur spécifique par la calorimétrie.....	21
2.3 Les composés organo-métalliques (MOFs)	22
2.3.1 Le MOF-5	23
2.3.2 Le Cu-BTC	24
2.3.3 Le Fe-BTC.....	25
2.3.4 Le MIL-53 (Al)	25
2.3.5 Le MOF-177	26
CHAPITRE 3 : Procédures expérimentales.....	28
3.1 Le calorimètre BT.2.15.....	28
3.2 Mesure de la chaleur spécifique	30
3.3 Dispositif couplé calorimétrique manométrique	32
3.3.1 Description	32
3.3.2 Calibration.....	34

3.4	Mesure des isothermes et de la chaleur isostérique.....	36
3.4.1	Mesure des isothermes d'adsorption.....	36
3.4.2	Mesure de la chaleur isostérique d'adsorption.....	38
3.5	Modélisation de la chaleur isostérique.....	41
CHAPITRE 4	Résultats et discussions.....	43
4.1	Les isothermes d'adsorption.....	43
4.2	La chaleur isostérique.....	48
4.3	Chaleur spécifique des matériaux adsorbants.....	55
CHAPITRE 5	Conclusions et perspectives.....	59
5.1	Conclusions.....	59
5.1	Perspectives.....	60
	Références bibliographiques.....	62
	Annexe : Expressions analytiques.....	66

Liste des figures

<u>Fig. 1.1 Émission de gaz à effet de serre par secteur économique</u>	1
<u>Fig. 1.2 Stockage de l'hydrogène par Compression et sous forme liquide</u>	3
<u>Fig. 2.1 Le potentiel de Lennard-Jones; la distance d'équilibre entre les particules en interaction est r_0</u>	7
<u>Fig. 2.2 Profil de la densité du fluide dans un système d'adsorption.</u>	8
<u>Fig. 2.3 Les différents types isothermes d'adsorption</u>	11
<u>Fig. 2.4 Isostères pour calculer la chaleur isostérique¹⁶</u>	18
<u>Fig. 2.5 Comparaison des prédictions des modèles d'Einstein et Debye et des valeurs expérimentales pour l'aluminium (blanc) et le cuivre (noir).</u>	21
<u>Fig. 2.6 Structure cubique du MOF-5</u>	24
<u>Fig. 2.7 Structure des nœuds à gauche et du ligand à droite. Les points rouges sont les atomes d'oxygène; les points noirs sont les atomes de carbone. Le centre du tétraèdre bleu est occupé par un atome de zinc</u>	24
<u>Fig. 2.8 Différents types de pores du Cu-BTC</u>	25
<u>Fig. 2.9 Structure du MIL-53.</u>	26
<u>Fig. 2.10 Structure du MOF-177.</u>	27
<u>Fig. 3.1 Coupe du calorimètre BT.2.15</u>	29
<u>Fig 3.2 synoptique du système calorimétrique</u>	30
<u>Fig. 3.3 Dispositif couplé calorimétrique-manométrique</u>	33
<u>Fig. 3.5 Chaleur de compression en fonction de l'incrément de pression à diverses températures.</u>	40
<u>Fig. 4.1 Comparaison de nos isothermes (IRH) avec la littérature. Les mesures sont prises à 77 K.</u>	44
<u>Fig. 4.1 Toutes les isothermes à 77 K.</u>	44
<u>Fig. 4.3 Régressions non linéaires des isothermes du MOF-177 et du Cu-BTC avec les modèles de Toth, de Dubinin Astakhov (MDA) et Unilan</u>	47
<u>Fig. 4.4 Comparaison des isothermes en excès et absolues du MOF-177 et du Cu-BTC.</u>	48
<u>Fig. 4.5 Chaleur isostérique du MOF-5 à 77 K et 87 K</u>	49
<u>Fig. 4.7 Chaleur isostérique expérimentale et théorique du MOF-5.</u>	53
<u>Fig. 4.8 Chaleur isostérique expérimentale et théorique du Cu-BTC.</u>	54
<u>Fig. 4.9 Chaleur isostérique expérimentale et théorique du MOF-177.</u>	55
<u>Fig. 4.10 Chaleur isostérique expérimentale et théorique du Fe-BTC. Les notations Cls-Clp et TP réfèrent respectivement à la relation de Clausius-Clapeyron et au potentiel de Toth.</u>	55

<u>Fig. 4.11 Chaleur spécifique de tous les matériaux étudiés</u>	56
---	----

Liste des tableaux

Tab 3.1 Expressions analytiques de la chaleur isostérique en fonction des modèles.....	41
Tab. 4.1 Paramètres des trois modèles d'adsorption pour le MOF-5	46
Tab. 4.2 Paramètres de régression de la chaleur spécifique des matériaux.....	57
Tab 4.3 Comparaison de la chaleur spécifique mesurée expérimentalement avec celle prédite par la théorie de la contribution des groupes.....	58

CHAPITRE 1 : Introduction

1.1 Contexte général

Le contexte énergétique actuel est caractérisé par une demande croissante d'énergie couplée à une diminution des ressources d'énergie fossile (pétrole, gaz naturel)[1, 2]. De plus l'utilisation de ces ressources dans les applications quotidiennes entraîne l'émission des gaz à effet de serre comme le dioxyde de carbone CO_2 et l'oxyde nitreux N_2O . Ces émissions sont directement liées au réchauffement climatique de la planète. La figure 1.1 montre la ventilation par secteur économique des émissions au Canada en 2011.

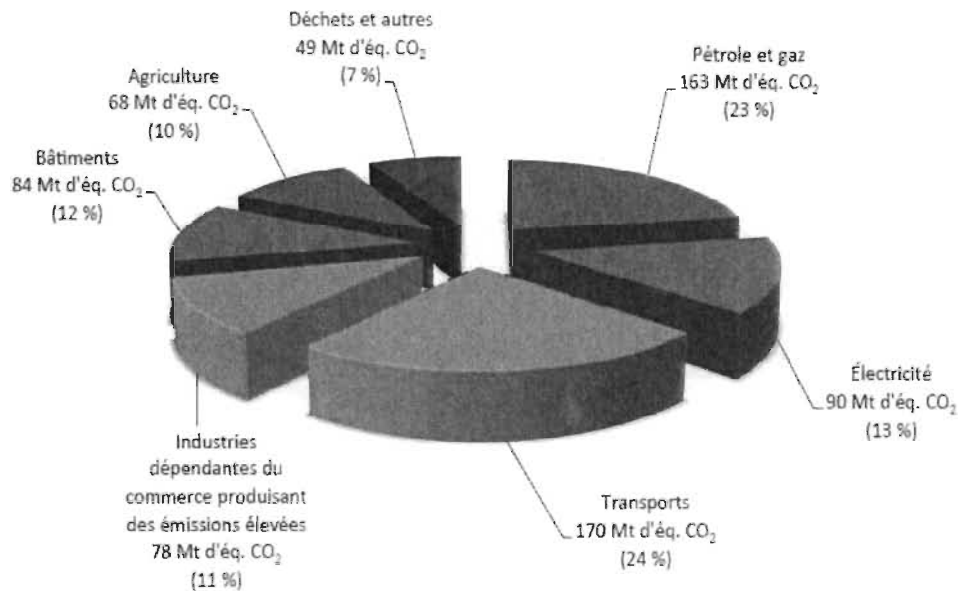


Fig. 1.1 Émission de gaz à effet de serre par secteur économique

L'hydrogène se révèle comme une sérieuse alternative aux combustibles fossiles, surtout dans le domaine du transport. En effet, c'est l'élément le plus abondant dans la nature et sa combustion ne libère que de l'eau. De

plus, il possède la plus grande énergie spécifique parmi tous les combustibles[3].

Cependant son utilisation se heurte à des difficultés liées à son stockage.

1.2 Stockage de l'hydrogène

L'hydrogène peut être stocké par compression, sous forme liquide ou dans les matériaux solides[4, 5] (Fig. 1.2-1.3).

L'hydrogène est traditionnellement stocké sous forme comprimée dans des réservoirs jusqu'à des pressions de 700 bar. Le grand désavantage de ce mode de stockage est l'utilisation des réservoirs de grand volume et très lourds. De plus, la dépense énergétique associée à la compression de l'hydrogène entraîne la perte jusqu'à 20% de son énergie. La surchauffe du réservoir lors de la compression du gaz est aussi un facteur défavorable.

L'hydrogène peut aussi être stocké sous forme liquide dans des conditions cryogéniques (à des températures de l'ordre de 33 K). Ce mode de stockage nécessite des technologies très coûteuses pour son maintien dans les conditions cryogéniques. De plus, une perte remarquable en quantité de l'hydrogène liquide est observée lorsque le réservoir est entreposé à la température ambiante.

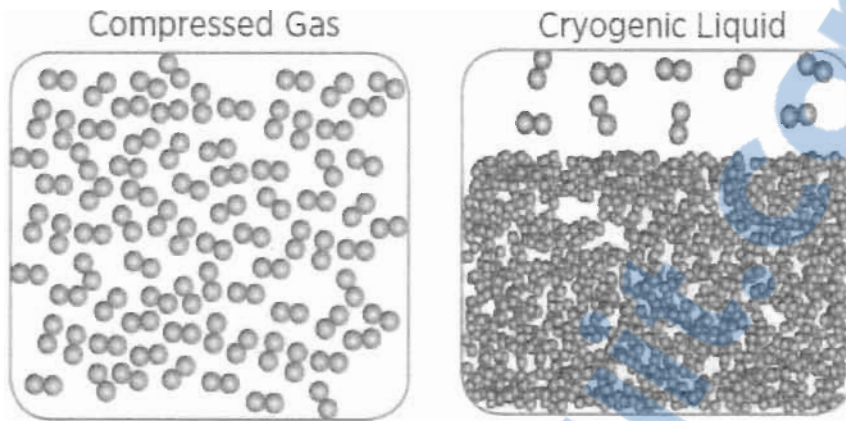


Fig. 1.2 Stockage de l'hydrogène par Compression et sous forme liquide

L'hydrogène peut également être stocké dans des matériaux solides, soit par absorption ou par adsorption. Les alliages métalliques comme le LaNi_5 , TiFe , MgNi [6] sont les meilleurs candidats pour le stockage par absorption tandis que le charbon activé et les composés organo-métalliques sont utilisés pour le stockage par adsorption. Le stockage dans les matériaux

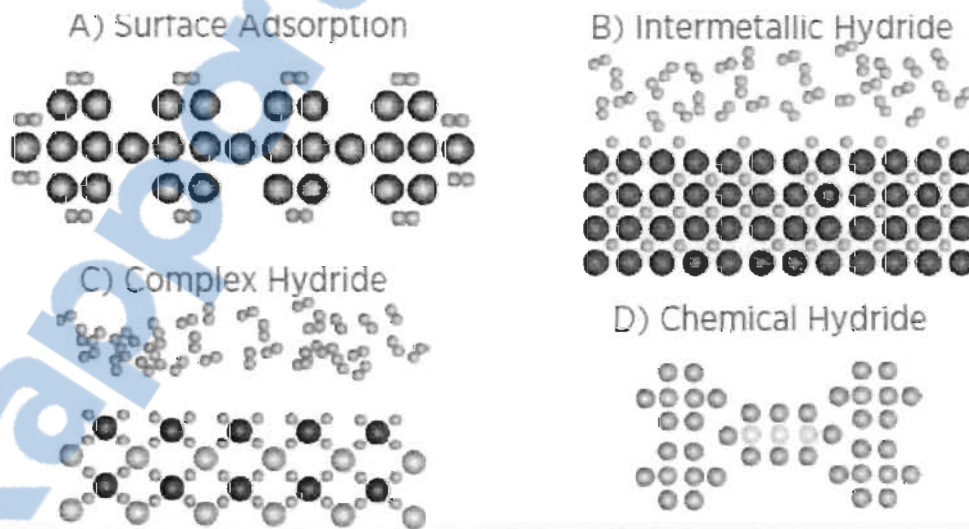


Fig. 1.3 Stockage de l'hydrogène sur des matériaux solides

solides souffre essentiellement de l'utilisation des températures élevées (400 K) pour l'absorption [6, 7] et trop basses (77 K) pour l'adsorption.

Notre travail de recherche s'inscrit dans le cadre de l'amélioration du stockage de l'hydrogène par adsorption.

1.3 Objectifs du mémoire

La gestion des effets thermiques de l'adsorption est un aspect très important dans l'amélioration de la performance et de l'efficacité des systèmes de stockage par adsorption. En effet les systèmes de stockage basés sur l'adsorption génèrent à l'intérieur du réservoir de la chaleur qui, lorsque non dissipée détériore la performance globale et l'efficacité de ces systèmes[8]. Les principales sources de chaleur sont la convection, la conduction, la compression du gaz et surtout la chaleur isostérique d'adsorption. Cette dernière, à elle seule, peut augmenter la température du système de 40%, ce qui réduit sa capacité nette de délivrance. D'où la nécessité d'avoir des données précises sur la chaleur isostérique pour une meilleure simulation des effets thermiques du système. D'un autre côté la chaleur spécifique d'un matériau adsorbant permet d'appréhender la capacité de ce dernier à dissiper plus ou moins rapidement la chaleur générée dans le système. La connaissance de la chaleur spécifique permet donc de mieux estimer le temps de rechargement du carburant. En définitive, la chaleur spécifique et la chaleur isostérique sont deux propriétés thermophysiques fondamentales des systèmes d'adsorption.

Néanmoins les données de la chaleur spécifique des matériaux adsorbants sont rares dans la littérature[9-11] et celles de la chaleur isostérique d'adsorption présentées dans la littérature[12-17] sont obtenues de façon primitive. Ainsi le but de ce projet de recherche est, d'une part, de mesurer la chaleur spécifique de cinq composés organo-métalliques avec un

calorimètre précis, et d'autre part de mettre au point un dispositif permettant de mesurer la chaleur isostérique. À cette fin le calorimètre a été couplé à un système manométrique permettant de mesurer simultanément les quantités adsorbées et la chaleur isostérique. De plus, nous nous sommes proposé de modéliser la chaleur isostérique à partir de la relation de Clausius Clapeyron et de la théorie du potentiel de Toth appliquées à trois modèles d'adsorption. Cette démarche a pour avantage de dériver des expressions analytiques de la chaleur isostérique, pouvant être intégrées dans les algorithmes de calcul des modélistes des systèmes d'adsorption.

1.4 Structure du mémoire

Le premier chapitre de ce mémoire, en guise d'introduction, présente le contexte énergétique actuel ainsi que la problématique liée au stockage de l'hydrogène. Dans le chapitre 2, nous présentons les généralités sur la chaleur spécifique et l'adsorption. Le chapitre 3 présente les techniques expérimentales, notamment la description des dispositifs de mesure, les principes de fonctionnement et la procédure expérimentale. Dans le chapitre 4, on trouve les résultats expérimentaux et les résultats de la modélisation. Le dernier chapitre conclut le travail et donne les perspectives futures.

CHAPITRE 2 : Généralités

2.1 Adsorption

2.1.1 Définition

L'adsorption est un phénomène au cours duquel une substance s'accumule dans le voisinage d'une interface (gaz-solide, gaz-liquide, solide-liquide, liquide-liquide)[18, 19]. Dans le cas de notre étude, il s'agit de la fixation des molécules gazeuses sur la surface d'un solide. Le solide sur lequel se produit l'adsorption est appelé l'adsorbant et le gaz qui s'adsorbe est l'adsorbat. La quantité de gaz adsorbée dépend généralement de la surface accessible et des conditions de température et de pression (T, P).

2.1.2 Types d'adsorption

2.1.2.1 La physisorption (adsorption physique)

La physisorption est la résultante des forces d'attraction à longue portée (de type Van Der Waals) et des forces de répulsion à courte portée entre l'adsorbat et l'adsorbant[20]. Le potentiel de Lennard-Jones permet de représenter l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant par l'expression suivante[21, 22]:

$$U_{ij}(r) = \varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.1)$$

Où ε est la profondeur du minimum de potentiel, σ est la position du zéro d'énergie, r est le rayon d'interaction.

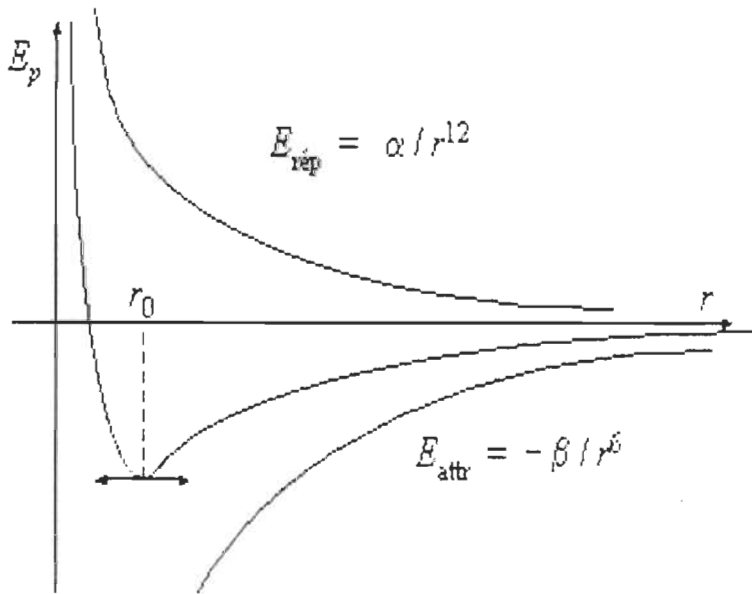


Fig. 2.1 Le potentiel de Lennard-Jones; la distance d'équilibre entre les particules en interaction est r_0 . Le minimum d'énergie est obtenu pour une distance r_0 (de l'ordre du rayon moléculaire) et a une valeur comprise entre 0 et 10 kJ/mol[4].

2.1.2.2 La chimisorption (adsorption chimique)

La chimisorption fait intervenir des liaisons covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. Les forces d'interaction mises en jeu sont souvent de courte portée et peuvent modifier ou perturber significativement les structures électroniques de l'adsorbant et de l'adsorbat[23, 24]. L'adsorption chimique nécessite une énergie d'activation et est généralement un processus irréversible. L'énergie de chimisorption est plus

grande que celle de la physisorption et varie entre 30 kJ/mol et 600 kJ/mol[25].

2.1.3 Adsorption absolue-adsorption en excès

Le profil de la concentration du fluide dans un système d'adsorption peut être représenté par la figure 2.2.

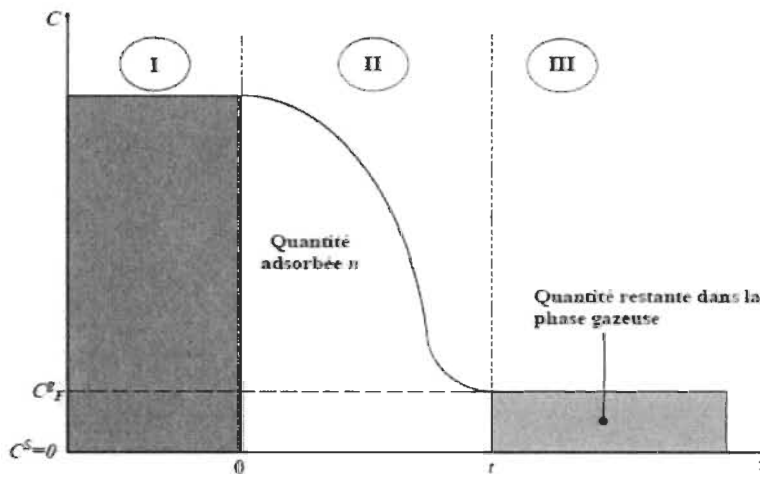


Fig. 2.2 Profil de la densité du fluide dans un système d'adsorption.

Zone I : Surface du solide inaccessible au gaz

Zone II : région contenant la couche adsorbée s'étirant sur une épaisseur t à partir de la surface de l'adsorbant. Notons toutefois que tout près de la surface du solide, il existe une petite zone où la concentration du fluide est nulle du fait de l'existence d'un potentiel de répulsion de type Lennard Jones.

Zone III : région du système contenant le gaz non adsorbé situé à une distance suffisamment grande du solide ($z > t$) et possédant une concentration constante égale à celle de la phase gazeuse.

La quantité absolue adsorbée est la somme des molécules du fluide qui subissent réellement le champ de potentiel du solide adsorbant. Ces molécules sont situées dans la zone II de la figure 2.2. Malheureusement

cette quantité est extrêmement difficile, voire impossible à déterminer expérimentalement à cause de la méconnaissance du volume de la couche adsorbée et de la densité du fluide dans la zone d'adsorption.

Par conséquent on mesure plutôt la quantité adsorbée en excès définie comme étant la différence entre la quantité absolue adsorbée et la quantité adsorbée possédant la densité de la phase gazeuse.

La quantité absolue adsorbée et la quantité adsorbée en excès sont reliées par l'équation suivante:

$$n_{ex} = n_a - \rho_g(P, T) v_a \quad (2.2)$$

Dans cette relation, n_{ex} est la quantité adsorbée en excès, ρ_g est la densité de la phase gazeuse et v_a est le volume de la phase adsorbée.

2.1.4 Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est la représentation de la quantité adsorbée en fonction de la pression d'équilibre à une température donnée. Selon l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry)[26] les isothermes d'adsorption peuvent être classés en six types (fig.2.3).

Les isothermes de type I sont obtenues avec les matériaux microporeux. La faible diversité concernant la taille des pores est à l'origine de la saturation atteinte à une pression relativement faible.

Les isothermes de type II montrent une variation progressive de l'épaisseur de la couche adsorbée passant d'un remplissage monocouche à la formation de plusieurs couches. C'est le type d'isothermes obtenu avec adsorbants non poreux ou macroporeux.

Les isothermes de type III sont aussi obtenues avec des adsorbants non poreux ou macroporeux. Elles sont caractérisées par de faibles interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant. Ce type d'isothermes est rarement rencontré.

Les isothermes de type IV sont identiques à celles de type II aux basses pressions. Un palier de saturation est toutefois observé aux pressions élevées. Ce type d'isothermes est obtenu avec les adsorbants mésoporeux. Généralement l'adsorption n'y est pas réversible, et on observe une hystérésis entre les isothermes d'adsorption et celles de désorption.

Les isothermes de type V sont caractérisées par de faibles interactions adsorbant-adsorbat avec présence d'hystérésis. Elles sont obtenues aussi avec les adsorbants mésoporeux.

Les isothermes de type VI sont des isothermes à paliers. Elles sont caractéristiques de l'adsorption sur une surface quasi uniforme.

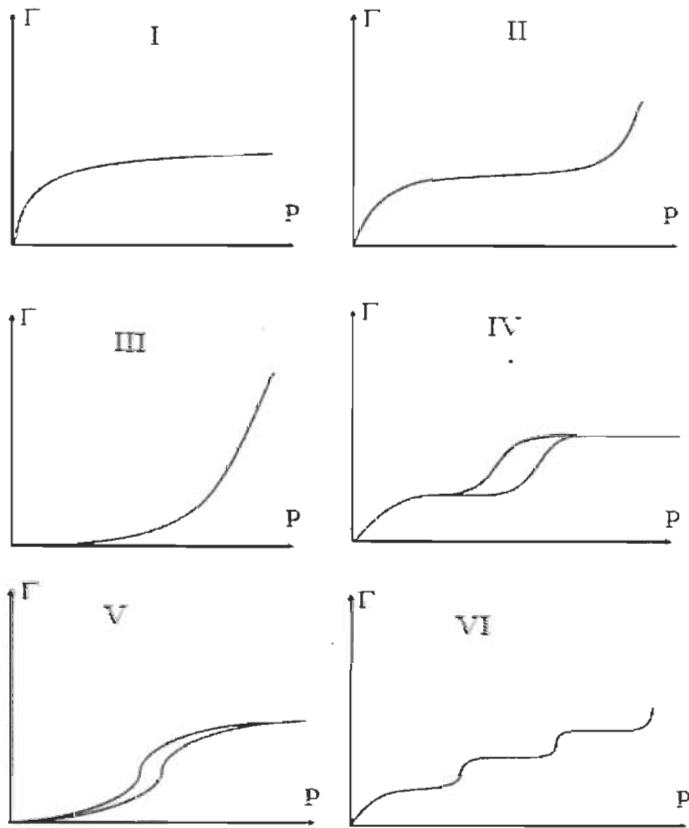


Fig. 2.3 Les différents types isothermes d'adsorption

2.1.5 Modèles d'adsorption

Les modèles d'adsorption sont utilisés pour estimer la quantité absolue adsorbée. Il existe plusieurs modèles d'adsorption, tant analytiques que numériques. Voici quelques modèles analytiques empiriques fréquemment utilisés pour décrire l'adsorption.

2.1.5.1 Modèle de Langmuir

C'est l'un des premiers modèles utilisés pour décrire l'adsorption. Le modèle de Langmuir est établi à partir de la théorie cinétique des gaz. Il est basé sur trois hypothèses essentielles :

- Formation d'une seule couche d'adsorbat.
- Inexistence d'interaction entre les molécules adsorbées.
- Adsorbant énergétiquement homogène.

En considérant qu'à l'équilibre d'adsorption, le taux d'adsorption est égal au taux de désorption, on arrive à l'expression suivante, de l'isotherme de Langmuir :

$$\theta = \frac{n_a}{n_m} = \frac{bP}{1+bP} \quad (2.3)$$

Le paramètre n_m est la quantité maximale adsorbée; θ est le taux de recouvrement. Le paramètre b est donné par la relation :

$$b = k \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (2.4)$$

E est l'énergie d'adsorption et k une constante. L'isotherme de Langmuir est du type I. En général, le modèle de Langmuir ne décrit pas bien la plupart des isothermes expérimentales. Ceci est dû au caractère trop 'idéal' de ses hypothèses.

2.1.5.2 Modèle BET (Brunauer, Emmet, Teller)

Le modèle de BET[27] est conçu pour décrire les isothermes d'adsorption de type II observés chez les gaz près de leurs points d'ébullition. Ce modèle étend celui de Langmuir à la formation de plusieurs couches. En effet, en plus des hypothèses de Langmuir, le modèle BET suppose que les molécules adsorbées sur la surface du solide peuvent devenir elles-mêmes des sites d'adsorption pour les couches subséquentes. De plus, l'énergie des couches

supérieures est uniforme et égale à l'énergie de liquéfaction du gaz. L'isotherme de BET prend la forme suivante :

$$n_a = n_m \frac{C \frac{P}{P_0}}{\left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \left(1 - \frac{P}{P_0} + C \frac{P}{P_0}\right)} \quad (2.5)$$

P est la pression d'équilibre et P_0 est la pression de saturation du gaz. Le paramètre n_m correspond au nombre maximal de molécules adsorbées sur la première couche.

Le modèle BET est principalement utilisé pour déterminer la surface spécifique [28, 29] des matériaux adsorbants. L'adsorption de l'azote à la température de 77 K jusqu'à des pressions de 101 kPa est utilisée à cette fin.

2.1.5.3 Modèle de Dubinin-Astakhov

Contrairement aux modèles de Langmuir et de BET qui décrivent l'adsorption sur une surface quasiment plane, le modèle de Dubinin Astakhov décrit l'adsorption d'un gaz dans les pores étroits d'un adsorbant microporeux. Initialement ce modèle a été conçu pour décrire l'adsorption des gaz sous-critiques. L'expression de l'isotherme de Dubinin-Astakhov, basée sur la distribution de Weibull est donnée par :

$$\theta = \frac{n_a}{n_m} = \exp \left[- \left(\frac{A}{E} \right)^n \right] \quad (2.6)$$

Où $A = RT \ln \left(\frac{P_0}{P} \right)$

Le paramètre θ représente le taux de remplissage des micropores tandis que A est le potentiel d'adsorption. Il correspond à la variation d'énergie libre de Gibbs entre la phase gazeuse à une pression d'équilibre P et un point de référence à la pression de saturation P_0 . Le paramètre n_m est la quantité

maximale adsorbée correspondant au remplissage total des micropores et P_0 est la pression de saturation. Le paramètre n est le facteur de forme de la distribution et est souvent supposé égal à 2 pour les charbons actifs. Le paramètre E est l'énergie caractéristique du système. Initialement, il a été supposé indépendant de la température. Cependant Richard et al[30] ont utilisé une forme modifiée de l'énergie E :

$$E = \alpha + \beta T \quad (2.7)$$

Le paramètre α est la contribution enthalpique à l'énergie caractéristique et β sa contribution entropique. Cette hypothèse conduit au modèle Dubinin Astakhov modifié dont l'expression devient :

$$n_a = n_m \exp \left[- \left(\frac{RT \ln \left(\frac{P_0}{P} \right)}{\alpha + \beta T} \right)^2 \right] \quad (2.8)$$

2.1.5.4 Modèle Unilan (Uniform energy distribution and Langmuir local isotherm)

L'équation d'Unilan est une relation empirique obtenue en subdivisant la surface en sous-éléments ayant chacun un caractère idéal de sorte que le modèle de Langmuir puisse s'appliquer à chacun d'entre eux. Le modèle Unilan est construit à partir d'une distribution uniforme d'énergie appliquée aux isothermes locales de Langmuir selon l'expression :

$$F(E) = \begin{cases} \frac{1}{E_{\max} - E_{\min}} & \text{pour } E_{\min} < E < E_{\max} \\ 0 & \text{pour } E < E_{\min} \text{ ou } E > E_{\max} \end{cases} \quad (2.9)$$

$F(E)$ est la densité de probabilité de l'énergie E . Après simplification, l'isotherme prend la forme suivante[31] :

$$n_a = \frac{n_m RT}{E_{max} - E_{min}} \ln \left[\frac{a + p e^{E_{max}/RT}}{a + p e^{E_{min}/RT}} \right] \quad (2.10)$$

Les paramètres n_m , E_{max} et E_{min} représentent respectivement la quantité maximale adsorbée, l'énergie maximale et l'énergie minimale de la distribution. Le terme 'a' est une constante d'intégration. La grandeur

$s = \frac{E_{max} - E_{min}}{2RT}$ représente le degré d'hétérogénéité du système[32]. Plus elle est grande, plus le système est hétérogène. De plus, lorsque s tend vers zéro, l'équation d'Unilan se réduit à celle de Langmuir[33].

2.1.5.5 Modèle de Toth

Le modèle de Toth est un modèle empirique très souvent utilisé pour décrire les isothermes d'adsorption de type I. Son expression est :

$$n_a = n_m \frac{b_0 P \exp\left(\frac{E}{RT}\right)}{\left(1 + \left(b_0 P \exp\left(\frac{E}{RT}\right)\right)^n\right)^{1/n}} \quad (2.11)$$

Le paramètre E est l'énergie d'adsorption; n est le paramètre d'hétérogénéité de l'adsorbant et est généralement inférieur à l'unité. Les paramètres b_0 et n sont spécifiques à chaque pair adsorbant-adsorbat. Lorsque $n=1$, l'équation de Toth se réduit à celle de Langmuir. Plus, il s'approche de 1, plus le système adsorbat-adsorbant est homogène. D'une façon générale, le paramètre 'n' est supposé constant. Mais le modèle de Toth est plus flexible et s'adapte mieux aux différentes isothermes lorsque le paramètre 'n' est fonction de la température[33].

2.1.6 Enthalpie d'adsorption

L'adsorption est une réaction exothermique. La chaleur dégagée donne des informations sur la nature et la force des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat. Elle se détermine de deux façons essentielles : à partir des isothermes d'adsorption ou par calorimétrie.

2.1.61 Par calorimétrie

C'est la méthode expérimentale de référence pour les mesures de la chaleur isostérique. Il s'agit de la mesure directe de la chaleur d'adsorption par les senseurs d'un calorimètre. À cette fin un calorimètre bien précis doit idéalement être connecté à un système manométrique servant à doser la quantité de gaz adsorbée. Quelques dispositifs ont été construits dans ce sens, mais les efforts restent à faire[34-37].

L'adsorption d'une quantité de gaz s'accompagne d'une variation de chaleur 'dQ' < 0. Le système étant de volume constant, La chaleur différentielle d'adsorption mesurée expérimentalement est donnée par l'expression suivante :

$$q_d = \frac{dQ}{dn_a} \quad (2.12)$$

avec dn_a la dose incrémentale adsorbée entre deux étapes.

On peut ensuite déterminer l'enthalpie différentielle d'adsorption par l'expression suivante :

$$\Delta H = \frac{dQ}{dn_a} - zRT \quad (2.13)$$

En pratique il est plus commode d'utiliser la chaleur isostérique d'adsorption définie par :

$$q_{st} = -\Delta H = -\frac{dQ}{dn_a} + zRT \quad (2.14)$$

Cette expression a été dérivée par Hill[38].

2.1.6.2 A partir des isothermes d'adsorption

La chaleur isostérique se calcule à partir des isothermes d'adsorption par la méthode isostérique ou par la méthode analytique.

La méthode isostérique est la méthode la plus utilisée. Elle consiste à appliquer la relation de Van 't Hoff (Eq. 2.15) aux isostères obtenues en traçant les courbes $\ln(P)$ en fonction de $1/T$ pour différentes valeurs de la quantité adsorbée. La pente de ces courbes est directement proportionnelle à la chaleur isostérique.

$$\Delta H_{ads} = -R \left[\frac{\partial \ln P}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} \right]_{n_a} \quad (2.15)$$

En effet la relation ci-dessus est une approximation obtenue en supposant que le gaz est parfait et que le volume spécifique du gaz est largement plus grand que celui de la phase adsorbée.

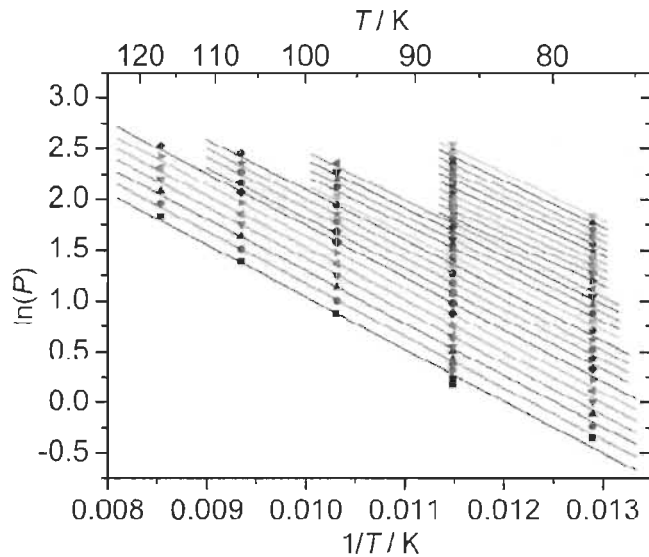


Fig. 2.4 Isostères pour calculer la chaleur isostérique[16]

La méthode analytique consiste à établir des expressions de la chaleur isostérique à partir des expressions connues des isothermes d'adsorption.

Par exemple, en appliquant la relation de Van 't Hoff au modèle de Dubinin Astakhov on obtient l'expression suivante pour la chaleur isostérique :

$$q_{st} = E \left[\ln \left(\frac{n_{max}}{n_a} \right) \right]^{1/2} + \lambda \quad (2.16)$$

D'autres expressions peuvent être obtenues en appliquant la théorie du potentiel de Toth[39] aux modèles d'adsorption.

Les différentes expressions analytiques utilisées dans notre travail sont présentées dans la partie 3.4.

2.2 Chaleur spécifique

2.2.1 Définition

La chaleur spécifique d'un matériau est la quantité de chaleur qu'il faut fournir (ou retrancher) à l'unité de masse de ce dernier pour augmenter (ou diminuer) sa température d'un degré.

$$C = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT} \quad (2.17)$$

On distingue la chaleur spécifique à volume constant et la chaleur spécifique à pression constante définies respectivement par :

$$c_V = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V \quad (2.18)$$

$$c_P = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P \quad (2.19)$$

Nos mesures concernent la chaleur spécifique à pression constante.

2.2.2 Théories sur la chaleur spécifique des solides

Quelques théories ont été élaborées pour décrire la chaleur spécifique des solides.

La chaleur spécifique à volume constant d'un gramme-atome d'un élément, selon Dulong et Petit, est constante et égale à $3R$; R étant la constante des gaz parfaits.

Pour corriger l'inexactitude de la loi de Dulong à basse température, une théorie plus avancée est proposée par Einstein. Il traite les atomes du réseau cristallin comme des oscillateurs harmoniques possédant trois degrés de liberté et utilise le quantum de Planck pour aboutir à l'expression suivante :

$$C_{V,E} = 3N_A k_B \left(\frac{h\omega_E}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\frac{h\omega_E}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{h\omega_E}{k_B T}} - 1 \right)^2} \quad (2.20)$$

La grandeur $\theta_E = \frac{h\omega_E}{k_B}$ représente la température caractéristique d'Einstein. Pour les températures élevées, la chaleur spécifique d'Einstein se réduit à $C_V = 3R$: loi de Dulong et Petit. Lorsque la température tend vers zéro, la chaleur spécifique tend également vers zéro.

Une autre théorie proposée par Debye traite les atomes du réseau comme des phonons dans une boîte avec la même fréquence. L'expression de la chaleur spécifique selon la théorie de Debye est :

$$C_{V,D} = 9N_A k_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad \text{avec } x = \frac{h\omega_D}{k_B T} = \frac{\theta_D}{T} \quad (2.21)$$

Pour les températures élevées on retrouve la loi de Dulong Petit, soit la constante $C_{V,D} = 3R$. Dans la limite des basses températures, la capacité calorifique est proportionnelle à T^3 .

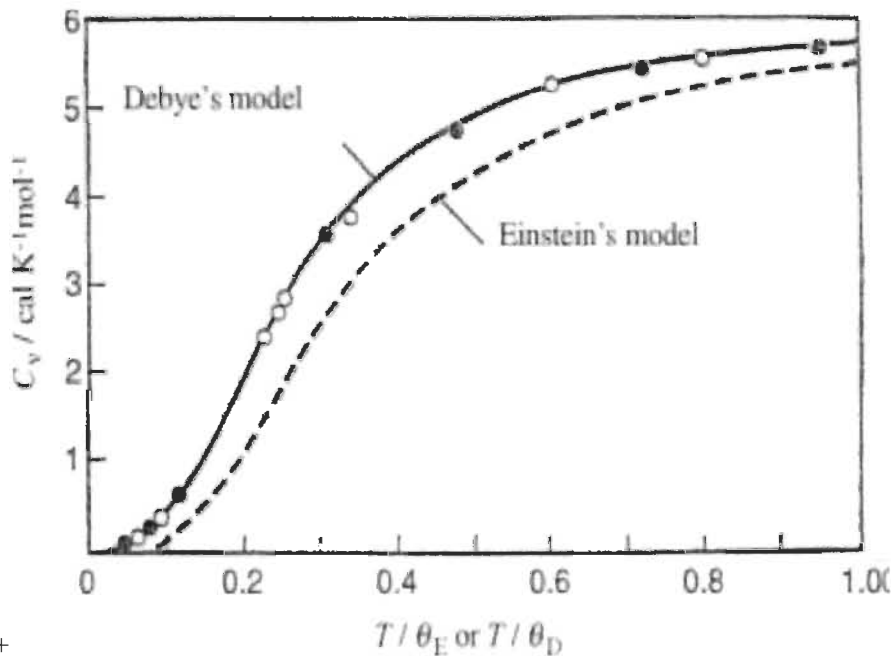


Fig. 2.5 Comparaison des prédictions des modèles d'Einstein et Debye et des valeurs expérimentales pour l'aluminium (blanc) et le cuivre (noir).

Le modèle d'Einstein est plus approprié à la description des modes optiques de phonons, alors que le modèle de Debye fonctionne mieux pour les modes acoustiques. Ces modèles ne tiennent pas compte de la possibilité d'un changement de phase qui modifierait la structure cristalline et par conséquent la façon dont ils seraient utilisés.

Une méthode empirique basée sur la contribution des groupes ioniques constituant le solide permet aussi de prédire la chaleur spécifique de ce dernier. En effet dans cette méthode la chaleur spécifique en fonction de la température est obtenue par la somme des contributions des différents groupes selon l'équation suivante[40] :

$$C_p = \sum_j n_j \Delta_{a,j} + \sum_j n_j \Delta_{b,j} * 10^{-3} * T + \sum_j n_j \Delta_{c,j} * 10^6 * \frac{1}{T^2} + \sum_j n_j \Delta_{d,j} * 10^{-6} * T^2$$

(2.22)

Dans cette équation, n_j est le nombre de groupes du j ième type, Δ représente les contributions du k ième coefficient ($k=a, b, c, d$) et du j ième groupe moléculaire ou ionique. L'application de cette méthode se trouve dans la section 3.2.

2.2.3 Mesure de la chaleur spécifique par la calorimétrie

Le principal outil de mesure de la chaleur spécifique est le calorimètre. Plusieurs types de calorimètres sont utilisés à cette fin, dont le calorimètre différentiel à balayage encore appelé DSC (Differential scanning calorimetry). Les mesures sont souvent simples, rapides et précises avec une précision de l'ordre de $\pm 3\%$. La technique des calorimètres

différentiels à balayage repose sur l'échange de chaleur sous forme d'un flux entre la cellule de mesure et la cellule de référence. Il existe principalement deux façons de mesurer la chaleur spécifique avec un calorimètre différentiel à balayage : le mode continu et le mode en étapes.

Dans le mode continu, une programmation linéaire de la température est imprimée au système et le flux de chaleur mesuré est directement proportionnel à la chaleur spécifique du matériau. Dans le mode en étapes, une programmation linéaire de la température suivie d'un plateau en température est programmée sur des intervalles de temps égaux. La quantité de chaleur apportée au système dans chaque intervalle de temps permet d'évaluer la chaleur spécifique.

Nous avons utilisé le calorimètre BT.2.15 de Setaram pour mesurer la chaleur spécifique des différents MOFs dans la plage de température 77 K à 320 K.

Le détail de la description de ce calorimètre et du principe de mesure de la chaleur spécifique est présenté dans le chapitre 3.

2.3 Les composés organo-métalliques (MOFs)

Le stockage effectif de l'hydrogène nécessite des matériaux poreux possédant de bonnes caractéristiques comme la surface spécifique et le volume poreux. Les MOFs se sont révélés comme des candidats potentiels au stockage de l'hydrogène. Cette classe de matériaux est l'objet d'intenses recherches[41-49]. Ce sont des composés cristallins formés d'ions métalliques associés à des ligands. Généralement les ions carboxylates à noyau aromatique jouent le rôle de ligands. Leur synthèse se déroule généralement dans un solvant à température et pression élevées. Les MOFs possèdent une porosité plus grande que 50% de leur volume cristallin et

une surface spécifique de l'ordre de 1000 à 10000 m^2/g [50]. La flexibilité de leur géométrie a permis de fabriquer plus de 20 000 différents MOFs[50].

2.3.1 Le MOF-5

Le MOF-5 est synthétisé en 2003 par le groupe de recherche de Yaghi[51]. Sa formule moléculaire est $Zn_4O(BDC)_3$. Il possède une structure cubique constituée des nœuds angulaires Zn_4O reliés au ligand benzène dicarboxylate. Cette configuration crée des pores de dimensions 1,2 nm ou 1.5 nm selon l'orientation du noyau benzénique. Avec une surface spécifique BET estimée à 2700 m^2/g [52], le MOF-5 adsorbe 4.5 Wt% d'hydrogène à 77 K 20 bar[51]. Les figures 2.6 et 2.7 montrent plus en détail la structure du MOF-5. La sphère jaune représente le volume maximal accessible dans les pores. Le MOF-5 utilisé dans notre travail a été acheté à la compagnie BASF sous le nom commercial ZH 100.

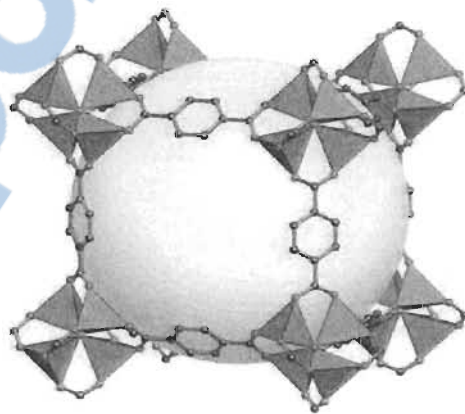


Fig. 2.6 Structure cubique du MOF-5

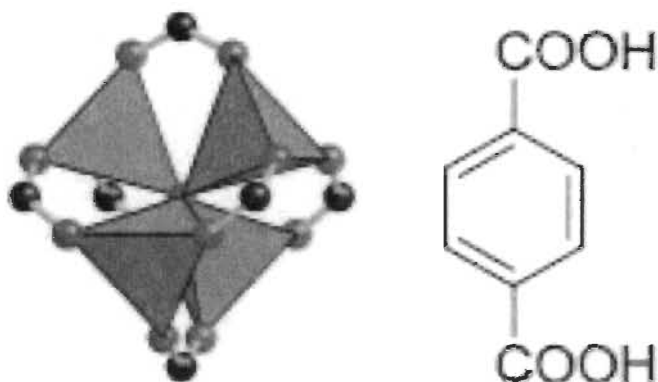


Fig. 2.7 Structure des nœuds à gauche et du ligand à droite. Les points rouges sont les atomes d'oxygène; les points noirs sont les atomes de carbone. Le centre du tétraèdre bleu est occupé par un atome de zinc

2.3.2 Le Cu-BTC

Encore appelé HKUST-1 (Hong Kong University of Science and Technology) le Cu-BTC est un polymère de coordination possédant des sites métalliques ouverts. Il s'agit d'un composé organométallique à base de cuivre possédant une structure cristalline cubique à face centrée. Le ligand dans ce cas est le benzène tricarboxylate (BTC). Sa formule moléculaire est le $Cu_3(BTC)_2$. La figure 2.21 révèle les deux types de pores du Cu-BTC : les larges pores en forme carrée (1.1-1.3 nm) et les pores en forme triangulaire (0.6 nm)

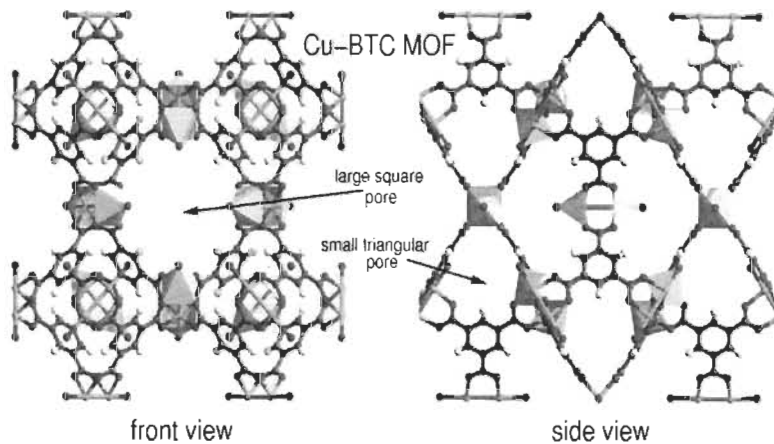


Fig. 2.8 Différents types de pores du Cu-BTC

Le Cu-BTC possède une surface spécifique BET autour de $1520 \text{ m}^2/\text{g}$ [52]. Le Cu-BTC utilisé dans notre travail a été acheté chez Sigma Aldrich sous le nom commercial de Basolite C100.

2.3.3 Le Fe-BTC

Le Fe-BTC est comparable structurellement et électro-chimiquement au Cu-BTC. La sensibilité des ions ferriques à l'air conduit au moindre intérêt suscité par les études des MOFs à base de fer par rapport à ceux contenant le zinc et le cuivre par exemple. Le Fe-BTC possède une surface spécifique BET de $770 \text{ m}^2/\text{g}$ [52]. Son nom commercial est Basolite F100.

2.3.4 Le MIL-53 (Al)

Le MIL-53 (Matériaux de l'Institut Lavoisier) est un MOF produit en France par le groupe de recherche de Dr Gérard Férey. Sa formule chimique est $\text{Al}(\text{OH})\text{BDC}$. Le benzène dicarboxylate (BDC) est lié au nœud constitué du

groupe $AlO_4(OH)_2$ formant un réseau tridimensionnel. Un seul type de pore de dimension de l'ordre de 0.8 nm est obtenu dans la structure du MIL-53. Le MIL-53 possède une surface spécifique BET de $900 \text{ m}^2/\text{g}$ [52]. La flexibilité de la structure du MIL-53 suscite l'intérêt particulier porté à son égard.

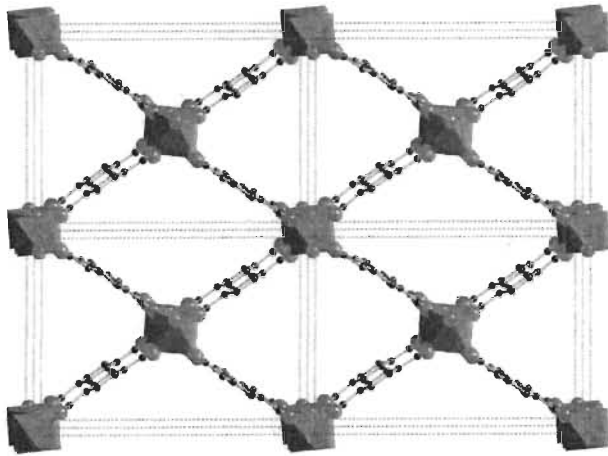


Fig. 2.9 Structure du MIL-53.

2.3.5 Le MOF-177

Le MOF-177 a été produit par le groupe de recherche d'Omar Yaghi à l'université de Michigan[53]. Comme le MOF-5, il est composé de complexes octaédriques Zn_4O reliés au benzène tribenzoate (BTB) (Fig.2.25). Il possède des pores de dimensions allant de 1.1 nm à 1.9 nm. Le réseau tridimensionnel obtenu a une surface spécifique BET de $4750 \text{ m}^2/\text{g}$ et un volume des pores de l'ordre de 1.7 ml/g [52]. Le MOF-177 est stable jusqu'à la température de 620 K. À 77 K et environ à 6 MPa il adsorbe

75 mg/g d'hydrogène[54]. Dans notre travail, nous avons utilisé le MOF-177 synthétisé dans les conditions décrites dans la littérature[53].

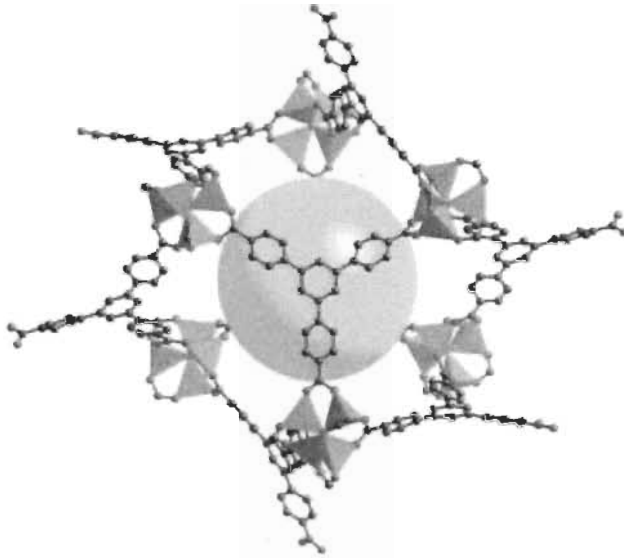


Fig. 2.10 Structure du MOF-177.

CHAPITRE 3 : Procédures expérimentales

La description détaillée des procédures de mesure utilisées dans notre travail est présentée dans cette partie. Le dispositif couplé y est décrit avec le principe de fonctionnement du calorimètre et la procédure de mesure adoptée. Ensuite la procédure de mesure de la chaleur spécifique est également exposée.

3.1 Le calorimètre BT.2.15

Le calorimètre est un outil indispensable dans la caractérisation des matériaux. Dans le cadre de notre travail, nous avons utilisé le calorimètre BT.2.15 du type Calvet de SETARAM pour mesurer la chaleur spécifique des matériaux et les enthalpies différentielles d'adsorption. À cette fin nous avons couplé le calorimètre à un dispositif manométrique en vue déterminer simultanément l'isotherme d'adsorption et l'enthalpie différentielle d'adsorption. Le calorimètre est essentiellement composé d'une enceinte calorimétrique, des périphériques électriques et pneumatiques ainsi que de l'alimentation en azote liquide (Fig. 3.1).

Le bloc calorimétrique, situé dans l'enceinte du calorimètre comporte deux cavités cylindriques possédant chacune une douille et un fluxmètre. Le fluxmètre est une galette de thermocouples montés en série permettant de détecter les flux de chaleur. Une cuve étanche est destinée à contenir un bain d'azote liquide lors des mesures à basse température. L'entrée de l'azote liquide et l'évacuation de l'azote évaporé sont assurées par des canalisations latérales traversant l'enceinte calorifuge. Le pilotage du calorimètre est assuré par le contrôleur CS évolution. Ce dernier est

principalement composé d'une carte CPU et de différentes cartes d'acquisition et d'amplification selon le synoptique présenté à la figure 3.2.

Lorsqu'il se produit un phénomène thermique dans la cellule de mesure, les fluxmètres détectent la différence de flux de chaleur entre la cellule de mesure et la cellule de référence. Le signal initial obtenu en microvolt est converti en milliwatt par la calibration par effet Joule.

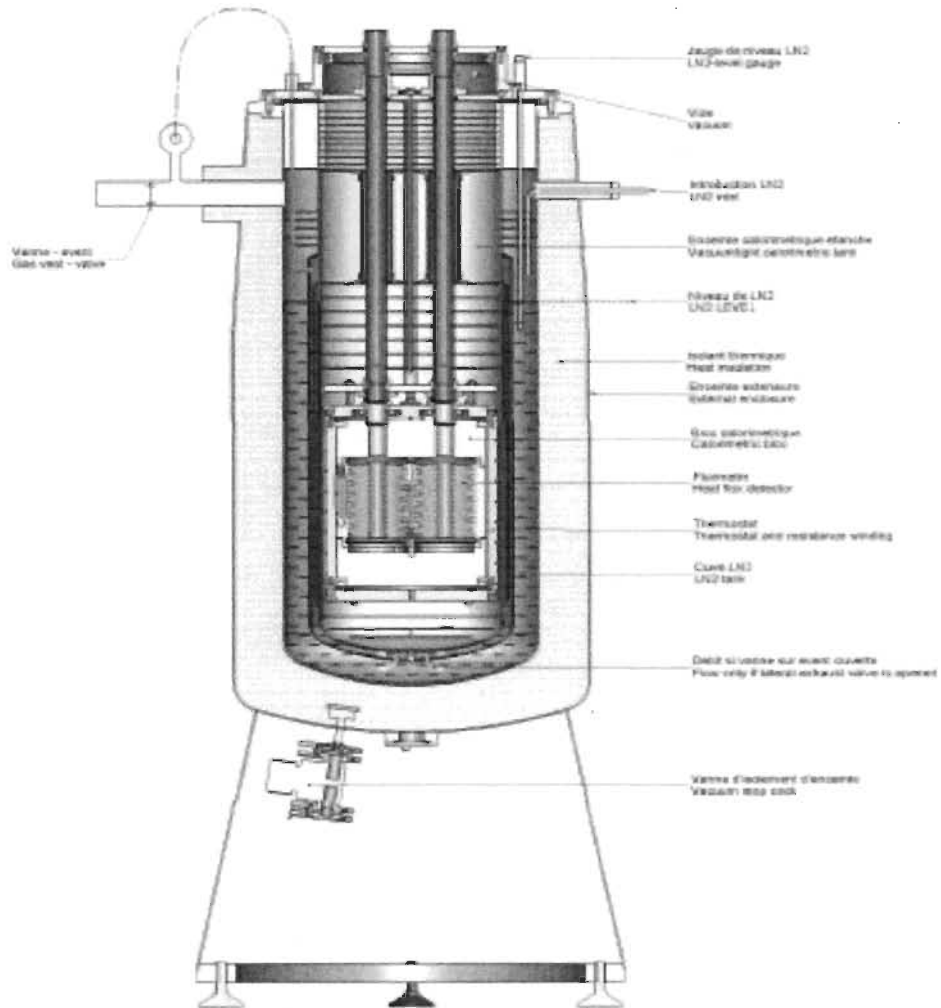


Fig. 3.1 Coupe du calorimètre BT.2.15

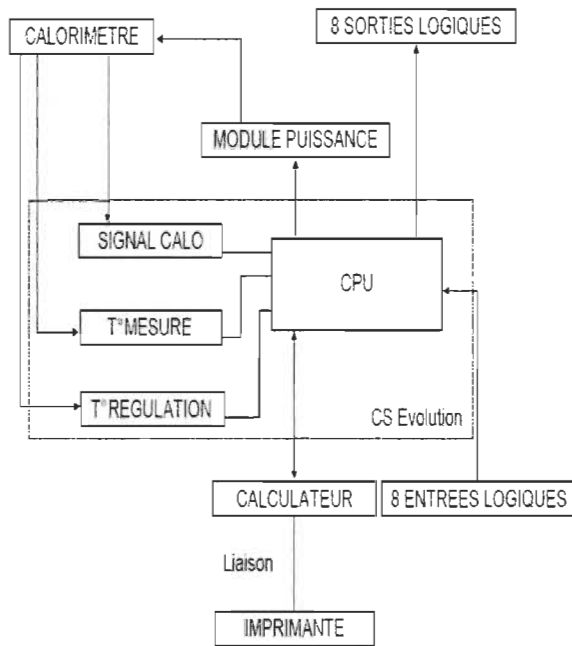


Fig 3.2 synoptique du système calorimétrique

3.2 Mesure de la chaleur spécifique

Pour la mesure de la chaleur spécifique, nous avons utilisé le calorimètre BT.2.15 muni de deux cellules standards en acier inoxydable. Trois mesures dans les mêmes conditions expérimentales sont nécessaires pour la détermination de la chaleur spécifique d'un matériau:

- une mesure à blanc avec la cellule de mesure vide
- une mesure avec un matériau standard certifié (saphire)
- une mesure avec l'échantillon à analyser.

L'échantillon est chauffé dans un four externe à 125°C pendant 24h et ensuite ramené dans la boîte à gants en argon. La cellule de mesure est alors introduite dans la boîte à gants pour recueillir l'échantillon. L'échantillon

y est pesé avec la balance Mettler Toledo avant d'être introduit dans la cellule. La cellule est ensuite fermée et scellée, puis ramenée dans le calorimètre. Le calorimètre est alors refroidi jusqu'à la température de 77 K. Une fois la valeur atteinte, ce dernier reste à cette température pendant 1 h. Le calorimètre ensuite chauffé à une rampe de 1 K/min jusqu'à la température de 320 K. Les expériences sont répétées plusieurs fois pour assurer la reproductibilité des mesures. La chaleur spécifique est obtenue grâce à l'équation suivante :

$$C_p^{sp} = C_p^{cal} [m^{cal} (HF_{sp} - HF_{blank})] / [m^{sp} [(HF_{cal} - HF_{blank})]] \quad (3.1)$$

Dans cette équation, C_p^{sp} et C_p^{cal} représentent les chaleurs spécifiques respectives de l'échantillon et du matériau calibrant; m^{cal} et m^{sp} sont les masses respectives du calibrant et de l'échantillon. Les paramètres HF_{blank} , HF_{sp} et HF_{cal} sont les signaux calorimétriques correspondant respectivement au blanc, à l'échantillon et au calibrant. Les valeurs de la chaleur spécifique du calibrant C_p^{cal} se trouvent dans la littérature[55].

La chaleur spécifique a été ajustée par régression linéaire à un polynôme de degré 4 selon l'équation 3.2 :

$$C_p(T) = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3 + a_4T^4 \quad (3.2)$$

L'intérêt de cette démarche est de trouver des coefficients permettant de générer des valeurs continues de la chaleur spécifique très utiles aux modélistes.

De plus nous avons appliqué la méthode de contribution des groupes à la chaleur spécifique décrite dans la section 2.2.2. Afin de pouvoir déterminer la contribution Δ de chaque groupe, nous avons décomposé la formule

chimique de chaque MOF en groupe cationique, anionique et en ligand et calculé les contributions Δ selon la procédure adoptée dans la littérature[40]. Illustrons la procédure de calcul des contributions avec l'exemple du MOF-5 de formule moléculaire $Zn_4O(BDC)_3$. Tout d'abord, cette formule peut être décomposée en groupes Zn^{2+} , O^{2-} et $(BDC)^{2-}$. Selon la stœchiométrie de la molécule, on peut écrire :

$$C_p(\text{MOF} - 5) = 4 * \sum_j \Delta_j Zn^{2+} + \sum_j \Delta_j O^{2-} + 3 * \sum_j \Delta_j BDC^{2-} \quad (3.3)$$

$\sum_j \Delta_j Zn^{2+}$ et $\sum_j \Delta_j O^{2-}$ possèdent des termes en T^0, T^1, T^{-2} et T^2 , Ces coefficients se trouvent dans la référence[40]. En vue de calculer la contribution du groupe BDC^{2-} , nous avons décomposé la formule moléculaire de l'acide H_2BDC en H^+ et $(BDC)^{2-}$ selon l'équation :

$$C_p(H_2BDC) = \sum_j \Delta_j BDC^{2-} + 2 * \sum_j \Delta_j H^+ \quad (3.4)$$

Sachant que la contribution du groupe H^+ est aussi donnée en référence[40], on peut facilement extraire celle du groupe BDC^{2-} selon l'équation :

$$\sum_j \Delta_j BDC^{2-} = C_p(H_2BDC) - 2 * \sum_j \Delta_j H^+ \quad (3.5)$$

Finalement, l'équation (3.3) dispose de tous ses paramètres, et on peut calculer facilement la chaleur spécifique du MOF-5. La même démarche a été adoptée pour calculer la chaleur spécifique de tous les autres matériaux étudiés dans notre travail.

3.3 Dispositif couplé calorimétrique manométrique

3.3.1 Description

Le calorimètre BT.2.15 décrit précédemment a été couplé à un système manométrique conçu dans notre laboratoire en vue de déterminer simultanément les isothermes d'adsorption et la chaleur isostérique.

Le système manométrique est constitué essentiellement de quatre électrovannes (V2, V3, V5 et v6), d'une vanne manuelle V1, d'une vanne à pointeau V4, d'un capteur de pression P, d'un thermocouple de type K (Tc) et d'une cellule de référence manométrique en acier inoxydable (voir figure 3.5). Le capteur de pression (Dresser DXD, Heise) calibré permet de mesurer la pression d'équilibre dans le système dans l'intervalle 0-100 bar avec une précision de 0.02% en pleine échelle. La température de la cellule de référence manométrique est mesurée par le thermocouple Tc dont la précision est $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$. Deux tubes spécifiques permettent de connecter le système manométrique aux cellules calorimétriques.

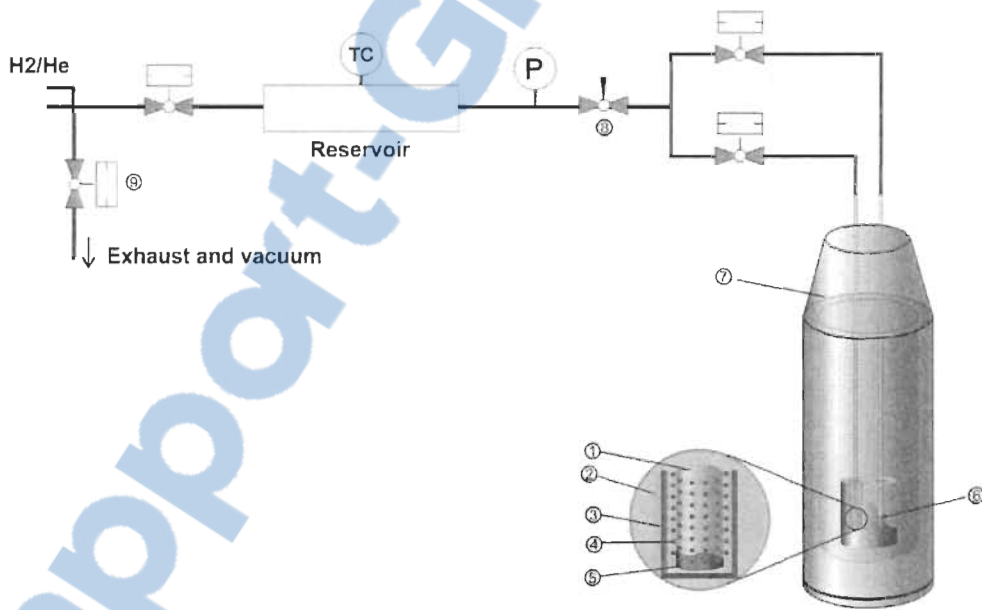


Fig. 3.3 Dispositif couplé calorimétrique-manométrique.

1. cellule de mesure, 2. puits calorimétrique, 3. Four, 4. Thermopile, 5. Échantillon, 6. Cellule de référence, 7. Calorimètre Tian-Calvet, 8. Needle valve, 9. Valves pneumatiques.

3.3.2 Calibration

Les procédures de calibration consistent à déterminer précisément les différents volumes constituant le système : le volume de référence et le volume de mesure. Le volume de référence v_r est le volume de la partie du système située entre les vannes V2 et V3. Le volume de mesure v_m est le volume de la partie du système comprise entre la vanne V3 et la cellule de mesure calorimétrique. Pour minimiser ce volume, nous avons maintenu la valve V5 fermée durant toutes les expériences.

La détermination du volume de référence v_r et du volume de mesure v_m se fait en deux étapes :

- a- Détente de l'hélium du volume de référence vers la cellule de mesure calorimétrique vide. Les pressions et les températures initiales et finales sont enregistrées. Soient ρ_i et ρ_f les densités initiale et finale respectivement. On peut écrire :

$$(\rho_i - \rho_f) * v_r = \rho_f * v_m \quad (3.6)$$

- b- Détente de l'hélium du volume dosant vers la cellule de mesure contenant un volume connu β d'un matériau non adsorbant (billes d'acier inoxydable). Les pressions et les températures initiales et finales sont enregistrées. Soient ρ_i et ρ_f les densités initiale et finale respectivement. On peut écrire :

$$(\rho_i - \rho_f) * v_r = \rho_f * (v_m - \beta) \quad (3.7)$$

En combinant les deux précédentes équations, on obtient l'expression suivante pour le volume de référence :

$$V_r = \frac{\beta}{\frac{\rho_i(a)}{\rho_f} - \frac{\rho_i(b)}{\rho_f}} \quad (3.8)$$

Les dénominations a et b dans l'équation 3.5 réfèrent aux étapes a) et b) respectivement, décrites plus haut.

Le volume de mesure est alors obtenu par l'équation suivante :

$$V_m = \frac{(\rho_i - \rho_f)}{\rho_f} * V_r \quad (3.9)$$

Les densités ρ sont mesurées par l'équation d'état thermodynamique des gaz réels offerts par le programme NIST REFPROP Standard Reference Database. Les étapes a) et b) de la calibration ont été répétées plusieurs fois pour vérifier la reproductibilité des volumes.

Les expériences d'adsorption sont réalisées à basse température, typiquement à 77 K. Ainsi il convient de corriger des gradients de température pouvant exister dans le système. A cette fin, le volume de mesure divisé en trois parties :

- $v_{m,a}$ est la partie du volume de mesure située à l'air ambiant (comprise entre la vanne V3 et le couvercle du calorimètre).
- $v_{m,c}$ est le volume de la cellule calorimétrique maintenue à la température de 77 K.
- $v_{m,\Delta}$ est le volume du système situé entre l'extrémité supérieure de la cellule de mesure calorimétrique et le couvercle du calorimètre. Ce volume est sujet à un gradient de température allant de 77 K à la température ambiante.

Les volumes $v_{m,\Delta}$ et $v_{m,c}$ étant connus géométriquement, l'objectif est de trouver une température moyenne pouvant représenter adéquatement la quantité de gaz contenue dans la zone de gradient de température. A cette fin, une détente de l'hydrogène se fait du volume de référence à la cellule

calorimétrique vide maintenue cette fois-ci à 77 K. Ensuite nous calculons la densité moyenne de la zone de gradient par l'équation suivante :

$$\rho_{\Delta} = \frac{(\rho_i - \rho_{f,a}) * v_r - \rho_{f,a} * v_{m,a} - \rho_{f,c} * v_{m,c}}{v_{m,\Delta}} \quad (3.10)$$

Enfin cette densité est convertie en température par le programme NIST REFPROP. La détermination de la température moyenne se fait une large plage de pressions afin d'avoir des résultats crédibles.

3.4 Mesure des isothermes et de la chaleur isostérique

3.4.1 Mesure des isothermes d'adsorption

La procédure de mesure des isothermes se décompose en deux étapes :

- mesure du volume accessible au gaz en présence du matériau adsorbant
- mesure à proprement parler des isothermes d'adsorption

3.4.1.1 Mesure du volume accessible au gaz en présence du matériau adsorbant

Ceci est réalisé par la détente de l'hélium vers la cellule calorimétrique contenant une masse donnée d'adsorbant. Après dégazage du système en présence de l'adsorbant à température ambiante pendant 24h, une quantité d'hélium est envoyée dans le volume de référence. Ensuite on produit la détente du gaz vers la cellule de mesure renfermant l'adsorbant. Le système étant maintenu à température ambiante, on note les pressions initiale et finale. Puisque l'hélium n'est pas adsorbé par l'échantillon, le volume

mesuré correspond au volume accessible à l'hydrogène en présence du matériau. Ce volume v_m s'obtient par la relation suivante :

$$v_m = \frac{(\rho_i - \rho_f)}{\rho_f} * v_r \quad (3.11)$$

ρ_i et ρ_f Sont les densités initiale et finale respectivement.

Cette opération est répétée à plusieurs reprises pour tester la reproductibilité des mesures.

3.4.1.2 Mesure des isothermes d'adsorption

Après la détente de l'hélium, le système est dégazé à température ambiante pendant 24h. Ensuite le calorimètre est refroidi à 77 K. Une quantité d'hydrogène est introduite dans le volume de référence. On produit ensuite la détente de l'hydrogène vers la cellule de mesure calorimétrique contenant la même masse d'adsorbant que dans le cas de l'hélium. La quantité d'hydrogène adsorbée (en excès) à cette étape est donnée par la relation suivante

$$n = n_i - n_f \quad (3.12)$$

Les grandeurs n_i et n_f sont les quantités avant et après adsorption respectivement. En fonction des différents volumes, cette expression devient :

$$n = (\rho_i - \rho_{f,a}) * v_r - \rho_{f,a} * v_{m,a} - \rho_{f,c} * v_{m,c} - \rho_{\Delta} * v_{m,\Delta} \quad (3.13)$$

L'isotherme entière est obtenue en injectant des doses successives dans la cellule de mesure. Ainsi à un pas (k) de l'isotherme, on peut obtenir l'expression de la quantité adsorbée par l'équation :

$$n_{ads}^k(T, P_i) = \sum_{s=1}^k (\rho_i^s - \rho_{f,a}^s) * v_r - \rho_{f,a}^k * v_{m,a} - \rho_{f,c}^k * v_{m,c} - \rho_{\Delta}^k * v_{m,\Delta} \quad (3.14)$$

En général, on représente les isothermes en termes de quantité de gaz adsorbée par unité de masse. Ainsi nous pouvons exprimer la quantité adsorbée par la relation suivante :

$$n_{\text{ex}}^k(T, P_i) = \frac{1}{m} [\sum_{s=1}^k (\rho_i^s - \rho_{f,a}^s) * v_r - \rho_{f,a}^k * v_{m,a} - \rho_{f,c}^k * v_{m,c} - \rho_{\Delta}^k * v_{m,\Delta}] \quad (3.15)$$

Le paramètre m est la masse de l'adsorbant.

En vue de déterminer l'adsorption absolue, nous avons ajusté par régression non-linéaire les modèles de Dubinin-Astakhov modifié, d'Unilan et de Toth aux isothermes expérimentales. Dans chaque cas, l'équation d'ajustage est :

$$n_{\text{ex}} = n_a - \rho v_a \quad (3.16)$$

Le terme n_a est l'expression analytique de chaque modèle telle que définie dans la partie 2.1.5. Les paramètres issus de l'ajustage servent à calculer la quantité absolue adsorbée pour chaque modèle.

3.4.2 Mesure de la chaleur isostérique d'adsorption

La chaleur produite lors du contact entre les molécules de gaz et l'adsorbant est détectée par les thermopiles du calorimètre. Le signal calorimétrique enregistré lors d'une étape d'adsorption comprend donc une double information[56] : la chaleur liée à l'adsorption et la chaleur de compression du gaz (Fig. 3.4). Pour obtenir la chaleur d'adsorption il est donc primordial de soustraire la contribution de la chaleur de compression. Cette dernière a été mesurée dans les mêmes conditions expérimentales que l'adsorption avec la cellule de mesure calorimétrique vide. La chaleur correspondant à un pic est obtenue par intégration du flux de chaleur par rapport au temps. Soit :

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} HF dt \quad (3.17)$$

Les instants t_1 et t_2 sont respectivement l'instant de départ et de retour à la ligne de base du signal calorimétrique pour une étape donnée.

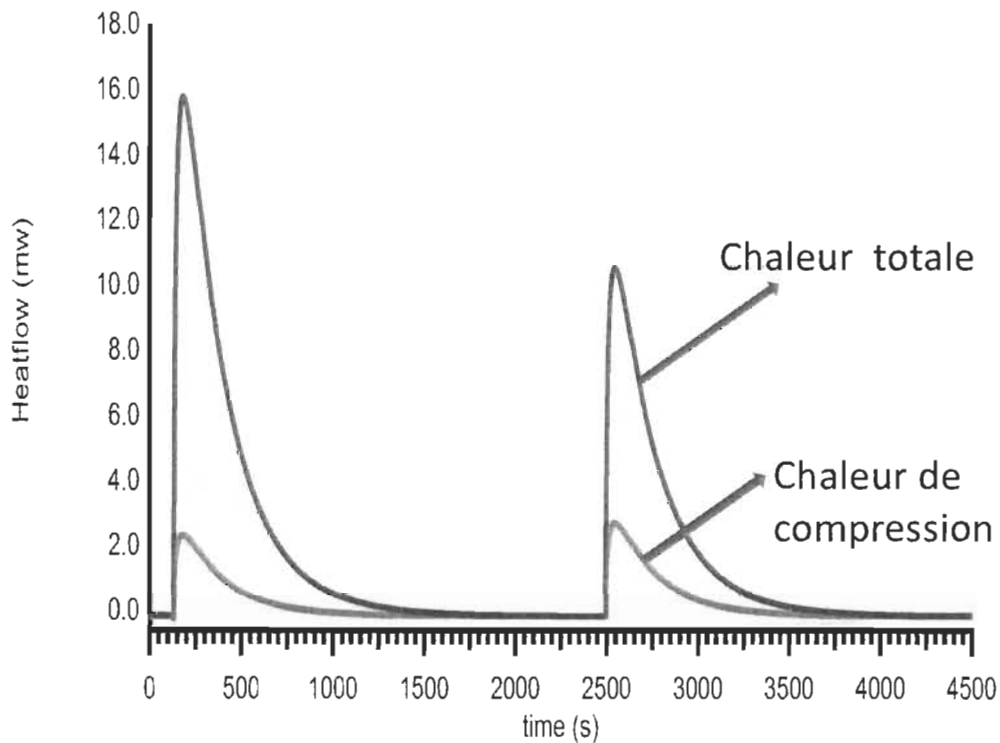


Fig. 3.4 Signal calorimétrique illustrant la chaleur totale et la chaleur de compression.

Ainsi, la chaleur d'adsorption est obtenue par la différence entre la chaleur totale et la chaleur de compression:

$$Q_{ads} = Q_T - Q_{comp} \quad (3.18)$$

Nous avons montré en outre que la chaleur de compression est proportionnelle à l'incrément de pression dans la cellule de mesure (Fig.

3.5). Cette observation est consistante avec la relation 3.15 trouvée dans la littérature[37].

$$Q_{comp} = -V_E(\alpha_P - \alpha_{SS})T\Delta P \quad (3.19)$$

Nous avons utilisé la relation 3.16 pour calculer la chaleur de compression pour les expériences subséquentes :

$$Q_{comp} = a_T\Delta P \quad (3.20)$$

Le coefficient a_T est obtenu par régression linéaire et ΔP représente l'incrément de pression dans la cellule de mesure.

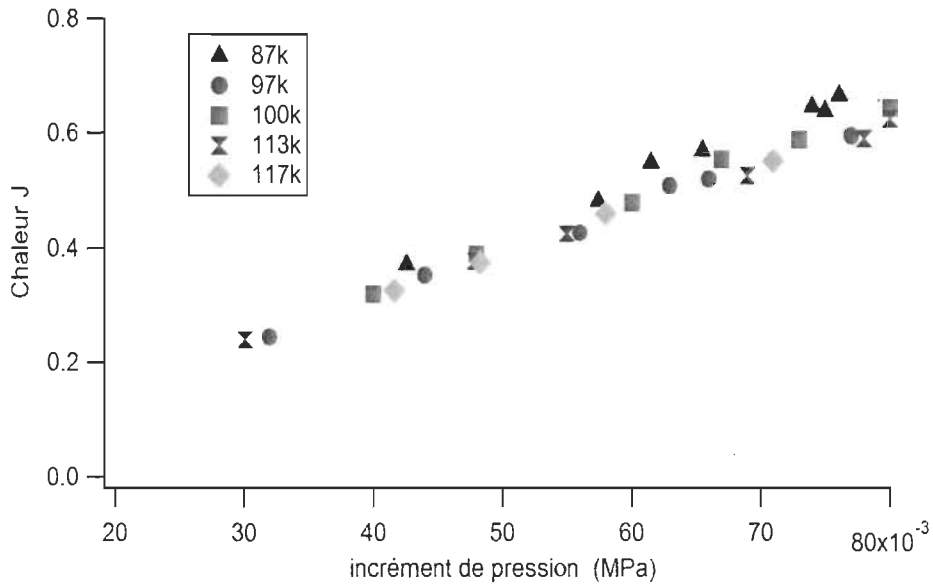


Fig. 3.5 Chaleur de compression en fonction de l'incrément de pression à diverses températures.

Par suite, on peut calculer la chaleur différentielle d'adsorption par la relation suivante:

$$Q_d = \frac{Q_{ads}}{\Delta n_a} \quad (3.21)$$

La grandeur Δn_a est la quantité absolue incrémentale de gaz adsorbé entre deux étapes d'adsorption. La chaleur isostérique d'adsorption est enfin obtenue par l'équation suivante :

$$Q_{st} = \frac{Q_{ads}}{\Delta n_a} + ZRT \quad (3.22)$$

3.5 Modélisation de la chaleur isostérique

Nous avons appliqué la relation de Clausius Clapeyron (Eq 2.15) et la fonction du potentiel de Toth (annexe) aux trois modèles d'adsorption mentionnés dans la partie 3.3.1.2. La différence entre les deux approches est que la relation de Clausius Clapeyron est établie à partir des relations thermodynamiques de Maxwell alors que la fonction du potentiel de Toth est une relation empirique utilisant une forme modifiée du potentiel d'adsorption de Polanyi. Les expressions analytiques obtenues permettent de prédire la chaleur isostérique et de comprendre le sens physique de certains paramètres des modèles d'adsorption. Elles sont présentées dans le tableau suivant :

Modèle	Clausius Clapeyron	Potentiel de Toth
MDA	$q_{st} = E \left[\ln \left(\frac{n_m}{n_a} \right) \right]^{1/2} + \lambda$	$q_{st} = RT \ln \left(\frac{p^{sat}}{P} * \left(\frac{1}{2 \left(\frac{RT}{\alpha + \beta T} \right)^2 \ln \left(\frac{P_0}{P} \right)} - 1 \right) \right) + \lambda + zRT$
Toth	$q_{st} = q + \frac{\alpha}{n} RT^2 [(1 + (bP)^n) \ln \theta - \ln(bP)]$	$q_{st} = RT \ln \left(\frac{p^{sat}}{P} * (bP)^n \right) + \lambda + zRT$
Unilan	$q_{st} = E_{max} - \frac{(1-x)s}{1 - e^{\left[\frac{(1-x)s}{RT} \right]}} - \frac{xs}{1 - e^{\left[\frac{xs}{RT} \right]}}$	$q_{st} = RT \ln \left[\frac{p^{sat}}{P} \left(\frac{n_2}{P} \frac{(a+Pe^{E_{max}/RT})(a+Pe^{E_{min}/RT})}{a(e^{E_{max}/RT} - e^{E_{min}/RT})} - 1 \right) \right] + \lambda + ZRT$

Tab 3.1 Expressions analytiques de la chaleur isostérique en fonction des modèles.

Les paramètres de la chaleur isostérique dans chacun des cas proviennent pour la plupart des expressions analytiques des différents modèles d'adsorption (Section 2.1.5) à l'exception de λ et p^{sat} qui désignent respectivement la chaleur latente de vaporisation de l'hydrogène et la pression de pseudo-saturation[57]. Les paramètres P et T sont respectivement la pression et la température.

Pour le modèle MDA, les paramètres n_a, n_m, E, α et β représentent respectivement la quantité adsorbée, la quantité maximale adsorbée, l'énergie caractéristique d'adsorption, la contribution enthalpique et la contribution entropique à l'énergie caractéristique.

Dans le Modèle de Toth, les paramètres q, n, α et θ désignent respectivement l'énergie caractéristique, le paramètre d'hétérogénéité, la dépendance en température du paramètre d'hétérogénéité et le taux de recouvrement défini par $\theta = \frac{n_a}{n_m}$.

Les paramètres E_{max}, E_{min}, s et x apparaissant dans le Modèle Unilan désignent respectivement l'énergie maximale de la distribution, l'énergie minimale de la distribution d'énergie, la différence entre l'énergie maximale et l'énergie minimale de la distribution d'énergie et le taux de recouvrement.

La démonstration des différentes expressions analytiques se trouve en annexe.

CHAPITRE 4 : Résultats et discussions

Les procédures expérimentales décrites dans le chapitre 3 ont été appliquées aux cinq (5) MOFs décrits dans la partie 2.3. Les mesures des isothermes et de la chaleur isostérique d'adsorption ainsi que de la chaleur spécifique des différents matériaux sont présentées dans cette partie.

4.1 Les isothermes d'adsorption

Les mesures expérimentales des isothermes d'adsorption de l'hydrogène sur les différents échantillons sont réalisées aux températures de 77 K et 87 K à l'aide du dispositif couplé calorimétrique-manométrique construit dans notre laboratoire. Ces mesures sont comparées avec la littérature. L'objectif de cette démarche est de déterminer la fiabilité de notre dispositif expérimental à mesurer les isothermes d'adsorption.

La figure 4.1 présente les isothermes expérimentales du MOF-5, du Cu-BTC et du MOF-177 à la température de 77 K en comparaison avec la littérature. On remarque une déviation allant de $\pm 5\%$ à basse pression à $\pm 3\%$ aux pressions élevées. Par ailleurs l'incertitude absolue de nos mesures estimée grâce à la méthode de propagation des erreurs est de l'ordre de $\pm 3\%$, de l'ordre des déviations avec la littérature. Ces déviations peuvent être liées aux méthodes de traitement des échantillons par les différents laboratoires. Mais d'une façon générale, la concordance relative des résultats prouve la fiabilité de notre dispositif dans la mesure des isothermes d'adsorption.

Les isothermes à 77 K de tous les matériaux étudiés sont présentées à la figure 4.2. Toutes les isothermes sont de type I, typiques aux adsorbants microporeux. Le MOF-177 adsorbe plus d'hydrogène que les autres matériaux étudiés. En effet, à 77 K et 2 MPa, il adsorbe 34.32 mol/kg, suivi du MOF-5 avec 26.4 mol/kg et du Cu-BTC 18.3 mol/kg. La grande capacité d'adsorption du MOF-177 par rapport aux autres adsorbants peut s'expliquer par sa surface spécifique et son volume poreux plus grands que ceux des autres adsorbants. Ces remarques sont en accord avec la littérature[16, 54].

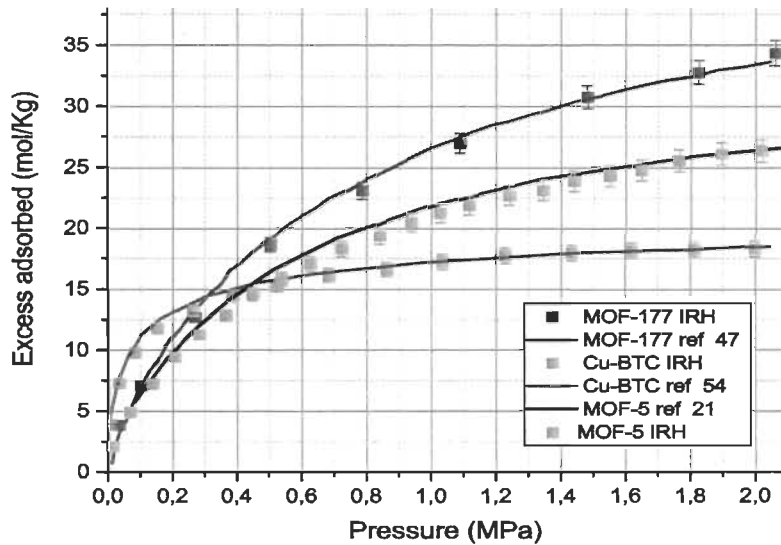


Fig. 4.1 Comparaison de nos isothermes (IRH) avec la littérature. Les mesures sont prises à 77 K.

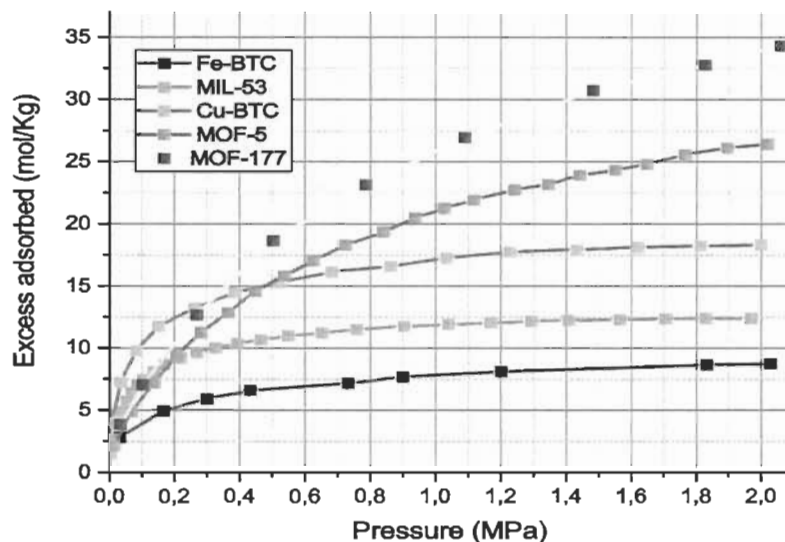


Fig. 4.2 Isothermes de tous les matériaux étudiés à 77 K

Nous avons estimé les quantités absolues adsorbées en ajustant par régressions non linéaires les modèles d'adsorption de Toth, de Dubinin-Astakhov et d'Unilan aux isothermes expérimentales. Le but de cette approche est de trouver les paramètres des différents modèles permettant de calculer l'adsorption absolue et de prédire la chaleur isostérique d'adsorption. La figure 4.3 montre les modélisations des isothermes (77 K) du MOF-177 et du Cu-BTC respectivement. On remarque que les trois modèles ajustent relativement bien les isothermes expérimentales des deux matériaux. Pour chaque matériau, le volume d'adsorption est le seul paramètre dont les valeurs sont similaires pour tous les modèles. La quantité maximale adsorbée, deuxième paramètre commun, donne des valeurs différentes d'un modèle à l'autre surtout pour le MOF-177. On peut expliquer cette situation par le fait que ces paramètres n'ont souvent pas de signification physique.

Paramètres du Modèle	Unilan		DA modifié		Toth	
n_m (mol. kg ⁻¹)	65.35	± 1.25	61.32	± 1.65	78.31	± 22.12
v_a (ml. g ⁻¹)	1.14	± 0.12	1.07	± 0.03	0.89	± 0.08
E_{max} (J.mol ⁻¹)	4659.72	± 20.60				
E_{min} (J.mol ⁻¹)	1143.63	± 90.38				
a	281.02	± 15.08				
α (J.mol ⁻¹)			2972.16	±43.2		
β (J.(mol.K) ⁻¹)						
P_0 (MPa)			105.81	±12.54		
b_0 ((MPa) ⁻¹)					0.0025	± 0.007
Q (J.mol ⁻¹)					4256.93	± 215.32
n_0					0.45	± 0.08
n_1 (T ⁻¹)						
RMSR		0.54		0.33		0.67

Tab. 4.1 Paramètres des trois modèles d'adsorption pour le MOF-5

Le volume d'adsorption a une influence notable sur les quantités absolues adsorbées. Plus il est grand, plus l'écart entre l'isotherme en excès et l'isotherme absolue s'exacerbe. Par exemple, cet écart est plus grand pour le MOF-177 que pour le Cu-BTC comme l'illustre la figure 4.4. Ce constat est justifié puisque le volume d'adsorption du MOF-177 est presque le double de celui du Cu-BTC.

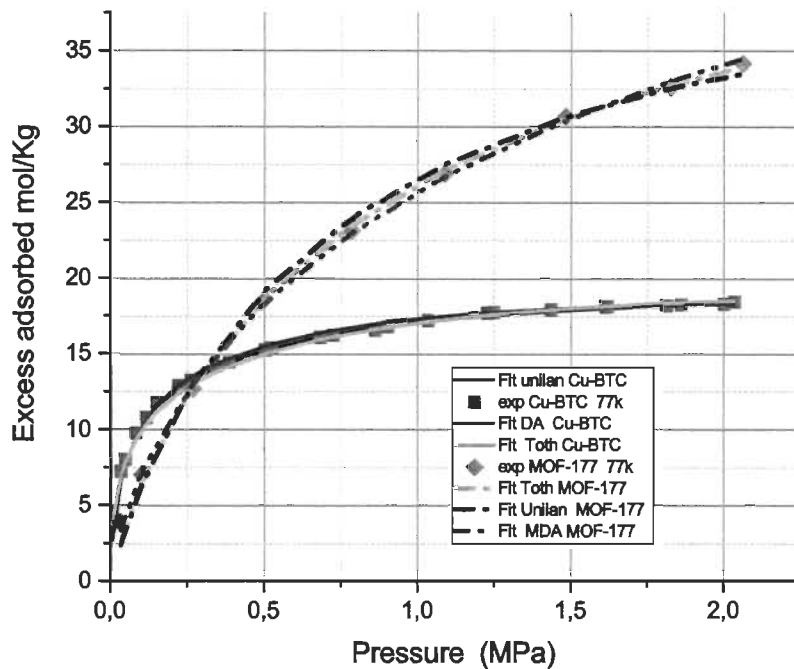


Fig. 4.3 Régressions non linéaires des isothermes du MOF-177 et du Cu-BTC avec les modèles de Toth, de Dubinin Astakhov (MDA) et Unilan

Le volume d'adsorption a une influence notable sur les quantités absolues adsorbées. Plus il est grand, plus l'écart entre l'isotherme en excès et l'isotherme absolue s'exacerbe. Par exemple, cet écart est plus grand pour le MOF-177 que pour le Cu-BTC comme l'illustre la figure 4.4. Ce constat est justifié puisque le volume d'adsorption prédit pour le MOF-177 est presque le double de celui du Cu-BTC.

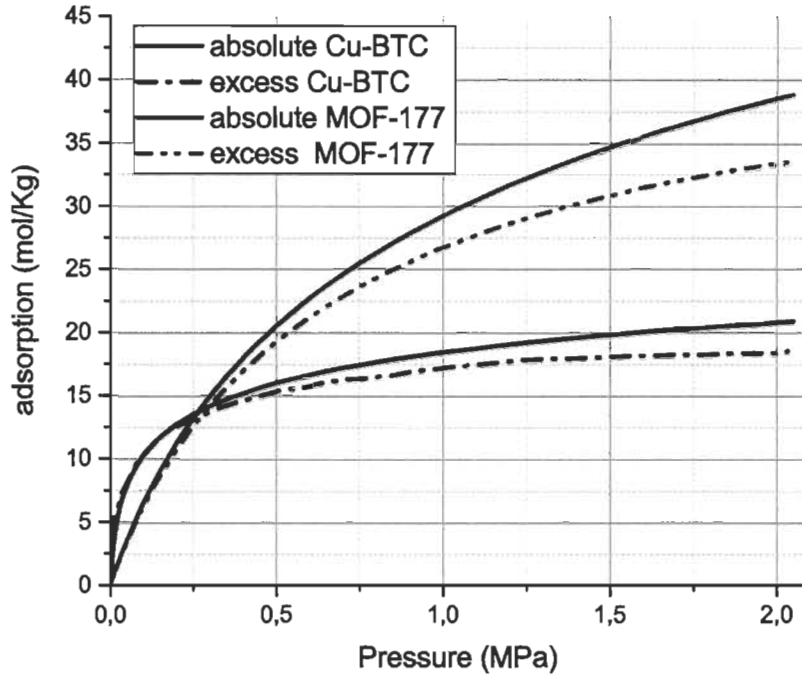


Fig. 4.4 Comparaison des isothermes en excès et absolues du MOF-177 et du Cu-BTC

4.2 La chaleur isostérique

La chaleur isostérique d'adsorption représente la force d'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbant. Elle dépend de la structure et de la composition chimique des matériaux. Sa connaissance est d'une importance capitale pour la conception des réservoirs d'adsorption. En effet il s'agit de la quantité de chaleur libérée au cours de l'adsorption et, en fonction des couplages dans le système d'adsorption, elle peut entraîner une augmentation significative de la température dans ce dernier.

Nous avons obtenu des mesures originales de la chaleur isostérique d'adsorption à l'aide du calorimètre BT.2.15. L'incertitude absolue des

mesures de la chaleur isostérique est estimée à $\pm 5\%$ par la méthode de propagation des erreurs. La chaleur isostérique du MOF-5 aux températures de 77 K et 87 K est représentée à la figure 4.5.

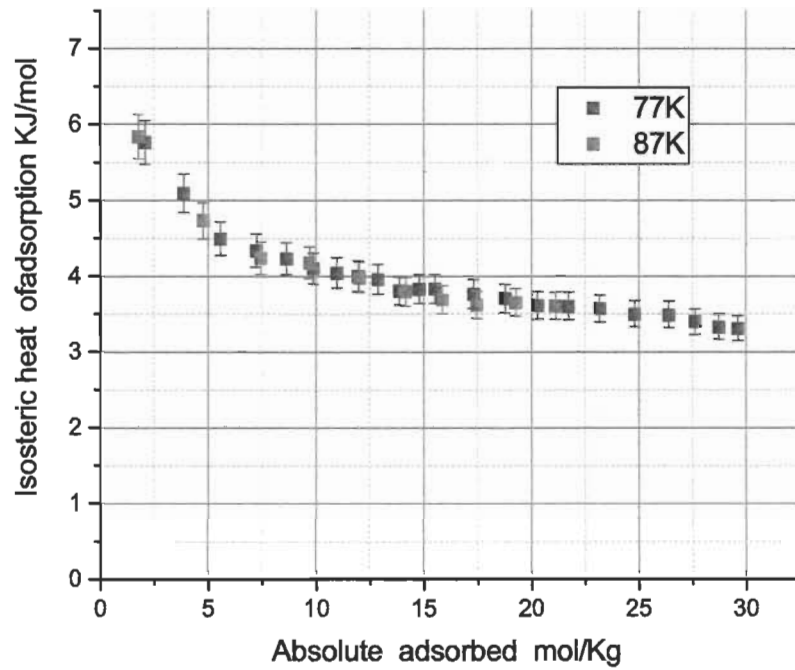


Fig. 4.5 Chaleur isostérique du MOF-5 à 77 K et 87 K

La chaleur isostérique de chacun des matériaux étudiés est représentée à la figure 4.6. Le recouvrement fractionnel (fractional coverage) est défini par le rapport de la quantité absolue adsorbée à une pression donnée par rapport à celle adsorbée à la pression de 2 MPa et à la température de 77 K.

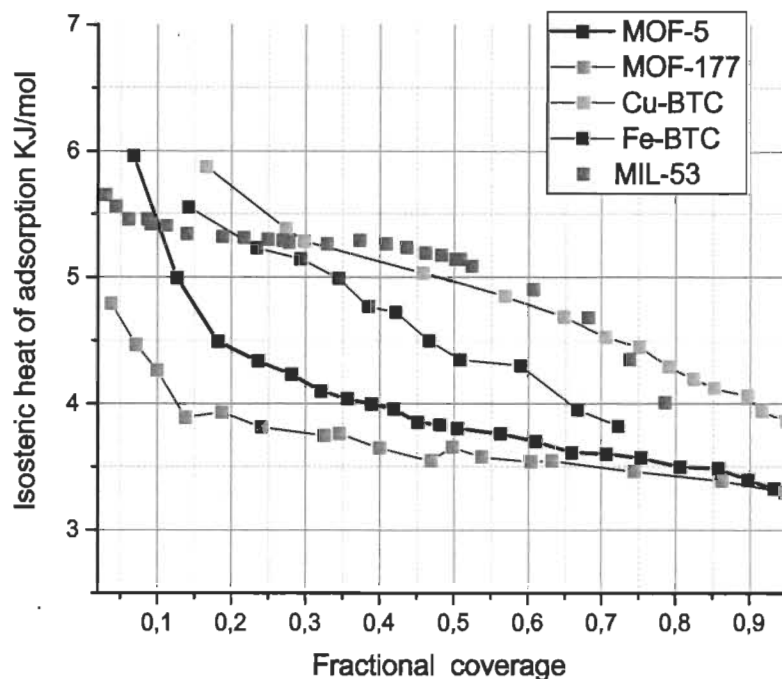


Fig. 4.6 Chaleur isostérique de chacun des matériaux étudiés.

Pour tous les matériaux analysés, la chaleur isostérique se situe dans l'intervalle 3.2- 7 kJ/mol; typique au phénomène de la physisorption. D'une façon générale l'évolution de la chaleur isostérique en fonction de la quantité adsorbée dépend de deux caractéristiques essentielles : la distribution des pores et l'existence de centres métalliques ouverts insaturés[58]. La surface des pores de faible dimension produit une forte interaction avec l'adsorbat. Ainsi les petits pores sont préférentiellement occupés avant ceux possédant une grande dimension. De plus, les centres métalliques ouverts produisent des interactions encore plus fortes avec l'adsorbat. Puisque ces sites sont souvent peu nombreux, ils sont occupés au début de l'adsorption. C'est vraisemblablement le cas du Cu-BTC[59].

Ensuite les petits pores de dimension de l'ordre de 0.6 nm sont occupés par les molécules d'hydrogène. Enfin les pores de dimension de l'ordre de 1.1 nm à 1.3 nm accueillent les molécules d'hydrogène. Cette décroissance incessante de la chaleur isostérique du Cu-BTC fait de lui le matériau le plus hétérogène énergétiquement parmi tous les matériaux étudiés. Le MIL- 53 présente un profil de chaleur isostérique presque constante suivie d'une brusque décroissance. Ceci peut s'expliquer par l'existence d'un seul type de pores de diamètre d'environ 8.5 Å. L'interaction entre les molécules d'hydrogène et les sites d'adsorption du MIL-53 produit donc une chaleur constante avant de décroître brusquement à l'approche de la saturation. Le MOF-177 et le MOF-5 possèdent des pores de diamètres respectifs 12-15 Å et 10.8-11.8 Å. Ces deux matériaux ont un profil de chaleur isostérique similaire caractérisé par une décroissance rapide de la chaleur isostérique au début de l'adsorption suivie presque d'un plateau. La rapide décroissance de la chaleur isostérique peut s'expliquer par l'existence de quelques rares sites énergétiques situés aux alentours du groupe Zn_4O .

Nous avons aussi fait la modélisation de la chaleur isostérique à partir des expressions analytiques. Ces expressions ont pour but de générer des valeurs continues de la chaleur isostérique. Elles peuvent aussi être implémentées dans les algorithmes de calcul pour la modélisation des systèmes d'adsorption. La théorie du potentiel de Toth (TP) et la relation de Clausius-Clapeyron (Clc-Clp) sont appliquées aux trois modèles d'adsorption précédemment utilisés pour donner des expressions analytiques présentées dans le tableau 3.1. La démonstration de ces expressions se trouve en annexe. L'objectif est de tester la capacité des trois modèles d'adsorption à prédire la chaleur isostérique et de choisir le meilleur modèle. Les figures 4.7 à 4.10 montrent la chaleur isostérique expérimentale et celle prédite par les différents modèles pour chaque matériau. Pour chaque modèle d'adsorption, la théorie du potentiel de Toth donne de meilleures prédictions que la relation de Clausius-Clapeyron

surtout aux faibles taux de recouvrement (≤ 0.2). Cette remarque est d'autant plus accentuée pour le MOF-5 et le MOF-177. En effet, la déviation de la relation de Clausius-Clapeyron appliquée au modèle Unilan est de l'ordre de 25% par rapport aux données expérimentales au taux de recouvrement (≤ 0.2). Cette déviation se réduit à 10% pour la théorie du potentiel de Toth appliquée au même modèle Unilan. Toutefois, Les différents modèles d'adsorption donnent des prédictions similaires à partir d'un taux de recouvrement (≥ 0.3), quelle que soit la théorie. Il faut noter que les modèles de Toth et d'Unilan donnent des prédictions très proches pour tous les matériaux. Ce n'est pas le cas du modèle de Dubinin Astakhov. En effet, malgré sa très grande capacité à décrire les isothermes d'adsorption des différents matériaux, le modèle de Dubinin Astakhov donne des mauvaises prédictions de la chaleur isostérique aux faibles taux de recouvrement pour le Fe-BTC et le MIL-53. La déviation par rapport aux données expérimentales atteint 40% au taux de recouvrement (≤ 0.3) pour ces deux matériaux. Cela porte à croire que les paramètres de ce modèle ne décrivent pas convenablement l'état du système adsorbat-adsorbant pour ces deux matériaux aux faibles taux de recouvrement. Toutefois, le modèle de Dubinin Astakhov donne les mêmes prédictions que les autres modèles à partir d'un taux de recouvrement supérieur à 0.3. Ce résultat n'est pas surprenant puisque le modèle de Dubinin prédit une singularité logarithmique à faible recouvrement. En somme, on peut dire que la théorie du potentiel de Toth appliquée aux modèles de Toth et d'Unilan peut prédire efficacement la chaleur isostérique de l'adsorption de l'hydrogène sur les différents matériaux étudiés malgré son comportement asymptotique quand la quantité adsorbée tend vers zéro.

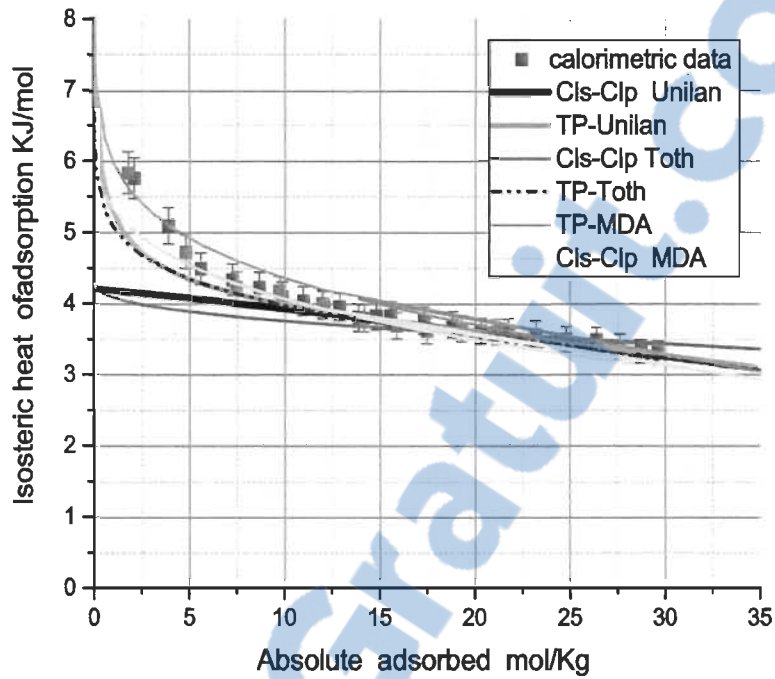


Fig. 4.7 Chaleur isostérique expérimentale et théorique du MOF-5.

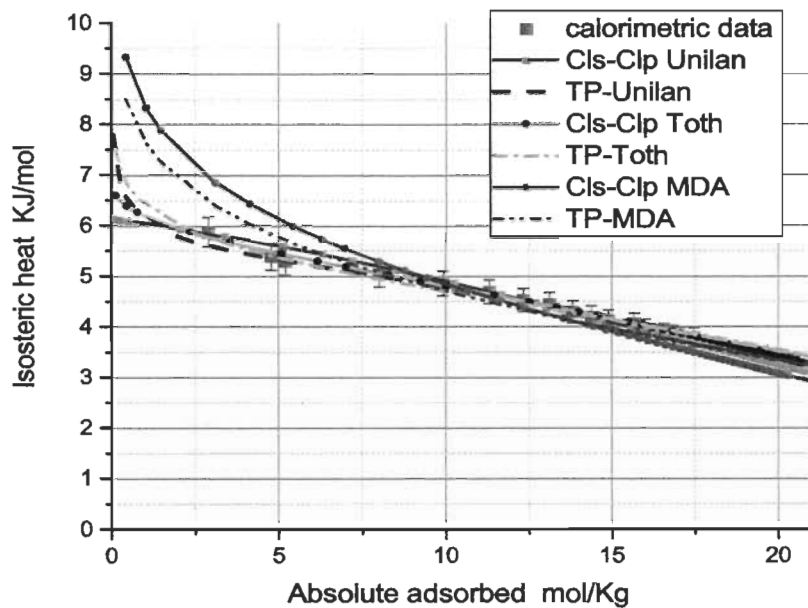


Fig. 4.8 Chaleur isostérique expérimentale et théorique du Cu-BTC.

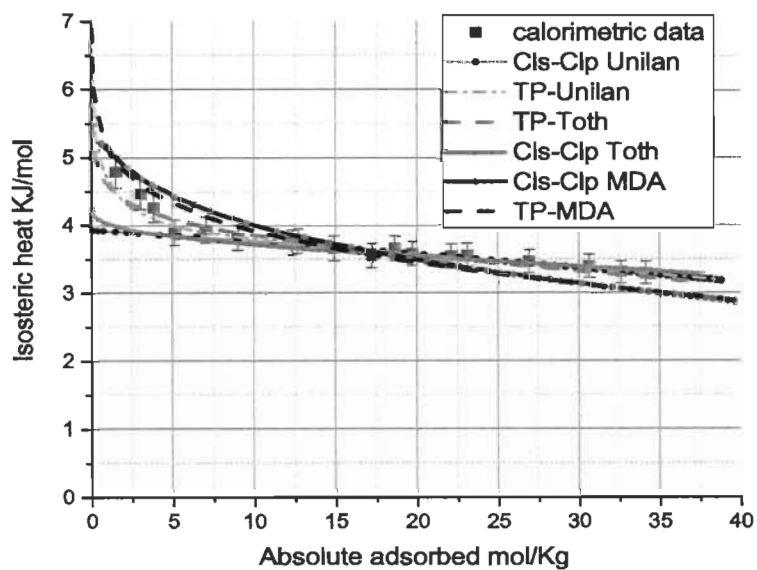


Fig. 4.9 Chaleur isostérique expérimentale et théorique du MOF-177.

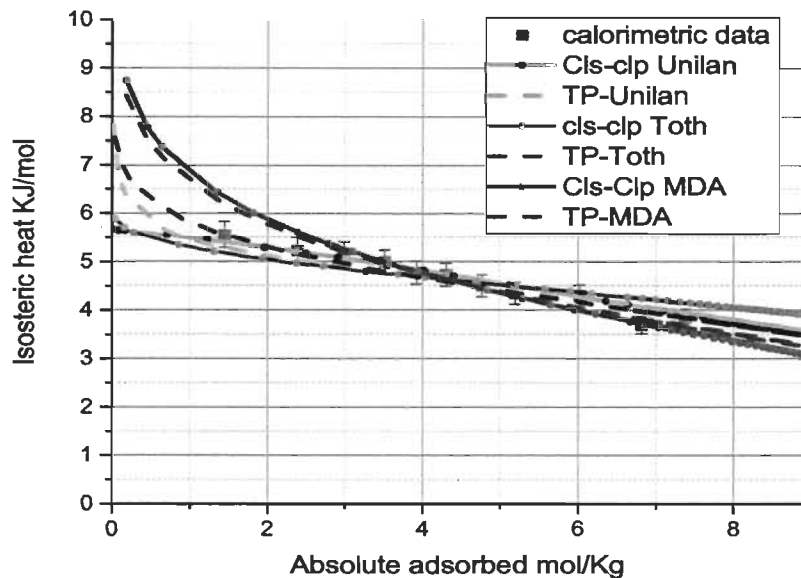


Fig. 4.10 Chaleur isostérique expérimentale et théorique du Fe-BTC. Les notations Cls-Clp et TP réfèrent respectivement à la relation de Clausius-Clapeyron et au potentiel de Toth.

4.3 Chaleur spécifique des matériaux adsorbants

La chaleur spécifique d'un matériau traduit sa capacité à stocker l'énergie. La chaleur spécifique des différents matériaux est présentée à la figure 4.11. Nous avons obtenu des données exclusives pour le MIL-53 et le MOF-177 dans la mesure où aucune donnée n'est disponible dans la littérature concernant la chaleur spécifique de ces matériaux. De plus les données sur la chaleur spécifique du MOF-5, du Cu-BTC et du Fe-BTC

représentent un complément pour les mesures publiées dans la littérature puisque ces dernières ne couvraient pas toute la gamme de température étudiée dans notre travail.

La chaleur spécifique de tous les matériaux croît de façon monotone et lisse avec la température. C'est une indication de l'absence de transition de phase dans cette plage de température pour les différents MOFs. Il est important de remarquer que la chaleur spécifique des matériaux décroît avec leurs surfaces spécifiques. Cette situation peut s'expliquer par la difficulté de conduction thermique dans le solide possédant du 'vide' dans sa structure.

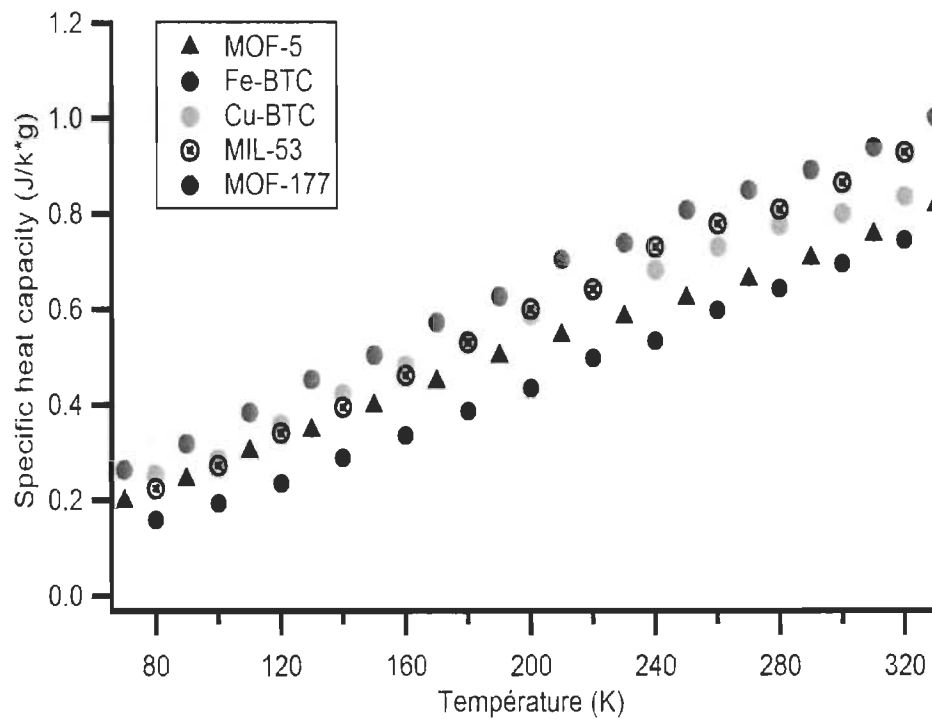


Fig. 4.11 Chaleur spécifique de tous les matériaux étudiés

En vue de générer des valeurs continues, le polynôme de degré 4 a été ajusté par régression non linéaire aux données expérimentales de la chaleur spécifique des différents matériaux selon l'équation 3.21. Les paramètres obtenus pour les différents MOFs sont consignés dans le tableau 4.2.

Paramètres	MOF-5		Cu-BTC		Fe-BTC	
$a_0 J(g \cdot K)^{-1}$	5.24E-1	$\pm 1,55E-5$	-4.26E-1	$\pm 1,28E-5$	2.85E-1	$\pm 1,516E-5$
$a_1 J(g \cdot K^2)^{-1}$	-8.9E-3	$\pm 4,43E-7$	1.24E-2	$\pm 3,64E-7$	-3.86E-3	$\pm 4,33E-7$
$a_2 J(g \cdot K^3)^{-1}$	9.62E-5	$\pm 4,83E-9$	-7.28E-5	$\pm 3,97E-9$	6.71E-5	$\pm 4,72E-9$
$a_3 J(g \cdot K^4)^{-1}$	-3.47E-7	$\pm 2,52E-11$	2.42759E-7	$\pm 2,07E-11$	-2.51E-7	$\pm 2,46E-11$
$a_4 J(g \cdot K^5)^{-1}$	4.42E-10	$\pm 6,34E-14$	-3.09E-10	$\pm 5,21E-14$	3.13E-10	$\pm 6,01E-17$
RMSR	1.23E-6		1.01E-6		1.2E-6	

Tab 4.2 Paramètres de régression de la chaleur spécifique des matériaux.

De plus, la méthode de contribution des groupes est appliquée aux différents matériaux. Le but est de tester la fiabilité de cette méthode empirique. Les calculs sont effectués à 320 K à cause de l'indisponibilité des données sur la chaleur spécifique des acides intervenant dans la constitution des matériaux sur une grande plage de température. En effet les seules données disponibles dans la littérature[60] concernent la température ambiante. Le tableau suivant montre la comparaison des mesures expérimentales avec la méthode de contribution des groupes.

On peut remarquer que la méthode de contribution des groupes, bien qu'empirique donne des prédictions de la chaleur spécifique avec des déviations de l'ordre des erreurs des groupes de contribution publiées ailleurs[60].

	C_p contribution des groupes J/(g*K)	C_p exp J/(g*K)	Déviatiion relative %
MOF-5	0.83	0.81	2.58
MOF-177	0.93	0.85	9.38
MIL-53	1.05	0.96	9.69
Cu-BTC	0.75	0.78	4.10
Fe-BTC	0.82	0.96	14.77

Tab 4.3 Comparaison de la chaleur spécifique mesurée expérimentalement avec celle prédite par la théorie de la contribution des groupes.

CHAPITRE 5 Conclusions et perspectives

5.1 Conclusions

Dans notre travail nous avons caractérisé les matériaux adsorbants pour le stockage de l'hydrogène par leur chaleur spécifique et la chaleur isostérique produite par l'adsorption de l'hydrogène sur ces matériaux. Le principal atout de ce travail est l'utilisation du microcalorimètre BT.2.15 donnant accès à des mesures dans la plage de température allant de 77 K à 320 K. La valeur ajoutée de notre étude concernant la mesure de la chaleur isostérique est l'utilisation d'un dispositif couplé manométrique-calorimétrique permettant de mesurer simultanément les quantités adsorbées et la chaleur isostérique. L'avantage est de mesurer la chaleur isostérique directement par les détecteurs du calorimètre et de s'affranchir de la méthode traditionnelle de détermination de la chaleur isostérique par la méthode de Vant'Hoff. En outre les valeurs expérimentales servent de référence pour valider les modèles de calcul de la chaleur isostérique et d'en développer le meilleur.

Les chaleurs spécifiques du MOF-5, du Cu-BTC, du Fe-BTC, du MOF-177 et du MIL-53 sont mesurées dans l'intervalle 77 K à 320 K. Une croissance monotone de la chaleur spécifique est observée pour tous les matériaux, indiquant l'absence de transition de phase dans ces derniers. La chaleur spécifique de ces matériaux décroît avec leurs surfaces spécifiques. Le polynôme de degré 4 est ajusté aux données de la chaleur spécifique de tous les matériaux et les paramètres sont consignés dans le tableau 4.1.

La chaleur isostérique de l'adsorption de l'hydrogène sur le MOF-5, le MOF-177, le MIL-53, le Cu-BTC et le Fe-BTC a été mesurée à l'aide du dispositif couplé calorimétrique-manométrique. Les valeurs de la chaleur

isostérique se situent dans l'intervalle 3.2-6.2 kJ/mol, valeurs typiques pour les chaleurs d'adsorption. La décroissance de la chaleur isostérique en fonction de la quantité adsorbée montre l'existence de différents sites d'adsorption et la faiblesse des interactions hydrogène-hydrogène dans le volume adsorbé. Le Cu-BTC est l'adsorbant le plus hétérogène avec l'existence de trois types de sites d'adsorption dont les centres métalliques Cu^{2+} . Le MOF-5 et le MOF-177 ont un profil énergétique similaire caractérisés par une décroissance très rapide de la chaleur isostérique au début de l'adsorption suivie d'un plateau. Le MIL-53 est l'adsorbant le plus homogène de tous les matériaux étudiés. Il est caractérisé par une chaleur isostérique quasi-constante sur une grande partie de la surface couverte suivie d'une décroissance brusque vers la limite d'adsorption. Nous avons aussi montré que la chaleur isostérique des différents matériaux est indépendante de la température dans la plage de température étudiée (77 K à 87 K). La modélisation de la chaleur isostérique par la relation de Clausius Clapeyron et la théorie du potentiel de Toth appliquées aux modèles de Dubinin Astakhov, de Toth et d'Unilan a été réalisée. Les meilleures prédictions pour tous les matériaux sont obtenues par le potentiel de Toth appliquée aux modèles de Toth et d'Unilan. Les déviations sont de l'ordre de 10% aux taux de recouvrement inférieurs à 0.2 et 5% pour les taux de recouvrement supérieurs à 0.3.

5.1 Perspectives

Plusieurs perspectives sont à envisager dans le cadre de notre travail aussi bien concernant la chaleur spécifique que la chaleur isostérique des matériaux adsorbants.

Pour la chaleur spécifique par exemple, il serait intéressant d'étudier plus en profondeur la corrélation de la chaleur spécifique avec la surface spécifique des matériaux microporeux. L'avantage serait de mieux contrôler la fabrication de ces matériaux alliant à la fois une grande capacité d'adsorption et une chaleur spécifique élevée. Il serait également intéressant d'étudier la chaleur spécifique avec une loupe beaucoup plus fondamentale. Dans ce sens, on pourrait appliquer le modèle de Debye de la chaleur spécifique des solides pour comprendre le régime linéaire de la chaleur spécifique de ces matériaux contrairement à celui des autres solides.

Quant à la chaleur isostérique, une analyse plus fondamentale de la chaleur de compression du gaz dans la cellule calorimétrique serait très intéressante pour avoir plus de précision sur la chaleur d'adsorption. De plus, cela permettrait d'étendre même la modélisation des effets thermiques dans les grands réservoirs d'adsorption. Il serait aussi souhaitable de faire une étude plus approfondie des modèles permettant de prédire la chaleur isostérique. En effet il est suggéré d'étudier plus en profondeur à la fois la capacité des modèles d'adsorption à décrire les isothermes d'adsorption et à prédire la chaleur isostérique. L'avantage de cette démarche serait de mieux comprendre le mécanisme de l'adsorption en relation avec son aspect énergétique. Il serait aussi très souhaitable de mesurer la chaleur isostérique des mélanges gazeux avec notre dispositif couplé et un chromatographe. Cela permettrait de comprendre la contribution à la chaleur isostérique des différentes espèces chimiques du mélange.

Références bibliographiques

1. Kerr, R.A., *New greenhouse report puts down dissenters: an international panel assessing greenhouse warming pointedly denies the validity of objections raised by a prominent minority*. Science, 1990. **249**: p. 481-482.
2. REN21, *Renewables 2012*. Global Status Report, 2013.
3. A. Züttel, A.B., and L. Schlapbach, *Hydrogen as a future energy carrier*. Wiley-VCH GmbH & Co., Weinheim, 2008.
4. Züttel, A., *Hydrogen storage methods*. Naturwissenschaften, 2004. **91**(4): p. 157-172.
5. Energy, U.D.O., *Hydrogen storage*. www1.eere.energy.gov, 2011.
6. G.K. Dimitrakakis, E.T.a.G.E.F., *Hydrogen, Fuel Cells & Infrastructure Technologies Program: Multiyear Research, Development and Demonstration Plan*. Nano Lett, 2008. **8**: p. 3166.
7. E. Perlt, J.F., M. Domaros and B. Kirchner, Chem.Phys.Chem, 2011. **12**: p. 3474.
8. Y, B. and S. R, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2010. **132**.
9. J. Purewal, D.L., A. Sudik, M. Veenstra, J. Yang, S. Maurer, U. Müller, and D. J. Siegel, *Improved hydrogen storage and thermal conductivity in high-density MOF-5 composites*. J. Phys. Chem. C, 2012. **116**: p. 20199-20212.
10. Ming, Y., et al., *Thermophysical properties of MOF-5 powders*. Microporous and Mesoporous Materials, 2014. **185**(0): p. 235-244.
11. Jiang, X., et al., *Heat capacities and thermodynamic properties of Co(3,5-PDC)(H₂O)*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2013. **112**(3): p. 1579-1585.
12. Floess JK, K.H., Edens G, Oleksy SA, Kwak, *Surface area and heat of adsorption measurements of a microporous carbon*. Carbon, 1992. **30**: p. 1025-32.
13. Kean W, S.Q., Xijun H., *Study of isosteric heat of adsorption and activation energy for surface diffusion of gases on activated carbon using equilibrium and kinetics information*. Sep Purif Technol, 2004. **34**: p. 165-76.
14. Van Dongen RH, B.J., *The isosteric heat of adsorption on homogeneous, patchwise heterogeneous surface*. Surf Sci., 1969. **18**: p. 462-469.
15. PC., G., *Methods for the determination of heats of adsorption*. J Therm Anal, 1978. **14**: p. 53-77.
16. Schmitz, B., et al., *Heat of Adsorption for Hydrogen in Microporous High-Surface-Area Materials*. ChemPhysChem, 2008. **9**(15): p. 2181-2184.

17. Zhou, W., et al., *Hydrogen and Methane Adsorption in Metal–Organic Frameworks: A High-Pressure Volumetric Study*. The Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(44): p. 16131-16137.
18. F. Rouquerol, J.R., K. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids*. London: Academic Press, 1999: p. 93-115.
19. Duval, X., *Adsorption*. In Encyclopaedia Universalis, 2001. **7**.
20. Kolasinski, K.W., *Surface science*, 2002: p. 85-91.
21. Jones, J.E., *On the determination of molecular fields. II. From the equation of state of a gas*. Proc. R. Soc. Lond. A, 1924. **106**: p. 463-477.
22. Lennard-Jones, J.E., *Cohesion*. Proc. Phys. Soc, 1931. **43**: p. 461.
23. Drake, G.W.F., *Atomic, Molecular and Optical Physics Handbook*; Woodbury NY: American Institute of Physics, 1996: p. 1015.
24. Masel, R.I., *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces*. New-York: John Wiley & Sons, 1996: p. 112.
25. Lynch, J., *Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels* Editions Technip 2001.
26. M.D. Donohue, G.L.A., *Classification of Gibbs adsorption isotherms*. Advances in Colloid and Interface Science, 1998. **76-77**: p. 137-152.
27. S. Brunauer, P.E., and E. Teller, *Adsorption of gases in multimolecular layers*. J. Am. Chem. Soc, 1938. **60**: p. 309-319.
28. F. Rouquerol, J.R., and K. S. W. Sing, *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology, and applications*. Academic Press, London, 1999.
29. Sing, S.J.G.a.K.S.W., *Adsorption, surface area, and porosity*. Academic Press, London, 1982.
30. Richard, M.A., P. Bénard, and R. Chahine, *Gas adsorption process in activated carbon over a wide temperature range above the critical point. Part I: modified Dubinin-Astakhov model*. Adsorption, 2009. **15**(1): p. 43-51.
31. Purewal, J., et al., *Improved Hydrogen Storage and Thermal Conductivity in High-Density MOF-5 Composites*. The Journal of Physical Chemistry C, 2012. **116**(38): p. 20199-20212.
32. Kelley, Singer, and M. Herrington, *Global Entrepreneurship Monitor. 2008 Executive report*. Babson College, Universidad del Desarrollo, London Business School and Global Entrepreneurship Research Consortium.(GERA), 2011.
33. Do, D.D., *Practical Approaches of Pure Component Adsorption Equilibria*, in *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*. 1998. p. 49-148.
34. Dunne, J.A., et al., *Calorimetric Heats of Adsorption and Adsorption Isotherms. I. O₂, N₂, Ar, CO₂, CH₄, C₂H₆, and SF₆ on Silicalite*. Langmuir, 1996. **12**(24): p. 5888-5895.

35. Zimmermann, W. and J.U. Keller, *A new calorimeter for simultaneous measurement of isotherms and heats of adsorption*. *Thermochimica Acta*, 2003. **405**(1): p. 31-41.
36. Llewellyn, P.L. and G. Maurin, *Gas adsorption microcalorimetry and modelling to characterise zeolites and related materials*. *Comptes Rendus Chimie*, 2005. **8**(3-4): p. 283-302.
37. Mouahid, A., et al., *A thermostated coupled apparatus for the simultaneous determination of adsorption isotherms and differential enthalpies of adsorption at high pressure and high temperature*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2012. **109**(2): p. 1077-1087.
38. Hill, T.L., *J. Chem. Phys.*, 1949. **17**(6): p. 520-535.
39. I. Hala'sz, G.S.a.S.S.o., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 1955. **8**: p. 143-156.
40. Mostafa, A.T.M.G., et al., *Prediction of Heat Capacities of Solid Inorganic Salts from Group Contributions*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1996. **35**(1): p. 343-348.
41. Kitagawa, S., R. Kitaura, and S.-i. Noro, *Functional Porous Coordination Polymers*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004. **43**(18): p. 2334-2375.
42. Rowsell, J.L.C., et al., *Hydrogen Sorption in Functionalized Metal-Organic Frameworks*. *Journal of the American Chemical Society*, 2004. **126**(18): p. 5666-5667.
43. Ferey, G., *Hybrid porous solids: past, present, future*. *Chemical Society Reviews*, 2008. **37**(1): p. 191-214.
44. Dietzel, P.D.C., et al., *An In Situ High-Temperature Single-Crystal Investigation of a Dehydrated Metal-Organic Framework Compound and Field-Induced Magnetization of One-Dimensional Metal-Oxygen Chains*. *Angewandte Chemie*, 2005. **117**(39): p. 6512-6516.
45. Senkovska, I., et al., *New highly porous aluminium based metal-organic frameworks: Al(OH)(ndc) (ndc=2,6-naphthalene dicarboxylate) and Al(OH)(bpdc) (bpdc=4,4'-biphenyl dicarboxylate)*. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2009. **122**(1-3): p. 6-6.
46. Peng, L., et al., *Highly mesoporous metal-organic framework assembled in a switchable solvent*. *Nat Commun*, 2014. **5**.
47. Gedrich, K., et al., *A Highly Porous Metal-Organic Framework with Open Nickel Sites*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010. **49**(45): p. 8489-8492.
48. Rowsell, J.L.C. and O.M. Yaghi, *Metal-organic frameworks: a new class of porous materials*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2004. **73**(1-2): p. 3-14.
49. Murray, L.J., M. Dinca, and J.R. Long, *Hydrogen storage in metal-organic frameworks*. *Chemical Society Reviews*, 2009. **38**(5): p. 1294-1314.

50. Furukawa, H., et al., *The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks*. Science, 2013. **341**(6149).
51. Rosi, N.L., et al., *Hydrogen Storage in Microporous Metal-Organic Frameworks*. Science, 2003. **300**(5622): p. 1127-1129.
52. Schlichtenmayer, M. and M. Hirscher, *Nanosponges for hydrogen storage*. Journal of Materials Chemistry, 2012. **22**(20): p. 10134-10143.
53. Chae, H.K., et al., *A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals*. Nature, 2004. **427**(6974): p. 523-527.
54. Furukawa, H., M.A. Miller, and O.M. Yaghi, *Independent verification of the saturation hydrogen uptake in MOF-177 and establishment of a benchmark for hydrogen adsorption in metal-organic frameworks*. Journal of Materials Chemistry, 2007. **17**(30): p. 3197-3204.
55. Ditmars, D.A.I., S.; Chang, S.S.; Bernstein, G.; West, E.D., *Enthalpy and Heat-Capacity Standard Reference Material: Synthetic Sapphire (α -Al₂O₃) From 10 to 2250 K*. Journal of Research of National Bureau of Standards, 1982. **87**(2).
56. J.A. Dunne, R.M., M. Rao, S. Sircar, R.J Gorte, and A.L. Myers, *Calorimetric heats of adsorption Isotherms 1. O₂, N₂, Ar, CO₂, CH₄, C₂H₆, and SF₆ on silicalite*. Langmuir, 1996. **12**: p. 5888-5895.
57. Whittaker, P.B., et al., *Predicting isosteric heats for gas adsorption*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013. **15**(2): p. 473-482.
58. Hirscher, M., B. Panella, and B. Schmitz, *Metal-organic frameworks for hydrogen storage*. Microporous and Mesoporous Materials, 2010. **129**(3): p. 335-339.
59. Karra, J.R. and K.S. Walton, *Effect of Open Metal Sites on Adsorption of Polar and Nonpolar Molecules in Metal-Organic Framework Cu-BTC*. Langmuir, 2008. **24**(16): p. 8620-8626.
60. Mu, B. and K.S. Walton, *Thermal Analysis and Heat Capacity Study of Metal-Organic Frameworks*. The Journal of Physical Chemistry C, 2011. **115**(46): p. 22748-22754.

Annexe : Expressions analytiques

1 : Relation de Clausius-Clapeyron appliquée au modèle de Toth

La relation de Clausius-Clapeyron s'écrit:

$$q_{st} = -\Delta H_{ads} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_{n_a} \quad (1)$$

Rappelons l'équation de Toth:

$$n_a = n_{max} \frac{bP}{(1+(bP)^n)^{1/n}} \quad \text{avec } b = b_0 e^{\frac{q}{RT}} \text{ and } n = n_0 + \alpha T \quad (2)$$

$$\text{Posons } \theta = \frac{n_a}{n_{max}}$$

$$\text{On peut écrire : } \theta^n = \frac{(bP)^n}{1+(bP)^n} \quad (3)$$

$$\text{Posons: } u = (bP)^n$$

La différentiation de la relation (3) donne:

$$d(\theta^n) = d\left(\frac{u}{1+u}\right) \quad (4)$$

A θ constant, on peut écrire :

$$d(\theta^n) = d(e^{n \ln \theta}) = \ln \theta e^{n \ln \theta} dn = \alpha \theta^n \ln \theta dT \quad (5)$$

D'autre part, on a:

$$d\left(\frac{u}{1+u}\right) = \frac{du}{(1+u)^2} \quad (6)$$

Par ailleurs

$$\begin{aligned} du &= d((bP)^n) = d(e^{n \ln(bP)}) = (bP)^n \ln(bP) dn + n(bP)^{n-1} d(bP) \\ &= (bP)^n \left(\alpha \ln(bP) - \frac{nq}{RT^2} \right) dT + nb(bP)^{n-1} dP \end{aligned} \quad (7)$$

L'équation (6) peut donc se réécrire sous la forme suivante:

$$d\left(\frac{u}{1+u}\right) = \frac{(bP)^n \left(\alpha \ln(bP) - \frac{nq}{RT^2} \right) dT + nb(bP)^{n-1} dP}{(1+(bP)^n)^2} \quad (8)$$

Par conséquent la relation (4) équivaut à :

$$\alpha \theta^n \ln \theta dT = \frac{(bP)^n \left(\alpha \ln(bP) - \frac{nq}{RT^2} \right) dT + nb(bP)^{n-1} dP}{(1+(bP)^n)^2}$$

$$\alpha \theta^n \ln \theta dT = \frac{(\theta)^n \left[\alpha \left(\ln(bP) - \frac{nq}{RT^2} \right) dT + n \frac{dP}{P} \right]}{1+(bP)^n}$$

$$\alpha \ln \theta dT = \frac{\left(\alpha \ln(bP) - \frac{nq}{RT^2} \right) dT + n \frac{dP}{P}}{1+(bP)^n} \quad (9)$$

La relation (9) peut être réarrangée sous la forme suivante:

$$\left(\frac{d \ln P}{dT} \right)_{\theta} = \frac{q}{RT^2} + \frac{\alpha}{n} [(1 + (bP)^n) \ln \theta - \ln(bP)] \quad (10)$$

D'où finalement l'expression de la chaleur isostérique:

$$\boxed{q_{st} = q + \frac{\alpha}{n} RT^2 [(1 + (bP)^n) \ln \theta - \ln(bP)]} \quad (11)$$

2 : Théorie du potentiel de Toth

Rappelons l'expression du potentiel de Toth :

$$\varepsilon = RT \ln \left(\psi \frac{p^{sat}}{P} \right) \quad \text{avec} \quad \psi = \frac{n_a}{P} \frac{\partial P}{\partial n_a} \Big|_T - 1 \quad \text{et} \quad p^{sat} = P_c * \left(\frac{T}{T_c} \right)^2$$

Dans la pratique une expression analytique du potentiel de Toth en dérivant l'expression analytique du facteur ψ à partir d'un modèle d'adsorption.

Pour le modèle de Toth (Eq. 2.12), on peut écrire :

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{dn_a}{dP}\right)_T &= n_{max} \frac{b(1+(bP)^n)^{1/n} - bP \left(\frac{1}{n}(1+(bP)^n)^{1/n-1}\right) n(bP)^{n-1} b}{(1+(bP)^n)^{2/n}} \\
 &= n_{max} \frac{b(1+(bP)^n)^{1/n} - b(bP)^n \left((1+(bP)^n)^{1/n-1}\right)}{(1+(bP)^n)^{2/n}} \\
 &= n_{max} \frac{b - b(bP)^n (1+(bP)^n)^{-1}}{(1+(bP)^n)^{1/n}} \\
 &= n_{max} \frac{b(1+(bP)^n) - b(bP)^n}{(1+(bP)^n)^{n+1}} \\
 \left(\frac{dn_a}{dP}\right)_T &= n_{max} \frac{b}{(1+(bP)^n)^{1/n+1}}
 \end{aligned}$$

Par suite, le facteur de correction s'écrit :

$$\begin{aligned}
 \psi &= \frac{n_a}{P} \left(\frac{dn_a}{dP}\right)_T^{-1} - 1 \\
 &= \frac{n_a}{P} \frac{(1+(bP)^n)^{1/n+1}}{n_{max} b} - 1 \\
 &= \frac{n_{max} \frac{bP}{(1+(bP)^n)^{1/n}} (1+(bP)^n)^{1/n+1}}{P} - 1 \\
 &= \frac{n_{max} bP}{P(1+(bP)^n)^{1/n}} \frac{(1+(bP)^n)^{1/n+1}}{n_{max} b} - 1 \\
 \psi &= (bP)^n
 \end{aligned}$$

Finalement on obtient l'expression finale de la chaleur isostérique à partir de la théorie du potentiel de Toth appliquée au modèle de Toth (TPF-Toth) :

$$q_{st} = RT \ln \left(\frac{p^{sat}}{P} * (bP)^n \right) + \lambda + zRT$$

La même démarche est appliquée au modèle de Dubinin Astakhov (Eq. 2.6).

On peut écrire :

$$\left(\frac{dn_a}{dP} \right)_T = -2n_{max} \left(\frac{RT}{\alpha + \beta T} \right)^2 \left(-\frac{1}{P} \right) \ln \left(\frac{P_0}{P} \right) e^{-\left(\frac{RT}{\alpha + \beta T} \right)^2}$$

$$\left(\frac{dn_a}{dP} \right)_T = 2 \frac{n_a}{P} \left(\frac{RT}{\alpha + \beta T} \right)^2 \ln \left(\frac{P_0}{P} \right)$$

Par suite le facteur de correction se calcule comme suit :

$$\begin{aligned} \psi &= \frac{n_a}{P} \left(\frac{dn_a}{dP} \right)_T^{-1} - 1 \\ &= \frac{1}{2 \left(\frac{RT}{\alpha + \beta T} \right)^2 \ln \left(\frac{P_0}{P} \right)} - 1 \end{aligned}$$

Enfin la chaleur isostérique à partir de la théorie du potentiel de Toth appliquée au modèle de Dubinin Astakhov (TPF-DA) s'obtient par l'expression suivante :

$$q_{st} = RT \ln \left(\frac{p^{sat}}{P} * \left(\frac{1}{2 \left(\frac{RT}{\alpha + \beta T} \right)^2 \ln \left(\frac{P_0}{P} \right)} - 1 \right) \right) + \lambda + zRT$$