

Université du Québec

Mémoire présenté à
L'Université du Québec à Trois-Rivières

Comme exigence partielle de la
Maîtrise en Physique

Par
Eric Poirier
(B.Sc. en Physique)

ÉTUDE DE L'ADSORPTION D'HYDROGÈNE SUR
DES NANOSTRUCTURES DE CARBONE

Décembre 2000

140
138

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

Remerciements

Je tiens à remercier sincèrement mon directeur de recherche, le professeur Richard Chahine pour son support constant ainsi que ses judicieux conseils lors de mes travaux. Je remercie également le directeur de l’Institut de recherche sur l’hydrogène (IRH), le professeur Tapan K. Bose, pour son encouragement et la chance qu’il m’a donnée d’entreprendre des recherches à l’IRH. De même, merci énormément à mes collègues de recherche Alain Tessier, Daniel Cossement et Monique Bélanger pour leur précieuse aide apportée tout au long de ce projet. Je tiens aussi à exprimer ma gratitude envers toutes les gens de l’IRH et du département de physique pour leur disponibilité et leur dynamisme. Finalement, je souhaite remercier mes parents pour leur support inestimable dans la poursuite de mes études ainsi que Djou pour sa présence, ses conseils et sa compréhension.

Sommaire

Le présent mémoire a comme sujet le stockage de l'hydrogène sur des nanostructures de carbone. Ces matériaux avaient fait l'objet d'études par d'autres équipes de chercheurs et démontraient apparemment des capacités de stockage d'hydrogène pouvant mener à l'utilisation pratique de ce gaz dans les véhicules automobiles. Nous avons donc étudié l'adsorption sur ces matériaux dans diverses conditions de pressions et de températures de façon à vérifier leur capacité de stockage ainsi que procéder à la caractérisation de leur surface et de leur structure cristalline. Notre approche a consisté tout d'abord à mettre au point des systèmes de mesure d'adsorption ayant suffisamment de résolution pour prendre des mesures sur les faibles quantités de nanostructures qui étaient à notre disposition. Deux systèmes de type volumétrique ont finalement été utilisés pour les mesures de stockage d'hydrogène à des pressions au-delà de 3 MPa. Un appareil volumétrique commercial *Autosorb-1* a également servi et pour les mesures d'adsorption à des pressions subatmosphériques et pour celles des surfaces spécifiques (BET). La structure cristalline a pour sa part été étudiée sur un appareil de diffraction des rayons X (XRD). Les résultats obtenus montrent que les échantillons étudiés ne constituent pas des adsorbants très performants. En outre, les capacités de stockage mesurées étaient moindres que certaines rapportées tôt dans la littérature. Ce mémoire comporte un aperçu général des mécanismes d'adsorption, une revue des résultats retrouvés dans la littérature ainsi qu'une description de notre approche expérimentale. De même, il comprend nos résultats, présentés entre autres, sous forme d'un article accepté pour publication par le «International Journal of

Hydrogen Energy» et d'un poster présenté lors de la 10^{ème} Conférence canadienne sur l'hydrogène tenue à Québec en mai 2000.

Table des matières

Remerciements	I
Sommaire	II
Table des matières.....	IV
Liste des figures.....	VIII
Liste des tableaux.....	IX
Chapitre 1 Introduction	1
Chapitre 2 Théorie.....	5
2.1 Définition de l'adsorption	5
2.2 L'adsorption physique	8
2.3 L'adsorption chimique	9
2.4 Considérations thermodynamiques sur la physisorption	11
2.5 Cinétique d'adsorption.....	12
2.6 L' absorption	13
Chapitre 3 Matériaux étudiés	14
3.1 Charbon activé AX-21	14
3.2 Nanofibres de carbone	16
3.3 Formation d'une nanofibre à partir d'un catalyseur	17
3.4 Les nanofibres utilisées dans nos expériences	19
3.4.1 Préparation avec support	19
3.4.2 Préparation sans support	20
3.4.3 Insertion et exfoliation	20

3.5 L'adsorption dans les nanofibres de carbone	21
3.5.1 Modélisation de l'adsorption dans les nanofibres de carbone	22
Chapitre 4 Revue de la littérature	23
4.1 Expériences de stockage d'hydrogène sur les nanofibres de carbone	23
4.2 Expériences de stockage d'hydrogène sur les nanotubes de carbone	27
4.3 Conclusion	28
Chapitre 5 Approche expérimentale	29
5.1 Méthode de mesure volumétrique	29
5.2 Remarques sur les quantités intervenant dans les calculs l'adsorption.....	30
5.2.1 La mesure du volume mort	31
5.2.2 La mesure de la densité de la phase gazeuse	32
5.3 Traitement thermique	33
5.3.1 Système de dégazage par courant de gaz inerte à haute température	33
5.3.2 Dégazage <i>in situ</i>	34
5.4 Calcul des surfaces spécifiques.....	35
5.4.1 Le modèle de Brunauer, Emmet et Teller (BET).....	36
5.5 Expériences de diffraction des rayons X	37
5.6 Systèmes de mesure volumétriques	38
5.6.1 Système volumétrique pour pressions dans la plage 0 – 3.5 MPa	38
5.6.1.1 Caractérisation du système	42
5.6.1.2 Correction pour les gradients de température	42
5.6.1.3 Correction pour le volume du pointeau de valve	43
5.6.1.4 Limitations du système due à l'étanchéité	44

5.6.2 Système volumétrique pour pressions dans la plage 0 – 12 MPa	45
5.6.2.1 Étalonnage des volumes de mesure et de référence.....	48
5.6.2.2 Correction apportée pour le volume de valve.....	48
5.6.2.3 Stabilité du système	49
5.6.2.4 Qualité du vide.....	51
5.7 Incertitudes sur les mesures	52
5.7.1 Vérification de la justesse du banc d'essai par adsorption à vide.....	53
5.7.1.1 Système 0 – 3 MPa	53
5.7.1.2 Système 0 – 12 MPa	55
5.7.1.3 Mesure d'adsorption sur le charbon activé AX-21	56
5.7.1.4 Incertitudes sur les mesures de surfaces spécifiques	57
Chapitre 6 Résultats obtenus et soumis pour publication.....	58
6.1 Introduction	58
6.2 Article	59
Chapitre 7 Conclusion	64
Références	67
Annexes	73
Annexe 1 Évaluation de l'adsorption selon l'approche volumétrique	73
Annexe 2 Effet des dimensions des volumes de mesure et de référence sur la sensibilité d'un système volumétrique.....	76
Annexe 3 Étalonnage des volumes de mesure et de référence du système 0 - 12 MPa....	78
Annexe 4 Incertitudes des instruments de mesure.....	80

Annexe 5 Le modèle de Ono-Kondo	81
Annexe 6 Annexe 6. Exemple de calcul – résolution du système 0 - 12 MPa.	82
Annexe 7 Énergies et portées des interactions.....	85
Annexe 8 Affiche	86

Liste des figures

Figure 1. Comparaison du stockage par adsorption et du stockage par compression.....	3
Figure 2. Densité du gaz en fonction de la distance de la surface.	6
Figure 3. Charbon activé provenant de la pyrolyse de la noix de coco vu au microscope électronique (SEM).....	15
Figure 4. Nanofibres de carbone de type « platelets » vues au microscope électronique.	16
Figure 5. Formation d'une nanofibre.	17
Figure 6. Projections dans un plan de différentes géométries de nanofibres.....	18
Figure 7. Composés normaux et insérés..	21
Figure 8. Système de traitement thermique	34
Figure 9. Montage volumétrique habituellement utilisé pour les mesures d'adsorption .	40
Figure 10. Système de mesure volumétrique modifié pour de faibles quantités	41
Figures 11. Système de mesure volumétrique pour mesures dans la plage 0 - 12 Mpa..	46
Figure 12. Porte-échantillon pour mesures dans la plage 0 – 3 MPa.....	47
Figure 13. Porte-échantillon pour mesures dans la plage 0 - 12 MPa.	47
Figure 14. Courbes de la densité de la phase gazeuse en fonction du temps à 12 MPa. .	50
Figure 15. Isothermes à vide à température ambiante effectuées sur le système 0-3 MPa.	54

Liste des tableaux

Tableau 1. Résumé des propriétés de la physisorption et de la chimisorption	10
Tableau 2. Mesure à vide à température ambiante faite sur le système 0-12 MPa.....	55
Tableau 3. .Comparaison des résultats obtenus sur le charbon activé AX-21 autour de 3.5 MPa et 295 K sur les différents bancs d'essai	56
Tableau 4. Les erreurs des instruments de mesure utlisés dans le système 0-3 MPa.	80
Tableau 5. Les erreurs des instruments de mesure utlisés dans le système 0-12 MPa	80
Tableau 6. Caractéristiques des types de liaisons	85

Chapitre 1. Introduction

L'hydrogène est un combustible propre du fait que sa transformation en travail ne génère pratiquement pas de produits dommageables pour l'environnement. En raison des répercussions environnementales néfastes qu'occasionne l'utilisation de combustibles fossiles, ce gaz est donc appelé à être de plus en plus utilisé comme source d'énergie, notamment dans les véhicules automobiles. Son utilisation demande toutefois la mise au point de nouvelles technologies, en particulier pour son stockage.

Pour des masses équivalentes, le contenu énergétique de l'hydrogène est plus grand que celui du pétrole ou du gaz naturel. Néanmoins, en considérant le volume, le coût ainsi que la capacité de charger et de décharger le réservoir, on est confronté à plusieurs obstacles liés à l'utilisation de ce gaz et de son stockage. De nouvelles technologies sont donc nécessaires afin de rendre compact, léger et énergétiquement viable le moyen de le stocker. Aux États-Unis, le département de l'énergie (DOE) a établi un objectif quant à la densité d'hydrogène minimale requise pour un véhicule électrique fonctionnant à l'aide d'une pile à combustible. Selon eux, le réservoir d'hydrogène d'un tel véhicule devrait contenir environ 3.1 kg d'hydrogène afin de permettre une autonomie de 500 km. Cette quantité de gaz exige une capacité de stockage d'environ 62 kg/m^3 ou de 6.5 % de densité d'énergie gravimétrique (le rapport des masses de l'hydrogène sur le système de stockage) [1,2]. Certains tests laissent supposer que ces exigences pourraient être satisfaites dans un avenir rapproché [1-12].

grâce à des mécanismes physico-chimiques tels l'adsorption ou l'absorption se manifestant sur de nouveaux matériaux à base de carbone.

Parmi les matériaux adsorbants prometteurs, on retrouve entre autres les charbons activés qui sont notamment efficaces pour le stockage du gaz naturel [32] et les nanostructures de carbone (nanotubes, nanofibres...) dont les propriétés physiques et chimiques sont encore peu connues. Le sujet de ce mémoire est l'étude de la capacité d'adsorption de certaines de ces nanostructures, en particulier les nanofibres de carbones ainsi que des composés de carbone insérés et exfoliés. L'étude des nanotubes de carbone ne sera pas abordée dans le présent ouvrage du fait qu'elle nécessite un cadre expérimental différent des nanofibres et autres nanostructures étudiées. Les derniers résultats obtenus par différentes équipes de chercheurs concernant les nanotubes seront toutefois exposés dans la revue de la littérature.

Le stockage par adsorption physique

Le stockage de gaz par adsorption physique est basé sur la propriété des molécules d'un gaz de former des liens de type Van der Waals avec la surface interne d'un matériau. Ces liens ont pour effet de réduire la quantité de mouvement des molécules et, conséquemment, la pression totale du système. Cette approche permet donc, comme le montre la Figure 1, de contenir un gaz à une pression moindre que la simple compression de ce dernier. Ceci constitue un avantage majeur pour la sécurité dans le transport, particulièrement en cas d'impact avec le réservoir.

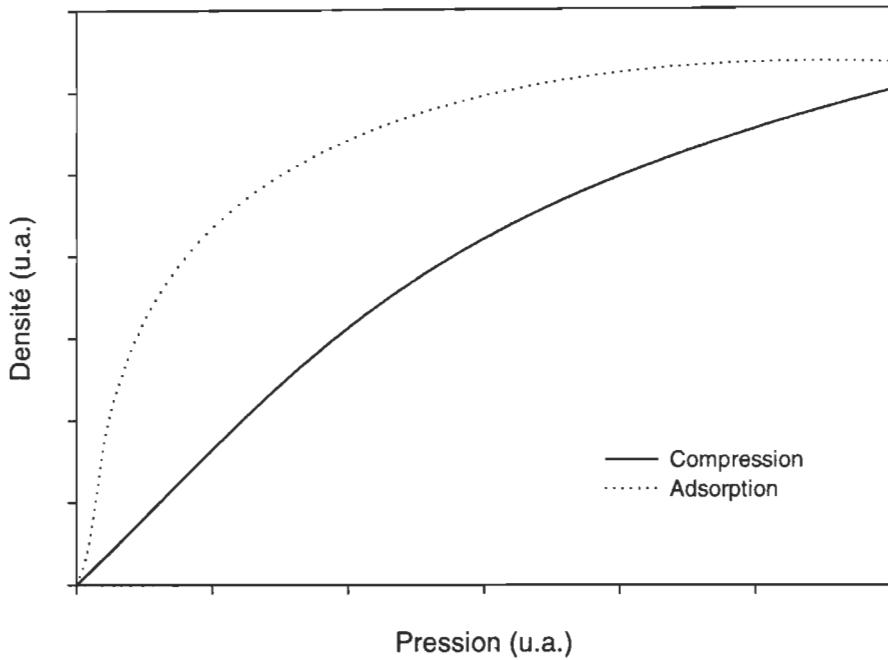


Figure 1. Comparaison du stockage par adsorption et du stockage par compression, d'après [13].

Actuellement, le principal défi pour les mesures d'adsorption sur les nanostructures de carbone est lié à la faible quantité disponible de ces matériaux. En fait, avec les procédés de synthèse actuels, plusieurs types de nanostructures sont généralement synthétisés en faibles quantités allant de quelques milligrammes à quelques dixièmes de grammes. Une masse de cet ordre de grandeur nécessite une sensibilité d'appareillage que l'on ne retrouve pas sur les appareils volumétriques habituellement utilisés pour les mesures d'adsorption à des pressions au-delà de la pression atmosphérique. Nous avons donc, en premier lieu, procédé à des modifications visant à

accroître la sensibilité du système utilisé pour nos mesures habituelles. Ces modifications consistaient essentiellement à réduire les volumes de ce banc d'essai afin qu'il puisse recevoir de plus petits échantillons. Néanmoins, ce système, même une fois modifié, ne convenait pas au type de mesures que nous voulions effectuer. Ces mesures nécessitaient des temps de stabilisation de plus de 20 heures et des pressions relativement élevées (~10 MPa). De telles conditions expérimentales demandent une étanchéité maximale qui ne pouvait être garantie par ce système. Un second système, conçu à l'aide de composantes d'étanchéité supérieures, a donc été réalisé spécialement pour ces mesures. Les expériences les plus significatives ont été effectuées sur ce système. En outre, les résultats présentés dans ce mémoire montreront que les nanofibres de carbone étudiées adsorbent moins de 1 % de densité d'énergie gravimétrique à 10.5 MPa et 25 °C. Ainsi, à la température ambiante, ces matériaux se comparent au mieux aux charbons activés.

Chapitre 2. Théorie

2.1. Définition de l'adsorption.

L'adsorption est définie comme l'accroissement de la densité d'une substance dans le voisinage d'une interface entre deux phases (gaz-solide, gaz-liquide, solide-liquide, liquide-liquide). Elle tire son origine du fait que les atomes ou molécules constituant la surface d'une phase ne peuvent pas, contrairement à ceux dans le volume de matière, interagir symétriquement avec leurs voisins. Conséquemment, une asymétrie dans le potentiel d'interaction se manifeste perpendiculairement à la surface de la phase, favorisant ainsi l'attraction de molécules libres présentes dans le voisinage. Ces dernières trouvent effectivement, près de l'interface, des positions énergétiquement plus favorables. Le matériau formant la surface et la substance qui s'y adsorbe sont qualifiés *d'adsorbant* et *d'adsorbat* respectivement.

Pour l'adsorption solide-gaz, il n'existe pas d'interface réelle entre les deux phases ; une définition de l'adsorption dans ce cas nécessite donc la supposition d'une surface hypothétique permettant de séparer les phases solide et gazeuse. On nomme communément cette surface hypothétique *surface de Gibbs*. On peut considérer que deux régions se distinguent de part et d'autre de la surface de Gibbs tel que montré à la Figure 2 : l'espace d'adsorption et une couche surfacique de l'adsorbant. Ces deux régions forment la couche interfaciale. Pour un adsorbant exposé à un gaz donné, la densité d'adsorbat dans la couche interfaciale excède celle qu'il y aurait dans un système de

référence sans adsorption dans les mêmes conditions de pression et de température. Cette quantité de gaz excédentaire à proximité de la surface de l'adsorbant est qualifiée *d'excès de gaz de surface* et se traduit quantitativement comme

$$n_a = \int_{V_1} (\rho_i^s - \rho_i^g) dV + \int_{V_2} \rho_i^s dV \quad (1)$$

où ρ_i^s est la densité locale de la substance *i* dans un élément de volume dV de la couche interfaciale, ρ_i^g est la densité de la substance dans la phase gazeuse, les intégrales sont évaluées sur les volumes V_1 et V_2 de l'espace d'adsorption et d'une couche surfacique de l'adsorbant respectivement.

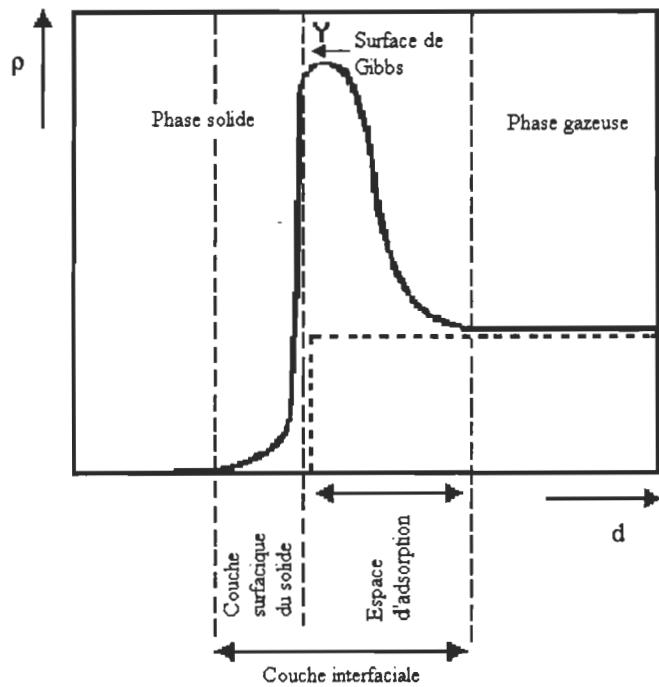


Figure 2. Densité du gaz en fonction de la distance de la surface, d'après Oscik [17].

Dans le cas de l'adsorption solide-gaz, la surface de Gibbs correspond à la surface matérielle de l'adsorbant. En conséquence, on peut supposer qu'une quantité négligeable

d'adsorbat se retrouve dans la couche surfacique de l'adsorbant et le second terme de l'expression (1) peut ainsi être négligé. L'excès de gaz de surface peut donc être exprimé tel

$$n_a = \int (\rho_i^s - \rho_i^g) dV \quad (2)$$

Notons qu'en pratique, l'excès de gaz de surface n'est pas calculable directement à partir de la relation (2), mais peut être évalué indirectement à l'aide d'une méthode appropriée. En effet, la formation de l'excès de gaz de surface se traduit par une augmentation apparente de la masse de l'adsorbant et aussi, dans un système fermé, par une diminution du nombre de molécules en phase gazeuse. Ces particularités sont à la base des méthodes de mesure couramment utilisées. On étudiera au chapitre 5 comment l'excès de gaz de surface est évalué selon la méthode volumétrique.

Les forces de liaison intervenant dans le processus d'adsorption se manifestent par des interactions de natures physiques (liaisons moléculaires) et chimiques (liaisons covalentes). De cette distinction découlent respectivement les concepts de *physisorption* et de *chimisorption*.

2.2. L'adsorption physique (ou physisorption).

Dans le cas de la physisorption, l'énergie de liaison entre les molécules adsorbées et la surface est du même ordre de grandeur que l'énergie de condensation de l'adsorbat. Ces liaisons n'impliquent généralement pas de changements dans la structure interne des molécules ou atomes en interaction. Elles comportent essentiellement des forces de dispersions attractives provenant de dipôles instantanés causés par de rapides fluctuations dans les nuages électroniques des molécules ainsi que des forces répulsives provenant de l'interpénétration des nuages électroniques. Ces forces peuvent notamment être représentées par un potentiel de type Lennard-Jones de la forme générale suivante [18].

$$V = \epsilon \left[\left(\frac{n}{n-m} \right) \left(\frac{m}{n} \right)^{\frac{m}{m-n}} \right] \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^m - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^n \right] \quad (3)$$

où ϵ est la profondeur du minimum de potentiel, σ est la position du zéro d'énergie et r le rayon d'interaction. Remarquons que d'autres types de forces peuvent également intervenir dans l'adsorption physique, en particulier les interactions dipôle-dipôle et dipôle induit-dipôle (voir Annexe 7). En général, l'adsorption physique donne lieu à la formation de plusieurs couches de molécules adsorbées. De plus, celle-ci ne nécessite pas d'énergie d'activation appréciable et est généralement un processus réversible. Les énergies d'interaction associées à ce processus sont généralement inférieures à 40 kJ mole⁻¹ [23]. Les charbons activés figurent parmi les adsorbants physiques. D'autre part, Stan et Cole ont construit un modèle théorique décrivant l'adsorption physique sur les nanotubes de carbone en se basant sur la physique statistique [19,20].

2.3. L'adsorption chimique (ou chimisorption).

Dans le processus de chimisorption, l'adsorbat se lie généralement à l'adsorbant par le biais de liaisons covalentes ou ioniques. Ces forces sont de courtes portées et souvent attractives (sauf la force d'échange due au principe d'exclusion de Pauli qui est répulsive). Elles découlent essentiellement d'effets quantiques. Par exemple, les liaisons covalentes proviennent de la délocalisation du mouvement d'un ou plusieurs électrons à l'intérieur d'une molécule [21]. En outre, selon [34], une molécule est adsorbée chimiquement si sa structure électronique est perturbée de façon *significative* par le processus d'adsorption. D'ailleurs, selon ce même auteur, il n'est pas toujours possible de distinguer la physisorption de la chimisorption en raison de distorsions et de variations d'intensités dans les liaisons au cours du processus d'adsorption. L'énergie impliquée dans l'adsorption chimique est plus grande que celle impliquée dans l'adsorption physique et comparable aux énergies des réactions chimiques, soit plus de 80 kJ mole^{-1} [23]. L'adsorption chimique nécessite souvent une énergie d'activation et est généralement un processus irréversible. Une seule couche de molécules adsorbées peut être formée au cours de ce processus. La chimisorption se manifestera dans les nanofibres de carbone selon [3].

Finalement, il advient que l'énergie d'adsorption soit plus élevée que celle des liaisons internes de l'adsorbat, de sorte qu'il peut y avoir une fragmentation de l'adsorbat (adsorption dissociative). Selon certains auteurs, cette fragmentation peut être précipitée par un catalyseur métallique et contribuer ainsi à l'augmentation de l'adsorption dans

certaines nanostructures [5]. Le Tableau 1 résume les propriétés de la chimisorption et de la physisorption.

Tableau 1. Résumé des propriétés de la physisorption et de la chimisorption [23].

Physisorption	Chimisorption
Enthalpie d'adsorption inférieure à 40 kJ mole ⁻¹ .	Enthalpie d'adsorption supérieure à 80 kJ mole ⁻¹ .
L'adsorption est favorisée par de basses températures.	L'adsorption se manifeste à haute température.
Accroissement de l'adsorption avec la pression de l'adsorbat.	Diminution de l'adsorption avec la pression de l'adsorbat.
La quantité adsorbée sur la surface dépend davantage de l'adsorbat que de l'adsorbant.	La quantité adsorbée sur la surface dépend autant de l'adsorbat que de l'adsorbant.
Possibilité d'adsorption multicouche.	Une seule couche peut être adsorbée.
Processus généralement réversible.	Processus généralement irréversible.
Pas d'énergie d'activation appréciable impliquée dans le processus.	Une énergie d'activation peut être impliquée dans le processus.

2.4. Considérations thermodynamiques sur la physisorption.

Le processus d'adsorption physique solide-gaz ne nécessite généralement pas d'apport externe d'énergie (chaleur). Conséquemment, ce processus est qualifié de spontané et doit donc, selon les lois thermodynamiques, posséder une énergie libre négative ($-\Delta G$). Par ailleurs, si l'on admet que lors du passage de la phase gazeuse à la phase adsorbée, des degrés de liberté translationnels sont perdus, alors on déduit qu'il y a une diminution de l'entropie ($-\Delta S$). Dans ce cas, comme ΔS et ΔG sont reliés tels

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (4)$$

on conclut que la variation d'enthalpie (ΔH) doit être négative et le processus exothermique. Remarquons que l'enthalpie d'adsorption est souvent dénommée *chaleur isostérique d'adsorption* dans la littérature (avec un signe opposé). Cette quantité peut se calculer directement à partir de mesures calorimétriques ou indirectement d'après des données d'isothermes d'adsorption. Dans ce dernier cas, elle est donnée par l'expression

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_{N_A} = -\frac{\Delta H}{RT^2}, \quad (5)$$

où P , T et R désignent respectivement la pression, la température et la constante des gaz.

Plus explicitement, cette relation peut s'écrire telle

$$(\ln P)_{N_A} = -\Delta H (RT)^{-1} + \text{Cste.} \quad (6)$$

La chaleur isostérique d'adsorption est donc calculable à partir de la pente de l'isostère d'adsorption (courbe à densité constante). En outre, elle vaut environ 5 KJ mole^{-1} pour l'adsorption d'hydrogène sur le charbon activé AX-21. Ce résultat est notamment en accord avec la théorie [29].

2.5. Cinétique d'adsorption.

Selon la théorie cinétique des gaz, le nombre de molécules de masse m entrant en collision avec 1 cm^2 de surface par seconde à une pression p est donné par

$$\frac{dN}{dt} = p (2\pi mkT)^{-\frac{1}{2}}. \quad (7)$$

Cette relation montre que l'adsorption est favorisée à haute pression ainsi qu'à basse température. Supposons que la probabilité qu'une molécule entrant en collision avec la surface soit adsorbée est Ω . Cette probabilité influencera le taux d'adsorption à la surface telle que

$$\text{Taux d'adsorption à la surface} = \frac{dN}{dt} = \Omega p (2\pi mkT)^{-\frac{1}{2}}. \quad (8)$$

La probabilité d'adhésion Ω dépend de divers facteurs. En particulier, si l'adsorption nécessite une énergie d'activation, alors seules les molécules possédant une énergie suffisante pour franchir la barrière de potentiel peuvent être adsorbées. De plus, la probabilité qu'une molécule soit adsorbée dépend aussi de la nature de la surface. La molécule incidente à la surface possède une énergie cinétique qui doit être libérée lors de l'adsorption. Si cette énergie n'est pas dissipée rapidement par la surface, alors la molécule désorbera immédiatement. Par ailleurs, la probabilité Ω prendra différentes valeurs selon le site d'adsorption. Par exemple, dans l'adsorption chimique, une molécule ne peut s'adsorber sur un site déjà occupé, alors que dans l'adsorption physique, le nombre de couches de molécules adsorbées est variable faisant ainsi différer les propriétés des sites.

2.6. L’absorption.

L’absorption, contrairement à l’adsorption, n’est pas un phénomène limité à la surface mais une réaction impliquant la pénétration de molécules de l’adsorbat à l’intérieur de l’adsorbant. Elle est difficilement distinguable de l’adsorption lors des mesures de stockage d’hydrogène. Conséquemment, à défaut d’une meilleure connaissance des mécanismes impliqués dans l’interaction nanostructure-hydrogène, le terme *adsorption* est le plus souvent employé pour désigner un gain d’hydrogène sur ces matériaux. Voir par exemple [1,9].

Chapitre 3. Matériaux étudiés

3.1. Charbon activé AX-21.

Les charbons activés sont généralement synthétisés par séparation des substances bitumineuses (activation) du charbon brut. Ce dernier provient de la pyrolyse de matières organiques, telles le bois et les coquilles de noix, et parfois de produits synthétiques tels le caoutchouc et les plastiques. Tel qu'illustré à la Figure 3, l'activation a pour effet de créer une structure graphitique poreuse ayant une certaine capacité d'adsorption. On peut distinguer essentiellement deux types d'activation, soit l'activation physique et l'activation chimique. La première est le plus souvent effectuée par exposition du charbon brut à l'eau ou au dioxyde de carbone dans un milieu porté à haute température. La seconde se fait habituellement par imprégnation du charbon brut d'un agent réactivé suivi d'un lavage à l'eau dans des conditions de températures modérées. Les structures de graphite formées dans l'un ou l'autre des cas peuvent être arrangées plus ou moins régulièrement et posséder des surfaces spécifiques allant jusqu'à $3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [13].

Plusieurs expériences ont été réalisées sur le charbon activé physiquement AX-21. Ce charbon activé, dérivé de la noix de coco, possède une surface spécifique de l'ordre de $3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ et donne des résultats d'adsorption intéressants [13] à basse température (5 % masse à 77 K et 3.5 MPa), mais est nettement moins performant à température ambiante comme le montreront les résultats du Chapitre 5.

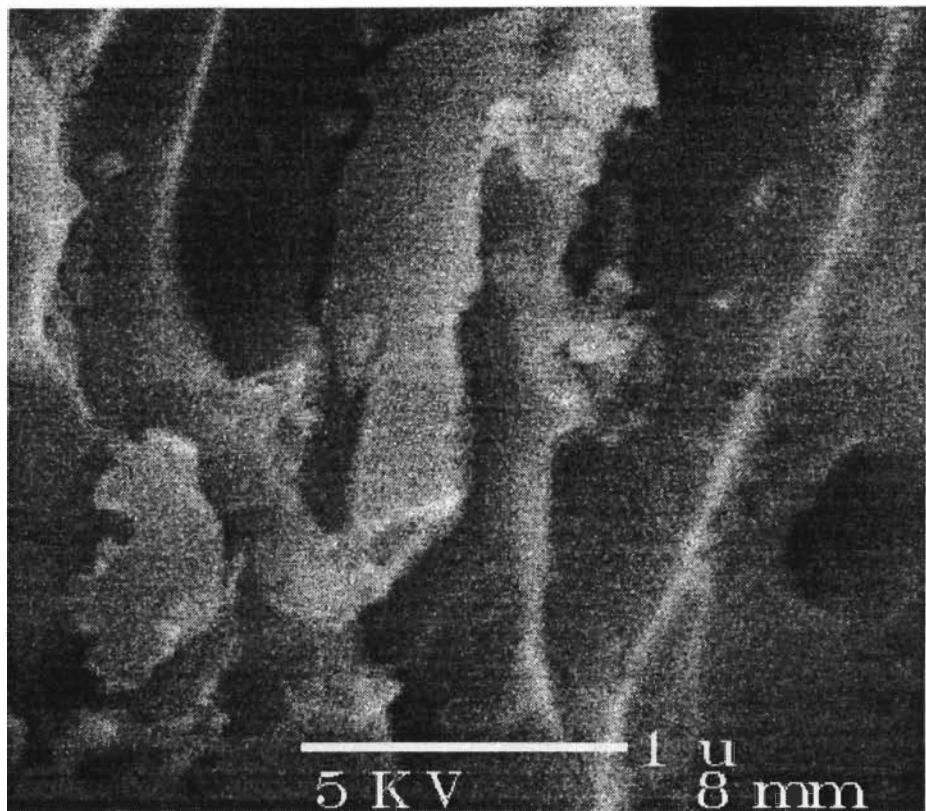


Figure 3. Photographie prise au microscope électronique (SEM) d'un échantillon de charbon activé provenant de la pyrolyse de la noix de coco.

3.2. Nanofibres de carbone.

Les nanofibres (Figure 4) consistent en des plaquettes de graphite disposées selon diverses orientations par rapport à un vecteur axial donné. Une propriété intéressante de ces structures est la présence d'un grand nombre de rebords aux extrémités des plaquettes pouvant hypothétiquement constituer des sites d'adsorption. Ces fibres ont des longueurs variant de 5 à 100 μm et des sections allant jusqu'à quelques centaines \AA^2 .

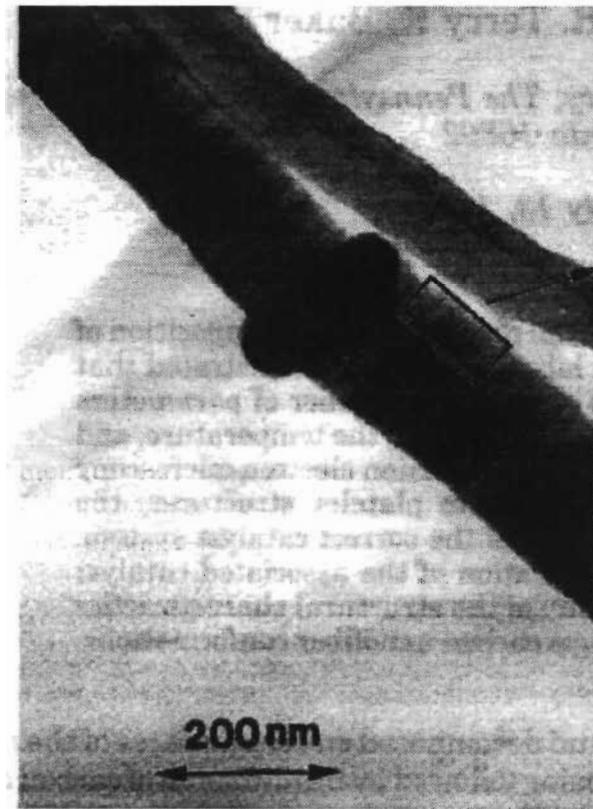


Figure 4. Nanofibres de carbone de type « platelet » observées au microscope électronique (d'après Baker). Les échantillons étudiés consistent en un enchevêtrement de plusieurs fibres.

3.3. Formation d'une nanofibre à partir d'un catalyseur [27].

Les étapes de la formation des nanofibres sont illustrées à la Figure 5. Lorsqu'un hydrocarbone est adsorbé sur une surface (A) de métal et que les conditions sont réunies pour permettre à un lien C-C de se scinder, les particules résultantes peuvent alors se dissoudre à l'intérieur même du catalyseur (B).

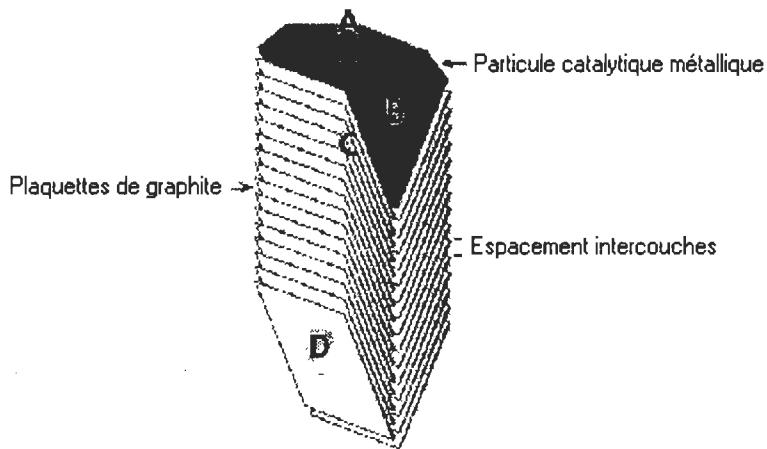


Figure 5. Formation d'une nanofibre.

Par la suite, ces molécules peuvent migrer à travers le catalyseur vers les faces et finalement précipiter à l'interface (C) pour former une nanostructure de carbone. Le degré de perfection cristalline de la fibre formée (D) est fonction du catalyseur, du gaz réactant et de la température.

Il existe différentes géométries de nanofibres. Par exemple, on rapporte dans la littérature des expériences menées sur des types « tubulaires », « herringbone » et

« platelet » qui se distinguent par l'orientation de leurs vecteurs normaux aux plans de graphite par rapport à l'axe de la fibre. La Figure 6 représente des projections de ces structures dans un plan en deux dimensions.

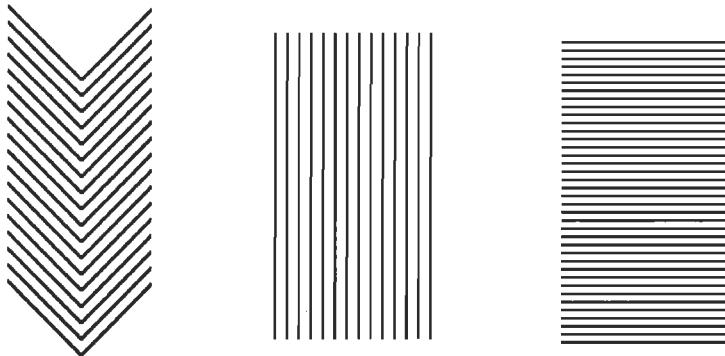


Figure 6. Projections dans un plan de différentes géométries de nanofibres.

Mentionnons que les nanofibres peuvent contenir des impuretés telles des résidus de catalyseur et des structures de carbone amorphe provenant de la synthèse, ou encore, des particules métalliques catalytiques dont la présence peut être favorable pour améliorer leur capacité d'adsorption. Ces impuretés pourraient influencer certaines caractéristiques géométriques telles l'espacement et l'orientation des plans de graphite constituant la nanofibre. Finalement, les nanofibres de carbone ne doivent pas être confondues avec les nanotubes de carbone, ces derniers, de forme tubulaire, pouvant être représentés comme l'enroulement d'un plan de graphite (nanotube à simple paroi) ou de plusieurs plans de graphite disposés concentriquement (nanotube à multiple parois).

3.4. Les nanofibres utilisées dans nos expériences.

Les nanofibres utilisées au cours de nos expériences ont été préparées à l'INRS par l'équipe du professeur J. P. Dodelet. La plupart de ces nanofibres ont été synthétisées par décomposition catalytique de l'acétylène ou de l'éthylène sur un catalyseur composé soit de nickel ou d'un mélange de nickel et de cuivre. Certains échantillons ont reçu des traitements supplémentaires ; des nanofibres ont été *insérées* et d'autres *exfoliées* selon des méthodes expliquées à la section 3.4.3. Les prochaines pages exposent la façon dont ces structures ont été synthétisées.

3.4.1. Préparation avec support.

Cette méthode consiste d'abord à disperser un nitrate de métal sur un support constitué de gel de silicate. Par la suite, une calcination à 500°C sous oxygène ainsi qu'une réduction sous hydrogène de ce gel mène à la synthèse d'un catalyseur. Les nanofibres sont formées lorsque ce catalyseur est chauffé à 450°C sous un flux d'acétylène. Le catalyseur est soit composé de nickel ou d'un mélange de nickel et de cuivre. Les nanofibres ainsi formées contiennent des particules de catalyseurs qui peuvent être éliminées par un traitement à l'acide (mélange de H_2SO_4/HNO_3). Toutefois, elles comportent aussi le support qui lui est difficile à éliminer, ce qui constitue le principal inconvénient de cette approche.

3.4.2. Préparation sans support.

Un nitrate de métal est d'abord précipité en présence de carbonate de sodium puis lavé et séché. Le précipité est par la suite oxydé sous oxygène à 500°C et réduit sous hydrogène également à 500°C. Le catalyseur ainsi formé est exposé soit à l'acétylène à 500°C ou à l'éthylène à 600°C afin d'obtenir des nanofibres. Ces deux gaz sont parfois utilisés en présence de différentes proportions de H₂ et d'Ar. Il semble en effet que la présence d'hydrogène à ce stade de la synthèse puisse influencer l'orientation des plans graphitiques et, par le fait même, la surface spécifique. Les conditions de synthèse suivantes ont été variées

-taux de nickel et de cuivre dans les catalyseurs,

-température de réaction,

-type de gaz réactif,

-temps de préparation du catalyseur.

3.4.3. Insertion et exfoliation.

L'insertion consiste à introduire des composés, tels des acides et des métaux, entre les plans de graphite de la nanofibre ou d'autres formes de carbone graphitisées (voir Figure 7). Ce traitement vise à augmenter la distance interplanaire de façon à favoriser la diffusion de l'hydrogène dans la structure. L'exfoliation (désinsertion) consiste à retirer les particules insérées tout en conservant l'espacement interplanaire de

la structure. Elle permet donc d'élargir l'espacement interplanaire sans que l'accès y soit limité par des particules insérées. L'exfoliation se fait par chauffage à des températures relativement hautes suivies d'un lent refroidissement de la structure jusqu'à la température ambiante. Il est d'ailleurs important que ce refroidissement soit lent afin d'éviter un resserrement des plans.

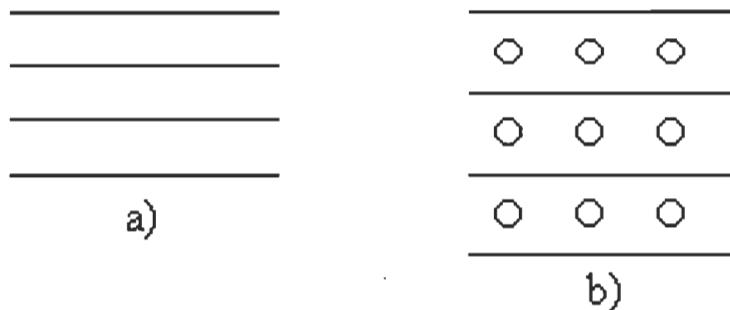


Figure 7a et 7b. Composés non insérés (a) et insérés (b). On remarque l'accroissement de l'espace interplanaire par les particules insérées.

3.5. L'adsorption dans les nanofibres de carbone.

Il n'existe pas présentement de modèles théoriques pouvant expliquer adéquatement l'adsorption sur les nanofibres de carbone. L'hypothèse retenue [3,9] pour l'instant avance que les plaquettes de graphite constituant les fibres forment un ensemble de sites d'adsorption potentiels et que l'espacement entre ces plaquettes pourrait s'accroître favorisant ainsi la diffusion et l'adsorption des molécules d'hydrogène.

Il demeure maintes questions relatives aux forces participant au mécanisme d'adsorption sur les nanofibres de carbone. Entre autres, des interactions chimiques et physiques combinées pourraient bien se manifester sur ces plaquettes [3]. Certains auteurs [5] avancent aussi que l'insertion de catalyseurs alcalins pourrait augmenter la capacité d'adsorption des nanofibres. Finalement, remarquons que l'espacement entre les plaquettes de graphite est de 3.37Å alors que le diamètre cinétique de l'hydrogène est de 2.89Å. L'hydrogène pourrait donc accéder à l'espace entre les plans graphitiques.

3.5.1. Modélisation de l'adsorption dans les nanofibres de carbone.

Des simulations de l'adsorption dans les nanofibres de carbone ont été réalisées par [28]. Ces auteurs ont étudié, à l'aide de simulations Monte Carlo, les effets sur l'adsorption de variations de la forme et de la portée du potentiel d'interaction solide-fluide. Selon leurs résultats, si la forme du potentiel est maintenue constante, alors la profondeur du puit de potentiel doit être multipliée par un facteur 150 de façon à reproduire les résultats expérimentaux [3]. D'autres part, si la portée du potentiel est variée de r^{-6} à r^{-4} , alors la profondeur du minimum du potentiel doit être multipliée par un facteur 30 afin de reproduire les résultats expérimentaux cités précédemment. Finalement, dans les deux cas, les énergies de liaisons correspondent à de la chimisorption. Il n'existe donc pas, selon eux, de potentiel graphite-hydrogène physique raisonnable permettant de décrire une adsorption relativement grande telle que celle rapportée dans la littérature.

Chapitre 4. Revue de la littérature

4.1. Expériences de stockage d'hydrogène sur les nanofibres de carbone.

Chambers et al. [3] auraient obtenu des capacités d'adsorption d'hydrogène à 25°C et 12 MPa de 11 %, 45 % et 50 % masse. Leurs mesures ont été effectuées sur un appareil de type volumétrique. Ils ont, entre autres, noté qu'une partie de l'hydrogène adsorbée ne pouvait être désorbée sans un apport de chaleur, les amenant à supposer la présence d'interactions chimiques entre les nanofibres et l'hydrogène. De plus, ils expliquent la grande capacité de stockage de ces matériaux par un écartement des plans de graphite facilitant la formation d'une ou plusieurs couches d'hydrogène. Leurs résultats ont toutefois été mis en doute. Ahn et al [14] ont mesuré, sur un appareil volumétrique, une capacité de stockage d'environ 0.08 % masse sur des nanofibres de carbone, soit l'équivalent du graphite. Néanmoins, ils ont remarqué que ces dernières adsorbent davantage d'hydrogène par unité de surface spécifique que d'autres formes de carbone. Ils expliquent ce phénomène par des irrégularités sur la surface des nanofibres ne pouvant être détectées par les molécules d'azote utilisées lors de la mesure des surfaces spécifiques, la molécule d'azote étant plus grosse que celle de l'hydrogène.

Remarque sur la notation utilisée

La capacité d'adsorption est le plus souvent exprimée en % masse, ce qui correspond à la densité d'énergie gravimétrique (rapport de la masse de l'adsorbat sur celle de l'adsorbant). Elle est parfois aussi exprimée en L g⁻¹ (rapport du nombre de litres d'adsorbat à température et pression normales sur la masse de l'adsorbant) ou en rapport H/C (nombre d'atomes d'hydrogène sur le nombre d'atomes de carbone).

Dans ce document, l'adsorption sera exprimée en % masse.

Lin et al. [5] ont mesuré une adsorption d'hydrogène variant de 14 % à 20 % masse selon les échantillons étudiés à des températures allant de 200°C à 400°C. Ils ont utilisé des nanotubes dopés au lithium ainsi que d'autres dopés au potassium pour réaliser leurs expériences. Leurs mesures ont été effectuées sur un appareil thermogravimétrique (TGA). Ces auteurs mentionnent qu'ils utilisent des nanotubes de carbone, mais, selon [9], il s'agirait plutôt de nanofibres étant donné la façon dont les échantillons sont synthétisés. Dans le cadre d'une autre publication [6], ces mêmes auteurs présentent des résultats obtenus sur des nanotubes multiparois non dopés. A l'aide d'un TGA, ils ont mesuré une capacité d'adsorption de 0.25 % masse sur ces échantillons. Ils affirment également qu'en ajustant la composition du catalyseur lors de la synthèse, il est possible de contrôler la dimension des nanotubes. Cheng et Al [12], ont mesuré une capacité d'adsorption allant de 10 % à 13 % masse sur des nanofibres de carbone et ce, suivant une approche volumétrique. Ils ont examiné l'effet des cycles d'adsorption/désorption sur ces structures à la température de la pièce et déterminé qu'après deux cycles, la capacité de stockage diminuait à 70 % de sa valeur maximale. Ils déduisent à partir d'expériences de diffraction aux rayons X que la structure est dégradée en partie par ces cycles. Ils attribuent la forte capacité d'adsorption à une grande surface spécifique et au passage des molécules adsorbées sur cette surface vers les parties internes de la structure. Ils affirment que cette dernière est creuse et suggèrent que l'hydrogène puisse y condenser.

Yang [10] a repris les expériences menées par Lin et al et a découvert que la pureté de l'hydrogène, en particulier sa teneur en eau, peut influencer considérablement

l'adsorption sur des nanofibres dopées au lithium. Dans ses expériences, il a suivi le même protocole que Lin et al, mais en changeant le gaz 99.999 % pur par le gaz 99.99% pur, ce dernier étant plus riche en eau. Il a constaté qu'en utilisant de l'hydrogène 99.999 % au lieu de 99.99 % pur, l'adsorption mesurée passe de 20 % à 2.5 % masse dans le cas des nanofibres dopées au lithium et de 14 % à 1.8 % masse dans le cas des nanofibres dopées au potassium. Son article remet donc sérieusement en doute les résultats intéressants qu'avaient obtenus Lin et al et montre l'importance d'éviter toute contamination de l'adsorbat par l'eau pour les mesures gravimétriques. Gupta et al. [7] ont pour leur part mesuré une capacité d'adsorption d'hydrogène de 10 % masse sur des nanofibres de carbone et ce, à température ambiante et une pression de 12 MPa. Ströbel et al. [11] ont mesuré le pouvoir adsorbant de différents échantillons de carbone dont des matériaux fibreux à l'aide d'une analyse gravimétrique. Ils ont trouvé une adsorption sur ces structures pouvant atteindre 1.5 % masse à température ambiante et à 12 MPa. Ils ont remarqué que les capacités d'adsorption des nanofibres étudiées n'étaient pas corrélées à leurs surfaces spécifiques, ce qui diffère des charbons activés. Ils suggèrent, à titre d'explication, que la surface mesurée par l'azote diffère de celle accessible à l'hydrogène.

Pinkerton et al [15] ont également repris les expériences de Lin et al et ont obtenu des résultats plus modestes. En effet, ils ont mesuré une adsorption d'hydrogène de 1.3 % masse à la pression atmosphérique dans le graphite intercalé au potassium à l'aide d'un appareil thermogravimétrique. De plus, ils ont trouvé qu'une faible partie du gaz adsorbé est récurable par désorption (0.2 % masse) lors d'un cyclage entre 200°C et 340°C. Ils ont, par la suite, fait des tests à l'aide d'un système volumétrique et ont

mesuré une adsorption de 1.0 % masse à 0.2 MPa dont 0.28 % masse est récupérable par désorption. On retient de leurs expériences la complémentarité des approches gravimétrique et volumétrique. L'appareil volumétrique mesure de l'hydrogène disparaissant de la phase gazeuse tandis que la balance gravimétrique peut confirmer qu'une quantité similaire de gaz contribue au poids de l'échantillon. En outre, ces auteurs suggèrent fortement de prendre des précautions pour éviter la contamination lors de mesures gravimétriques. Par ailleurs, ils sont non seulement en accord avec Yang concernant les erreurs de mesure liées à la présence d'eau dans l'hydrogène utilisé mais ont aussi démontré que des changements de masse peuvent être lus sur la balance en absence d'hydrogène et d'échantillon. En fait, ils ont trouvé qu'une réaction chimique entre le catalyseur et de faibles présences d'eau et d'oxygène est à la base de ces erreurs. Finalement, mentionnons que ces auteurs ont collaboré avec nous pour la caractérisation de certains échantillons de nanofibres et ont également mesuré une capacité inférieure à 1% masse.

4.2. Expériences de stockage d'hydrogène sur les nanotubes de carbone.

A.C. Dillon et al. [1] estiment que des nanotubes peuvent adsorber entre 5 % et 10 % masse d'hydrogène. Leurs expériences ont été menées sur un échantillon de suie non purifiée ayant une masse de 1mg et contenant entre 0.1 % et 0.2 % de nanotubes. Ils ont obtenu une adsorption de 0.01 % masse sur cet échantillon à 0°C et 0.04 MPa et ont alors émis l'hypothèse que le gaz est adsorbé seulement par les nanotubes. Par extrapolation, ils ont alors déduit une capacité d'adsorption de 5 % masse. Les auteurs avancent que le gaz condense à haute densité à l'intérieur de nanotubes à simple paroi de faibles diamètres. Leur technique TPD (Temperature Programmed Desorption) suggère que cette condensation se fait dans des conditions ne provoquant pas d'adsorption dans des matériaux mésoporeux standards. Plus récemment, ils ont mesuré dans des conditions de pression et de température ambiante, des capacités d'adsorption allant de 3.5 % masse à 4.5 % masse sur des échantillons de nanotubes synthétisés par évaporation au laser et purifiés [2]. Et, une fois optimisés, ces échantillons atteignaient 7 % masse [35]. Ahn et al. [16] ont obtenu une capacité d'adsorption de 8% masse à 80 K sur des paquets de nanotubes (crystalline ropes). Ces auteurs ont déduit que l'hydrogène est d'abord adsorbé sur les surfaces externes et par la suite, pour des pressions supérieures à 4 MPa à 80 K, une transition de phase se traduisant par une séparation des tubes les uns des autres se manifeste. Les tubes ainsi séparés donneraient l'accès du gaz à une plus grande surface. Leurs mesures ont été effectuées sur un appareil de type volumétrique. Dresselhaus et al [8] ont réalisé des mesures d'adsorption sur des nanotubes à simple paroi et ont obtenu une capacité d'adsorption de 4.2 % masse à température ambiante et à

10 MPa. De plus, ils ont déduit que 78.3 % de l'hydrogène adsorbé pouvait être désorbé à la pression atmosphérique et température ambiante tandis que la quantité résiduelle nécessiterait un certain apport de chaleur pour désorber.

4.3 Conclusion

Les résultats montrent que les nanotubes de carbone ont apparemment une capacité d'adsorption intéressante ce qui ne semble pas être le cas pour les nanofibres de carbone. Pour ces derniers, les résultats obtenus par les différentes équipes sont particulièrement contradictoires.

Chapitre 5. Approche expérimentale

5.1. Méthode de mesure volumétrique.

La quantité de gaz adsorbée correspond au nombre de moles d'adsorbat, n'étant plus en phase gazeuse, accumulé dans le voisinage de la surface d'un adsorbant. Tel que décrit précédemment (section 2.1), cette quantité est définie comme l'excès de gaz de surface donné par la relation (2)

$$n_a = \int (\rho_i^s - \rho_i^g) dV.$$

La densité de l'adsorbat dans l'espace d'adsorption ρ_i^s n'est pas mesurable directement et conséquemment, l'excès de gaz de surface doit être mesuré à partir de propriétés de la phase gazeuse mesurables expérimentalement. En outre, une façon de mesurer cet excès est d'évaluer la différence entre la quantité d'adsorbat en phase gazeuse retrouvée dans un volume contenant un adsorbant et la quantité qu'on observerait dans un même volume sans adsorbant. A cette fin, on utilise un système permettant de détendre un gaz entre deux volumes connus ; un volume V_r de référence et un volume V_m constituant le volume accessible au gaz à l'intérieur du porte-échantillon lorsque l'adsorbant y est présent. De cette façon, l'excès de gaz de surface peut s'écrire comme

$$n_a = \left[\sum_j^k (\rho_{r,j}^i - \rho_{r,j}^f) V_r \right] - \rho_{m,k}^f V_m, \quad (9)$$

où les indices i et f se réfèrent aux conditions avant et après expansions et ρ désigne la densité de la phase gazeuse. Le terme $\sum_j^k (\rho_{r,j}^i - \rho_{r,j}^f) V_r$ constitue le nombre total de

moles ayant passé du volume V_r au volume V_m après k expansion tandis que le terme $\rho_{m,j}^f V_m$ est le nombre de moles en phase gazeuse (gaz non adsorbé) se trouvant dans V_m après ces k expansions. Ces deux termes seraient égaux dans le cas où l'échantillon ne contenait aucun adsorbant. De même ces deux termes seraient égaux si l'échantillon n'avait aucun pouvoir d'adsorption. Dans le cas contraire, la différence entre ces deux termes correspond à la quantité de gaz adsorbée. D'autre part, cette relation peut s'écrire de façon récurrente telle que

$$n_a(j) = n_a(j-1) + (\rho_{r,j}^i - \rho_{r,j}^f) V_r + (\rho_{m,j-1} - \rho_{m,j}) V_m. \quad (10)$$

Cette dernière expression ne fait plus intervenir de sommation et permet donc le calcul du nombre de moles adsorbées à partir des données d'une $j^{\text{ème}}$ expansion et de celle la précédent. C'est la relation utilisée dans le programme d'acquisition et de contrôle Labview du système de mesure automatisé. On retrouve en Annexe 1 une démonstration des relations de la méthode volumétrique.

5.2. Remarques sur les quantités intervenant dans les calculs d'adsorption selon la méthode volumétrique.

Certaines quantités ont dû être évaluées à l'aide de méthodes particulières. Il s'agit du volume mort et de la densité de la phase gazeuse.

5.2.1. La mesure du volume mort.

Le volume V_m , constituant le volume accessible au gaz libre à l'intérieur du porte-échantillon lorsque l'échantillon est présent, est couramment qualifié de *volume mort*. Il inclut notamment le volume entourant l'échantillon, le volume interparticulaire ainsi que celui engendré par la porosité du matériau. Une expansion avec un gaz inerte (n'interagissant pas avec la surface) permet généralement de mesurer avec suffisamment de précision le volume mort lorsque les conditions de pression et de température sont modérées. Il peut se calculer à partir des données d'une expansion par la relation

$$V_m \equiv V_{\text{mort}} = \rho_f^{-1} (\rho_i - \rho_f) V_r. \quad (11)$$

Notons également qu'en connaissant la masse d'échantillon à l'intérieur du volume de mesure, il est possible, à l'aide de la connaissance du volume mort et du volume du port-échantillon vide, de déterminer la densité ρ de l'échantillon tel que

$$\rho_{\text{échantillon}} = \frac{m_{\text{échantillon}}}{V_{\text{porte-échantillon}} - V_m}$$

Cette quantité permet entre autres de comparer la densité de l'adsorbant avec un matériau de référence connu. Dans le cas des nanofibres et du charbon activé, leur densité est systématiquement comparée avec celle connue du graphite qui est de 2.28 g ml^{-1} . S'il y avait divergence importante avec cette valeur, une vérification supplémentaire des données d'expansion permettrait parfois d'isoler un problème de mesure.

5.2.2. La mesure de la densité de la phase gazeuse.

La densité de la phase gazeuse est calculée à l'aide de la loi des gaz réels

$$\rho = P(ZRT)^{-1}. \quad (12)$$

Cette formule demande une connaissance du facteur de compressibilité Z qui dépend lui-même de la pression et de la température. Pour le calculer avec précision, le programme standardisé NIST Standard Reference Database [24] est utilisé.

5.3. Traitement thermique.

Le traitement thermique des échantillons vise à libérer, par un apport de chaleur, les sites d'adsorption potentiels. En effet, nous soupçonnons la présence de contaminants adsorbés et de groupes fonctionnels pouvant restreindre l'accès à des sites d'adsorption dans les échantillons. Le chauffage des échantillons sous vide et en atmosphère neutre constitue des façons de libérer les sites d'adsorption. En particulier, on estime que des températures de l'ordre de 1000 °C auront pour effet de briser des liaisons pouvant se former entre les molécules adsorbées indésirables et la structure de carbone. Les traitements thermiques sont notamment discutés dans [4].

5.3.1. Système de dégazage par courant de gaz inerte à haute température.

Ce traitement consiste essentiellement à exposer un échantillon pendant environ une heure, et ce, dans un milieu porté à 1000 °C où circule un faible courant d'hélium. Il est effectué immédiatement avant la mesure d'adsorption. Un four en céramique tubulaire et un tube de quartz à l'extrémité duquel est connectée une entrée d'hélium constituent, comme le montre la Figure 8, l'essentiel de ce système. L'échantillon est introduit dans le tube en quartz à l'aide d'une barquette à combustion en céramique. Un débit-mètre permet aussi de contrôler le courant de gaz. Après le traitement, l'échantillon dégazé est immédiatement transféré vers le porte-échantillon du système de mesure d'adsorption.

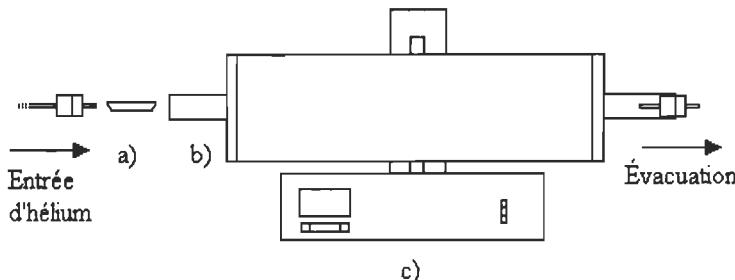


Figure 8. Système de traitement thermique : une barquette à combustion (a) contenant l'échantillon est insérée à l'intérieur d'un tube en quartz (b) dans lequel circule un courant d'hélium. Un four tubulaire (c) porte le tube en quartz à 1000 °C.

5.3.2. Dégazage *in situ*.

Il est possible de dégazer l'échantillon à même le porte-échantillon servant à la mesure d'adsorption. Un filament chauffant, dont l'intensité est modulée par un contrôleur proportionnel-différentiel-intégral (PID), est enroulé autour du porte-échantillon. De cette façon, l'échantillon peut être porté* à 200°C sous vide ou en présence d'un gaz. Cette approche possède l'avantage qu'aucune contamination ne soit possible par contact de l'échantillon avec l'air.

* *Le porte échantillon est conçu pour supporter en théorie des températures allant jusqu'à 500°C. Toutefois, l'exposition à de telles températures n'est pas souhaitable. Des surfaces finement polies scellent hermétiquement le porte-échantillon en serrant entre elles un joint torique d'acier inoxydable. Le chauffage semble favoriser l'adhésion de ces surfaces sur le joint. L'ouverture subséquente du porte-échantillon provoquerait donc une altération de ces composantes. Cela a probablement été la cause de certaines fuites. Le chauffage (sur un nouveau porte-échantillon) se fera dorénavant à des températures inférieures (<200°C).*

5.4. Calcul des surfaces spécifiques.

La connaissance de la grandeur de la surface spécifique d'un matériau est particulièrement utile puisqu'elle est généralement liée à sa capacité d'adsorption [25]. La surface, associée à la porosité du matériau, forme habituellement une étendue de sites d'adsorption potentiels pouvant mener à la création d'une première couche de molécules adsorbées. La capacité monocouche n_m (en moles g⁻¹) est définie comme la quantité d'adsorbat pouvant entrer dans une couche moléculaire simple et complète sur la surface d'un adsorbant de masse unitaire (1g). Elle est liée à la surface A de 1 g d'adsorbant par l'expression

$$A = n_m a_m N_{AV}, \quad (13)$$

où a_m est la surface moyenne occupée par une molécule d'adsorbat dans la monocouche et N_{AV} , le nombre d'Avogadro. On peut obtenir la capacité monocouche à partir d'une isotherme d'adsorption en interprétant cette dernière en termes quantitatifs. A cette fin, le modèle le plus couramment utilisé est sans doute celui de Brunauer, Emmet et Teller.

5.4.1. Le modèle de Brunauer, Emmet et Teller (BET).

Ce modèle lie la pression p , la pression de saturation de l'adsorbat p_0 , le nombre de moles adsorbées n , la capacité monocouche n_m ainsi qu'un paramètre ajustable λ par la relation suivante

$$\frac{1}{n[(p/p_0)-1]} = \frac{1}{n_m \lambda} + \frac{\lambda-1}{n_m \lambda} \left(\frac{p}{p_0} \right). \quad (13)$$

La fonction

$$f(p/p_0) = (n[(p/p_0)-1])^{-1}, \quad (14)$$

est linéaire sur l'intervalle de pressions relatives p/p_0 compris entre 0.05 et 0.35. Elle est caractérisée par une pente a et une ordonnée à l'origine b données par

$$a = (\lambda - 1)(n_m \lambda)^{-1} \quad \text{et} \quad b = (n_m \lambda)^{-1}.$$

Combinant ces deux expressions, on déduit la capacité de la monocouche telle

$$n_m = (a + \lambda)^{-1}. \quad (15)$$

Connaissant la section efficace de l'adsorbat a_m , on peut calculer la surface spécifique selon la relation exposée précédemment telle que

$$S_{\text{spéc.}} = \frac{n_m N_{\text{av}} a_m}{Mm}, \quad (16)$$

où M est la masse moléculaire de l'adsorbat. Pour l'azote, les valeurs utilisées sont $a_m = 16.2 \text{ \AA}^2$ et $M=28.013 \text{ g mole}^{-1}$. En outre, les échantillons ayant fait l'objet de mesures de surfaces spécifiques BET, ont tous été caractérisés à partir d'isothermes d'adsorption d'azote à 77 K. L'appareil utilisé pour ces mesures est de type volumétrique (Autosorb-1 de Quantachrome Co.). Notons que l'on retrouve des explications détaillées ainsi que

des discussions du modèle BET dans la plupart des monographies sur l'adsorption ; voir par exemple [17,30, 34].

5.5. Expériences de diffraction des rayons X.

Le but de ces tests est d'obtenir des informations complémentaires concernant la structure de certains échantillons. Ces mesures ont été effectuées sur un appareil de marque Rigaku fonctionnant selon la méthode des poudres [26]. Au cours de ces tests, les échantillons sont disposés sur une plaque de verre à l'aide de gelée de pétrole. Ce support constitué d'un matériau amorphe produit généralement un signal d'intensité négligeable en comparaison de celui d'un métal ou autre substance cristalline. Dans le cas des nanostructures, l'intensité de ce signal de diffraction est du même ordre de grandeur que celui provenant des échantillons. Par ailleurs, afin d'éviter toute confusion entre les pics, les spectres des échantillons furent corrigés en tenant compte de l'effet des supports. Les données recueillies au cours de ces expériences ont été analysées en majeure partie avec le logiciel Jade (Jade XRD Pattern Processing and Identification Version 3.0), notamment pour localiser la position des pics de diffraction.

5.6. Systèmes de mesure volumétriques.

Les systèmes de mesure utilisés ont été spécialement mis au point dans le but de réaliser des expériences sur des échantillons de faibles masses. Si on veut mesurer, sans ambiguïté, la lecture de la chute de pression associée au processus d'adsorption, alors les volumes de mesure et de référence doivent être choisis de façon à ce que le volume de gaz adsorbé constitue une fraction significative du volume total du système. En particulier, la chute de pression à l'intérieur de ces volumes doit être plus grande que la résolution de la jauge de pression (voir Annexe 6). Les volumes des bancs d'essai servant à des mesures sur des échantillons de faibles masses ont donc été réduits par rapport à ceux des bancs d'essai habituellement utilisés.

5.6.1. Système volumétrique pour pressions dans la plage 0 – 3.5 MPa.

Le système de mesure dans la plage de pressions 0 - 3.5 MPa (Figure 10) est dérivé du banc d'essai à larges volumes (Figure 9). Il comprend un volume de mesure de 4.67 ml et un volume de référence de 8.98 ml reliés entre eux par du tube d'acier inoxydable et des raccords Swagelok. Les températures sont prises avec des thermocouples de type T (cu-constantan), les pressions sont lues avec un transducteur Heise (0 - 3.5 MPa) et une jauge à convection Varian est utilisée pour la mesure de la pression du vide. Ces instruments, mis à part la jauge à convection, sont connectés sur un module de contrôle et d'acquisition de données National Instrument modèle SCXI-1000. Ce module, géré par un programme construit en langage Labview, permet à

l'expérimentateur d'effectuer les expériences de façon manuelle ou automatisée dans un environnement Windows.

© 2012 Pearson Education, Inc.

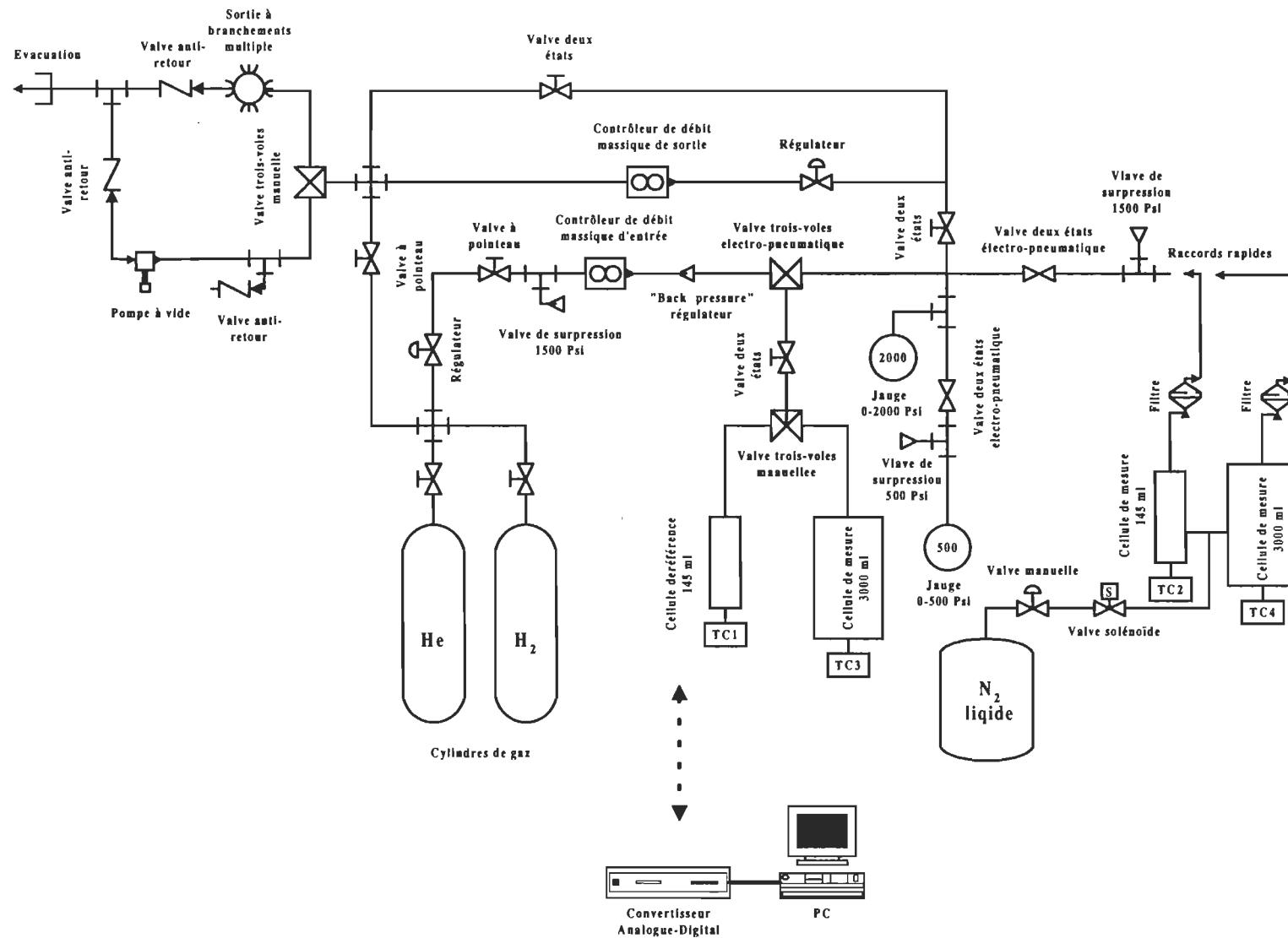


Figure 9. Système volumétrique habituellement utilisé pour les mesures d'adsorption et comprenant de larges volumes. Ce système comporte des volumes de mesure et de référence de plus de 100 ml.

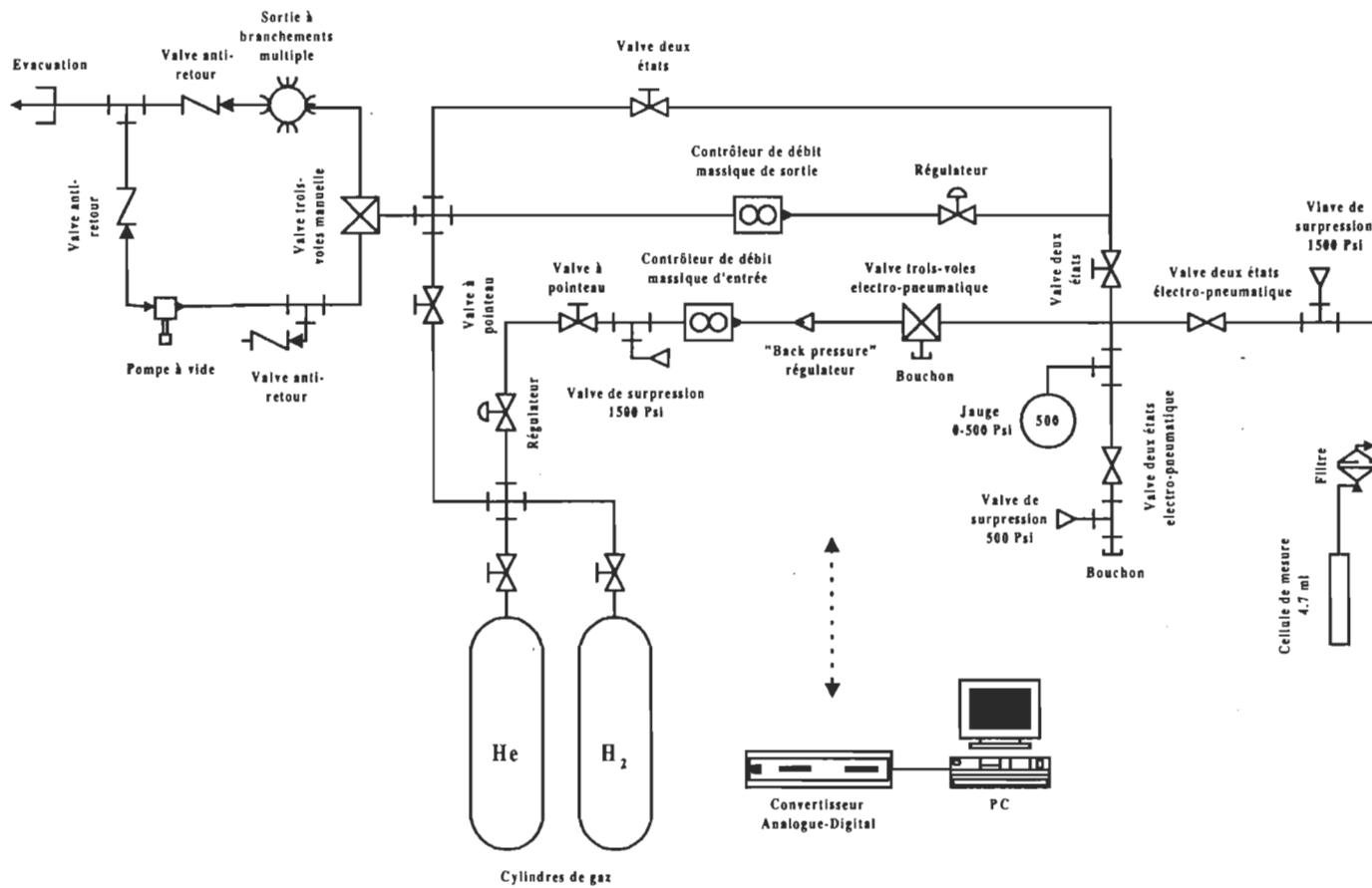


Figure 10. Système de mesure volumétrique modifié pour recevoir de faibles quantités d'adsorbant.

5.6.1.1. Caractérisation du système.

Le volume de référence a été mesuré par expansion sur un *ménisque*. Cette méthode consiste à connecter (par une valve) le volume de référence sur une colonne de verre graduée dans laquelle un ménisque de savon liquide a été introduit. Un vide relativement poussé (10 mtorr) ayant été préalablement effectué à l'intérieur de la référence, l'ouverture de la valve déplace le ménisque sur une distance correspondant au volume de la référence. Pour sa part, le volume de mesure (volume mort) est évalué à chaque expérience par expansion à partir du volume de référence tel que décrit précédemment.

5.6.1.2. Correction pour les gradients de température.

Le volume de mesure consiste en un porte-échantillon relié au volume de référence par un tube de faible diamètre. Si on veut abaisser, lors des mesures, la température de l'échantillon, ce n'est pas la totalité du volume de mesure qui subira ce changement de température, mais seulement celle plongée dans le milieu froid. Ainsi, il reste toujours une section exposée à l'air libre et qui adopte la température de la pièce. Le volume de mesure se retrouverait donc divisé en deux sections de températures différentes et la relation (10) déterminant le nombre de moles adsorbées peut s'écrire comme

$$n_a(j) = n_a(j-1) + (\rho_{r,j}^i - \rho_{r,j}^f)V_r + (\rho_{m,j-1}^f - \rho_{m,j}^f)(V_m - \tau) + (\rho_{t,j-1}^f - \rho_{t,j}^f)\tau, \quad (17)$$

où τ désigne le volume de la partie de V_m exposé à l'air. Dans les faits, notons que τ est le volume du conduit reliant la valve d'expansion et le porte-échantillon. On a supposé un changement de température discontinu sur le conduit, ce qui n'est pas tout à fait juste (en réalité un gradient s'établit entre les deux milieux). D'autre part, une autre erreur survient lorsque le niveau du milieu froid varie (ex. évaporation de l'azote liquide). Afin de minimiser ces erreurs, une ligne de faible diamètre a été utilisée pour relier le porte-échantillon au volume de référence. Cette approche se traduit toutefois par une plus grande pression du vide résiduelle lorsque l'on pompe sur le porte-échantillon. Ceci constitue également une source d'erreur et ce problème a déjà été discuté dans la littérature [33]. Finalement, lorsque les volumes du porte-échantillon et de référence sont grands par rapport au volume de la ligne (comme c'est le cas dans le système normalement utilisé), cette erreur devient négligeable.

5.6.1.3. Correction pour le volume du pointeau de valve.

Le volume du pointeau de la valve d'expansion représente une fraction non négligeable des volumes de mesure et de référence. On a d'abord déterminé sa grandeur de la même façon que le volume de référence pour ensuite l'inclure dans les calculs d'adsorption en tant que correction. Ce qui suit montre de quelle façon les calculs d'adsorption tiennent compte de cette correction.

Partant de la relation (17)

$$n_a(j) = n_a(j-1) + (\rho_{r,j}^i - \rho_{r,j}^f)V_r + (\rho_{m,j-1}^f - \rho_{m,j}^f)(V_m - \tau) + (\rho_{i,j-1}^f - \rho_{i,j}^f)\tau. \quad (18)$$

Les volumes associés aux densités mesurées lorsque la valve d'expansion est ouverte doivent, au total, être augmentés du volume correspondant à celui du pointeau de la valve V_p . Ainsi, cette expression (18) peut s'écrire comme

$$n_a(j) = n_a(j-1) + \rho_{r,j}^i V_r - \rho_{r,j}^f (V_r + 1/2 V_p) + (\rho_{m,j-1}^f - \rho_{m,j}^f) (V_m - \tau + 1/2 V_p) + (\rho_{i,j-1}^f - \rho_{i,j}^f) \tau. \quad (19)$$

On augmente ainsi chacun des volumes de la moitié du volume du pointeau afin d'obtenir un volume total réaliste. Cette correction sera apparente, comme on le verra plus tard, lors de mesures isothermiques à vide.

5.6.1.4. Limitation du système due à l'étanchéité.

Les connexions utilisées sur ce système sont du type « Swagelok ». Bien qu'elles soient de qualité, elles se détériorent tout de même lorsqu'elles sont assemblées et désassemblées. La connexion du volume de mesure devant être désassemblée à chaque changement d'échantillon, nous soupçonnons qu'elle occasionne des fuites. D'autres connexions pourraient également causer de faibles fuites étant donné que le banc d'essai a été modifié à quelques reprises. Les fuites associées aux connexions Swagelok sont négligeables pour un système fonctionnant dans des conditions *modérées*. Elles deviennent toutefois importantes lorsque les mesures sont prises, par exemple, à des pressions supérieures (~10 MPa), pendant des temps d'équilibre longs (~24 h) et à l'intérieur de volumes réduits (~15 ml). Ceci nous a amenés à réaliser un autre type de porte-échantillon plus robuste, pour des tests à 10.5 MPa.

5.6.2. Système volumétrique dans la plage de pressions 0 – 12 MPa.

Le système de mesure utilisé dans la plage de pressions 0 - 12 MPa (Figure 11) est constitué essentiellement d'un volume de mesure et d'un volume de référence respectivement de 8.38 ml et 13.53 ml. Le volume de mesure est constitué d'un assemblage de pièces VCR comprenant un joint d'étanchéité en acier inoxydable. Ce dernier étant remplacé à chaque ouverture, les risques de fuites dues à l'usure des composantes sont substantiellement réduits. Le porte-échantillon de ce système et celui utilisé dans le système 0 - 3 MPa sont comparés aux Figures 12 et 13. Le volume de référence consiste principalement en des tubes d'acier inoxydable.

Ces volumes sont reliés entre eux par une valve d'étanchéité totale Swagelok (taux de fuite en hélium de 4×10^{-9} ml std sec⁻¹ sur toutes ses composantes). Le volume de référence est également relié à une entrée de gaz par une valve de ce type. Les pressions sont lues par un transducteur Heise 0 – 13.8 MPa connecté sur le volume de référence. Toutes ces composantes sont assemblées à l'aide de tubes d'acier inoxydable et de connexions Swagelok. Les valves sont assemblées à même une plaque d'aluminium sur laquelle est fixée une sonde de température RTD Omega. De l'hydrogène et de l'hélium ultra haute pureté (99.999 % pur) sont utilisés pour les mesures d'adsorption et de volume mort respectivement. Un vide de l'ordre 1×10^{-2} torr est fait dans le volume de mesure avant chaque expérience à l'aide d'une pompe turbo (Varian Turbo Mini Pumping Station). Ce vide est mesuré à l'aide d'une jauge à convection Varian. Le système a été pressurisé sous 12 MPa d'hydrogène à la température de la pièce pendant près de 80

heures et a démontré un taux de fuite inférieur à 1 psi par 24 h. De surcroît, un appareil de détection d'hydrogène de marque Crowcon sensible à ~1 ppm est connecté sur l'enceinte du banc d'essai durant les expériences.

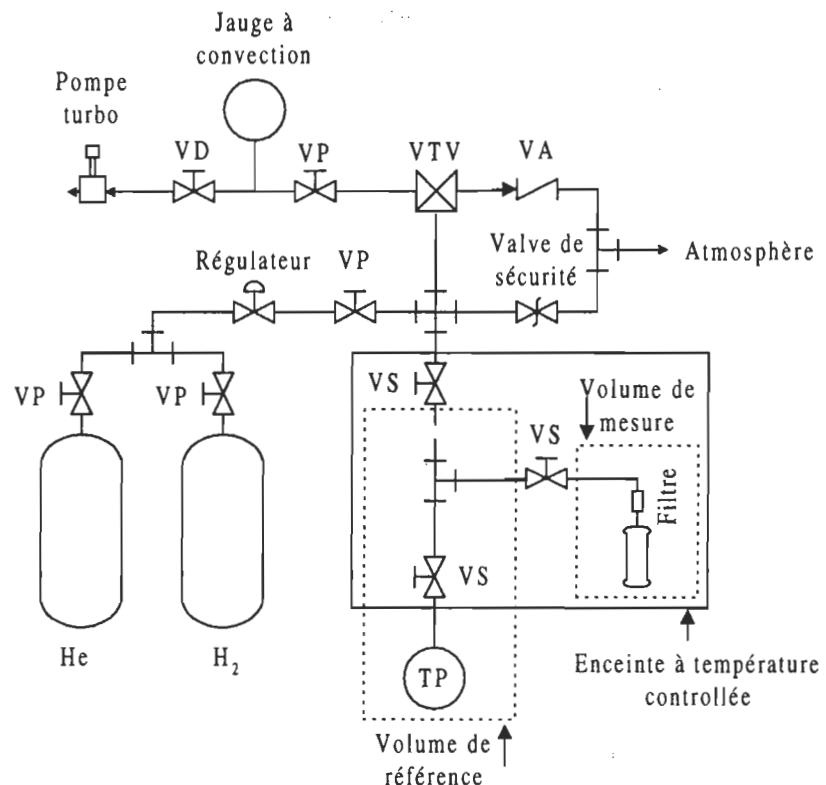


Figure 11. Système de mesure volumétrique pour mesures dans la plage 0 - 12 Mpa.

VD: Valve deux-états; VP: Valve à pointeau; VTV: Valve trois-voies; VA: Valve anti-retour; VS: Valve à soufflet; TP: Transducteur à pression.

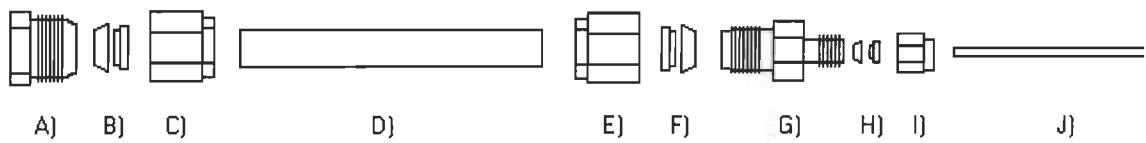


Figure 12. Porte-échantillon pour mesures dans la plage 0 – 3 MPa: (A) bouchon, (B) bagues d'étanchéité, (C) écrou; (D) tube; (E) écrou; (F) bagues d'étanchéité; (G) réducteur; (H) bagues d'étanchéité; (I) écrou; (J) tube d'acier inoxydable.

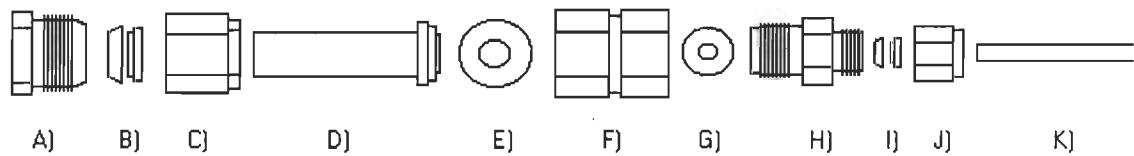


Figure 13. Porte-échantillon pour mesures dans la plage 0 - 12 MPa: (A) bouchon; (B) bagues d'étanchéité; (C) écrou; (D) tube VCR; (E) joint torique; (F) corps femelle double; (G) joint torique; (H) adaptateur VCR-Swagelok; (I) bagues d'étanchéité; (J) Écrou; (K) tube d'acier inoxydable.

5.6.2.1. Étalonnage des volumes de mesure et de référence.

Les volumes de mesure et de référence ont été déterminés par expansions à l'aide d'un volume d'étalonnage selon une méthode décrite en Annexe 3.

5.6.2.2. Correction apportée pour le volume de valve.

Une correction a été apportée et tient compte du gaz déplacé, après une seconde expansion, par la fermeture de la valve d'expansion. On observe en effet, après la fermeture de la valve, une augmentation de pression pouvant être associée à une quantité de gaz passant du volume de mesure au volume de référence. La quantité totale de moles de gaz envoyé après une seconde expansion peut être exprimée telle

$$n_T(2) = \Delta n_1 + \Delta n_2 - \Delta n_V, \quad (21)$$

où Δn_V étant le nombre de moles de gaz retourné dans le volume de référence lors de la fermeture de la valve. Cette quantité peut s'exprimer en fonction de la densité avant et après la fermeture de la valve comme

$$\Delta n_V = (\rho_{avf} - \rho_{apf}) V_r. \quad (22)$$

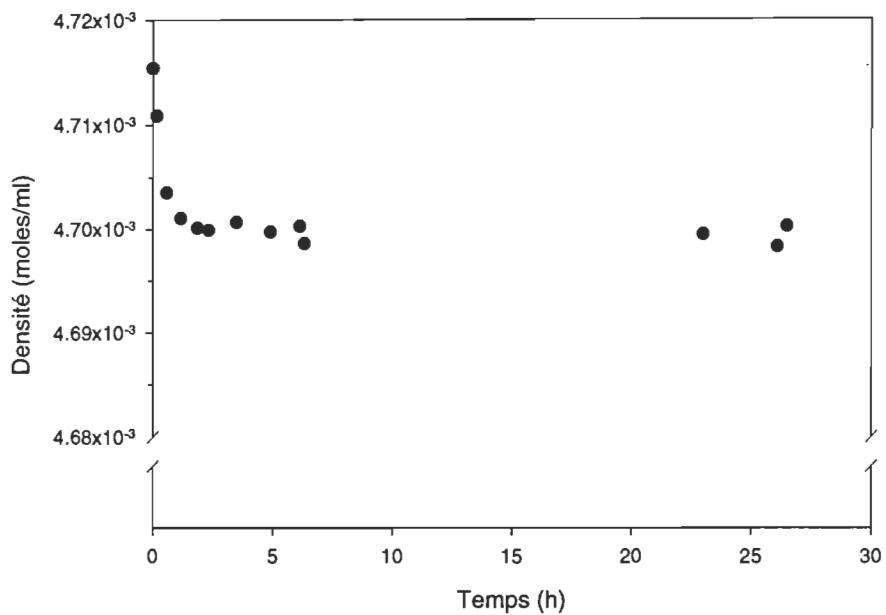
Cette correction peut donc être soustraite de l'expression (9) précédente, ce qui donne

$$n_a = \left[\sum_{j=1}^2 (\rho_{r,j}^i - \rho_{r,j}^f) V_r \right] - \rho_{m,k}^f V_m - (\rho_{avf} - \rho_{apf}) V_r.$$

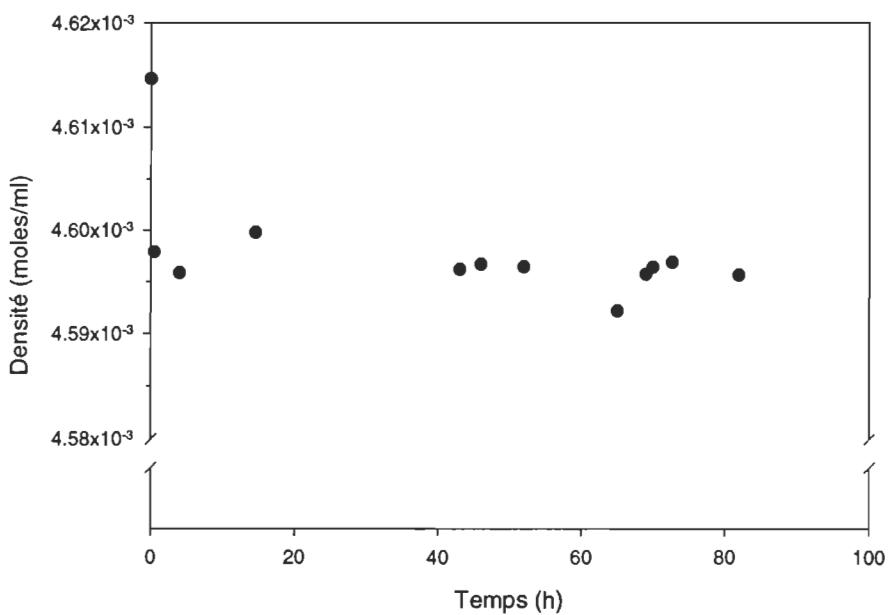
5.6.2.3. Stabilité du système.

Des tests de stabilité ont été faits, en mesurant la pression et la température en fonction du temps sur le système pressurisé. La densité est calculée (NIST12) pour chaque valeur de pression et de température lue périodiquement durant un temps relativement long. Lorsque la densité sur cette période de temps ne diminue pas de façon systématique, on conclut que la quantité de gaz à l'intérieur du système est constante et que ce dernier est étanche. On a observé, en particulier, que le système 0 – 12 MPa peut maintenir, à la température de la pièce, une pression de 12 MPa pendant plus de 80 heures sans montrer de fuites importantes. Les courbes de densités en fonction du temps sont montrées aux Figures 14a et 14b.

14a



14b



Figures 14a et 14b. Courbes de la densité de la phase gazeuse en fonction du temps autour de 12 MPa.

5.6.2.4. Qualité du vide.

Il importe d'effectuer un vide relativement poussé dans le volume de mesure avant les expansions, des quantités résiduelles de gaz dans ce volume pouvant mener à une sous-estimation de l'adsorption. Afin d'obtenir un vide satisfaisant, une pompe performante, des composantes étanches et un assemblage facilitant le pompage du gaz ont été utilisés. Notons que les conduits reliant les volumes à la pompe doivent être de diamètres suffisamment grands pour favoriser le pompage. En effet, l'écoulement d'un gaz est considérablement réduit lorsque le libre parcours moyen de ses molécules est du même ordre de grandeur que le diamètre du conduit (écoulement moléculaire) [31]. Dans ce cas, les molécules sont souvent en collision avec les parois du tube et ne se laissent donc pas entraîner aisément. Lorsque le libre parcours moyen est inférieur au diamètre du conduit (écoulement visqueux), les molécules ont tendance à s'entraîner les unes les autres de façon ordonnée et le taux d'écoulement est plus grand. Afin d'améliorer la qualité du pompage, le diamètre des plus petits conduits du système 0 - 12 MPa a été doublé par rapport à celui du système 0 - 3.5 MPa.

5.7. Incertitudes sur les mesures.

La justesse d'un système de mesure volumétrique peut être estimée en effectuant des expansions sur un volume de mesure vide. En théorie, l'adsorption mesurée dans ce cas devrait être, à température constante, strictement nulle pour toute pression. Toutefois, en raison des erreurs d'instrumentation (Annexe 4), cette mesure diffère de zéro d'une certaine quantité m_{vide} correspondant à la résolution du système de mesure. L'incertitude relative sur la mesure d'adsorption liée à la résolution du système peut donc s'écrire en fonction de la masse de gaz adsorbée m_{ads} et de m_{vide} comme

$$\frac{\Delta m_{ads.}}{m_{ads.}} \approx \frac{m_{vide}}{m_{ads.}}. \quad (24)$$

D'autre part, la masse de gaz adsorbé est proportionnelle à la masse m_C de l'adsorbant

$$m_{adsorbée} = C \times m_C, \quad (25)$$

où C est la capacité d'adsorption en mg g^{-1} dépendante du type d'adsorbant mais indépendante de la masse de ce dernier. On peut donc exprimer l'incertitude relative sur la masse de gaz adsorbé comme

$$\frac{\Delta m_{ads.}}{m_{ads.}} \approx \frac{m_{vide}}{m_C \times C}. \quad (26)$$

Cette quantité sera minimale lorsque la quantité d'adsorbant ainsi que sa capacité d'adsorption seront maximisées, d'où l'importance d'avoir une masse maximale d'adsorbant et de réunir les conditions favorisant l'adsorption (dégazage, vide dans le porte-échantillon avant les expansions, etc.). Ainsi, l'incertitude liée à l'état de la surface de l'échantillon sera réduite par des précautions particulières apportées lors de la

manipulation des échantillons. Ces derniers seront, entre autres, dégazés à hautes températures avant les mesures d'adsorption d'hydrogène.

5.7.1. Vérification de la justesse du banc d'essai par adsorption à vide.

Des tests à vide ont été effectués afin de déterminer la résolution des bancs d'essai. Voici les résultats de ces expériences.

5.7.1.1. Système 0 – 3 MPa.

Des isothermes d'adsorption à la température de la pièce mesurées sur le volume de mesure vide sont illustrées à la Figure 15. On remarque dans ce cas, qu'en tenant compte de la correction pour le pointeau de la valve, l'adsorption à vide maximale mesurée est d'environ 0.02 mg d'hydrogène ; c'est l'erreur associée à la résolution du système 0 – 3 MPa. D'autre part, on note que la correction liée au pointeau réduit d'environ 90 % la valeur de l'adsorption à vide à 3 MPa.

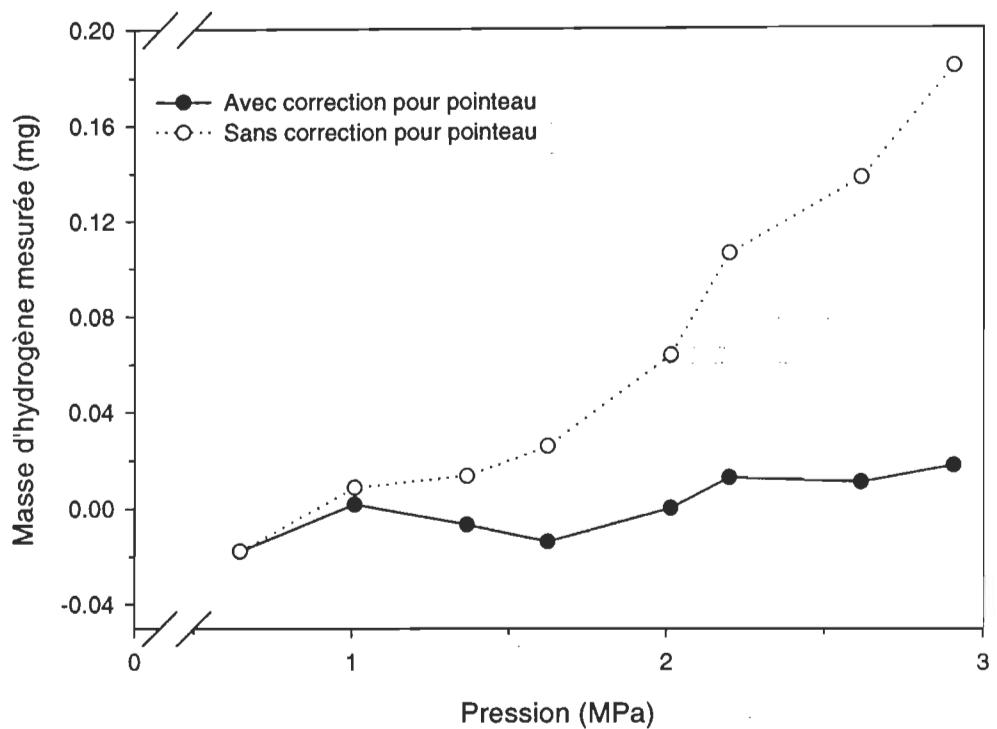


Figure 15. Isothermes à vide à température ambiante effectuées sur le système 0 - 3 MPa avec et sans correction pour le pointeau de valve.

5.7.1.2. Système 0 – 12 MPa.

Sur ce système, deux expansions successives, au plus, ont été effectuées à chaque expérience. Les valeurs de l'adsorption à vide sont exposées au Tableau 2 qui suit.

Tableau 2. Mesures à vide à température ambiante réalisées sur le système 0 - 12 MPa.

Test	Adsorption mesurée à 7.5 MPa (mg)	Adsorption mesurée à 10.5 MPa (mg)
# 1	-0.21	0.05
# 2	-0.23	0.03

On observe que l'erreur due à la résolution à 7.5 MPa est relativement importante comparativement à celle à 10.5 MPa. À ce sujet, la jauge de pression est suspectée, puisque sa courbe d'étalonnage (régression), linéaire en général, comporte des anomalies en certains points. On attribuera néanmoins une résolution de 0.2 mg sur le système de mesure 0 – 12 MPa pour toutes les pressions d'équilibre étant donné le nombre restreint de mesures effectuées à vide. A titre d'exemple, sur un échantillon ayant une masse typique de 0.2 g et adsorbant 0.5 % masse (5mg g^{-1}), l'incertitude relative due à la résolution peut être approximée telle $0.2/\{5\times0.2\}\times100=20\%$. Soulignons ici que cette erreur pourrait être substantiellement réduite, en particulier, si les échantillons adsorbaient davantage d'hydrogène.

5.7.1.3. Mesure d'adsorption sur le charbon activé AX-21.

Des mesures d'adsorption ont également été effectuées sur le charbon activé AX-21 à l'aide des différents bancs d'essai. Comme le montre le Tableau 3, les résultats divergent entre eux d'au plus 10 %.

Tableau 3. Comparaison des résultats obtenus sur le charbon activé AX-21 autour de 3.5 MPa et 295 K sur les différents systèmes ainsi que par la méthode de Ono-Kondo. On retrouve en Annexe 5 les équations de Ono-Kondo utilisées pour la simulation de l'adsorption [29].

Banc d'essai-Méthode	Adsorption mesurée (mg g ⁻¹)
Montage pour gros volumes	2.94
Montage pour pressions dans la plage 0 - 3.5MPa m=0.72g	2.90
Montage pour pressions dans la plage 0 - 3.5MPa m=0.25g	2.92
Montage pour pressions dans la plage 0 - 12MPa	2.8 (après 10 min.) 3.0 (après 14.5 h.)
Ono-Kondo [29]	2.7

5.7.1.4. Incertitudes sur les mesures de surfaces spécifiques.

Les incertitudes sur les surfaces spécifiques proviennent à la fois de l'instrument de mesure et de l'approche employée, cette dernière ne s'appliquant pas nécessairement aux échantillons utilisés. En effet, les isothermes d'adsorption servant au calcul des surfaces sont effectuées avec de l'azote, dont la dimension moléculaire est supérieure à celle de l'hydrogène. De ce fait, on peut supposer que l'azote ne pourrait se propager dans certains pores de faibles dimensions, ce qui ferait différer les surfaces accessibles à ces molécules. Cela pourrait expliquer que les surfaces spécifiques ne soient pas corrélées à l'adsorption mesurée (voir article). Dans ce contexte, l'erreur sur les surfaces sera estimée à $\pm 10 \%$. d'après [30]

Chapitre 6. Résultats

6.1. Introduction.

Des mesures d'adsorption ont été effectuées, dans différentes conditions de pression et de température, sur une trentaine d'échantillons de nanofibres de carbone et de composés insérés et exfoliés. Les résultats détaillés de cette étude se retrouvent dans un article soumis au « International Journal of Hydrogen Energy » et qui constitue l'essentiel de ce chapitre. Ces résultats ont également fait l'objet d'une présentation lors d'une conférence de l'A.C.H.* (voir Annexe 8) et de deux présentations à l'UQTR. Les résultats obtenus montrent que les nanostructures étudiées adsorbent au plus 0.7 % masse à température ambiante et 10.5 MPa, ce qui est similaire au charbon activé AX-21. Des valeurs supérieures ont également été obtenues mais n'ont toutefois pas été reproductibles. D'autre part, les échantillons synthétisés en présence d'hydrogène et à l'aide de catalyseurs ayant des proportions 7:3 de nickel et de cuivre ont démontré les plus grandes surfaces spécifiques, celles-ci atteignant jusqu'à $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Finalement, des mesures de diffraction des rayons X semblent démontrer que les nanofibres synthétisées à l'aide de catalyseurs ayant des proportions de nickel et de cuivre dans le rapport 7:3 manifestent un ordre cristallin légèrement supérieur.

- 10^{ème} Conférence canadienne sur l'hydrogène, Québec, 28-31 mai 2000.

6.2. Article pour publication dans «International Journal of Hydrogen Energy».



1 Hydrogen adsorption in carbon nanostructures

3 E. Poirier, R. Chahine*, T.K. Bose

Institut de recherche sur l'Hydrogène, Université du Québec à Trois-Rivières, C.P. 500 Trois-Rivières, Québec, G9A 5H7 Canada

5 Abstract

7 Hydrogen adsorption, (BET) specific surface area and X-ray diffraction (XRD) measurements have been performed on
9 carbon nanofibers, intercalated and exfoliated carbon materials. Excess adsorption capacity was evaluated at equilibrium
11 pressures and temperatures ranging from 0.1 to 10.5 MPa and 77 to 295 K, respectively. We find that at room temperature,
13 carbon nanofibers can adsorb up to 0.7 wt% at 10.5 MPa. We observed that the presence of different nickel–copper ratios in
the catalyst particles leads to change in crystalline structure and specific surface area. Furthermore, we noted that the latter
can be increased by the addition of hydrogen in the organic gas during the synthesis of the nanofibers. Finally, we will discuss
the hydrogen coverage per unit surface area which is substantially larger on nanostructures than on activated carbon. © 2001
Published by Elsevier Science Ltd. on behalf of International Association for Hydrogen Energy.

Keywords: Hydrogen adsorption; Carbon nanofibers; Specific surface area

1. Introduction

17 The biggest challenge facing hydrogen economy today is
19 the development of a viable storage system for hydrogen.
21 Hydrogen storage on carbon nanostructures has attracted at-
23 tention because earlier results [1–8] indicated large storage
25 capacities. Nevertheless, relatively modest results were ob-
tained recently [9–13]. Our goal was to evaluate the hy-
drogen storage capacities of several carbon nanofibers and
other carbon composites, such as intercalated and exfoliated
composites. The approach we followed includes synthesis
of nanostructures along with experimental study of their
adsorption capacity and crystalline properties.

2. Sample synthesis

29 About 30 different samples weighing between 100 mg
and 1 g were prepared for our experiments. They can
be grouped into two categories: carbon nanofibers and
intercalated–exfoliated carbon composites.

* Corresponding author. Tel.: +1-819-376-5108; fax:
+1-819-376-5164.

E-mail address: richard.chahine@uqtr.quebec.ca (R. Chahine).

2.1. Carbon nanofibers synthesis

31

Nanofibers were synthesized by catalytic decomposition
of acetylene or ethylene on a nickel or nickel–copper catalyst
[14]. This process is achieved by heating the catalyst parti-
cles at temperatures ranging from 700 to 900 K in presence
of the above mentioned organic gases. In some cases, these
gases were combined with hydrogen in order to increase the
interplanar spacing of the structure and get a larger specific
surface area. Different nickel–copper ratios were used in the
synthesis of the samples, in particular 6:4, 7:3 and 8:2
nickel–copper ratios were investigated.

33

35

37

39

41

2.2. Intercalated and exfoliated composites synthesis

43

45

47

49

51

In order to ease the introduction of hydrogen in the
structure, the spacing between the graphitic planes can
be increased by intercalating and exfoliating the samples.
Intercalation consists of placing materials such as alloys
and acids between graphitized carbon plans by exposing
the carbon structure to specific chemicals. Nanofibers and
graphite samples intercalated with $MnCl_2$, H_2SO_4 and Br_2
were investigated in our experiments. If the presence of in-
tercalated particles constitutes an obstacle to the adsorption

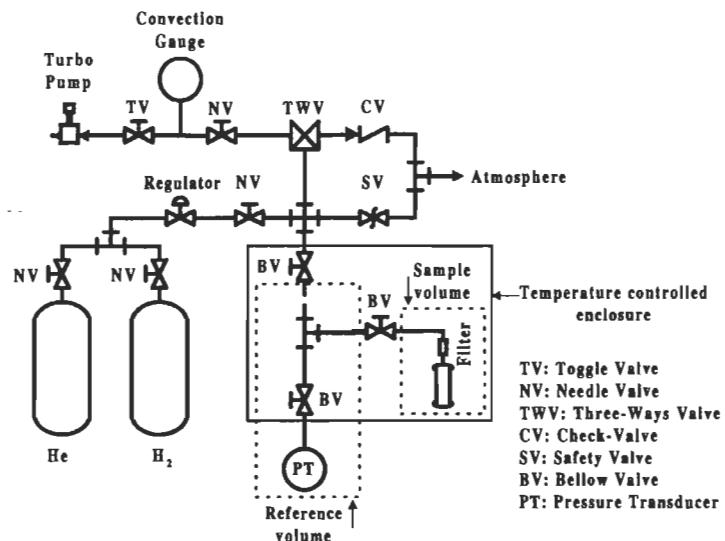


Fig. 1. Schematic representation of the apparatus used for hydrogen adsorption measurement in the 0–10.5 MPa range.

1 process; one can remove them without reducing the spacing
 2 between the graphite plans by exfoliating the composite.
 3 This process [15] is achieved by heating the intercalated
 4 sample at temperatures between 600 and 1500 K and cooling
 5 down slowly to room temperature.

3. Experimental approach

7 3.1. Excess adsorption and specific surface area 8 measurements

9 Hydrogen adsorption and Brunauer–Emmett–Teller
 10 (BET) specific surface area measurements were performed
 11 with the help of different systems depending on the equilibrium
 12 pressure required.

13 Subatmospheric and atmospheric pressure experiments
 14 were performed on a Quantachrome Autosorb-1 apparatus.
 15 Hydrogen adsorption at 77 and 273 K as well as nitrogen
 16 adsorption at 77 K were measured with this apparatus, the
 17 latter measurements being made for specific surface area
 18 calculations. This apparatus has a resolution for hydrogen
 19 adsorption measurements ranging from 1 to 10 $\mu\text{g/g}$ for sam-
 20 ples of 1 g down to 0.1 g. Adsorption measurements in the
 21 0–3.5 MPa range involve our fully automated test bench,
 22 which is routinely used for isothermal adsorption measure-
 23 ments in the temperature range 77–300 K and for pressures
 24 up to 15 MPa. In order to deal with relatively small samples
 25 (<1 g), this system was provided with reduced reference
 26 and sample cells having respective volumes of 10 and 5 ml.
 27 These cells are made of Swagelok stainless steel fittings and
 28 tubings. Higher pressure adsorption experiments were per-

29 formed on the test bench shown in Fig. 1. It was specially
 30 designed to withstand a 12 MPa pressure over a relatively
 31 long period of time (days) with a minimum of leak. Such
 32 a system is particularly useful for studying adsorption phe-
 33 nomena which exhibit very slow equilibrium times such as
 34 those reported in the literature for graphite nanofibers [1,2].
 35 This apparatus has a maximum leakage rate of 0.03% per
 36 day when pressurized at 12 MPa. The sample and reference
 37 cells have respective volumes of 8.3 and 13.5 ml. Pressure
 38 and temperature are measured with a Heise transducer and a
 39 RTD temperature sensor having respective accuracies of
 40 ± 0.007 MPa and ± 0.1 K. As shown in Fig. 1, the reference
 41 cell is connected to two Swagelok bellows valves, one for
 42 gas expansion into the sample cell while the second is for
 43 filling, venting and pumping. Vacuum is accomplished with
 44 a Varian turbo pump. Corrections were made to take into
 45 account the volume change due to the position of the bellows
 46 valve. In order to keep the apparatus leak proof over several
 47 tests, a Swagelok-VCR stainless steel assembly including a
 48 disposable seal joint was used as a sample cell. Furthermore,
 49 the entire system was confined in a temperature controlled
 50 enclosure, which was connected to a hydrogen leak detector.
 51 Consequently, any leak that would come from the sample or
 52 reference cell were detectable down to 0.02 std. ml. Resolu-
 53 tion for hydrogen measurements depends on the mass of the
 54 sample, it varies from 0.02 to 0.1 mg/g on the 0–3.5 MPa
 55 test bench and from 0.2 mg to 1 mg/g on the 0–12 MPa test
 56 bench. All measurements were made with ultra high purity
 57 (99.999%) hydrogen and helium, the latter was used to de-
 58 termine the dead volume of the sample cell. The NIST12
 59 Standard Reference Database program was used to calculate
 60 compressibility factors.

1 3.2. Outgassing

3 Prior to hydrogen exposure at 0.1 and 3.5 MPa, samples
 5 were outgassed in situ at 425 K and down to 1 mTorr. For
 7 experiments at higher pressures, while some samples were
 outgassed in the same manner, others, following Rodriguez
 et al. [2], were outgassed at 1300 K in a He (99.999% purity)
 flow for 1 h.

3.3. XRD characterization

9 X-ray diffraction measurements were performed on
 11 nanofiber samples made with catalyst particles having dif-
 ferent nickel–copper ratios in order to see if any structural
 13 changes would arise by varying these proportions. Mea-
 15 surements on commercial graphite were also made for
 comparison. A Rigaku X-ray diffraction spectrometer was
 used for these experiments.

4. Measurements and results

17 4.1. Specific surface area

19 Specific surface areas of 30 samples were evaluated from
 21 nitrogen adsorption isotherms at 77 K according to the BET
 23 model. Their values varied from 40 to 300 m²/g in the case
 25 of carbon nanofibers and from 10 to 160 m²/g for intercalated
 27 and exfoliated composites. Uncertainty on these mea-
 29 surements are inherent to the BET model approach and are
 31 estimated to be $\pm 10\%$ according to [17]. We noted that in
 the case of nanofibers, the use of a 7:3 nickel–copper ratio
 in the catalyst along with the addition of hydrogen to the
 organic gas during the synthesis contribute to increase the
 specific surface area. The larger surfaces were obtained on
 samples combining these conditions and reached values su-
 perior to 200 m²/g. Nevertheless, we note that these specific
 surface areas are still much lower than what was measured
 [16] on AX-21 activated carbon ($\cong 2800$ m²/g).

33 4.2. H₂ adsorption in the 0–0.1 MPa range

35 The maximum adsorption measured at 0.1 MPa and 273 K
 37 was approximately 0.02 wt% as shown in the isotherms of
 39 Fig. 2. This result was obtained on a nanofiber grown on a
 41 7:3 nickel–copper catalyst and is similar to that obtained
 with the AX-21 activated carbon as shown in Table 1. In-
 serted and exfoliated composites have shown less adsorption
 than AX-21 and carbon nanofibers under the same condi-
 tions: their hydrogen uptake was under 0.01 wt%.

4.3. H₂ adsorption in the 0–3 MPa range

43 Maximum adsorption capacity at 3.5 MPa and room tem-
 perature was approximately 0.1 wt% and was measured on a

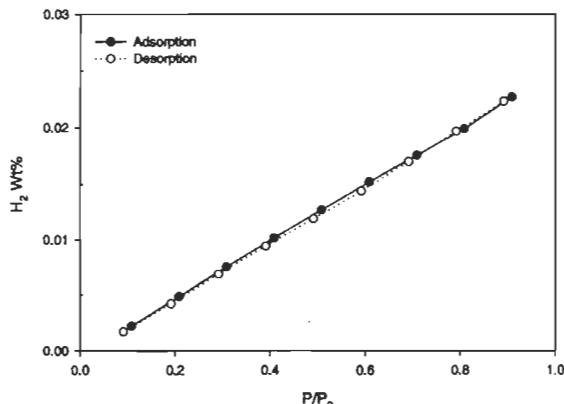


Fig. 2. Adsorption and desorption isotherms measured between 0 and 0.1 MPa at 273 K on a nanofiber sample made from a catalyst having 7:3 nickel–copper proportions.

nanofiber sample grown on a catalyst having an 8:2 nickel–copper proportion. One must note that this sample has a relatively small specific surface area (70 m²/g). Similar results (0.08 wt%) were obtained at room temperature on an exfoliated composite and a nanofiber made from a 7:3 nickel–copper ratio catalyst. Adsorption isotherms measured on the latter sample at three different temperatures are shown in Fig. 3. We would like to note that adsorption is substantially less on any of the nanofibers we tested than on AX-21, which has an adsorption capacity of 0.3 wt% at 295 K and 5 wt% at 77 K.

4.4. H₂ adsorption in the 0–10.5 MPa range

For these experiments, we selected, among the samples tested above, those which we suspected to give the more interesting results at higher pressure: samples that have the largest adsorption at 3.5 MPa, the largest specific surface area and the largest hydrogen coverage per unit surface at 3.5 MPa, the last factor being an indication of the number of adsorption sites per unit surface area. The results are presented in Table 1 which also includes AX-21 activated carbon for comparison. As we can see, nanofibers synthesized in the presence of hydrogen from a catalyst having 7:3 nickel–copper proportions can adsorb up to 0.7 wt% at 10.5 MPa and room temperature, which is similar to a high performance activated carbon. As shown in Fig. 4, hydrogen uptake on this sample reached approximately 75% of its maximum value within the first 4 h after each expansion. We also observed that once these nanofibers are exposed to hydrogen at 10.5 MPa, no further outgassing could regenerate them to their initial sorption capacity. Thus, adsorption on this sample fell to 0.4 wt% after a first exposure to hydrogen and subsequent outgassing at 425 and 1300 K. Finally, we noticed that the hydrogen coverage per unit surface area at 10.5 MPa is much larger on nanostructures than

Table 1

BET specific surface, adsorption measurement results at 273 and 295 K and hydrogen adsorbed per unit surface area at room temperature and 10.5 MPa

Sample	Specific surface area (m^2/g)	$m_{\text{H}_2}/m_{\text{C}}$ at 0.1 MPa, 273 K (mg/g)	$m_{\text{H}_2}/m_{\text{C}}$ at 3.5 MPa, 295 K (mg/g)	$m_{\text{H}_2}/m_{\text{C}}$ at 7.5 MPa, 295 K (mg/g)	$m_{\text{H}_2}/m_{\text{C}}$ at 10.5 MPa, 295 K (mg/g)	m_{H_2}/m^2 at 295 K (mg/m ²)
NF–NiCu73+H ₂	290	0.07	0.2	4	7	0.02
NF–NiCu82	70	0.09	1.0	3	5	0.07
Inserted composites	32	0.03	0.8	—	2 ^a	0.16
AX-21 activated carbon	3000	0.2	3.0	5 ^a	7 ^a	0.002

^aOutgassed at 400 K.

^bExfoliated at 1300 K.

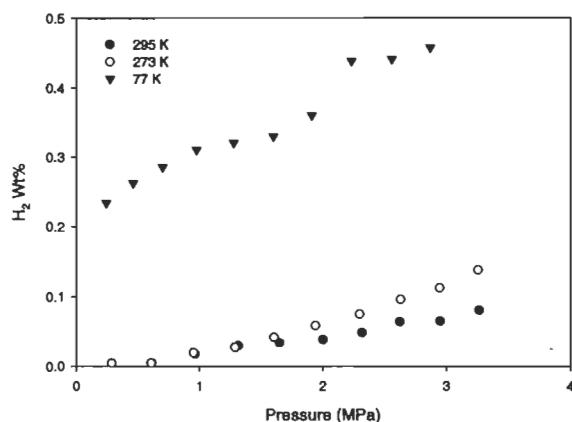


Fig. 3. Adsorption isotherms measured between 0 and 3.25 MPa at several temperatures on a nanofiber sample made from a catalyst having 7:3 nickel–copper proportions.

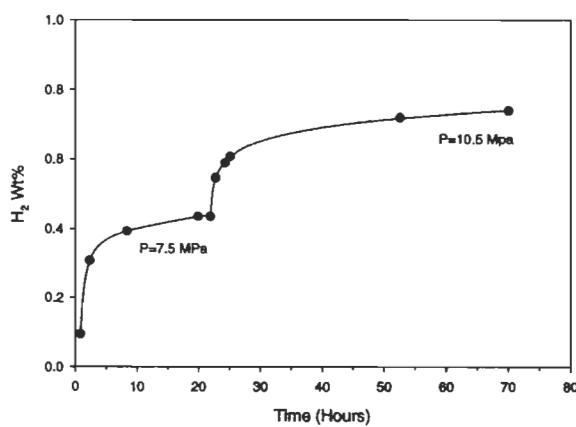


Fig. 4. Plot of hydrogen uptake against time on a nanofiber sample for two successive expansions.

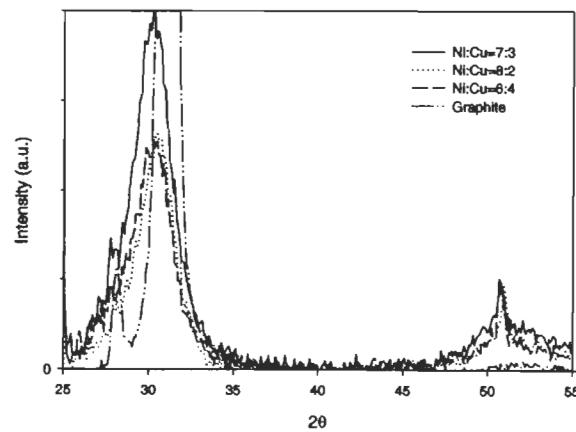


Fig. 5. XRD patterns obtained on nanofibers made from catalysts having different nickel–copper ratio. A pattern from a commercial graphite is shown for comparison.

on activated carbon as we can see from the last column of Table 1.

4.5. X-Ray diffraction experiments

We observed that nanofibers made from catalysts having different nickel–copper proportions have slightly different diffraction patterns. In particular, we see from Fig. 5 that the peak intensity around 30.5° (corresponding to the (0, 0, 2) plan of graphite) is stronger for the nanofiber sample made from a catalyst having a 7:3 nickel–copper ratio. On the other hand, considering the relatively weak intensity of the peak along with its broad shape, we conclude that these nanofibers have much less ordered crystalline structure than regular graphite. Preliminary XRD measurements made on one sample synthesized in the presence of hydrogen yield similar results.

1

3

5

7

9

11

13

5. Discussion

The nanostructures we investigated have all shown hydrogen storage capacities less than 1 wt% at 10.5 MPa and room temperature. We could not find any correlation between surface area and hydrogen uptake (differences in surface areas were not reflected by similar differences in hydrogen uptake). This can be explained by the presence in nanostructures of relatively narrow pores that are unseen by nitrogen (which is used to determine the surface area according to the BET model) but accessible to hydrogen [9,10] and by high relative uncertainties due to low hydrogen adsorption. However, comparison of hydrogen adsorption and surface area between activated carbon and single-walled nanotubes showed a better correlation at 80 K and up to 3.5 MPa [18–20]. On the other hand, we can see, particularly at 10.5 MPa the quantity of hydrogen adsorbed per unit surface area is much larger on nanostructures than on activated carbon. This suggests that increasing the surface area of these materials could possibly lead to interesting hydrogen storage capacities. Finally, the relation between proportions of nickel and copper in the catalyst, specific surface area and XRD patterns indicates that the catalyst composition, particularly the proportion of metallic components, could play a role in optimization of the hydrogen storage capacity of these materials. Further investigations of these materials are warranted.

Acknowledgements

We wish to thank Dr. T. Delero and Prof. J.-P. Dodelet at INRS-Energie et Matériaux for the preparation of the samples, A. Tessier, D. Cossement and M. Bélanger for their precious help in the realization of the experiments and the Ministère des Ressources naturelles du Québec and Ressources naturelles Canada for their financial support.

References

- [1] Chambers A, Park C, Baker RTK, Rodriguez NM. Hydrogen storage in graphite nanofibers. *Phys Chem B* 1998;102(22):4253–6.
- [2] Park C, Anderson PE, Chambers A, Tan CD, Hidalgo R, Rodriguez NM. Further studies of the interaction of hydrogen with graphite nanofibers. *J Phys Chem B* 1999;103(48):10572–81.
- [3] Fan YY, Liao B, Liu M, Wei YL, Lu MQ, Cheng HM. Hydrogen uptake in vapor grown carbon nanofibers. *Carbon* 1999;37:1649–52.
- [4] Gupta BK, Srivastava ON. Synthesis and hydrogenation behaviour of graphitic nanofibers. *Int J Hydrogen Energy* 2000;25:825–30.
- [5] Chen P, Wu X, Lin J, Tan KL. High H₂ uptake by alkali-doped carbon nanotubes under ambient pressure and moderate temperatures. *Science* 1999;285:91–3.
- [6] Liu C, Fan YY, Liu M, Cong HT, Cheng HM, Dresselhaus MS. Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes at room temperature. *Science* 1999;286:1127–9.
- [7] Dillon AC, Jones KM, Bekkedahl TA, Klang CH, Bethune DS, Heben MJ. Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes. *Nature* 1997;386:377–9.
- [8] Dresselhaus MS, Williams KA, Eklund PC. Hydrogen adsorption in carbon materials. *MRS Bull* 1999;45–50.
- [9] Ahn CC, Ye Y, Ratnakumar BV, Witham C, Bowman RC, Jr, Fultz B. Hydrogen desorption and adsorption measurements on graphite nanofibers. *Appl Phys Lett* 1998;73(23):3378–80.
- [10] Ströbel R, Jörissen L, Schliermann T, Trap V, Shütz W, Bohmhammel K, Wolf G, Garche J. Hydrogen adsorption on carbon materials. *J Power Sources* 1999;84:221–4.
- [11] Ralph T. Yang. Hydrogen storage by alkali-doped carbon nanotubes-revisited. *Carbon* 2000;38:623–41.
- [12] Pinkerton FE, Wicke BG, Olke CH, Tibbets GG, Meisner GP, Meyer MS, Herbst JF. Thermogravimetric measurement of hydrogen storage in carbon-based materials: promise and pitfalls. *Proceeding of the 10th Canadian Hydrogen Conference*, Québec, Canada, May 28–31 2000.
- [13] Pinkerton FE, Wicke BG, Olke CH, Tibbets GG, Meisner GP, Meyer MS, Herbst JF. Thermogravimetric measurement of hydrogen absorption in alkali-modified carbon materials. *J Phys Chem B* 2000;104(40):9460–7.
- [14] Kim MS, Rodriguez NM, Baker RTK. The interaction of hydrocarbons with copper–nickel and nickel in the formation of carbon filaments. *J Catalysis* 1991;131:60–73.
- [15] Thomy A, Duval X. Adsorption of simple molecules on graphite. *J Chim Phys Phys-Chim Biol* 1969;66(11–12):1966–73.
- [16] Chahine R, Bose TK. Low-pressure adsorption storage of hydrogen. *Int J Hydrogen Energy* 1994;19(2):161–4.
- [17] Gregg SJ, Sing KSW. *Adsorption, surface area and porosity*, 2nd ed. New York: Academic Press, 1982.
- [18] Chahine R, Bose TK. Characterization of adsorbents for hydrogen storage. *Proceedings of the 11th World Hydrogen Energy Conference*, Stuttgart, Germany, 23–28 June 1996.
- [19] Bénard P, Chahine R. Modeling of adsorption storage of hydrogen on activated carbons. *Int J Hydrogen Energy*, 2001, accepted for publication.
- [20] Ye Y, Ahn CC, Witham C, Fultz B. Hydrogen adsorption and cohesive energy of single-walled carbon nanotubes. *Appl Phys Lett* 1999;74(16):2307–9.

Chapitre 7. Conclusion

Les nanofibres de carbone que nous avons étudiées adsorbent moins de 1 % masse à température ambiante et 10.5 MPa. On note qu'ils ont, dans les meilleurs cas, des capacités d'adsorption semblables aux charbons activés. Nos résultats sont par ailleurs confirmés par d'autres laboratoires [15,16], mais restent toutefois plus modestes que ceux avancés antérieurement [3,4,5,7]. D'autre part, nous n'avons pu établir de corrélation entre les capacités d'adsorption des nanofibres et leurs surfaces spécifiques, comme c'est le cas pour les charbons activés. Cependant, nous avons remarqué que le recouvrement d'hydrogène par unité de surface spécifique est généralement plus grand sur les nanofibres que sur les autres types de structures graphitiques. Ces phénomènes pourraient être reliés au diamètre des molécules d'azote, celui-ci étant plus grand que le diamètre de l'hydrogène. Ce dernier gaz pourrait donc s'adsorber sur des parties de la surface du matériau n'étant pas comptabilisées dans le calcul BET [11,14]. De même, le nombre de sites d'adsorption par unité de surface pourrait être plus élevé sur les nanofibres que sur les autres types de matériaux graphitiques étudiés, en raison d'irrégularités de la surface [14]. Il reste néanmoins difficile, d'après les résultats obtenus, de tirer des conclusions sur ces phénomènes microscopiques. Il subsiste donc plusieurs interrogations concernant les propriétés adsorbantes de ces matériaux.

Certains écarts entre les capacités d'adsorption d'hydrogène des nanofibres rapportées dans la littérature s'expliqueraient par des erreurs expérimentales. Certaines de ces erreurs, liées à l'effet de contaminants présents dans l'hydrogène lors des mesures

gravimétriques, seraient à l'origine de surévaluations de capacités d'adsorption allant jusqu'à un ordre de magnitude [10,15]. On a noté dans ce cas que des catalyseurs contenus dans les nanofibres et constitués d'éléments alcalins (K, Li) se combinent avec des traces d'eau présentes dans l'hydrogène, simulant ainsi l'adsorption. D'autre part, des erreurs de mesures dues à des systèmes volumétriques, non adaptés à de faibles masses d'échantillons, pourraient aussi être à la base de mesures de capacités d'adsorption élevées. En effet, certaines expériences ont été menées sur de faibles quantités d'échantillons à l'aide de systèmes ayant de grands volumes de mesure et de référence [3, 4]. Aussi, il subsiste toujours la possibilité de fuites ayant pu se confondre à l'adsorption dans des expériences menées sur des bancs d'essai volumétriques. Cependant, d'autres facteurs, liés à la synthèse de ces matériaux (catalyseurs utilisés, gaz de réaction, etc.) et aux traitements subis par les échantillons avant les mesures (contamination, dégazage, etc.), pourraient également être à l'origine des différents résultats rapportés dans la littérature. Ce dernier point laisse supposer que les capacités d'adsorption des nanofibres de carbone pourraient être améliorées en réunissant les conditions optimales lors de leurs préparations et de leurs manipulations subséquentes. En outre, les propriétés cristallines ainsi que les surfaces spécifiques des matériaux que nous avons étudiées semblent être influencées par la composition des catalyseurs et la présence d'hydrogène lors de leur synthèse.

Nos travaux ont permis de clarifier les conditions expérimentales pour de futures expériences d'adsorption sur les nanostructures de carbone. D'abord, des dégazages *in situ* de ces échantillons à haute température et sous un vide poussé devront être réalisés

préalablement aux expériences d'adsorption. Ces traitements, non nécessaires pour les mesures sur des charbons activés, constituerait une façon d'optimiser l'adsorption sur les nanotubes de carbone. Ces derniers devraient être dégazés à haute température (>623 K) [37,38] sous des vides de l'ordre de 10^{-6} torr [37] afin que leurs ouvertures soient dégagées. Cela est toutefois difficilement réalisable sur les systèmes volumétriques, lesquels se prêtent peu aux hautes températures et qui, de plus, ne sont pas construits pour atteindre des vides poussés. En fait, l'utilisation de volumes réduits sur un système volumétrique pour accroître sa résolution lors de mesures sur de faibles masses, est incompatible avec les besoins d'un système destiné à atteindre des vides relativement poussés ($<10^{-3}$ torr). Un tel système demande en effet des composantes (valves, tubes, etc.) ayant de larges volumes afin que soit favorisé l'écoulement des molécules du gaz lorsque ce dernier devient raréfié. D'un autre côté, des vides plus poussés et de hautes températures pourraient être obtenus sur un système de type gravimétrique. Remarquons que les mesures gravimétriques et volumétriques sont complémentaires et peuvent avantageusement être comparées de façon à vérifier les erreurs associées aux deux systèmes.

Finalement, les nanotubes de carbone feront certainement l'objet de recherches intenses à l'avenir, ces matériaux ayant apparemment des capacités d'adsorption relativement grandes (>5 % masse). Les expériences sur le sujet devront non seulement porter sur les mesures d'adsorption et de désorption mais aussi sur la préparation, la purification, l'ouverture ainsi que l'activation de ces matériaux. L'influence de leur diamètre et de leur longueur pourrait aussi constituer des aspects importants à étudier.

Références

[1] A.C. Dillon, K.M. Jones, T.A. Bekkedahl, C.H. Klang, D.S. Bethune, M.J. Heben, Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes, *Nature* 1997;386:377-379.

[2] A.C. Dillon, T. Gennett, J.L. Alleman, K.M. Jones, P.A. Parilla, M.J. Heben, Carbon nanotubes materials for hydrogen storage, *Proceedings of the 1999 DOE/NREL hydrogen program review*.

[3] A. Chambers, C. Park, R.T.K. Baker, N.M. Rodriguez, Hydrogen storage in graphite nanofibers, *Physical Chemistry B* 1998;102(22):4253-4256.

[4] C. Park, P.E. Anderson, A. Chambers, C.D. Tan, R. Hidalgo, N.M. Rodriguez, Further studies of the interaction of hydrogen with graphite nanofibers, *Journal of Physical Chemistry B* 1999;103(48):10572-10581.

[5] P. Chen, X. Wu, J. Lin, K.L. Tan, High H₂ uptake by alkali-doped carbon nanotubes under ambient pressure and moderate temperatures, *Science* 1999; 285:91-93.

[6] X.B. Wu, P. Chen, J. lin, K.L. Tan, Hydrogen uptake by carbon nanotubes, *International Journal of Hydrogen Energy* 2000;25:261-265.

- [7] B.K. Gupta, O.N. Srivastava, Synthesis and hydrogenation behaviour of graphitic nanofibers, International Journal of Hydrogen Energy 2000;25:825-830.
- [8] C. Liu, Y.Y. Fan, M. Liu, H.T. Cong, H.M. Cheng, M.S. Dresselhaus, Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes at room temperature, Science 1999;286:1127-1129.
- [9] M.S. Dresselhaus, K.A. Williams, P.C. Eklund, Hydrogen adsorption in carbon materials, MRS Bulletin Nov. 1999, 45-50.
- [10] Ralph T. Yang, Hydrogen storage by alkali-doped carbon nanotubes-revisited, Carbon 2000;38:623-641.
- [11] R. Strobel, L. Jörissen, T. Schliermann, V. Trap, W. Shütz, K. Bohmhammel, G. Wolf, J. Garche, Hydrogen adsorption in carbon materials, Journal of Power Sources 1999;84:221-224.
- [12] Y.Y. Fan, B. Liao, M. Liu, Y.L. Wei, M.Q. Lu, H.M. Cheng, Hydrogen uptake in vapor grown carbon nanofibers, Carbon 1999;37:1649-1652.
- [13] R. Chahine, T.K. Bose, Low-pressure adsorption storage of hydrogen, International Journal of Hydrogen Energy 1994;19(2):161-164.

- [14] C.C. Ahn, Y. Ye, B.V. Ratnakumar, C. Witham, R.C. Bowman Jr, B. Fultz, Hydrogen desorption and adsorption measurements on graphite nanofibers, *Applied Physics Letters* 1998;73(23):3378-3380.
- [15] F.E. Pinkerton, B.G. Wicke, C.H. Olke, G.G. Tibbets, G.P. Meisner, M.S. Meyer, J.F. Herbst, Thermogravimetric measurement of hydrogen storage in carbon-based materials: promise and pitfalls, Article pour la 10^{ème} Conférence canadienne sur l'hydrogène, Québec, Canada, 28-31 mai 2000.
- [16] Y. Ye, C.C. Ahn, C. Witham, B. Fultz, Hydrogen adsorption and cohesive energy of single-walled carbon nanotubes, *Applied Physics Letters* 1999;74(16):2307-2309.
- [17] J. Oscik, *Adsorption*, Ellis Horwood Ltd., (1982).
- [18] R. Okambawa, H. Benaddi, J.-M. St-Arnaud, Tapan K. Bose, Gas-solid interaction and the virial description of the adsorption of methane on steam-activated carbon, *Langmuir* 2000;16(3):1163-1166.
- [19] G. Stan, M. W. Cole, Hydrogen adsorption in nanotubes, *Journal of Low Temperature Physics* 1998;110(112):539-544.
- [20] G. Stan, M. W. Cole, Low coverage adsorption in cylindrical pores, *Surface Science* 1998;395:280-291.

[21] L-H Lee and contributors, Fundamentals of Adhesion, Plenum Press, New-York and London, (1991).

[22] F.C. Tompkins, Chemisorption of Gases on Metals, Academic Press, London, (1978).

[23] Gordon M. Barrow, Physical Chemistry 6th edition, The McGraw-Hill Companies, Inc. (1996).

[24] NIST Standard Reference Database 12, Version 4, Beta 1-Thermodynamics and Transport Properties of Fluids.

[25] R. Chahine and T.K. Bose, Characterization of adsorbents for hydrogen storage, Proceeding for the 11th World Hydrogen Energy Conference, Stuttgart, Germany, 23-28 June 1996.

[26] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics 4th ed., John Wiley and Sons, New-York, (1971).

[27] R.Terry K.Baker, Synthesis, properties and applications of graphite nanofibers,
http://itri.loyola.edu/nano/us_r_n_d/09_03.htm

[28] Q. Wang, K. Johnson, Computer Simulations of Hydrogen Adsorption on Graphite Nanofibers, *Journal of Physical Chemistry B* 1999, 103(2):277-281.

[29] P. Bénard, R. Chahine, Modeling of hydrogen adsorption on activated carbon over the 77K to 273K range, Article de conférence.

[30] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity* 2nd ed., Academic Press, (1982).

[31] W.F. Brunner Jr, T.H. Batzer, *Practical Vacuum Techniques*, Robert E. Krieger Publishing Company, New York, (1974).

[32] P. Bénard, R. Chahine, Modeling of high pressure adsorption isotherms above the critical temperature on microporous adsorbents: application to methane, *Langmuir* 1997;13(4):808-813.

[33] E.L. Fuller, J.A. Poulis, A.W. Czanderna, E. Robens, Volumetric and gravimetric methods of determining monolayer capacities, *Thermochimica Acta* 1979;29:315-318.

[34] Richard I. Masel, *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces*, John Wiley and Sons, New-York, 1996.

- [35] A.C. Dillon, T. Gennett, J.L. Alleman, K.M. Jones, P.A. Parilla, M.J. Heben, Carbon nanotube materials for hydrogen storage, Proceedings of the 2000 DOE/NREL hydrogen program review.
- [36] S. Orimo, G. Majer, T. Fukunaga, A. Zuttel, L. Schlapbach, H. Fujii, Hydrogen in the mechanically prepared nanostructured graphite, *Applied Physics Letters* 1999;75(20): 3093-3095.
- [37] Keith Williams (Carbolex Co.), Communication privée.
- [38] A. Kuznetsova, D.B. Mawhinney, V. Naumenko, J.T. Yates, J. Liu, R.E. Smalley, Enhancement of adsorption inside of single-walled nanotubes: opening the entry ports, *Chemical Physics Letters* 2000;321:292-296.
- [39] G. Stan, M.J. Bojan, S. Curtarolo, S. Gatica, M.W. Cole, Uptake of gases in bundles of carbon nanotubes, *Physical Review B* 2000;62(3):2173-2180.

Annexe 1. Évaluation de l'adsorption selon l'approche volumétrique.

Considérons un système constitué d'un volume V_r contenant n moles de gaz ainsi qu'un volume V_m mis sous vide. Une détente du gaz contenu dans V_r vers V_m provoquera une variation du nombre de moles de gaz dans V_r égale au nombre total de moles $n_{m,T}(1)$ envoyé dans V_m , on peut donc écrire

$$n_{m,T}(1) = \Delta n_1 = n_{r,1}^i - n_{r,1}^f \quad (1)$$

Si V_m est le volume libre d'une cellule de mesure contenant un adsorbant, alors une partie du gaz se trouvant dans ce volume sera alors adsorbée tandis qu'une autre restera à l'état gazeux. Le nombre total de moles dans V_m peut donc s'écrire comme

$$\Delta n_1 = n_a(1) + n_g(1), \quad (2)$$

où n_a et n_g sont respectivement les nombres de moles adsorbées et en phase gazeuse. Il s'en suit une quantité de gaz adsorbée après une expansion s'exprimant telle

$$n_a(1) = \Delta n_1 - n_g(1) \quad (3)$$

Si, par la suite, le contact entre les volumes V_r et V_m est fermé et du gaz est introduit de nouveau dans V_r , alors une seconde détente vers le volume V_m fera varier le nombre de moles dans V_r comme

$$\Delta n_2 = n_{r,2}^i - n_{r,2}^f \quad (4)$$

Cette quantité de gaz s'ajoutera au gaz déjà contenu dans le volume V_m et le nombre total de moles de gaz $n_T(2)$ dans ce volume est maintenant

$$n_{m,T}(2) = \Delta n_1 + \Delta n_2 \quad (5)$$

Le nombre total de moles de gaz adsorbées après cette deuxième expansion est maintenant

$$n_a(2) = \Delta n_1 + \Delta n_2 - n_g(2) \quad (6)$$

De la même manière, le nombre de moles adsorbées après un nombre k de détentes peut s'exprimer d'une façon générale comme

$$n_a(k) = \Delta n_1 + \Delta n_2 + \dots + \Delta n_j - n_g(k) = \sum_j^k \Delta n_j - n_g(k) \quad (7)$$

D'autre part, le nombre de moles de gaz pouvant être déterminé à partir d'une mesure de densité $\rho(P, T)$ et d'une connaissance des volumes V_m et V_r , on peut donc écrire

$$n_a(k) = \sum_j^k (\rho_{r,j}^i - \rho_{r,j}^f) V_r - \rho_{m,j}^f V_m \quad (8)$$

On remarque que la quantité $\sum_j^k (\rho_{r,j}^i - \rho_{r,j}^f) V_r$ correspond au nombre de moles en phase gazeuse qu'on retrouverait après une expansion dans un volume V_m sans adsorption tandis que le terme $\rho_{m,j}^f V_m$ correspond au nombre de moles en phase gazeuse qu'on retrouve après une expansion dans un volume V_m avec adsorption.

Finalement, cette relation peut s'exprimer sous une forme récurrente en combinant les relations suivantes issues de (7)

$$n_a(j) = \Delta n_1 + \Delta n_2 + \dots + \Delta n_j - n_g(j) \quad (9)$$

et

$$n_a(j-1) = \Delta n_1 + \Delta n_2 + \dots + \Delta n_{j-1} - n_g(j-1) \quad (10)$$

La relation (10) pouvant s'écrire telle

$$\Delta n_1 + \Delta n_2 + \dots + \Delta n_{j-1} = n_a(j-1) + n_g(j-1) \quad (11)$$

substituant cette dernière expression dans (9), on obtient le nombre de moles adsorbées après un nombre j d'expansions

$$n_a(j) = n_a(j-1) + n_g(j-1) + \Delta n_j - n_g(j)$$

ou plus explicitement

$$n_a(j) = n_a(j-1) + (\rho_{r,j}^i - \rho_{r,j}^f) V_r + (\rho_{m,j-1} - \rho_{m,j}) V_m \quad (12)$$

Ce qui correspond à la relation (10) du chapitre 5.

Annexe 2. Influence des dimensions des volumes de mesure et de référence sur la sensibilité d'un système volumétrique.

Lorsqu'un gaz à l'intérieur d'un volume fermé V est mis en présence d'un matériau adsorbant une quantité Δn de gaz, alors le nombre de moles résiduelles en phase gazeuse après adsorption peut s'écrire comme

$$\rho_f V = \rho_i V - \Delta n, \quad (1)$$

où ρ_i et ρ_f sont les densités initiales et finales (après adsorption) de la phase gazeuse. En outre, cette relation peut s'écrire telle

$$\Delta \rho = -\frac{\Delta n}{V}. \quad (2)$$

Lorsque la température et le volume sont constants, la variation de la densité de la phase gazeuse est proportionnelle à une variation de pression :

$$\Delta \rho = -\frac{\Delta n}{V} \propto \Delta P. \quad (3)$$

Dans le cas limite où $V \rightarrow \infty$, alors $\Delta P \rightarrow 0$: la chute de pression n'est pas observable. Ainsi, une minimisation du volume V constitue une façon de maximiser la chute de pression associée à l'adsorption d'une partie de la phase gazeuse.

Exemple numérique

Le Tableau suivant illustre l'influence des dimensions du volume sur la précision de la lecture de la chute de pression. Trois volumes différents sont considérés. La température et la pression initiale sont fixées à 300K et 7.5 MPa respectivement, ce qui correspond à une densité d'hydrogène gazeux de 2.9×10^{-3} mole ml^{-1} . On suppose un

échantillon typique de 0.2 g adsorbant 1 % masse d'hydrogène à température constante, soit $\approx 9.9 \times 10^{-4}$ mole. Notons que l'incertitude sur la jauge est de 7×10^{-3} MPa.

V (ml)	ΔP Adsorption (MPa)	Erreur de la jauge (MPa)	% Erreur sur lecture de ΔP
20	0.13	0.007	5.4
60	0.044	0.007	16
180	0.014	0.007	50

Ceci n'est qu'un exemple à titre indicatif. Lorsque l'échantillon adsorbe davantage, le pourcentage d'erreur sur la lecture de pression diminue.

Annexe 3. Étalonnage des volumes de mesure et de référence du système 0 - 12 MPa.

Les densités d'un gaz avant et après une expansion d'un volume V_r à un volume V_m sont reliées par la relation

$$\rho_i(P, T)V_r = \rho_f(P, T)(V_r + V_m), \quad (1)$$

où les indices i et f réfèrent aux conditions initiales et finales respectivement. Dans le cas où les volumes V_r et V_m sont inconnus, il est possible de les déterminer en faisant varier l'un ou l'autre d'une quantité connue et en utilisant les données d'expansion correspondant, de façon à obtenir un système de deux équations à deux inconnues. Ainsi, en diminuant le volume de mesure d'une quantité connue κ , on a

$$\rho_i'V_r = \rho_f'V(V_r + V_m - \kappa), \quad (2)$$

dans le cas présent, κ correspond au volume déterminé d'une pastille d'acier inoxydable insérée dans le volume de mesure.

Les relations (1-2) peuvent maintenant être réécrites telles

$$V_r = c(V_r + V_m) \quad (3)$$

et

$$V_r = c'(V_r + V_m - \kappa), \quad (4)$$

où

$$c' = \frac{\rho_f'}{\rho_i'} \quad \text{et} \quad c = \frac{\rho_f}{\rho_i}.$$

Les relations (3) et (4) constituent un système de deux équations à deux inconnues dont les solutions sont

$$V_r = \frac{c' \kappa}{c'/c - 1} \quad (5)$$

et

$$V_m = \frac{(1-c)\kappa}{1-c/c'} \quad (6)$$

Ce sont les relations utilisées pour l'étalonnage des volumes de mesure et de référence du système 0 – 12 MPa.

Annexe 4. Incertitudes des instruments de mesure.

Tableau 4. Les erreurs des instruments de mesure utilisés dans le système 0 - 3 MPa.

Instrument	Incertitude
Transducteur de pression	0.05 % de la pleine échelle (500 psi) soit 0.002 MPa
Thermocouples (Type T)	1 °C ou 0.25 % pour T>0°C et 1°C ou 1.5 % pour T<0°C
Thermomètre au mercure	±0.1°C (plus petite division)
Volume de référence	±0.04 ml (lecture sur échelle graduée)
Masse de l'échantillon	±0.00005 g

Tableau 5. Les erreurs des instruments de mesure utilisés dans le système 0 - 12 MPa

Instrument	Incertitude
Afficheur RTD	0.05 % lecture+0.2°C
Sonde RTD	0°C, ± 0.1°C ; 100°C, ±0. 25°C
Transducteur de pression	0.05 % de la pleine échelle (2000 psi), soit ±0.007 MPai
Balance	±0.00005 g

Annexe 5. Le modèle de Ono-Kondo.

Le modèle d'Ono-Kondo permet de simuler le profil de densité des molécules adsorbées localement en interaction sur un réseau hexagonal représentant un plan de graphite. Il permet entre autres de simuler l'adsorption de l'hydrogène et du méthane sur un charbon activé (AX-21) en fonction de la pression et de la température. Les équations d'Ono-Kondo peuvent être formulées [29] telles

$$\ln\left(\frac{x_k(1-x_b)}{x_b(1-x_k)}\right) + \frac{z_0 E}{kT} (x_k - x_b) + \frac{z_2 E}{kT} (x_{k+1} - 2x_k + x_{k-1}) = 0. \quad (1)$$

Prenant les conditions aux frontières suivantes :

$$x_1 = x_M, \quad (2)$$

on obtient

$$\ln\left(\frac{x_1(1-x_b)}{x_b(1-x_1)}\right) + \frac{E_A}{kT} + \frac{E}{kT} (z_1 x_1 - z_2 x_2 + z_0 x_b) = 0. \quad (3)$$

Lorsque les interactions entre molécules sont négligées ($E=0$), la résolution des relations (1-3) donne

$$N_0 = 2C \frac{x_b(1-x_b)(1 - \exp(E_A / kT))}{x_b + (1-x_b)\exp(E_A / kT)}. \quad (4)$$

où N_0 correspond au nombre de moles adsorbées dans le cas où il n'y a pas d'interactions entre molécules adsorbées.

Annexe 6. Exemple de calcul – résolution du système 0 - 12 MPa.

Dans cet exemple, les relations développées pour calculer l'adsorption selon la méthode volumétrique sont employées dans le cas particulier où des expansions ont été effectuées sur un volume de mesure *vide* (sans adsorption). On évalue de cette façon la résolution du système.

Grandeur du volume de référence utilisé : 13.53 ml

1) Détermination du volume de mesure

Données d'expansion (hélium)

P _i (psi)	T _i (K)	P _f (psi)	T _f (K)	ρ _i (moles ml ⁻¹)	ρ _f (moles ml ⁻¹)
450	292.9	278	292.9	0.001257	0.000779

Le volume de mesure est calculé selon la relation (11)

$$V_m = \frac{\rho_i - \rho_f}{\rho_f} \times V_r,$$

ce qui donne

$$V_m = \frac{0.001257 - 0.000779}{0.000779} \times 13.53 = 8.298 \text{ ml.}$$

2) Calcul de la résolution

Données de la première expansion (hydrogène)

P_i (psi)	T_i (K)	P_f (psi)	T_f (K)	ρ_i (moles ml^{-1})	ρ_f (moles ml^{-1})
1823	292.7	1100	292.8	0.004793	0.002975

Le nombre de moles d'hydrogène mesuré après cette première expansion est donné par la relation (9)

$$n_a = (\rho_i - \rho_f) \times V_r - \rho_f \times V_m ,$$

ce qui donne

$$n_a = (0.004793 - 0.002975) \times 13.53 - 0.002975 \times 8.298 = -0.0001 \text{ mole.}$$

Cette valeur correspond à environ -0.2 mg d'hydrogène.

Données des conditions avant et après la fermeture de la valve d'expansion

P_i (psi)	P_f (psi)	T (K)	ρ_i (moles ml^{-1})	ρ_f (moles ml^{-1})
1100	1111	292.8	0.002975	0.003006

Suite à la fermeture de la valve, on observe une augmentation de la pression dans le volume de référence où se situe la jauge. Cette hausse est causée par une augmentation du nombre de moles de gaz dans le volume de référence égale à

$$n_s = (\rho_i - \rho_f) \times V_r ,$$

soit

$$n_s = (0.002975 - 0.003006) \times 13.53 = 0.000416 \text{ mole.}$$

Cette quantité de gaz est chassée du volume de mesure et doit être soustraite du nombre total de moles envoyées vers le volume de mesure après la seconde expansion.

Données de la seconde expansion

P _i (psi)	T _i (K)	P _f (psi)	T _f (K)	ρ _i (moles ml ⁻¹)	ρ _f (moles ml ⁻¹)
1839	293.0	1554	295.6	0.004825	0.004097

Le nombre de moles mesuré après cette seconde expansion est donné par la relation

$$n_a(2) = \{(ρ_i - ρ_f) × V_r\}_{\text{expansion}}^{\text{première}} + \{(ρ_i - ρ_f) × V_r\}_{\text{expansion}}^{\text{seconde}} - \{ρ_f × V_m\}_{\text{expansion}}^{\text{seconde}} - n_s \text{ qui se}$$

traduit par

$$n_a(2) = \{0.004793 - 0.002975 \times 13.53\}_{\text{expansion}}^{\text{première}} + \{(0.004825 - 0.004097) \times 13.53\}_{\text{expansion}}^{\text{seconde}}, \\ - \{0.004097 \times 8.298\}_{\text{expansion}}^{\text{seconde}} - 0.000416$$

soit

$$= 0.00002 \text{ mole d'hydrogène.}$$

Ceci équivaut à environ à 0.04 mg d'hydrogène. En présence d'une certaine quantité d'adsorbant, on calcule la quantité de gaz adsorbée suivant cette même procédure.

Annexe 7. Énergies et portées des interactions.

Tableau 6. Caractéristiques des types de liaisons, d'après [21].

Type de liaisons	Portée (nm)	Énergie (kJ mole ⁻¹)
I. Chimiques		
a) ionique	0.15 - 0.24	335 - 1050
b) hydrogène	0.26 - 0.30†	8.02 - 42†
c) covalente	0.15 - 0.24	63 - 920
d) métallique	0.26 - 0.30	110 - 350
II. Physiques		
a) London	†	4.0 - 42
b) dipôle - dipôle	†	4.0 - 21
c) dipôle induit - dipôle	†	~2.0

†portée indéfinie

Annexe 8. Affiche présentée à la 10^{ème} Conférence canadienne sur l'hydrogène.

ÉTUDE DU STOCKAGE DE L'HYDROGÈNE DANS DES NANOSTRUCTURES DE CARBONE



E. Poirier, R. Chahine, D. Cossement, A. Tessier, M. Bélanger, T.K. Bose

Institut de recherche sur l'hydrogène, Trois-Rivières, Québec, Canada

J-P. Dodelet, T. Deliero

INRS Énergie et matériaux, Varennes, Québec, Canada

RÉSUMÉ

Nous avons mesuré l'adsorption d'hydrogène sur plusieurs composés de carbone insérés et exfoliés ainsi que sur différentes nanofibres de carbone. Les mesures ont été effectuées dans la plage de pressions 0-10.5 MPa pour différentes températures à l'aide de divers systèmes expérimentaux. Notre meilleur résultat qui est de 1.4% masse a été obtenu sur un composé de carbone exfolié.

OBJECTIFS

Les résultats prometteurs concernant la capacité d'adsorption des nanostructures de carbone ont poussé plusieurs équipes de recherche à se pencher sur le stockage de l'hydrogène sur ces matériaux. Notre objectif est d'évaluer le potentiel de stockage des nanofibres de carbone ainsi que de composés de carbone insérés et exfoliés. Notre approche comporte essentiellement trois volets : la production de nanostructures de carbone, l'étude expérimentale de leur capacité d'adsorption ainsi que la comparaison de leur adsorption avec des charbons actifs connus, comme ceux synthétisés à l'IRH.

PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

Les échantillons utilisés pour nos mesures peuvent être divisés en trois catégories : les nanofibres de carbone ainsi que les composés de carbone insérés et exfoliés.

Nanofibres de carbone

Les nanofibres de carbone ont été synthétisées par décomposition catalytique de l'acétylène ou de l'éthylène sur du nickel ou un mélange nickel-cuivre. Les échantillons ont été produits en fonction des paramètres suivants :

- le taux de nickel et de cuivre dans les catalyseurs.
- le gaz réactif,
- la température et la durée de la réaction.

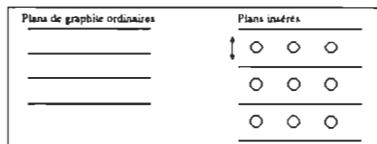
Composés insérés

Le procédé d'insertion consiste à placer certains composés tels des métaux et des acides entre des plans de carbone graphité (fig.1). Ce procédé vise à écarter les plans graphitiques de façon à faciliter l'introduction de l'hydrogène dans la structure et conséquemment d'augmenter l'adsorption. Les composés étudiés lors de nos mesures ont été insérés avec du MnCl₂, du H₂SO₄ et du Br₂.

Composés exfoliés

Dans le cas où la présence de particules insérées constitue un obstacle à l'adsorption, on peut les retirer tout en conservant l'ouverture des plans en procédant à l'exfoliation de l'échantillon. Cela consiste à chauffer l'échantillon à des températures variant entre 600 et 1500 K et de le ramener par la suite à la température ambiante très lentement afin d'éviter le rapprochement des plans.

Figure 1) Représentation des structures de graphite normale et insérée.



MESURES ET RÉSULTATS

Des mesures d'adsorption d'hydrogène pure à 99.999% ont été faites à l'aide de différents systèmes volumétriques sur une trentaine d'échantillons préparés selon les méthodes décrites ci-haut.

Surfaces spécifiques

Les surfaces spécifiques ont été mesurées à partir d'isothermes d'adsorption d'azote à 77K effectuées à l'aide d'un appareil Autosorb-1 de Quantachrome. Les surfaces mesurées se situent entre 40 et 300 m²/g \pm 5% pour les nanofibres de carbone ; et entre 10 et 155 m²/g \pm 5% pour les composés insérés et exfoliés.

Adsorption d' H_2 dans la plage 0 - 1 atmosphère

Le même appareil a été utilisé pour la mesure d'isothermes d'adsorption d'hydrogène dans la plage 0-0.1 MPa à 273K. Pour l'ensemble des échantillons, les valeurs obtenues étaient inférieures à 0.01% masse.

Adsorption d' H_2 dans la plage 0 - 35 atmosphères

Notre banc d'essai normalement utilisé pour la mesure d'adsorption en fonction de la pression (0 - 3.5 MPa) et de la température a été modifié pour recevoir de plus petits échantillons qui sont de l'ordre de 100 mg (fig.2). Les nouveaux volumes des cellules de mesure et de référence sont respectivement 5 et 10 mL, ce qui amène une incertitude sur les résultats variant entre 10 et 20 % selon la masse de l'échantillon mesuré. L'adsorption maximale mesurée à 3.5 MPa et température ambiante était d'un ordre de grandeur supérieure à celle mesurée à la pression atmosphérique, soit près de 0.1% masse.

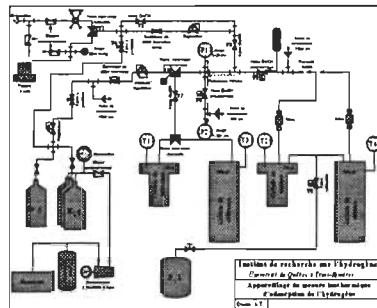


Figure 2) Banc d'essai modifié pour pressions dans la plage de 0 - 35 atmosphères.

Adsorption d' H_2 sur la plage 0-100 atmosphères

Le système utilisé pour ces mesures a été spécialement conçu pour avoir une étanchéité maximale permettant d'étudier des phénomènes d'adsorption extrêmement lents tel ceux rapportés dans la littérature pour les nanofibres de graphite. Ce système (fig. 3) possède en effet une erreur due aux fuites d'environ 0.03% par 24 heures lorsque pressurisé à 12 MPa. Parmi les échantillons caractérisés plus haut, nous avons sélectionné ceux ayant la plus grande adsorption à 3 MPa, la plus grande surface spécifique et le plus grand rapport adsorption/surface spécifique (voir tableau). Ces trois échantillons ont été prétraités (exfoliés) à 1250 K dans un courant d' He immédiatement avant d'être exposés pendant 20 heures à l'hydrogène sous pression. Les résultats obtenus démontrent un maximum de 1.4% masse pour le graphite inséré au H_2SO_4 . Pour les nanofibres l'adsorption n'est que d'environ 0.7 % masse dans les mêmes conditions.

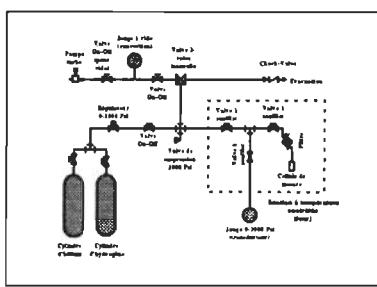


Figure 3) Appareil à grande stabilité pour pressions dans la plage (0-10.5 MPa).

CONCLUSION

Notre étude démontre que le composé exfolié adsorbe deux fois plus que les nanofibres de carbone sous les mêmes conditions. Bien que cet échantillon ne puisse pas être actuellement envisagé pour le stockage de l'hydrogène, on estime que l'exfoliation est une avenue intéressante pour la synthèse d'échantillons plus performants. Des études plus approfondies devront être faites en particulier pour comprendre les mécanismes d'adsorption et de désorption à l'intérieur de ce type de matériau.

Résultats d'adsorption à température ambiante ($\pm 10\%$)

Échantillon	Surface spécifique (m ² /g)	Adsorption à 3 MPa (mg/g)	Ratio Ads(3 MPa)/Sur. spé.	Adsorption à 7.5 MPa (mg/g)	Adsorption à 10.5 MPa (mg/g)
NF NiCu82 T450	70	0.96	0.01	2.84	5.43
NF73	289	0.24	8.3E-4	4.37	7.72
Eth+H ₂ (10)					
NFI 100 A4	32	0.83	0.03	5.88	14.24

Remerciements

Nous tenons à remercier le Ministère des Ressources naturelles du Québec et Ressources naturelles Canada pour leur soutien financier.