

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À  
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE  
DE LA MAÎTRISE EN PHYSIQUE

PAR  
PATRICK ADAM CHANDONIA

SYSTÈMES DE MESURE DE L'ADSORPTION

JUILLET 2007

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.

## Résumé

Une méthode gravimétrique et une méthode volumétrique ont été développées. Les deux permettent la mesure de la sorption sur différents adsorbants de faible masse ( $\approx 100$  mg) à température ambiante et à 77 K sur une plage de pression de 0,1 à 12 MPa. De plus, elles permettent un dégazage *in situ*. L'opération des deux instruments est expliquée en détail. Ensuite, les calculs nécessaires pour déterminer la sorption et la calibration des deux appareils sont présentés. Finalement, le calcul de l'erreur théorique est développé.

À fin de comparaison entre les deux méthodes, les isothermes ont été mesurées pour onze échantillons dont cinq charbons activés : l'IRH3, l'Argane 8 et 9 et les Charbons 1 et 2; un échantillon de nanotubes à paroi simple; trois structures métallo-organiques : le MOF-5, l'Al(OH)BDC et le Cr(OH)BDC et finalement sur deux hydrures métalliques : le palladium et le LaNi<sub>5</sub>. Les isothermes de six de ces échantillons ont été comparées pour conclure que les deux méthodes donnent des résultats identiques à l'intérieur de l'erreur permise qui est pour la méthode gravimétrique de  $\pm 100$   $\mu\text{g}$  pour l'erreur expérimentale et de  $\pm 7$   $\mu\text{g}$  pour l'erreur théorique et pour la méthode volumétrique, de  $\pm 50$   $\mu\text{g}$  pour l'erreur expérimentale et de  $\pm 150$   $\mu\text{g}$  pour l'erreur théorique.

Par ailleurs, un cylindre cryogénique a été mis au point pour modéliser le stockage de l'hydrogène sur un adsorbant de charbon activé, l'AX-21 sous forme de pastille. Il en a été conclu que quatre fois plus d'hydrogène pouvait être stocké avec l'adsorbant que le cylindre vide à 77K et à 3 MPa. De plus, un bilan thermique donne une chaleur d'adsorption pour l'adsorbant de 7,7 kJ/mol et montre l'avantage de refroidir l'hydrogène avant de l'introduire dans le cylindre. Finalement, il est possible d'extraire une quantité importante d'hydrogène stockée qui serait autrement perdue lorsque la pression atteint celle de l'atmosphère en chauffant l'intérieur du cylindre.

---

Étudiant

---

Directeur de recherche

## Remerciements

Ce projet de maîtrise a été réalisé à l'Institut de recherche sur l'hydrogène et a été possible grâce aux financements du Conseil de recherches en science naturelles et génie du Canada (CRSNG) et de Ressources Naturelles Canada.

Je tiens à remercier particulièrement Richard Chahine de m'avoir permis de travailler sur plusieurs projets dans le cadre de ma maîtrise en plus de s'assurer de la rigueur de mes méthodes et de mes résultats.

Je tiens aussi à remercier Éric Poirier pour m'avoir accompagné à travers cette étape. Nos maintes discussions et tentatives parfois mal fortuites ont permis de réaliser des instruments de mesure encore plus fiable.

Aussi, je tiens à remercier Daniel Cossement et Marie-Hélène Bégin pour leur expérience et leur enthousiasme au travail.

# Table des matières

<b>Résumé .....</b>	<b>ii</b>
<b>Remerciements .....</b>	<b>iv</b>
<b>Table des matières.....</b>	<b>v</b>
<b>Liste des figures.....</b>	<b>viii</b>
<b>Liste des tableaux.....</b>	<b>x</b>
<b>Introduction.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre 1. Adsorption et absorption dans les matériaux microporeux .....</b>	<b>4</b>
<i>1.1. L'adsorption et l'absorption (chimisorption) des gaz.....</i>	<i>4</i>
1.1.1. L'adsorption.....	4
1.1.2. L'absorption.....	5
<i>1.2 Les adsorbants étudiés .....</i>	<i>7</i>
<i>1.3. Les méthodes de mesures de l'adsorption .....</i>	<i>10</i>
<b>Chapitre 2. Méthode Gravimétrique.....</b>	<b>12</b>
2.1. Introduction.....	12
2.2. Description du montage.....	12
2.3. Méthode expérimentale.....	15
2.3.1. Calibration de la balance.....	15
2.3.2. Obtention du vide dans la cellule.....	15
2.3.3. Chauffage.....	17
2.3.4. Mesure de la densité de l'échantillon.....	17
2.3.5. Mesure de l'isotherme à 77K.....	19
2.4. Poussée d'Archimède .....	20
2.5. Calcul de l'erreur théorique.....	24
2.6. Calibrations.....	26
2.6.1. Analyse numérique du gradient de température.....	26
2.6.2. Essai sans échantillon .....	27
2.6.3. Contre vérification de la mesure de la masse.....	28
2.6.4. Essai avec deux masses semblables dans chacune des cupules .....	29
2.6.5. Influence d'une masse non absorbante .....	30
2.6.6. Qualité du vide dans la cellule.....	31

2.7. Conclusions .....	32
<b>Chapitre 3 - Méthode volumétrique .....</b>	<b>33</b>
3.1. Introduction .....	33
3.2. Description du montage.....	33
3.3. Méthode expérimentale.....	39
3.3.1. Préparation de l'échantillon .....	39
3.3.2. Vérification de l'étanchéité du joint NPT .....	40
3.3.3. Obtention du vide .....	41
3.3.4. Mesure du volume mort.....	42
3.3.5. Mesure de l'isotherme .....	43
3.3.6. Variation de la température.....	45
3.4. Calcul de l'isotherme .....	46
3.5. Calcul de l'erreur théorique.....	47
3.6. Calibrations.....	50
3.6.1. Mesure du volume de référence .....	50
3.6.2. Mesure du volume de la cellule .....	52
3.6.3. Essai sans échantillon .....	53
3.6.4. Dépendance de la masse de l'échantillon sur la mesure de l'adsorption .....	54
3.6.5. Vide dans la cellule.....	55
3.7. Conclusions .....	56
<b>Chapitre 4. Comparaison des résultats .....</b>	<b>57</b>
4.1. Introduction.....	57
4.2. L'IRH3.....	59
4.3. Nanotubes à simple paroi.....	63
4.4. Organométalliques .....	64
4.5. Hydrures métalliques.....	66
4.6. Conclusion.....	67
<b>Chapitre 5. Cryo Test Tube.....</b>	<b>68</b>
5.1. Description du montage.....	68
5.2. Méthode expérimentale.....	71
5.2.1. L'adsorption du gaz .....	71

5.2.2. Le bilan thermique .....	71
5.3. Résultats .....	72
5.3.1. Isothermes.....	72
5.3.2. Bilan thermique .....	73
5.3.2.1. Pertes thermiques du bassin en acier inoxydable .....	73
5.3.2.2. Adsorption.....	74
5.3.2.3. L'énergie d'adsorption.....	75
5.3.2.4. L'énergie liée à la transformation de l'H <sub>2</sub> .....	75
5.3.2.5. La capacité thermique de l'H <sub>2</sub> .....	75
5.3.2.6. Désorption.....	76
5.3.3. Analyse numérique .....	78
5.4. Conclusions .....	80
<b>Chapitre 6. Conclusions.....</b>	<b>81</b>
<b>Annexes .....</b>	<b>83</b>
Annexe A – Vide théorique dans la cellule volumétrique .....	83
Annexe B – Chauffage sous vide.....	85
Annexe C – Résultats.....	86
Annexe D – Code source des programmes et tableurs .....	102
<b>Références.....</b>	<b>103</b>

## Liste des figures

<b>Figure 1</b> – Séquence d’adsorption d’un gaz sur un solide. A) sous vide B) formation d’une monocouche C) formation des multicouches D) saturation.....	5
<b>Figure 2</b> – Formation d’un hydrure <sup>2</sup> .....	6
<b>Figure 3</b> – Diagramme de phase pour une hydrure .....	6
<b>Figure 4</b> –Photo TEM et modèle d’un nanotube de carbone.....	7
<b>Figure 5</b> - $Zn_4O(BDC)_3$ ou MOF-5 <sup>7</sup> .....	8
<b>Figure 6</b> – Photo de la microbalance Cahn-D110 .....	12
<b>Figure 7</b> – Schéma simplifié du montage.....	13
<b>Figure 8</b> – Schéma de la tuyauterie de la méthode gravimétrique .....	13
<b>Figure 9</b> – Photo du montage gravimétrique .....	14
<b>Figure 10</b> – Panneau de contrôle de la méthode gravimétrique .....	14
<b>Figure 11</b> – Bilan des forces.....	20
<b>Figure 12</b> – Mesure de la densité pour un charbon activé.....	22
<b>Figure 13</b> – Correction pour la poussée d’Archimède sur l’isotherme à 77K d’un échantillon de charbon activé.....	23
<b>Figure 14</b> – Erreur théorique de la méthode gravimétrique sur 104 mg d’IRH3 .....	25
<b>Figure 15</b> – Modélisation numérique du gradient de température (en Kelvin) dans la cellule.....	26
<b>Figure 16</b> – Essai sans échantillon à 77K (○) et à température ambiante (●) dans une atmosphère d’hydrogène et les résultats après une correction pour l’asymétrie (▼) .....	27
<b>Figure 17</b> – Mesure de l’adsorption de l’hydrogène à 77K sur un même adsorbant dans chaque cupule ayant une différence de masse de 300 µg sous vide.....	29
<b>Figure 18</b> – Mesure de l’adsorption avec une masse connue de quartz. ....	30
<b>Figure 19</b> – Comparaison des isothermes à 77K sur un charbon activé entre un refroidissement sous vide et un refroidissement sous une pression initiale d’au moins 0,1 MPa. ....	31
<b>Figure 20</b> – Schéma du montage volumétrique.....	33
<b>Figure 21</b> – Photo du montage volumétrique .....	34
<b>Figure 22</b> – Calibration de la jauge de pression .....	35
<b>Figure 23</b> – Schéma de la cellule avec les 2 cryostats.....	36

<b>Figure 24</b> – Évolution de la pression en fonction du temps avec une gaine microporeuse (●) et sans gaine (ligne grise). .....	37
<b>Figure 25</b> – Panneau du logiciel Logger .....	38
<b>Figure 26</b> – Isotherme de l'IRH3 sur la méthode volumétrique avec les barres d'erreur théorique.....	48
<b>Figure 27</b> – Erreur théorique exprimée en $\mu\text{g}$ sur 509,1 mg d'IRH3 .....	49
<b>Figure 28</b> – Valeurs du volume de la cellule à différentes températures .....	52
<b>Figure 29</b> – Série d'expansions sans échantillons à 77K sous hydrogène .....	53
<b>Figure 30</b> - Mesure de l'adsorption sur un même échantillon avec deux masses différentes.....	54
<b>Figure 31</b> – Evolution du vide dans la cellule avant (●) et après (o) la fermeture de la valve d'expansion.....	55
<b>Figure 32</b> – Modèle de Langmuir sur l'IRH3.....	56
<b>Figure 33</b> – Adsorption en fonction de la surface BET.....	58
<b>Figure 34</b> – Adsorption de l'hydrogène à 77K sur l'IRH3 avec quatre appareils différents .....	59
<b>Figure 35</b> – Agrandissement de la figure 36 .....	60
<b>Figure 36</b> – Comparaison des résultats obtenus pour l'IRH3 avec quatre autres laboratoires.....	61
<b>Figure 37</b> – Comparaison de la méthode volumétrique et de la méthode gravimétrique sur un échantillon d'IRH3 avec les barres d'erreurs théoriques .....	62
<b>Figure 38</b> – Les isothermes des nanotubes à simple paroi .....	63
<b>Figure 39</b> – Les isothermes de l'Al(OH)BDC.....	64
<b>Figure 40</b> – Les isothermes du Cr(OH)BDC.....	64
<b>Figure 41</b> – L'isotherme à température ambiante du LaNi <sub>5</sub> mesurée avec deux méthodes .....	66
<b>Figure 42</b> – L'isotherme à température ambiante du palladium mesurée avec deux méthodes.....	67
<b>Figure 43</b> : Schéma et photo du CryoTT.....	68
<b>Figure 44</b> : Coupe transversale du cylindre.....	69
<b>Figure 45</b> : Schéma et photo de l'enceinte .....	70

<b>Figure 46</b> : Panneau de contrôle du logiciel CryoTT .....	70
<b>Figure 47</b> : Isothermes d'adsorption et de stockage.....	72
<b>Figure 48</b> : Pertes thermiques durant l'adsorption. ....	74
<b>Figure 49</b> : Évolution de la capacité thermique de l'H <sub>2</sub> en fonction de la température et pression <sup>25</sup> .....	76
<b>Figure 50</b> : Bilan thermique de la désorption.....	77
<b>Figure 51</b> – Profil de température du cylindre durant le chauffage.....	78
<b>Figure 52</b> - Comparaison entre les données expérimentales et les valeurs numériques... 79	

### Liste des tableaux

<b>Tableau 1</b> – Objectifs techniques du stockage d'hydrogène.....	1
<b>Tableau 2</b> – Surface spécifique des adsorbants.....	9
<b>Tableau 3</b> – Propriétés d'adsorption du palladium et du LaNi <sub>5</sub> à 25 °C.....	9
<b>Tableau 4</b> – Comparaison entre la microbalance et une balance Mettler Toledo XS205 28	
<b>Tableau 5</b> – Mesure du volume mort pour un échantillon d'IRH3.....	43
<b>Tableau 6</b> – Valeurs obtenues pour le volume de référence .....	51
<b>Tableau 7</b> – Sommaire des résultats d'adsorption d'hydrogène à 77K (300K pour les hydrures métalliques) et à haute pression obtenus avec les deux méthodes sur onze échantillons.....	57
<b>Tableau 8</b> - Pertes thermiques initiales .....	73
<b>Tableau 9</b> – Paramètres de la modélisation.....	79

## Introduction

Le nombre de plus en plus important de moyens de transport utilisant le moteur à combustion interne a engendré une demande toujours croissante pour les combustibles fossiles. Des événements climatiques et politiques de ces dernières années ont mis en évidence que les besoins énergétiques ne seront bientôt plus satisfaits à un coût acceptable uniquement par les énergies fossiles et qu'il faudra donc se tourner vers d'autres alternatives. L'hydrogène est une de ces alternatives. Il est l'élément le plus important sur la terre, mais le plus souvent combiné à d'autres éléments et il reste de nombreuses barrières technologiques à surmonter au niveau de sa production et de son stockage pour qu'il devienne un combustible attrayant.

Les objectifs établis par le Département de l'énergie des États-Unis (DOE) pour l'an 2010 pour une voiture fonctionnant à l'hydrogène sont résumés au tableau 1 :

<b>Objectifs techniques du stockage d'hydrogène</b>			
	<b>Freedom Car</b>	<b>DOE</b>	
Par année	2010	2010	2015
Densité massique			
kWh/kg	2	2	3
MJ/kg	7,2	7,2	10,8
Wt %	6	6	9
Densité volumique			
kWh/litre	1,1	1,5	2,7
MJ/litre	4,0	5,4	9,7
g/litre	33	45	81
Température d'opération	-40 à 50 °C		
Capacité utilisable	90%		
Efficacité énergétique	97%		
Temps d'allumage	15 secondes		
Temps de remplissage	3 minutes		
Cycles de vie	500 cycles		
Coût (\$/kWh)	5	5	2

**Tableau 1** – Objectifs techniques du stockage d'hydrogène<sup>1</sup>

Certains véhicules du futur seront probablement équipés de piles à combustible alimentées par l'hydrogène et l'oxygène. L'hydrogène peut être produit in-situ à partir de combustibles fossiles, cette solution n'est que temporaire, où être stocké dans un réservoir. Les procédés de stockage déjà disponibles actuellement sont le stockage sous

forme liquide et sous forme gazeuse. À pression atmosphérique, l'hydrogène est liquide à une température de 20 K et sa liquéfaction consomme entre 30 et 40 % de sa propre énergie. De plus, le réservoir à hydrogène liquide doit être un système cryogénique performant, mais qui aura de toute façon un échange thermique avec l'extérieur, qui se traduit par l'évaporation d'une certaine quantité de gaz et même la vidange complète du réservoir dans la cas d'un arrêt prolongé du véhicule. Stocker 5 kg d'hydrogène gazeux dans un cylindre à une pression de 70 MPa (10000 psi) requiert un volume de 132 L, ce qui est très important. Entre ces deux extrêmes de pression et de température, l'utilisation de matériaux emmagasinant l'hydrogène par des liens chimiques ou physiques pourrait se révéler une solution intéressante.

L'étude de ces adsorbants nécessite des méthodes fiables et précises pour en déterminer leur capacité de stockage en hydrogène. La mise au point de ces méthodes de caractérisation fait l'objet de ce projet de maîtrise. Plus précisément, ce projet a pour but de caractériser l'adsorption de l'hydrogène sur divers échantillons dans une plage de température entre 77K et 300K et à des pressions de 0,1 MPa à 12 MPa. De plus, la caractérisation doit être la plus fiable possible, d'où l'utilisation de deux méthodes pour contre vérifier les résultats obtenus. Pour accomplir ceci, une méthode volumétrique et une méthode gravimétrique ont été choisies. La conception complète des méthodes, l'assemblage des composantes mécaniques et électriques, l'élaboration d'un logiciel d'acquisition des données et l'évaluation de l'erreur doivent être accomplis. De plus, la mesure expérimentale du remplissage d'un cylindre contenant du charbon activé sera faite pour modéliser une application de remplissage soit dans un véhicule ou dans un camion citerne.

Dans ce qui suit, je présenterai d'abord de façon succincte les phénomènes de physisorption et de chimisorption. Dans le deuxième chapitre, je décrirai en détail notre système de mesure de l'adsorption basé sur la méthode gravimétrique puis, ensuite, dans le troisième chapitre l'appareillage utilisant la méthode volumétrique sera aussi présenté en détail. Par la suite, je comparerai les résultats obtenus sur quatre différents type de matériaux avec chacune des deux méthodes. Puisqu'une des applications importantes des

matériaux adsorbants serait le stockage à bord de véhicule, je présenterai aussi les résultats de nos mesures sur un cylindre de stockage rempli de pastilles de charbon activé. Finalement, je donnerai mes conclusions.

## Chapitre 1. Adsorption et absorption dans les matériaux microporeux

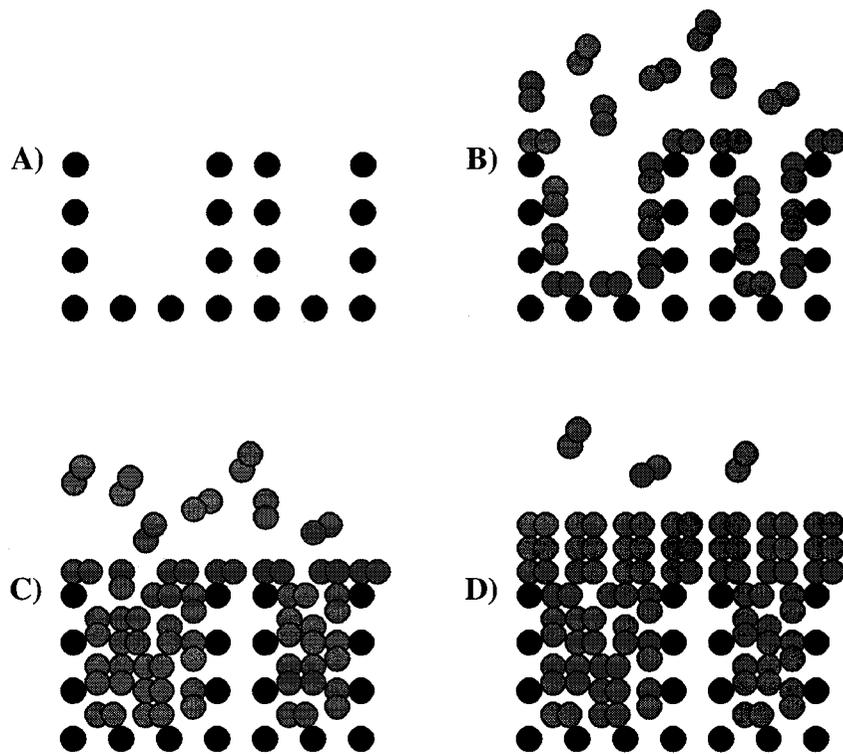
### 1.1. L'adsorption et l'absorption (chimisorption) des gaz

Deux types de sorption sont possibles, soient la physisorption et la chimisorption. Les prochaines sections les expliquent plus en détails.

#### 1.1.1. L'adsorption

Chaque atome présent à la surface d'un solide exerce une attraction sur les molécules gazeuses. Les forces qui attirent ces molécules sont les forces de Van der Waals. Comme les atomes sont nombreux à la surface d'un solide, la combinaison de leurs forces de Van der Waals rend leur force d'attraction non négligeable. Celle-ci est encore plus importante à l'intérieur d'une structure microporeuse ayant la dimension de quelques molécules à cause de la concentration des atomes de surface à l'intérieur d'un petit volume. Il est utile de rappeler que la température critique de l'hydrogène est de 33 K, c'est à dire que l'hydrogène reste gazeux au-delà de cette température, quelle que soit la pression exercée. L'adsorption de l'hydrogène, même à la température de 77K, consistera donc en la formation d'une monocouche sur la surface du charbon activé qui idéalement devrait posséder une structure microporeuse uniforme ayant la dimension de quelques molécules d'hydrogène. (Figure 1 A, B)

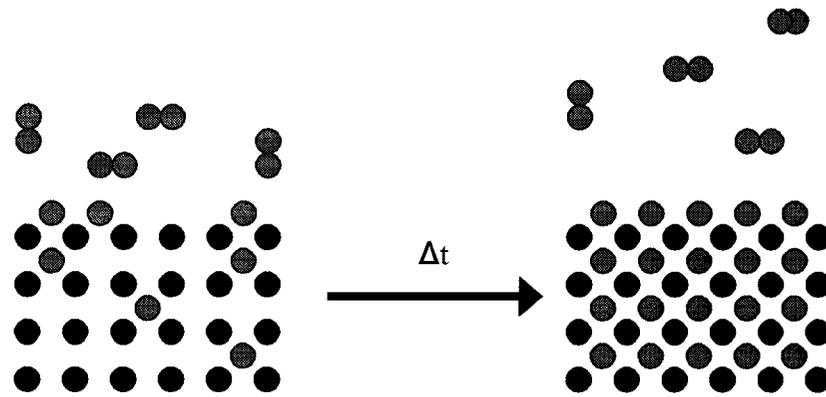
La figure 1 illustre la séquence de l'adsorption d'un gaz dans un solide microporeux en commençant par le solide sous vide (A), ensuite, une monocouche de gaz se forme sur la surface (B), pour ensuite former des multicouches (C). Finalement, sous certaines conditions, il y aura saturation (D).



**Figure 1** – Séquence d’adsorption d’un gaz sur un solide. A) sous vide B) formation d’une monocouche C) formation des multicouches D) saturation<sup>2</sup>

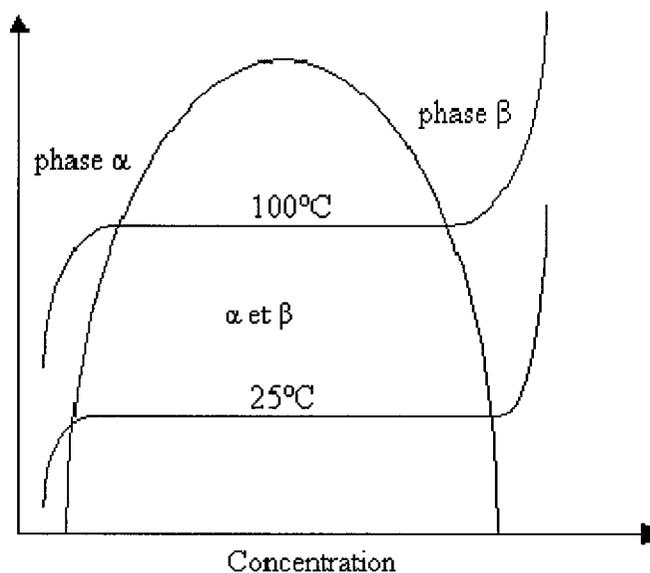
### 1.1.2. L’absorption

Une autre manière de stocker l’hydrogène est de le lier à un métal pour en faire un hydrure. Schématiquement, l’hydruration d’un métal commence par la diffusion de l’hydrogène atomique dans le réseau métallique jusqu’à saturation (phase  $\alpha$ ), puis l’hydrogène réagit avec le métal pour former l’hydrure (phase  $\beta$ ) (figure 2).



**Figure 2 – Formation d'un hydrure<sup>2</sup>**

La figure 3 qui est un diagramme PCT pour pression, concentration d'hydrogène dans le métal (H/M) et température permet de visualiser le phénomène. À température constante, la formation de la phase  $\alpha$  s'accompagne d'une augmentation de la pression. Une fois la saturation atteinte, la pression reste constante et l'hydrogène réagit avec le métal pour former la phase  $\beta$ . La droite horizontale correspond à un mélange des deux phases. Lorsque l'hydruration du métal est terminée, la phase  $\alpha$  est disparue et une augmentation de la concentration d'hydrogène se traduit par une augmentation de pression.



**Figure 3 – Diagramme de phase pour une hydrure**

Donc pour une certaine température, il y aura une pression à laquelle l'échantillon sera complètement hydruré et où il y aura absorption maximale d'hydrogène. On parle ainsi de saturation.

## 1.2 Les adsorbants étudiés

Onze échantillons ont été analysés durant ce projet. Neuf sont des adsorbants, charbons activés, nanotubes de carbone et composés organométalliques, tandis que les deux autres sont des absorbants, le palladium et le  $\text{LaNi}_5$ .

Parmi les charbons étudiés, certains ont été produits au laboratoire et sont dénommés IRH-3, Argane-8 et Argane-9. Ils ont été produits par activation physique de coquilles de noix de coco (IRH) ou de coquilles d'argane<sup>3</sup>. Deux autres charbons activés ont été fournis par un laboratoire américain.

Un autre type de matériau investigué sont les nanotubes de carbone à paroi simple (SWNTs). Ceux-ci consistent en une feuille de graphite repliée sur elle-même pour former un tube d'un diamètre de l'ordre du nanomètre (figure 4). Il est possible de le doper pour en augmenter la capacité de stockage en hydrogène<sup>4</sup>. L'échantillon étudié nous a été fourni par un laboratoire américain et il n'a pas été possible d'en déterminer la surface spécifique car il était encapsulé dans une feuille de platine.

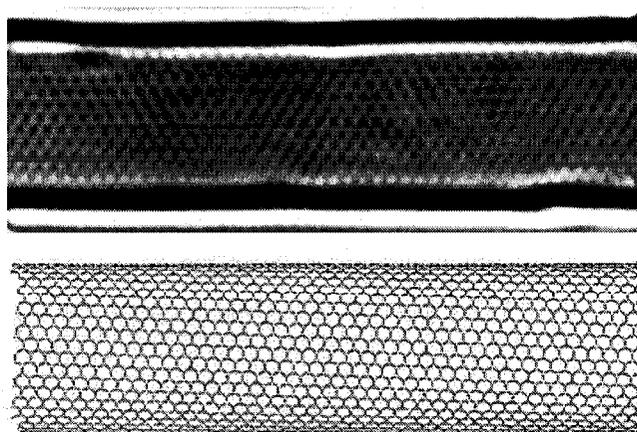
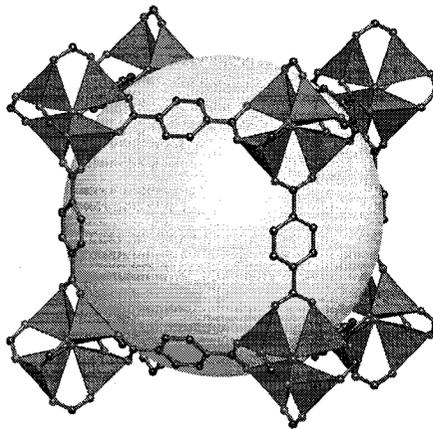


Figure 4 –Photo TEM et modèle d'un nanotube de carbone<sup>5</sup>

Les troisièmes adsorbants étudiés sont les organométalliques qui sont des assemblages de deux types de constituants, les parties métalliques et organiques. Ces deux parties se coordonnent pour former un réseau et laisser un vide à l'intérieur des cavités (figure 5). Les ions métalliques ou clusters inorganiques contenant le plus souvent des métaux de transition forment les sommets de ces réseaux et sont reliés par des ligands organiques dont le choix assure une bonne stabilité au réseau. Le vide à l'intérieur des cavités correspond à un volume microporeux élevé susceptible de stocker des quantités de gaz importantes. Deux organométalliques étudiés durant ce projet,  $\text{Cr}(\text{OH})\text{BDC}$  et  $\text{Al}(\text{OH})\text{BDC}$ , ont été produits au laboratoire selon une recette développée par Férey et al<sup>6</sup>. Un troisième, le  $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3$  a également été produit au laboratoire, sur base d'un procédé mis au point par Yagi et al<sup>7</sup>.



**Figure 5** -  $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3$  ou MOF-5<sup>7</sup>

Le tableau 2 reprend les différents adsorbants et leur surface spécifique (BET).

Éléments	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)
IRH-3	2334
Argane-8	1412
Argane-9	1145
Charbon-1	2980
Charbon-2	2120
SWNTs	-
Cr(OH)BDC	962
Al(OH)BDC	1804
Zn <sub>4</sub> O(BDC)	3566

**Tableau 2** – Surface spécifique des adsorbants

Les hydrures étudiés proviennent de la firme Alfa Aesar. Le palladium est sous forme de poudre de 25-55 µm ayant une pureté de 99.95 % et le LaNi<sub>5</sub> sous forme de granule ayant une pureté de 99.9 %. Le tableau suivant montre la pression de saturation de ces matériaux et leur capacité d'adsorption en hydrogène à température ambiante.

Hydrure	Pression de saturation [atm]	Capacité d'adsorption d'hydrogène [% pds]
LaNi <sub>5</sub>	1,8	1,49
Palladium	0,0082	0,72

**Tableau 3** – Propriétés d'adsorption du palladium et du LaNi<sub>5</sub> à 25 °C<sup>8</sup>

### 1.3. Les méthodes de mesures de l'adsorption

Deux méthodes de mesure ont été utilisées, la méthode volumétrique et la méthode gravimétrique, chacune d'elles présentent des avantages et inconvénients. Le but est de fournir une isotherme d'adsorption

1. couvrant une gamme de pression de 0,1 à 12 MPa,
2. à 77K et à température ambiante,
3. idéalement avec une masse de 100mg, l'imprécision de la mesure augmentant avec une masse inférieure,
4. qui permet une précision de 0,1% d'adsorption.

La méthode gravimétrique est une mesure directe de la masse d'hydrogène adsorbé sur l'échantillon. Cette mesure dépend donc de la pureté du gaz utilisé pour les tests et l'hydrogène utilisé au laboratoire est catalogué UHP pour « ultra haute pureté ». Un pompage efficace de l'enceinte permettant d'atteindre un vide poussé élimine également les impuretés présentes dans l'échantillon ou accumulées dans l'enceinte lors de son ouverture. Un paramètre important dont il faut tenir compte dans cette technique de mesure est la flottabilité d'un échantillon de faible masse et de faible densité basée sur le principe d'Archimède. La cupule contenant l'échantillon subit une poussée du gaz présent dans l'enceinte et la masse mesurée de l'échantillon est une masse apparente qu'il faut corriger.

Il existe déjà trois microbalances asymétriques disponibles sur le marché. La Rubotherm utilisée par Y. Belmabkhout et al.<sup>9</sup>, la Cahn utilisée par Murata et al.<sup>10</sup> et la IGA de Hiden Technologies utilisée par N.C. Gallego et al.<sup>11</sup> et A. Anson et al.<sup>12</sup>. La méthode gravimétrique doit être modifiée vers un système symétrique pour diminuer les erreurs associées à la mesure du volume de la cupule<sup>9</sup>. De plus, une telle configuration permet d'éliminer l'approximation sur le gradient de température sur la section reliant la cupule à la balance<sup>13</sup>. Il reste aussi que cette méthode est sensible aux contaminants<sup>14</sup> ce qui nécessite un vide poussé<sup>15</sup>. Finalement, dans le cas d'un système gravimétrique doté d'une balance avec des fléaux symétriques, la poussée d'Archimède sur l'échantillon doit être soustraite ce qui permet d'éliminer le problème de flottabilité.

La méthode volumétrique est une mesure de la quantité d'hydrogène adsorbée en fonction de la température et de la pression. Elle est basée sur l'équation d'état des gaz. Cette méthode est donc très sensible à la précision des mesures de pression et de température ainsi qu'à leur stabilité. L'hélium est utilisé pour déterminer le volume de référence ainsi que le volume occupé par l'échantillon pour en déterminer la densité squelette<sup>i</sup>. La quantité d'échantillon disponible sera également un facteur déterminant dans la précision de la mesure.

B.P. Tarasov et al.<sup>16</sup> utilisent des méthodes volumétriques qui ont des volumes de 96, 53 et 7 ml. Il y a aussi l'équipe de C. Liu et al.<sup>17</sup> qui utilise un système volumétrique de 45,1 ml. Un petit volume de mesure augmente la sensibilité car la fraction de gaz adsorbée est plus importante par rapport au gaz présent ce qui correspond à une plus grande variation de pression.

---

<sup>i</sup> La densité squelette correspond au volume qu'occupe l'échantillon qui n'est pas accessible au gaz divisé par sa masse.

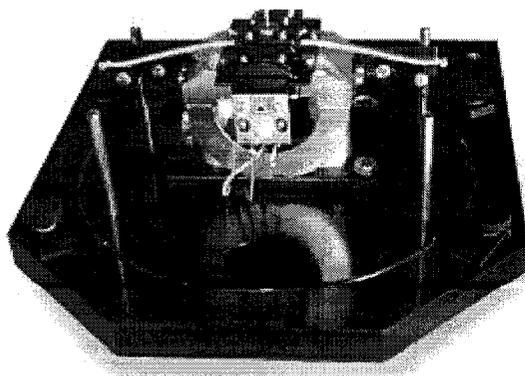
## Chapitre 2. Méthode Gravimétrique

### 2.1. Introduction

La méthode gravimétrique mesure directement l'augmentation de la masse de l'échantillon causée par l'adsorption. De plus, elle permet un vide poussé, jusqu'à  $10^{-6}$  Torr et une température de dégazage allant jusqu'à  $575^{\circ}\text{C}$ . Les prochaines sections présentent une description du montage, de la méthode expérimentale et des calculs nécessaires pour tracer l'isotherme. Ensuite, le calcul de l'erreur théorique et une analyse numérique sont faits pour approximer le gradient thermique. Finalement, les calibrations du montage sont présentées.

### 2.2. Description du montage

La microbalance utilisée, illustrée à la figure 6, est la CAHN D-110 Digital Recording Balance avec une sensibilité de  $10\ \mu\text{g}$ . La pression est lue avec une jauge Paroscientific ayant une précision de  $\pm 0,004\ \text{MPa}$  et la température est obtenue avec un thermomètre à résistance de platine ayant une précision de  $\pm 0,03\ ^{\circ}\text{C}$ . Les gaz utilisés sont de type UHP (99,999% pureté) et le vide est obtenu avec une pompe turbo moléculaire de marque Varian Turbo V-70LP. La qualité du vide est mesurée avec une jauge à cathode froide de Varian. Un schéma du montage est illustré à la figure 7.



**Figure 6** – Photo de la microbalance Cahn-D110<sup>18</sup>

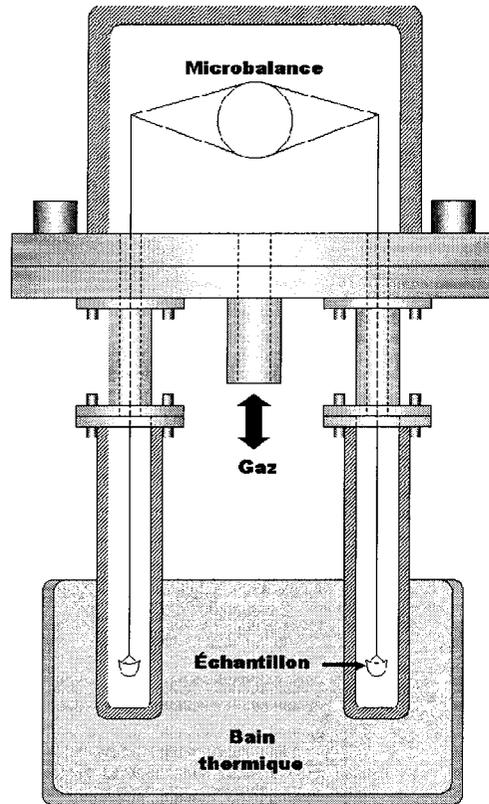


Figure 7 – Schéma simplifié du montage

La figure 8 est un schéma de la tuyauterie de la méthode gravimétrique et la figure 9 est une photo du montage.

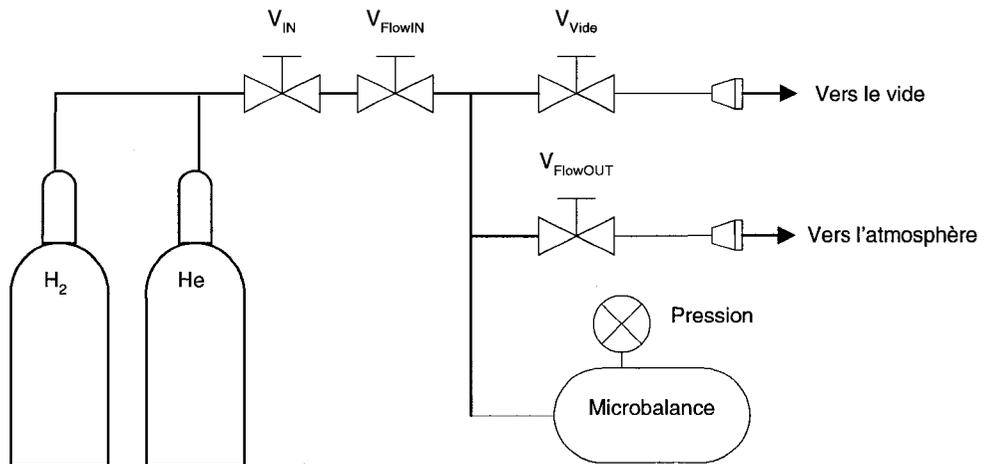


Figure 8 – Schéma de la tuyauterie de la méthode gravimétrique

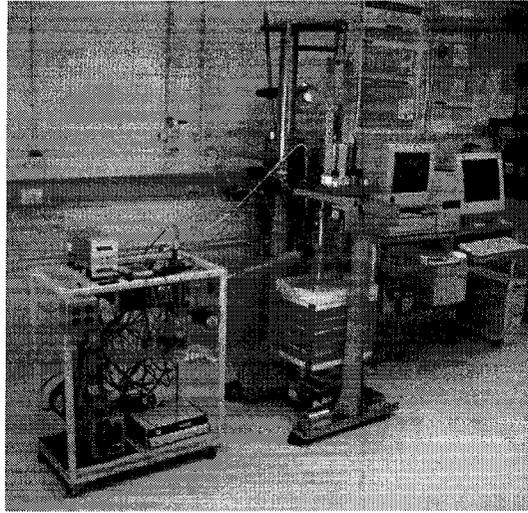


Figure 9 – Photo du montage gravimétrique

Finalement, un logiciel programmé dans un environnement LabVIEW™<sup>19</sup> (le code source est à l'annexe D) a été conçu pour mesurer la pression et la masse en plus de calculer l'adsorption massique en temps réel. Le panneau de contrôle est illustré à la figure 10.

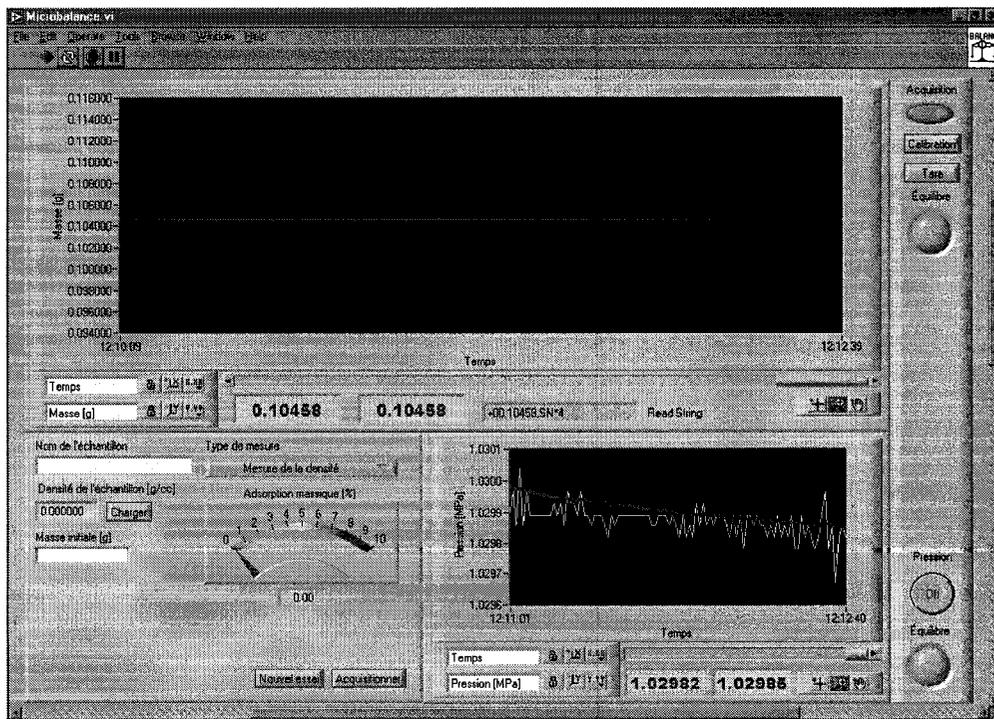


Figure 10 – Panneau de contrôle de la méthode gravimétrique

## 2.3. Méthode expérimentale

Les prochaines sections expliquent en détails l'opération de la microbalance dans le but de faire une isotherme. Elle consiste en cinq étapes : la calibration de la balance, obtention du vide dans la cellule, le chauffage de l'échantillon, la mesure de la densité et finalement la mesure de l'isotherme.

### 2.3.1. Calibration de la balance

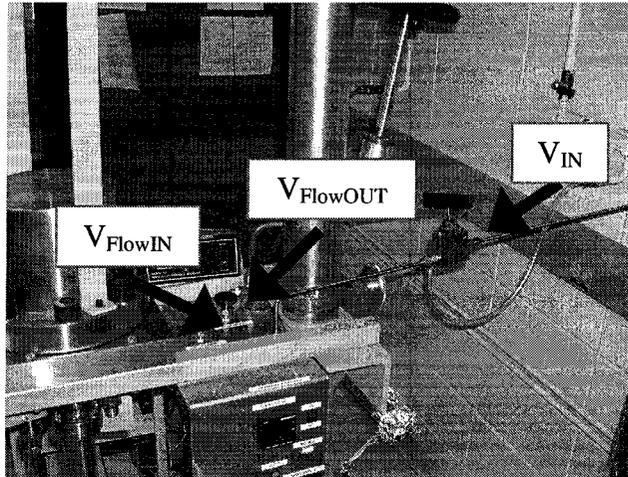
Il est nécessaire de calibrer la microbalance entre chaque échantillon. Les étapes suivantes expliquent ce calibrage.

1. Placer l'échantillon dans la cupule et fermer la cellule en vissant les vis en un patron croisé.
2. Faire le vide tel qu'expliqué à la section suivante.
3. Une fois le vide atteint, appuyer sur le bouton « Tare » du logiciel de la microbalance.
4. Fermer  $V_{\text{Vide}}$  et ouvrir  $V_{\text{FlowOUT}}$ .
5. Une fois la pression ambiante atteinte, ouvrir la cellule et placer la masse de calibration (1 g) dans la cupule.
6. Refermer la cellule et faire le vide à nouveau.
7. Une fois le vide atteint, appuyer sur le bouton « Calibration » du logiciel.
8. Fermer  $V_{\text{Vide}}$  et ouvrir  $V_{\text{FlowOUT}}$ .

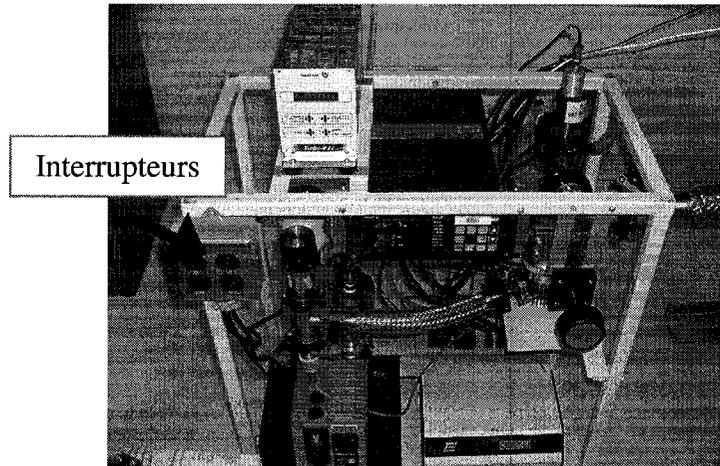
### 2.3.2. Obtention du vide dans la cellule

Faire le vide dans la cellule est une étape fréquemment utilisée au cours du processus de mesure de l'isotherme et il est parfois nécessaire de faire le vide pendant 24 heures surtout pour le dégazage initial. Les étapes pour faire le vide dans la cellule sont :

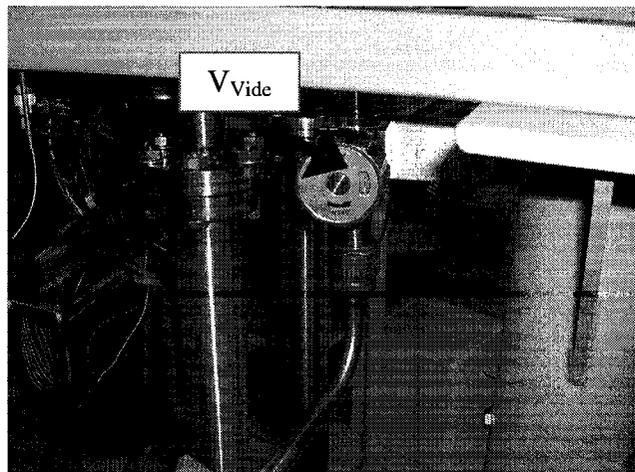
1. S'assurer que la cellule est bien fermée.
2. Fermer toutes les valves, soit  $V_{\text{FlowIN}}$ ,  $V_{\text{IN}}$ ,  $V_{\text{FlowOUT}}$  et  $V_{\text{Vide}}$ . Les valves sont illustrées dans les photos suivantes et dans la figure 8.



3. Mettre sous tension les pompes à vide avec les interrupteurs illustrés par la flèche sur l'image suivante.



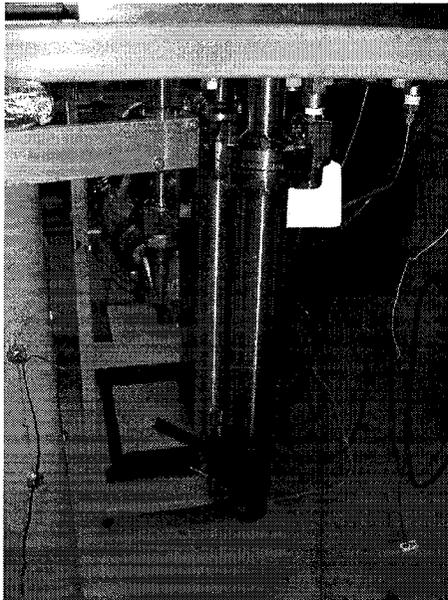
4. Ouvrir  $V_{Vide}$  lentement.  $V_{Vide}$  est illustrée à la figure suivante.



### 2.3.3. Chauffage

Le conditionnement de l'échantillon se fait *in situ* car il est nécessaire de bien dégazer l'échantillon avant la mesure de l'isotherme pour libérer les sites d'adsorption. Ainsi, il est parfois nécessaire de chauffer l'échantillon en plus de faire le vide. Ceci se réalise avec un élément chauffant placé à l'extérieur de la cellule et qui est contrôlé par un transformateur variable. La cellule peut être chauffée jusqu'à 500°C pour un temps voulu. Les étapes pour chauffer l'échantillon sont :

1. Placer l'élément chauffant sur la cellule à l'endroit illustré sur la figure suivante.



2. Allumer le transformateur variable en ajustant la puissance pour obtenir la température voulue. Utiliser le graphique à l'annexe B pour déterminer la température de chauffage.
3. Une fois le dégazage terminé, éteindre l'élément chauffant et laisser refroidir au moins 1 heure. Le refroidissement peut être accéléré à l'aide d'un ventilateur.

### 2.3.4. Mesure de la densité de l'échantillon

Pour obtenir l'isotherme, surtout à haute pression où la poussée d'Archimède est la plus notable, il est nécessaire de soustraire numériquement la poussée d'Archimède. Pour accomplir ceci, le volume de l'échantillon doit être connu car il engendre la seule asymétrie au montage.

La masse de l'échantillon est mesurée sous vide après un dégazage d'environ 24 heures avec un chauffage voulu. Ensuite, à température ambiante, on introduit de l'hélium qui, par hypothèse, n'adsorbe pas dans ces conditions. En augmentant la pression, il est possible de dresser une courbe de la variation de masse due à la poussée d'Archimède en fonction de la densité du gaz. En utilisant l'équation 9 développée dans la section 2.4, il est possible d'isoler la densité de l'échantillon de la pente de la relation linéaire. Ainsi, avec la masse de l'échantillon et sa densité, on obtient le volume de l'échantillon expérimentalement ce qui nous permet de corriger pour la poussée d'Archimède. Après la calibration et le dégazage, les étapes pour mesurer la densité sont :

1. Placer l'échantillon dans la cupule et fermer la cellule.
2. Faire le vide et le dégazage.
3. Une fois que le vide voulu est atteint et l'échantillon bien dégazé, fermer toutes les valves et noter la pression, ceci sera l'offset.
4. Fermer les pompes à vide.
5. Noter la température ambiante et la masse de l'échantillon sous vide.
6. Ouvrir le cylindre d'hélium.
7. Ouvrir  $V_{IN}$ .
8. Ouvrir  $V_{FlowIN}$  lentement jusqu'à la pression désirée. Il est important de faire ceci lentement car un changement brusque de la pression risque de déplacer l'échantillon hors de la cupule. Des incréments de 1 MPa sont adéquats.
9. Noter la masse et la pression lorsque l'équilibre est atteint. Ceci peut prendre environ 5 minutes par point.
10. Après un minimum de trois points, fermer le cylindre d'hélium et ouvrir  $V_{FlowOUT}$  lentement pour remettre à pression atmosphérique.
11. La densité de l'hélium est obtenue à l'aide de la base de données NIST12<sup>20</sup>. Il faut ensuite introduire celle-ci avec la masse de l'échantillon dans le tableur spécialement conçu pour le calcul de la densité et les points de l'isotherme.
12. Faire le vide avec  $V_{IN}$  et  $V_{FlowIN}$  ouvertes. Il est possible qu'aucun chauffage additionnel ne soit nécessaire.

### 2.3.5. Mesure de l'isotherme à 77K

L'isotherme se mesure avec un traitement initial semblable à celui de la densité. Ensuite, à température ambiante, la cellule est remplie d'hydrogène UHP (ultra haute pureté, 99,999%) à une certaine pression initiale pour réduire l'effet des contaminants résiduels soit de 0,1 à 0,5 MPa. Puis la cellule est plongée dans l'azote liquide et on attend l'équilibre thermique qui est atteint entre 5 à 15 minutes. Ceci a été vérifié en plaçant un thermocouple de type K à la place de l'échantillon. Finalement, on rajoute de l'hydrogène par incrément arbitraire jusqu'à une pression maximale de 13,5 MPa (contrainte imposée par la cellule). Pour mesurer la désorption, il suffit d'évacuer le gaz par incrément arbitraire jusqu'à la pression ambiante. Les étapes pour mesurer l'isotherme sont les suivantes :

1. Après que le vide désiré soit atteint, fermer toutes les valves et noter la masse de l'échantillon.
2. Ouvrir le cylindre de gaz.
3. Ouvrir  $V_{IN}$  et  $V_{FlowIN}$  lentement pour obtenir une pression initiale d'environ 0,25 MPa.
4. Positionner le Dewar à l'aide du support élévateur.
5. Remplir le Dewar avec soit de l'azote liquide, de la glace sèche ou un mélange de glace et d'eau.
6. Augmenter la pression par incréments et noter la masse et la pression une fois l'équilibre atteint.
7. Une fois la pression maximale atteinte, fermer le cylindre de gaz.
8. Ouvrir  $V_{FlowOUT}$  lentement jusqu'à la pression voulue et prendre en note la masse et la pression une fois l'équilibre atteint.
9. Continuer par incréments jusqu'à pression atmosphérique.
10. Retirer le Dewar à l'aide du support élévateur et attendre que la cellule se rechauffe, soit deux heures.

Il est intéressant de refaire la mesure de l'adsorption à trois reprises pour s'assurer de la reproductibilité. S'il y a de la chimisorption, il peut être nécessaire de chauffer l'échantillon entre chaque isotherme.

## 2.4. Poussée d'Archimède

Une fois les points expérimentaux obtenus, il est nécessaire de calculer la densité et soustraire la poussée d'Archimède pour construire l'isotherme. Cette section explique la poussée d'Archimède et développe l'équation qui permet de déterminer la densité de l'échantillon et de soustraire la poussée d'Archimède à chaque point.

La correction de la poussée d'Archimède est obtenue avec les équations de la mécanique statique. Le bilan des forces est illustré à la figure 11.

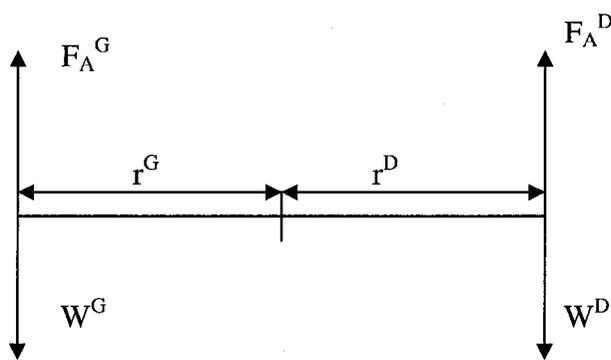


Figure 11 – Bilan des forces

En supposant que  $r^G = r^D$  et que l'angle de rotation du fléau est négligeable<sup>ii</sup> on obtient l'équation suivante :

$$(1) \quad F_A^G - W^G + W^D - F_A^D = m_{lue} g$$

où  $m_{lue} g$  = résultante des forces mesurée par la microbalance.

$F_A$  = poussée d'Archimède

$W$  = poids

Il est important de noter qu'un poids positif à gauche ( $W^G$ ) correspond à un poids négatif à droite ce qui explique le signe négatif dans l'équation 1. Le même raisonnement

---

<sup>ii</sup> Cette hypothèse est justifiée car la mesure la masse est proportionnelle au courant nécessaire pour garder le fléau horizontal donc ceux-ci ne tournent pas ce qui implique un angle de rotation nul.

s'applique à toutes les forces à gauche et donc le fléau engendre un changement de signe dans le bilan des forces.

Avec les forces définies comme :

$$(2) \quad \begin{aligned} F_A &= \rho V g \\ W &= m g \end{aligned}$$

où  $g$  = accélération gravitationnelle

$V$  = volume de l'objet

$\rho$  = densité du gaz

$m$  = masse de l'objet

On peut réécrire le bilan des forces sous la forme suivante :

$$(3) \quad \begin{aligned} &\rho_{\text{gaz}}^{Ta} \frac{m_{\text{cup}}^G}{\rho_{\text{cup}}} g - m_{\text{cup}}^G g + m_{\text{cup}}^D g + m_{\text{échantillon}} g + m_{\text{ads}} g - \\ &\rho_{\text{gaz}}^{Té} \left( \frac{m_{\text{cup}}^D}{\rho_{\text{cup}}} + \frac{m_{\text{échantillon}}}{\rho_{\text{échantillon}}} + \frac{m_{\text{ads}}}{\rho_{\text{ads}}} \right) g = m_{\text{lue}} g \end{aligned}$$

Si on divise par  $g$ , on obtient la masse lue,  $m_{\text{lue}}$ . Il est possible de faire en sorte que le montage soit symétrique et en définissant le zéro de la balance avec le montage sous vide et sans échantillon on obtient l'équation réduite suivante :

$$(4) \quad m_{\text{échantillon}} + m_{\text{ads}} - \rho_{\text{gaz}}^{Té} \left( \frac{m_{\text{échantillon}}}{\rho_{\text{échantillon}}} + \frac{m_{\text{ads}}}{\rho_{\text{ads}}} \right) = m_{\text{lue}}$$

En négligeant la poussée d'Archimède sur la masse de gaz adsorbé on obtient finalement la masse de gaz adsorbé :

$$(5) \quad m_{\text{ads}} = m_{\text{lue}} + \rho_{\text{gaz}}^{Té} \frac{m_{\text{échantillon}}}{\rho_{\text{échantillon}}} - m_{\text{échantillon}}$$

On définit ainsi la mesure par excès dans la méthode gravimétrique en ne tenant pas compte du volume d'hydrogène adsorbé comme pour la méthode volumétrique.

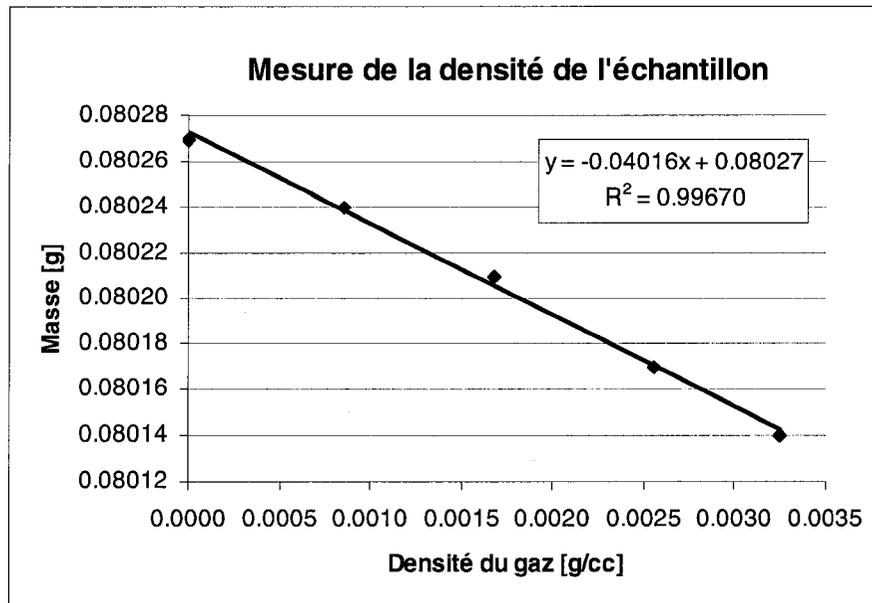
Pour la mesure de la densité, la masse du gaz adsorbé est nulle et donc l'équation 5 devient :

$$(6) \quad m_{\text{lue}} = - \frac{m_{\text{échantillon}}}{\rho_{\text{échantillon}}} \rho_{\text{He}}^{Tamb} + m_{\text{échantillon}}$$

où  $-\frac{m_{\text{échantillon}}}{\rho_{\text{échantillon}}}$  est la pente d'une droite. La figure 12 montre les résultats obtenus pour la

mesure de la densité sur un échantillon de charbon activé avec un couvercle poreux de

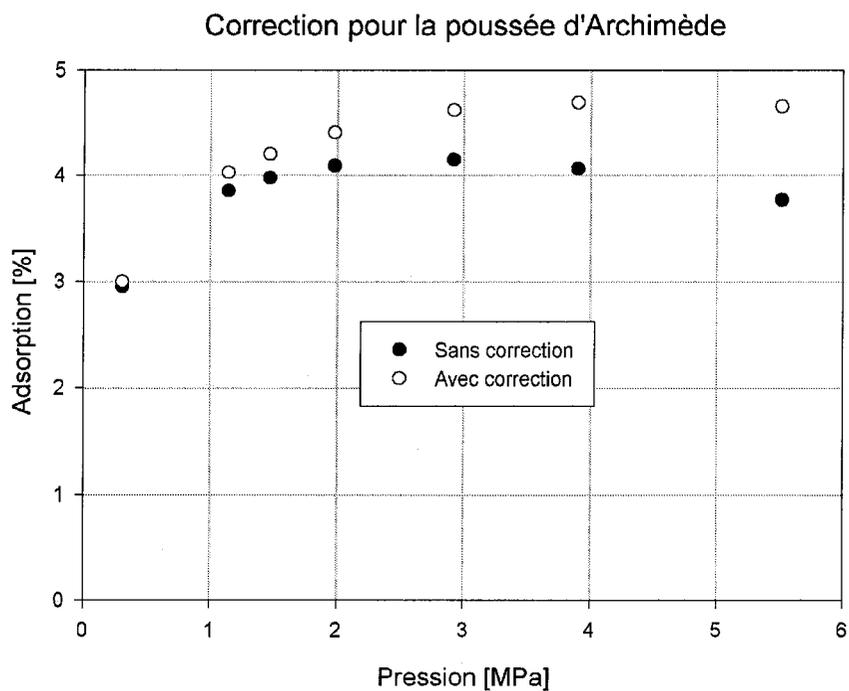
8,65 mg. L'équation de la pente devient :  $pente = -\left(\frac{m_{\text{échantillon}}}{\rho_{\text{échantillon}}} + \frac{m_{\text{couvercle}}}{\rho_{\text{couvercle}}}\right)$ .



**Figure 12** – Mesure de la densité pour un charbon activé

On constate que la courbe est linéaire avec une pente négative comme le prédit l'équation 6 et que la densité obtenue de 2,18 g/cm<sup>3</sup> est une valeur raisonnable pour un charbon activé comparée à celle du graphite qui est de 2,2 g/cm<sup>3</sup>.

Une fois la densité obtenue, il est possible de soustraire la poussée d'Archimède des points expérimentaux. La figure 13 illustre la masse lue sur la microbalance sans correction pour la poussée d'Archimède et avec correction sur le même échantillon de charbon activé à 77K.



**Figure 13** – Correction pour la poussée d'Archimède sur l'isotherme à 77K d'un échantillon de charbon activé

Il est important de compenser pour la poussée d'Archimède car à 5,5 MPa, la correction correspond à environ 1% d'adsorption massique. Il est également possible de compenser pour la poussée d'Archimède en plaçant un volume semblable à celui de l'échantillon dans la cupule de gauche. Cette méthode sera toujours une mesure par excès car pareillement, le volume du gaz adsorbé ne serait pas compensé.

## 2.5. Calcul de l'erreur théorique

Pour une fonction de N variables,  $f(x_1, x_2, \dots, x_N)$ , l'erreur quadratique est donnée par l'équation suivante :

$$(7) \quad \delta x = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left[ \left| \frac{\partial f}{\partial x_i} \right|^2 (\delta x_i)^2 \right]}$$

En posant  $f = m_{\text{gaz}}$ , l'erreur quadratique se définit comme :

$$(8) \quad \delta m_{\text{gaz}} = \sqrt{(\delta m_{\text{lue}})^2 + (\delta m_{\text{échantillon}})^2 + \delta \left( \rho_{\text{gaz}}^{Té} \frac{m_{\text{échantillon}}}{\rho_{\text{échantillon}}} \right)^2}$$

En posant  $h = \frac{m_{\text{échantillon}}}{\rho_{\text{échantillon}}}$ , l'erreur sur le dernier terme est :

$$(9) \quad \delta(\rho_{\text{gaz}}^{Té} h) = \sqrt{\left| \frac{\partial}{\partial \rho_{\text{gaz}}^{Té}} (\rho_{\text{gaz}}^{Té} h) \right|^2 (\delta \rho_{\text{gaz}}^{Té})^2 + \left| \frac{\partial}{\partial h} (\rho_{\text{gaz}}^{Té} h) \right|^2 (\delta h)^2}$$

$$\delta(\rho_{\text{gaz}}^{Té} h) = \sqrt{h^2 (\delta \rho_{\text{gaz}}^{Té})^2 + (\rho_{\text{gaz}}^{Té})^2 (\delta h)^2}$$

Ensuite, l'erreur sur  $h$  est :

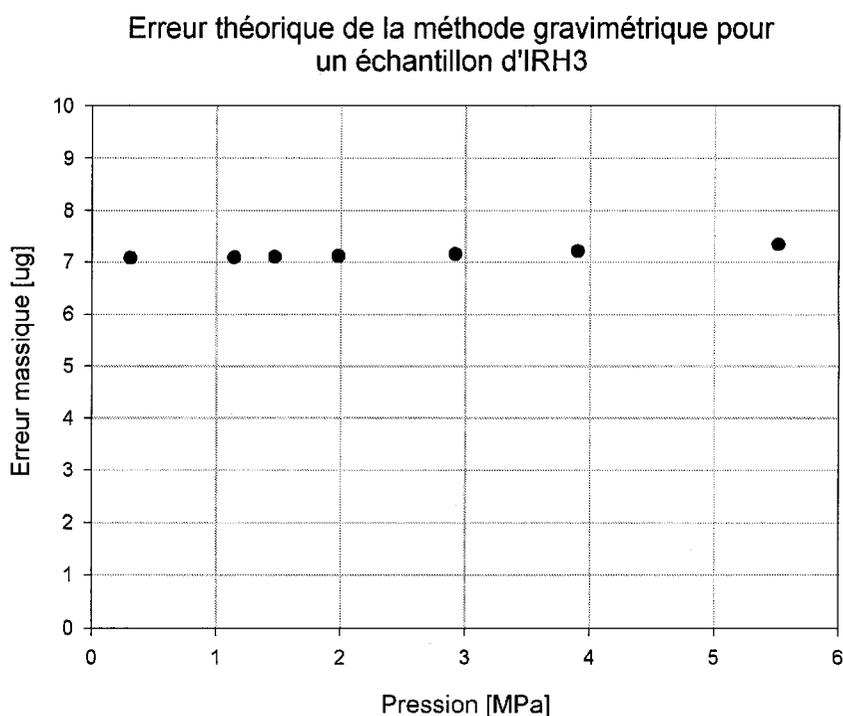
$$(10) \quad \delta h = \sqrt{\left| \frac{\partial}{\partial m_{\text{échantillon}}} \frac{m_{\text{échantillon}}}{\rho_{\text{échantillon}}} \right|^2 (\delta m_{\text{échantillon}})^2 + \left| \frac{\partial}{\partial \rho_{\text{échantillon}}} \frac{m_{\text{échantillon}}}{\rho_{\text{échantillon}}} \right|^2 (\delta \rho_{\text{échantillon}})^2}$$

$$\delta h = \sqrt{\left| \frac{1}{\rho_{\text{échantillon}}} \right|^2 (\delta m_{\text{échantillon}})^2 + \left| \frac{m_{\text{échantillon}}}{\rho_{\text{échantillon}}^2} \right|^2 (\delta \rho_{\text{échantillon}})^2}$$

Et finalement l'erreur sur la densité est :

$$(11) \quad \delta \rho = \sqrt{\left( \frac{\delta P}{ZRT} \right)^2 + \left( \frac{P \delta T}{ZRT^2} \right)^2}$$

En évaluant ces équations, il est ainsi possible de déterminer l'erreur quadratique sur la mesure de la méthode gravimétrique. Les barres d'erreurs théoriques sont d'environ  $7 \mu\text{g}$  ce qui correspond à  $0,01\%$  pour un échantillon de  $104 \text{ mg}$  tel qu'illustré à la figure 14 :



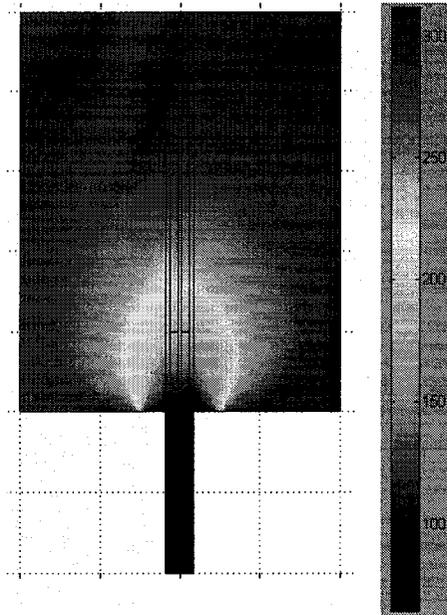
**Figure 14** – Erreur théorique de la méthode gravimétrique sur  $104 \text{ mg}$  d'IRH3

On constate que l'erreur est constante d'un point à l'autre ce qui démontre que chaque mesure est indépendante.

## 2.6. Calibrations

### 2.6.1. Analyse numérique du gradient de température

Une modélisation numérique du gradient de température dans la cellule faite avec le logiciel d'éléments finis Femlab<sup>®</sup> 3.1<sup>21</sup> est illustrée à la figure 15. La densité du gaz, prise à température et atmosphère ambiante, est maintenue constante. On ne tient pas compte de la convection qui est une hypothèse raisonnable car le gaz froid reste au fond du tube et il se refroidit de façon lente ( $\approx 5$  min).

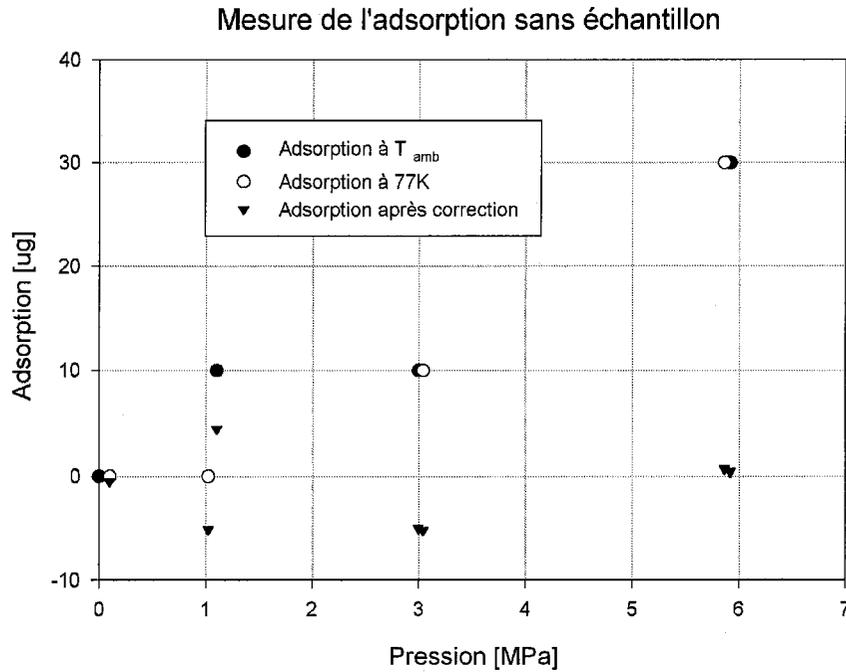


**Figure 15** – Modélisation numérique du gradient de température (en Kelvin) dans la cellule.

On constate que si l'échantillon est en dessous du niveau d'azote liquide alors sa température sera de 77K. On obtient le même résultat si on positionne un thermocouple à la position de la cupule. Ceci confirme que l'échantillon atteint la température de 77K dans la cellule en moins de 15 minutes lorsque la cellule est sous pression.

### 2.6.2. Essai sans échantillon

La figure 16 est un test à blanc à 77K et à température ambiante avec de l'hydrogène pour vérifier la symétrie du montage.



**Figure 16** – Essai sans échantillon à 77K (○) et à température ambiante (●) dans une atmosphère d'hydrogène et les résultats après une correction pour l'asymétrie (▼)

Selon la figure 16, il a une légère asymétrie dans la portion du montage à température ambiante qui engendre une augmentation linéaire de la masse mais qui peut être soustraite facilement en utilisant l'équation suivante :

$$(12) \quad m_{\text{corrigée}} = m_{\text{lue}} - \theta P$$

où  $\theta$  = correction

$P$  = Pression

Les résultats corrigés sont aussi illustrés à la figure 16 (▼). L'écart type est de 3,5 µg et l'erreur varie de ±5 µg.

### 2.6.3. Contre vérification de la mesure de la masse

Cinq masses (20, 50, 100, 200 et 1 000 mg) de calibration de DH Instruments ont été mesurées sur une balance Mettler Toledo XS205 calibrée récemment par Fisher Scientific. Les résultats obtenus sur la microbalance pour ces mêmes masses sont présentés dans le tableau 4 :

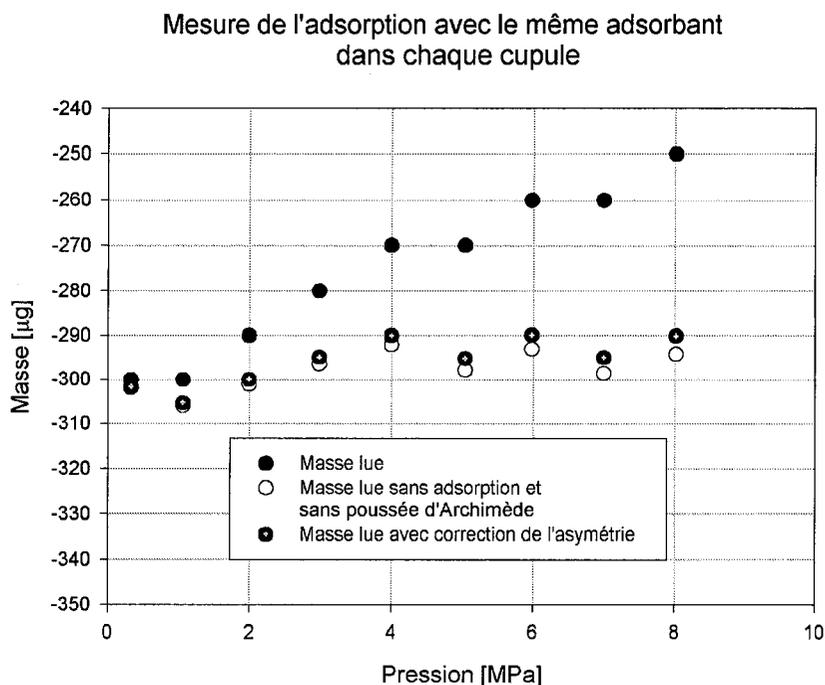
Masse de calibration [mg]	Mettler Toledo XS205 [mg]	Différence [µg]	Microbalance [mg]	Différence [µg]
20	20,05	50	19,98	-20
50	50,04	40	49,90	-100
100	100,05	50	100,00	0
200	200,09	90	200,07	70
1 000	1 000,01	10	1 000	0

**Tableau 4** – Comparaison entre la microbalance et une balance Mettler Toledo XS205

On remarque une variation de  $\pm 100$  µg avec les masses de calibration. Ceci correspond donc à l'erreur expérimentale maximale. Cette erreur est semblable sur la balance XS205.

#### 2.6.4. Essai avec deux masses semblables dans chacune des cupules

La figure 17 illustre l'adsorption (en  $\mu\text{g}$ ) à 77K obtenue lorsqu'un même adsorbant est placé dans chacune des cupules. Dans ce cas-ci, il y a une différence de 300  $\mu\text{g}$  sous vide entre les deux échantillons.

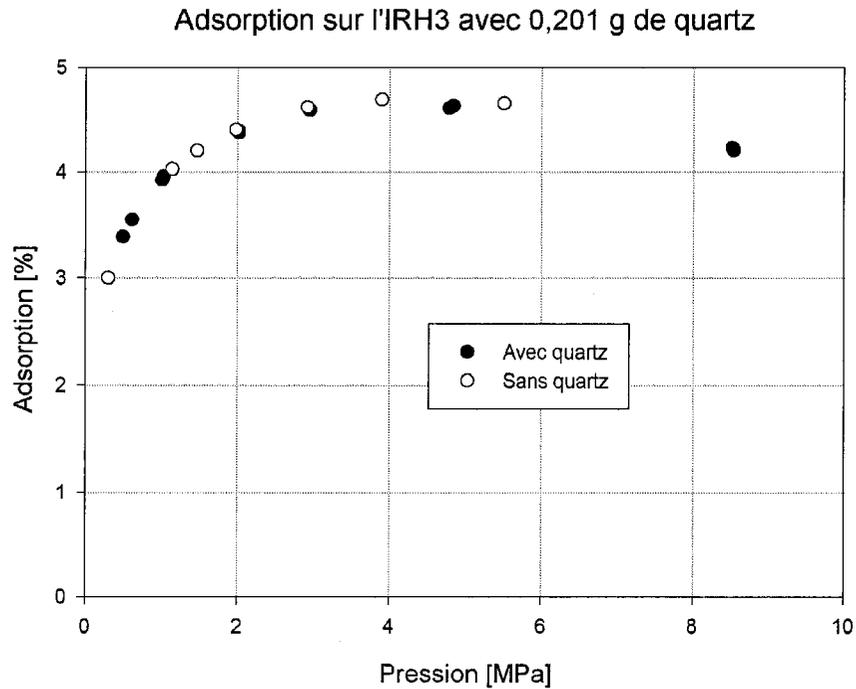


**Figure 17** – Mesure de l'adsorption de l'hydrogène à 77K sur un même adsorbant dans chaque cupule ayant une différence de masse de 300  $\mu\text{g}$  sous vide.

L'écart entre la plus grande et la plus petite valeur est de 50 $\mu\text{g}$  sur une plage de 8MPa. Il est nécessaire de corriger l'asymétrie en utilisant l'équation 12, cela réduit l'écart à 13 $\mu\text{g}$ . Ensuite, la différence initiale de 300 $\mu\text{g}$  adsorbe de l'hydrogène de façon asymétrique et la poussée d'Archimède est légèrement plus grande d'un côté, ce qui peut être soustrait tel qu'illustré sur la figure 17 (o) et ce qui réduit l'écart à 10 $\mu\text{g}$ . On constate alors que si le montage est symétrique alors aucune adsorption ne sera mesurée.

### 2.6.5. Influence d'une masse non adsorbante

La figure 18 illustre l'influence d'un volume additionnel qui n'adsorbe pas. Dans ce cas ci, une masse de 201,3 mg de quartz est ajoutée dans la cupule avec 58 mg d'IRH3, les deux masses ayant une densité semblable.

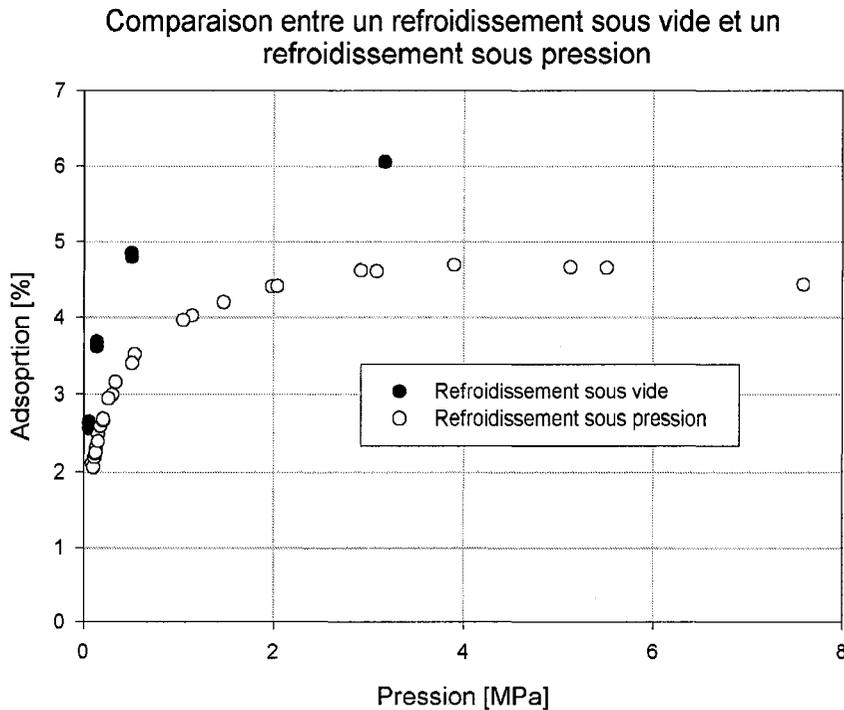


**Figure 18** – Mesure de l'adsorption avec une masse connue de quartz.

On remarque que l'ajout d'une masse connue avec l'échantillon n'affecte pas la mesure d'adsorption ce qui permet d'utiliser un couvercle poreux non-adsorbant pour garder l'échantillon dans la cupule.

### 2.6.6. Qualité du vide dans la cellule

Finalement, un échantillon d'IRH3 fût dégazé et placé sous un vide de  $10^{-6}$  torr<sup>iii</sup> pour être ensuite refroidit à 77K. Aucune variation de masse n'a été mesurée. Cependant, lorsque de l'hydrogène est rajouté et que la température initiale de l'échantillon est d'environ 77K, l'adsorption massique devient plus importante, tel qu'illustré à la figure 19.



**Figure 19** – Comparaison des isothermes à 77K sur un charbon activé entre un refroidissement sous vide et un refroidissement sous une pression initiale d'au moins 0,1 MPa.

On peut conclure que l'adsorption des contaminants déplacés lors du remplissage de la cellule et ceux présents dans le gaz est favorisée lorsque l'échantillon a une température initiale de 77K<sup>14</sup>. Par exemple, l'air ambiant est constitué en majorité d'azote qui est environ 14 fois plus lourd que l'hydrogène et s'adsorbe sur plusieurs types de

<sup>iii</sup> Mesuré avec une jauge à cathode froide placée à l'endroit de l'échantillon

matériaux à 77K. Pour l'échantillon de la figure 19, l'adsorption à  $10^{-4}$  Torr est de 1,25%<sup>iv</sup>. Il est donc nécessaire de remplir la cellule, avant de la refroidir, à une pression initiale d'au moins 0,1 MPa d'hydrogène à température ambiante de sorte à réduire la pression partielle des contaminants. Ainsi, l'adsorption des contaminants est moins favorisée.

## 2.7. Conclusions

La méthode gravimétrique développée offre une mesure de l'adsorption et de la désorption tout en permettant un conditionnement de l'échantillon *in situ*. De plus, la configuration symétrique permet d'éliminer les erreurs liées au volume du montage. Donc, l'erreur expérimentale obtenue est de  $\pm 100 \mu\text{g}$  et est surtout causée par l'écart de la linéarité de la balance tandis que l'erreur théorique calculée est d'environ  $\pm 7 \mu\text{g}$  et est due principalement à la précision de la balance.

Un manuel d'opération de la méthode gravimétrique a été produit à partir de ce chapitre.

---

<sup>iv</sup> Isotherme obtenue avec l'ASAP 2020 de Micrometrics

## Chapitre 3 - Méthode volumétrique

### 3.1. Introduction

Le principe de la méthode volumétrique est de comparer la densité d'hydrogène dans un volume connu avec et sans adsorption. Lorsqu'il y a adsorption, la pression diminue en fonction de la quantité d'hydrogène adsorbée. Il est alors important de bien connaître la pression, les différents volumes et la température. Les prochaines sections présentent le montage et la procédure pour mesurer l'isotherme. Ensuite, le calcul et la mesure de chaque volume sont démontrés. Finalement, le calcul requis pour construire l'isotherme est présenté et l'erreur théorique est calculée.

### 3.2. Description du montage

Un schéma du montage est illustré à la figure 20 et une photo du montage se trouve à la figure 21.

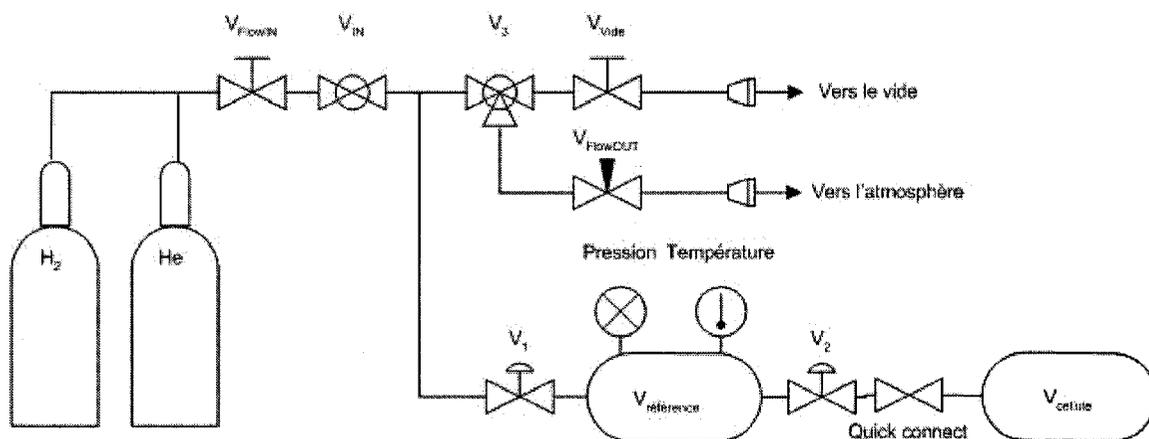


Figure 20 – Schéma du montage volumétrique



**Figure 21** – Photo du montage volumétrique

Les parties principales du montage sont le volume de référence  $V_{\text{réf}}$  et le volume de mesure  $V_m$  qui comprend le volume de la cellule et le volume du tuyau  $V_{\text{tuyau}}$  qui relie la cellule et la référence. Une valve « Quickconnect » permet de détacher la cellule sans l'exposer à l'air ce qui rend possible le remplissage de la cellule dans une boîte à gants. La pression est lue avec une jauge Paroscientific ayant une précision de  $\pm 0,004$  MPa et la température de  $V_{\text{réf}}$  est obtenue avec un thermomètre à résistance de platine ayant une précision de  $\pm 0,001^\circ\text{C}$ . La température du volume de référence est maintenue à la température de la pièce qui est d'environ  $23,5^\circ\text{C}$  et celle-ci varie de  $\pm 0,1^\circ\text{C}$  lors d'une mesure<sup>v</sup>. Les gaz utilisés sont de type UHP (99,999% pureté) et le vide est obtenu avec une pompe turbo moléculaire de marque Varian V-250.

---

<sup>v</sup> La température est affichée sur un graphique déroulant et la différence entre le maximum et le minimum est de  $0,2^\circ\text{C}$  sur une période de 8 heures.

La jauge de pression démontre une excellente linéarité telle qu'illustrée à la figure 22. Par contre, l'offset varie de  $\pm 0,01$  MPa sur une période de plusieurs jours. Il a été déterminé que l'offset correspond à la valeur affichée lorsque le montage est sous vide<sup>vi</sup>. Il est donc nécessaire de soustraire l'offset avant chaque essai.

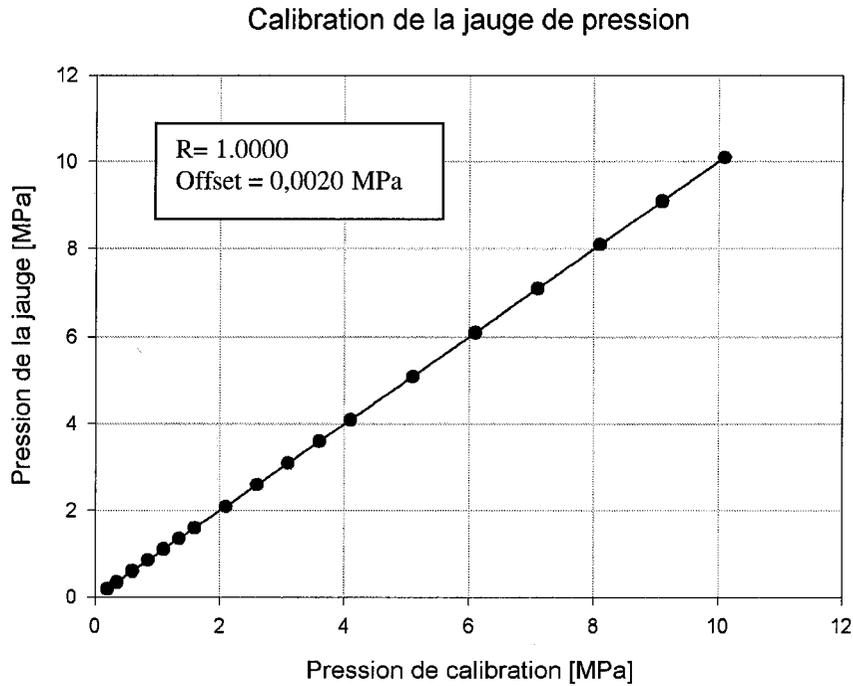
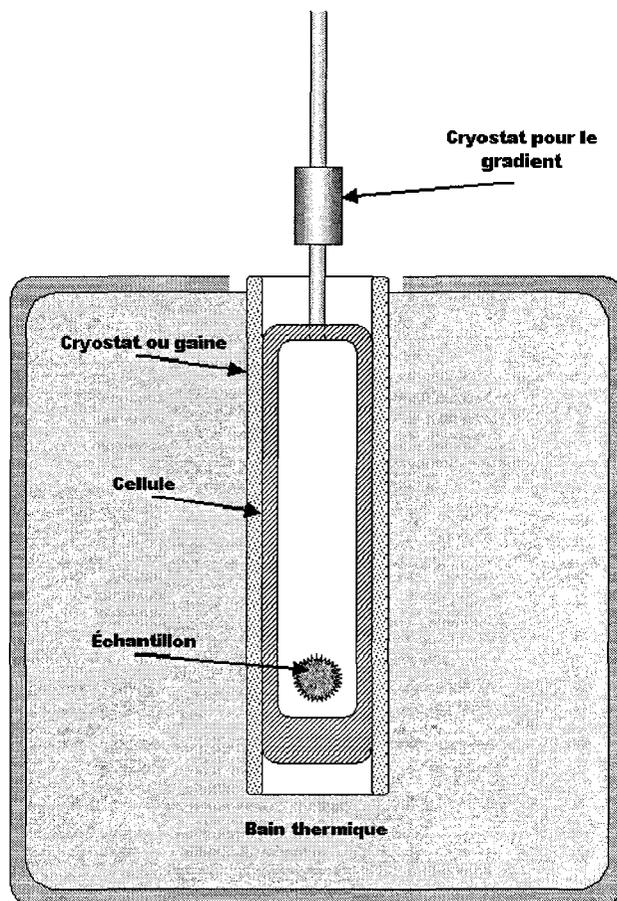


Figure 22 – Calibration de la jauge de pression

---

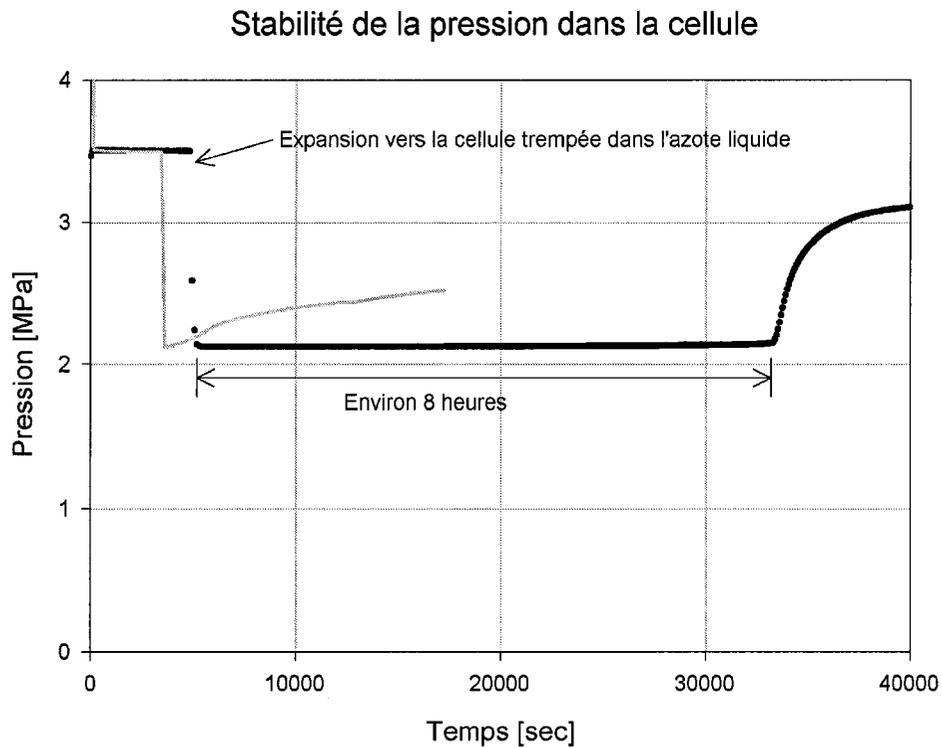
<sup>vi</sup> Ceci a été accompli en mesurant simultanément la pression atmosphérique sur un baromètre au mercure de Fisher Scientific et sur la jauge de pression à chaque jour pendant deux semaines.

La figure 23 montre les différentes parties de la cellule. Lorsque celle-ci est plongée dans l'azote liquide, un contrôle additionnel de la température est nécessaire et cela est accompli avec deux cryostats. Le premier est situé sur le tuyau près de la cellule pour confiner le gradient de température (entre la température de la cellule et la température ambiante) sur une distance fixe, soit 5 cm. Le deuxième cryostat permet un contrôle de la température de la cellule entre  $-195,8^{\circ}\text{C}$  et  $0^{\circ}\text{C}$ . Le contrôle de la température se fait avec des contrôleurs de type PID ayant une erreur de  $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ .



**Figure 23** – Schéma de la cellule avec les 2 cryostats

Pour maintenir une température uniforme à 77K, une gaine poreuse est placée autour de la cellule ce qui permet à l'azote liquide de monter à travers celle-ci par capillarité. Ceci compense pour la variation du niveau d'azote liquide qui s'évapore lors de la mesure. Pour vérifier la stabilité en température, il suffit de mesurer la stabilité en pression qui est proportionnel à la température, selon la loi des gaz, dans un volume constant. La figure 24 montre la stabilité de la température sur une période d'environ 8 heures avec la gaine et de quelques minutes lorsque la mesure se fait sans gaine.



**Figure 24** – Évolution de la pression en fonction du temps avec une gaine microporeuse (●) et sans gaine (ligne grise).

Finalement, un logiciel programmé dans un environnement LabVIEW™<sup>19</sup> a été développé pour déterminer quand la pression atteint l'équilibre (le code source est à l'annexe D). La figure 25 illustre le panneau de contrôle. Un graphique déroulant affiche la pression lue en fonction du temps où la courbe bleue (en gras) représente la valeur de la pression moyennée sur une période d'une minute. Lorsque la variation de la pression moyenne est plus petite qu'un quart de l'erreur de la jauge de pression sur 5 minutes, l'indicateur *Équilibre* devient vert. De plus, un offset peut être ajouté à la lecture de la pression. Le logiciel permet aussi de mesurer l'adsorption en temps réel.

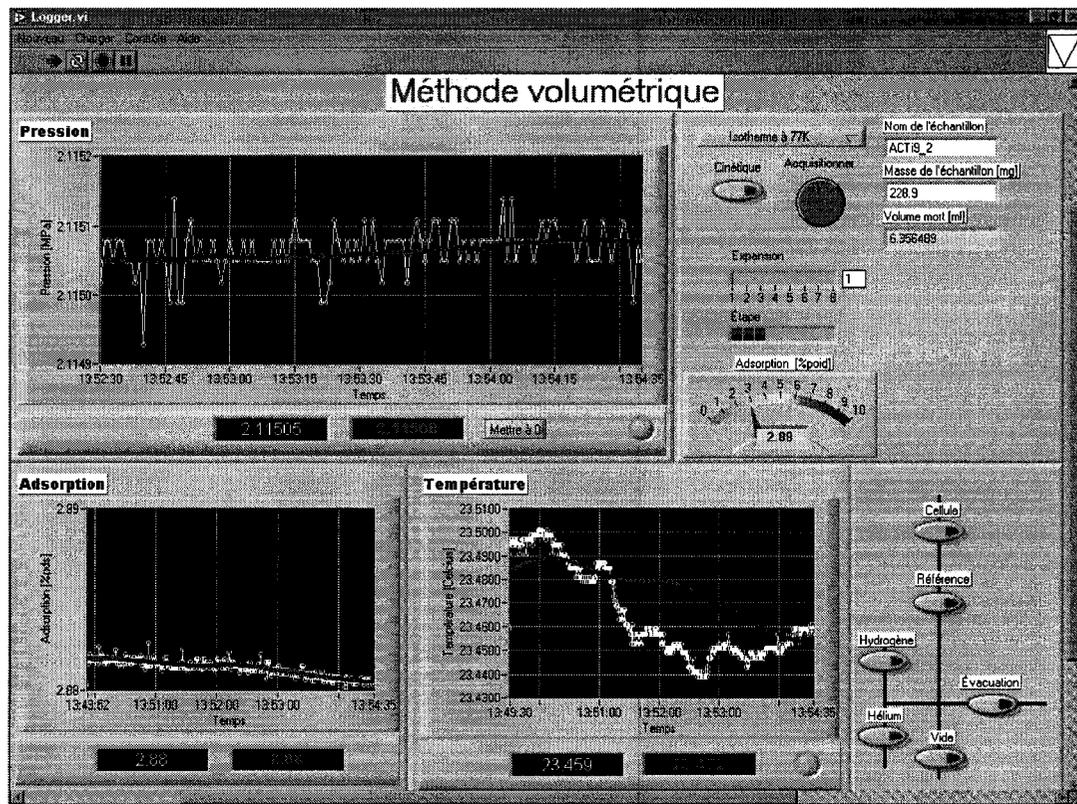


Figure 25 – Panneau du logiciel Logger

### 3.3. Méthode expérimentale

Cette section décrit la procédure à suivre, étape par étape, pour mesurer une isotherme en commençant par la préparation de l'échantillon, puis le dégazage de celui-ci suivi de la mesure du volume mort, et finalement, la mesure de l'isotherme.

#### 3.3.1. Préparation de l'échantillon

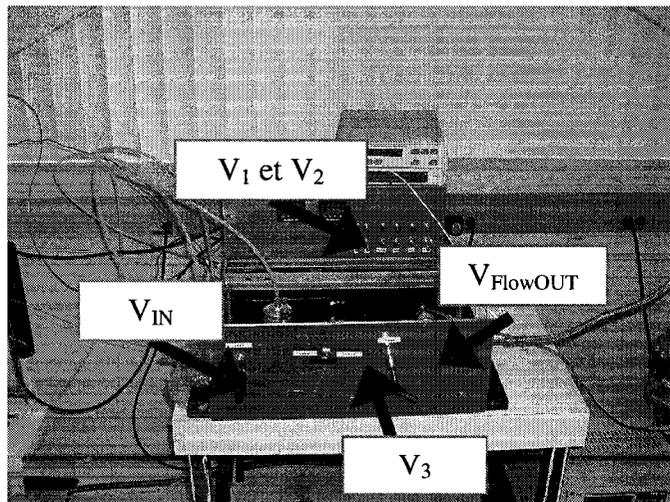
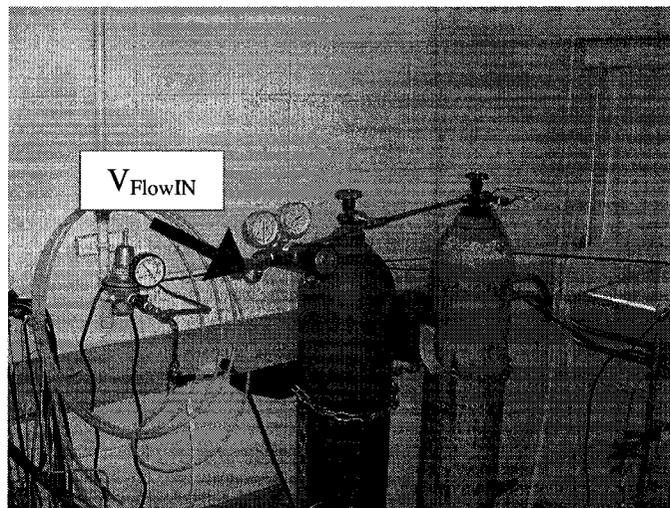
La mesure de la masse de l'échantillon est une étape cruciale car celle-ci ne se fait pas *in situ* mais bien une seule fois avant les mesures d'adsorption. Il est très important de suivre les prochaines étapes surtout pour un échantillon qui adsorbe à l'air ambiant et/ou qui présente la possibilité de chimisorption. En effet, cela pourrait faire varier la masse de l'échantillon entre les mesures d'adsorption. Les étapes suivantes décrivent comment préparer l'échantillon.

1. L'échantillon doit être dégazé à la température désirée et ensuite placé sous argon.
2. Nettoyer la cellule avec de l'alcool isopropylique avant l'insertion de l'échantillon
3. Un ruban de Teflon d'environ 7 cm doit être placé sur les filets du joint NPT dans le sens des filets.
4. Ensuite la cellule doit être placée dans la boîte à gants toujours sous argon.
5. La masse de la cellule de mesure est ensuite mesurée dans la boîte à gants.
6. L'échantillon est placé dans la cellule de mesure et la masse est lue. La masse de l'échantillon est déterminée en soustrayant les deux masses lues.
7. Un filtre qui n'absorbe pas peut être inséré dans la cellule pour garder l'échantillon en place.
8. Une clef de 5/16 de pouce permet de tenir le joint NPT.
9. Visser la cellule en la gardant verticale.
10. Une fois que le serrage manuel maximal est atteint, utiliser l'outil de serrage spécialement construit à cette fin pour serrer jusqu'à étanchéité.
11. Retirer la cellule de la boîte à gants pour l'installer sur le montage volumétrique à l'aide de la connexion « Quick connect ». Il est important de s'assurer d'avoir une sous-pression dans le montage pour éviter que l'air qui aurait pu s'introduire dans le montage lors de la connexion n'entre en contact avec l'échantillon.

### 3.3.2. Vérification de l'étanchéité du joint NPT

Les étapes suivantes décrivent comment vérifier l'étanchéité du joint NPT.

1. Démarrer le logiciel *logger* sur l'ordinateur et mettre le montage sous tension.
2. Ensuite mettre la cellule sous pression d'hélium et attendre l'équilibre pour s'assurer de l'étanchéité du joint. Pour faire ceci, fermer  $V_{\text{vide}}$  pour éviter une surpression dans les pompes à vide.
3. Positionner  $V_3$  sur *volume* et ouvrir  $V_1$ ,  $V_2$  et  $V_{\text{IN}}$ .



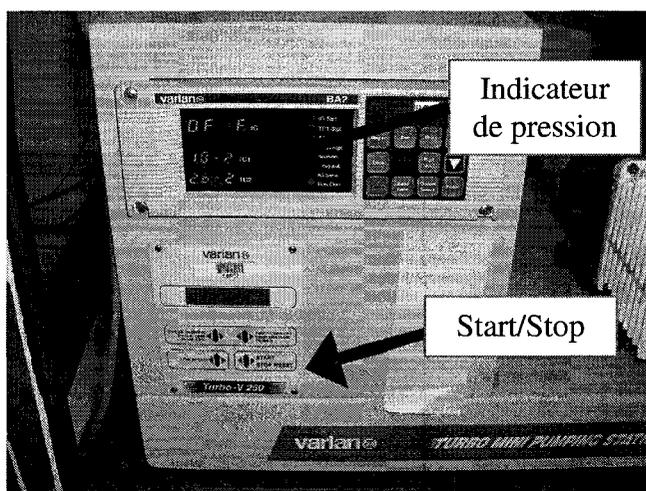
4. Finalement, ouvrir  $V_{\text{FlowIN}}$  lentement (environ 0,1 MPa par seconde) pour remplir la cellule jusqu'à environ 8 MPa. Cette étape permet aussi de faire une première évacuation à l'hélium pour éliminer les gaz résiduels dans le volume.

5. Lorsque l'indicateur s'allume sur le logiciel, l'équilibre est atteint et l'étanchéité est vérifiée.

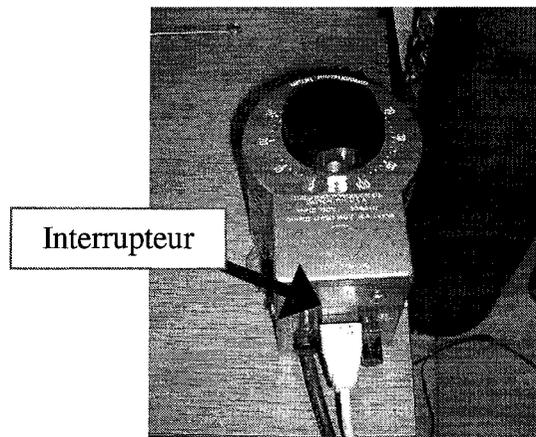
### 3.3.3. Obtention du vide

Le vide se fait en deux étapes, on amène d'abord la pression du gaz présent dans le volume à atmosphère ambiante et ensuite on fait le vide en utilisant les pompes. Les étapes suivantes décrivent comment faire le vide dans la cellule.

1. Fermer les cylindres de gaz.
2. Ouvrir  $V_{\text{FlowIN}}$ ,  $V_{\text{IN}}$ ,  $V_1$  et  $V_2$ .
3. Positionner  $V_3$  sur « Exhaust ».
4. Ouvrir  $V_{\text{FlowOUT}}$  lentement.
5. Une fois que la pression a atteint la pression atmosphérique, repositionner  $V_3$  à « volume » et refermer  $V_{\text{FlowOUT}}$ .
6. Partir la pompe à vide en appuyant sur le bouton « Start » sur les pompes à vide.



7. Ouvrir  $V_{\text{vide}}$  lentement.
8. Pour chauffer l'échantillon lors du dégazage, placer l'élément chauffant autour de la cellule.
9. Allumer le transformateur variable. Il est important de ne pas chauffer le joint de Teflon à plus de 232°C et l'élément chauffant de Kapton à plus de 350°C.



10. Lorsque la pression atteint environ 7-8 mTorr sur l'indicateur de pression TC<sub>1</sub> de la pompe alors le vide est atteint. Il est possible de faire le vide plus longtemps pour assurer un meilleur vide vu que la pression lue n'est pas nécessairement la même dans la cellule (Voir la figure 31)
11. Fermer V<sub>1</sub> et V<sub>Vide</sub>.

#### **3.3.4. Mesure du volume mort**

Le volume mort permet de déterminer le volume que l'hydrogène occupe quand l'échantillon est dans la cellule. Autrement dit, le volume mort est le volume de mesure moins le volume de l'échantillon. Ceci est accompli avec une expansion d'hélium à basse pression ( $\approx 2$  MPa) et à température ambiante sous l'hypothèse que l'hélium n'adsorbe pas dans ces conditions.

Après avoir atteint l'équilibre, la pression et la température du volume de référence sont lues ce qui se traduit par un nombre de moles dans le volume. Ensuite, la valve qui se situe entre le volume de référence et le volume de mesure est ouverte et l'expansion se fait. Encore une fois, la pression et la température sont lues une fois l'équilibre atteint.

La mesure du volume mort se fait à température ambiante et consiste en trois expansions indépendantes ce qui implique que le vide doit être fait entre chacune. Les étapes suivantes décrivent comment faire la mesure du volume mort.

1. Faire le vide.
2. Fermer  $V_{\text{FlowIN}}$  et ouvrir le cylindre d'hélium.
3. Ouvrir  $V_{\text{FlowIN}}$  lentement jusqu'à une pression de 2 à 4 MPa.
4. Fermer  $V_{\text{FlowIN}}$ ,  $V_{\text{IN}}$  et  $V_2$ .
5. Attendre l'équilibre et noter la pression moyenne et la température.
6. Ouvrir  $V_1$  et attendre l'équilibre.
7. Prendre en note la pression moyenne et la température.
8. Refaire les étapes 1 à 7 deux fois.
9. Avec la base de données NIST12<sup>20</sup>, obtenir la densité pour chaque point et introduire les valeurs dans le tableur.

Le tableau 5 montre la mesure du volume mort sans échantillon avec une valeur moyenne de 6,318 ml et un écart type de 0,001 ml.

Mesure	Volume [ml]
1	6,319
2	6,318
3	6,317
Moyenne	6,318

**Tableau 5** – Mesure du volume mort pour un échantillon d'IRH3

### 3.3.5. Mesure de l'isotherme

Une isotherme est obtenue à une température constante maintenue par le cryostat. On procède à une série d'expansions en rajoutant une quantité connue de moles d'hydrogène déterminée par la pression et la température du volume de référence. En mesurant la pression et les deux températures, celle de la cellule et celle de la référence, il est possible de déterminer la densité d'hydrogène dans les différents volumes avec la base de données NIST12<sup>20</sup>.

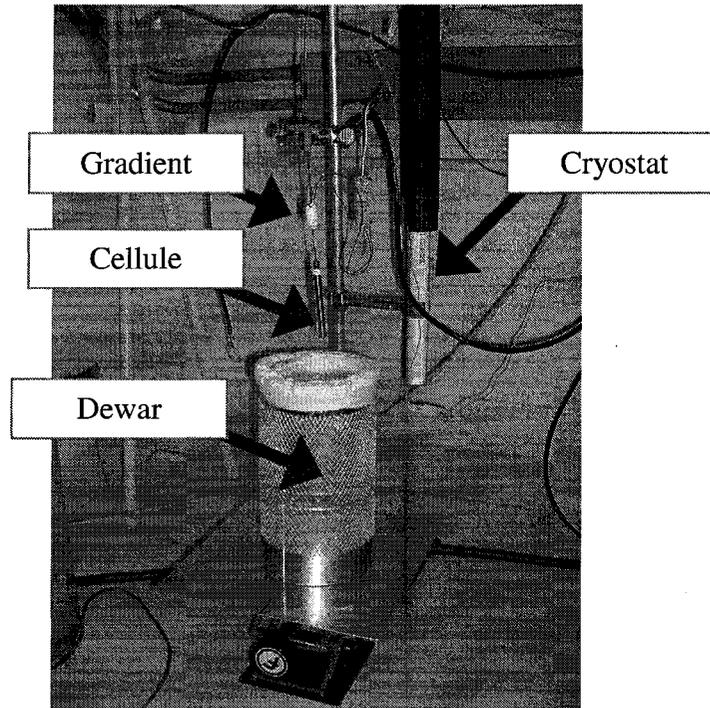
Ensuite, on obtient le nombre total de moles et on soustrait le nombre de moles gazeux qui occupent le volume mort ce qui donne le nombre de moles excédentaires adsorbées sur l'échantillon. Multipliant par la masse molaire et en divisant par la masse de l'échantillon, on obtient le pourcentage d'adsorption massique en excès pour une température sur une plage de pression entre 0,1 et 12 MPa.

Une série d'expansions nécessite la fermeture de la valve ce qui engendre une réduction du volume de mesure donc une augmentation de la densité de gaz dans la référence. On pose l'hypothèse que la moitié du gaz chassée par la fermeture de la valve va dans le volume de référence et l'autre moitié dans le volume de mesure. Ainsi, il est possible de connaître le nombre de moles dans le volume de mesure avant la prochaine expansion.

Finalement, entre chaque série d'expansions la cellule est réchauffée à température ambiante ou jusqu'à 200 °C si nécessaire et le vide est fait jusqu'à  $\approx 30$  mTorr.

Les étapes suivantes décrivent comment faire une série d'expansions.

1. Faire le vide.
2. Fermer  $V_{\text{FlowIN}}$  et ouvrir le cylindre de gaz.
3. Ouvrir  $V_{\text{FlowIN}}$  lentement jusqu'à une pression désirée.
4. Fermer  $V_{\text{FlowIN}}$ ,  $V_{\text{IN}}$  et  $V_2$ .
5. Attendre l'équilibre et noter la pression moyenne et la température.
6. Ouvrir  $V_1$ .
7. Remplir le Dewar d'azote liquide, de glace sèche ou d'un mélange de glace et d'eau.
8. Placer le cryostat sur la cellule pour mesurer à des températures intermédiaires.  
Note : Le cryostat est calibré pour fonctionner avec de l'azote liquide, il doit être recalibré pour fonctionner avec le mélange glace / eau ou la glace sèche.
9. Régler les températures de contrôle sur les modules de contrôle.
10. Tremper la cellule dans le bain thermique.



11. Démarrer les contrôleurs de température.
12. Attendre l'équilibre et prendre en note la pression moyenne et la température.
13. Fermer  $V_1$  et attendre l'équilibre.
14. Prendre en note la pression moyenne et la température.
15. Ouvrir  $V_2$  et répéter les étapes 3 à 6 et 12 à 14 pour le nombre de points voulus.
16. Une fois l'opération terminée, fermer le cylindre de gaz et évacuer jusqu'à pression atmosphérique.

Pour s'assurer de la reproductibilité de la mesure, il est important de la répéter trois fois.

### 3.3.6. Variation de la température

Il est aussi possible de mesurer l'adsorption en variant la température du cryostat à la suite d'une expansion et ensuite de compléter les isothermes. Il est ainsi possible d'obtenir toutes les isothermes avec une seule série d'expansions.

### 3.4. Calcul de l'isotherme

La procédure consiste à faire une série d'expansion en mesurant l'adsorption après chaque ajout de gaz. La formule suivante donne le nombre de moles adsorbées après une expansion.

$$(13) \quad n_{ads} = n_0 + n_i - n_f$$

où  $n_{ads}$  = nombre de moles adsorbées

$n_0$  = nombre de moles dans le volume de mesure avant l'expansion

$n_i$  = nombre de moles dans la référence avant l'expansion

$n_f$  = nombre de moles gazeux dans le volume total après expansion

Et pour N expansions en utilisant la loi des gaz réels pour exprimer le nombre de moles on obtient :

$$(14) \quad n_{ads} = \sum_{k=1}^N \left[ \left\{ \sum_{j=0}^{k-1} V_{référence} ((\rho_i)_j - (\rho_{\Delta})_j) \right\} + \{V_{référence} (\rho_i)_k\} - \left\{ (V_{totale} - V_{cellule}) (\rho_f)_k + V_{cellule} (\rho_{cellule})_k \right\} \right]$$

$\rho_{\Delta}$  correspond à la densité dans le volume de référence après la fermeture de la valve entre le volume de mesure et le volume de référence.

### 3.5. Calcul de l'erreur théorique

À partir de l'équation 7, on obtient l'équation de l'erreur théorique pour l'équation 14 :

$$(15) \quad \delta n_{ads} = \delta \sum_{k=1}^N \left[ \left\{ \sum_{j=0}^{k-1} V_{référence} (\rho_i)_j - (\rho_{\Delta})_j \right\} + \{V_{référence} (\rho_i)_k\} - \left\{ (V_{totale} - V_{cellule}) (\rho_f)_k + V_{cellule} (\rho_{cellule})_k \right\} \right]$$

$$= \sum_{k=1}^N \left[ \left\{ \sum_{j=0}^{k-1} \left( |\delta(V_{référence} (\rho_i)_j)| + |\delta(V_{référence} (\rho_{\Delta})_j)| \right) \right\} + |\delta(V_{référence} (\rho_i)_k)| + \left\{ \delta((V_{totale} - V_{cellule}) (\rho_f)_k) + |\delta(V_{cellule} (\rho_{cellule})_k)| \right\} \right]$$

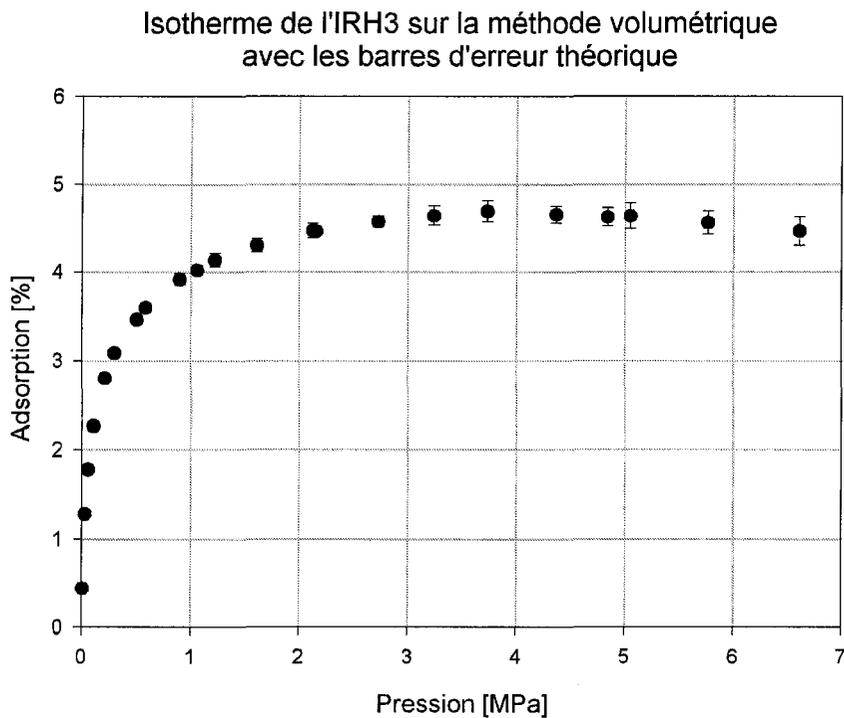
L'erreur des produits est la somme de l'erreur sur le volume et la densité. Ensuite, l'erreur sur le volume est obtenue en évaluant l'écart type de celui-ci et l'erreur sur la densité est évaluée par l'équation suivante :

$$(16) \quad \delta \rho = \sqrt{\left( \frac{\delta P}{ZRT} \right)^2 + \left( \frac{P \delta T}{ZRT^2} \right)^2}$$

On obtient finalement l'erreur quadratique qui est donnée par l'équation suivante :

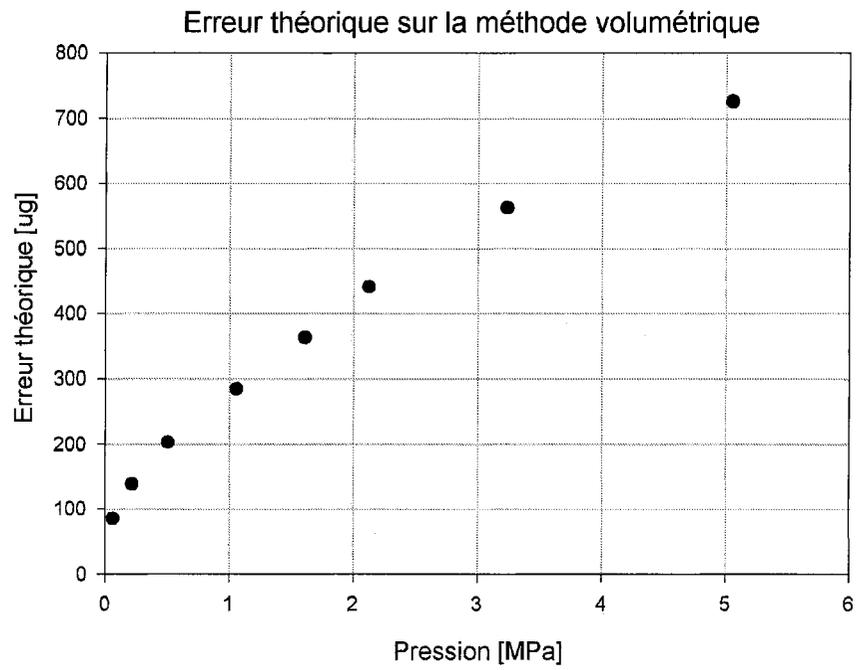
$$(17) \quad \delta n_{ads} = \sum_{k=1}^N \left[ \begin{aligned} & \left\{ \sum_{j=0}^{k-1} \left( \sqrt{(\delta V_{référence})^2 (\rho_i)_j^2 + (V_{référence})^2 (\delta(\rho_i)_j)^2} \right) \right. \\ & \left. + \sqrt{(\delta V_{référence})^2 (\rho_{\Delta})_j^2 + (V_{référence})^2 (\delta(\rho_{\Delta})_j)^2} \right\} \\ & + \sqrt{(\delta V_{référence})^2 (\rho_i)_k^2 + (V_{référence})^2 (\delta(\rho_i)_k)^2} + \\ & + \sqrt{(\delta(V_{totale} - V_{cellule}))^2 (\rho_f)_k^2 + (V_{totale} - V_{cellule})^2 (\delta(\rho_f)_k)^2} \\ & + \sqrt{(\delta(V_{totale} - V_{cellule}))^2 (\rho_f)_k^2 + (V_{totale} - V_{cellule})^2 (\delta(\rho_f)_k)^2} \\ & + \sqrt{(\delta V_{cellule})^2 (\rho_{cellule})_k^2 + (V_{cellule})^2 (\delta(\rho_{cellule})_k)^2} \end{aligned} \right]$$

De plus, l'erreur associée à la lecture de la masse est de 0,05 mg. De ceci, il est possible de présenter les barres d'erreur pour chaque point.



**Figure 26** – Isotherme de l'IRH3 sur la méthode volumétrique avec les barres d'erreur théorique

L'erreur atteint un maximum d'environ 720  $\mu\text{g}$  ( $\approx 90 \mu\text{g}$  par expansion) ce qui correspond à 0,15% pour un échantillon de 509,1 mg donc les barres d'erreurs théoriques sont plus importantes que celles de la méthode gravimétrique. Il est plus intéressant de voir l'erreur sous forme de masse, ce qui est illustré par la figure 27 :



**Figure 27** – Erreur théorique exprimée en µg sur 509,1 mg d'IRH3

L'erreur croît ce qui démontre que chaque mesure est dépendante de la mesure précédente.

### 3.6. Calibrations

Les résultats suivants permettent de déterminer les différents volumes du montage et de calibrer la méthode volumétrique.

#### 3.6.1. Mesure du volume de référence

Le volume de référence est obtenu de façon algébrique en procédant à une expansion avec et sans un volume connu (volume d'un nombre connu de billes de verre) dans la cellule. En utilisant la loi de la conservation de la masse, il est possible d'exprimer la densité après une expansion en fonction du nombre de mol  $n$  :

$$(18) \quad n_{\text{initiale}} = V_{\text{réf}} \rho_i = n_{\text{finale}} = \rho_f (V_{\text{réf}} + V_m) = n$$

où  $V_{\text{réf}}$  = Volume de référence

$V_m$  = Volume de mesure où l'expansion a lieu

$\rho_i$  = Densité initiale du gaz dans le volume de référence

$\rho_f$  = Densité finale du gaz dans tout le volume

Et pour la deuxième expansion avec un volume connu  $V_{\text{connu}}$

$$(19) \quad V_{\text{réf}} \rho_i^* = \rho_f^* (V_{\text{réf}} + V_m - V_{\text{connu}})$$

Si on isole  $V_m$  dans l'équation 18 et on l'introduit dans l'équation 19, on obtient une relation entre  $V_{\text{réf}}$  et  $V_{\text{connu}}$  :

$$(20) \quad V_{\text{réf}} = V_{\text{connu}} \left( \frac{\rho_f^* - \rho_i^*}{\rho_f^*} + \frac{\rho_i - \rho_f}{\rho_f} \right)$$

Le tableau 6 montre les valeurs obtenues pour  $V_{réf}$  avec trois expansions indépendantes d'hélium à température ambiante et un volume connu  $V_{connu}$ .

Mesure	Volume [ml]
1	6,257
2	6,249
3	6,243
Moyenne	6,250

**Tableau 6** – Valeurs obtenues pour le volume de référence

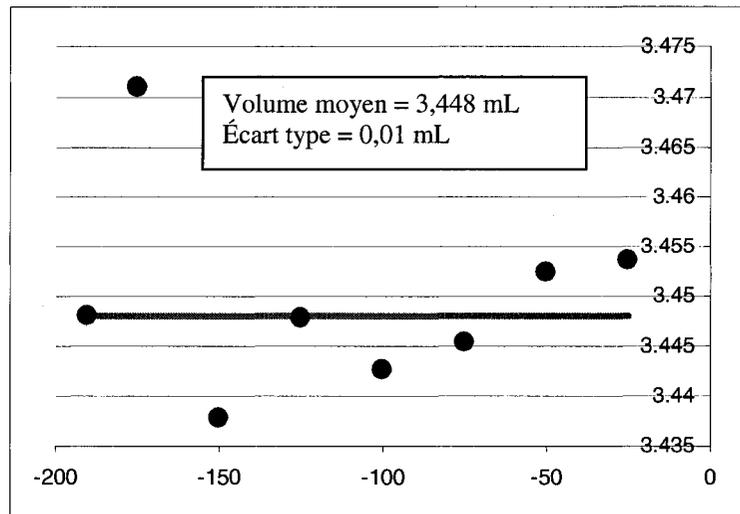
Pour mesurer le volume connu  $V_{connu}$ , une étude statistique sur 100 billes de verre a été faite. Le diamètre de chaque bille a été mesuré avec un pied à coulisse ayant une précision de 0,005 mm. Le diamètre moyen des billes est de 2,978 mm avec un écart type de 0,045 mm. Pour la mesure du volume de référence, 706 billes ayant un volume total de 9,779 ml ont été utilisées.

### 3.6.2. Mesure du volume de la cellule

La mesure du volume de la cellule consiste à faire varier la température de celle-ci et de mesurer la variation de la pression. De celles-ci, on obtient la variation de la densité qui est fonction du volume où la température varie. L'équation suivante donne le volume de la cellule,

$$(21) \quad V_{cellule} = \frac{n - \rho(T_{ambiante})V_{total}}{\rho(T_{cellule}) - \rho(T_{ambiante})}$$

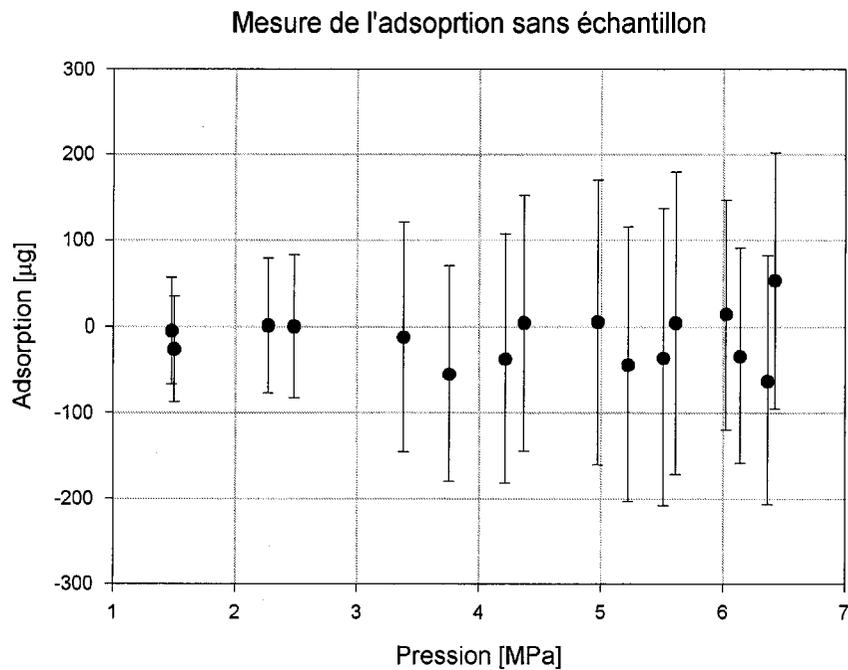
Le graphique 28 donne les valeurs obtenues à différentes températures.



**Figure 28** – Valeurs du volume de la cellule à différentes températures

### 3.6.3. Essai sans échantillon

La figure 29 illustre les résultats obtenus pour une série d'expansions sans échantillon dans la méthode volumétrique. Aussi appelé test à blanc, ce type d'essai permet de vérifier avec quelle précision le montage mesure l'adsorption. Dans le cas où il n'y a pas d'échantillon, l'adsorption devrait être nulle. L'écart type est de  $11 \mu\text{g}$  et l'adsorption varie de  $\pm 50 \mu\text{g}$ . Par contre, les barres d'erreur théoriques varient de  $\pm 120 \mu\text{g}$



**Figure 29** – Série d'expansions sans échantillons à 77K sous hydrogène

### 3.6.4. Dépendance de la masse de l'échantillon sur la mesure de l'adsorption

Un même échantillon fût mesuré avec deux masses différentes tel qu'illustré à la figure 30. Les mêmes résultats sont obtenus pour un échantillon de charbon activé ce qui signifie que l'isotherme est reproductible pour une masse de moins de 100 mg. De plus, le volume occupé par l'échantillon dans la cellule n'affecte pas la mesure. Pour l'argane 8, 543,3 mg ne représente que 4% du volume de mesure et 0,4% pour 55,5 mg.

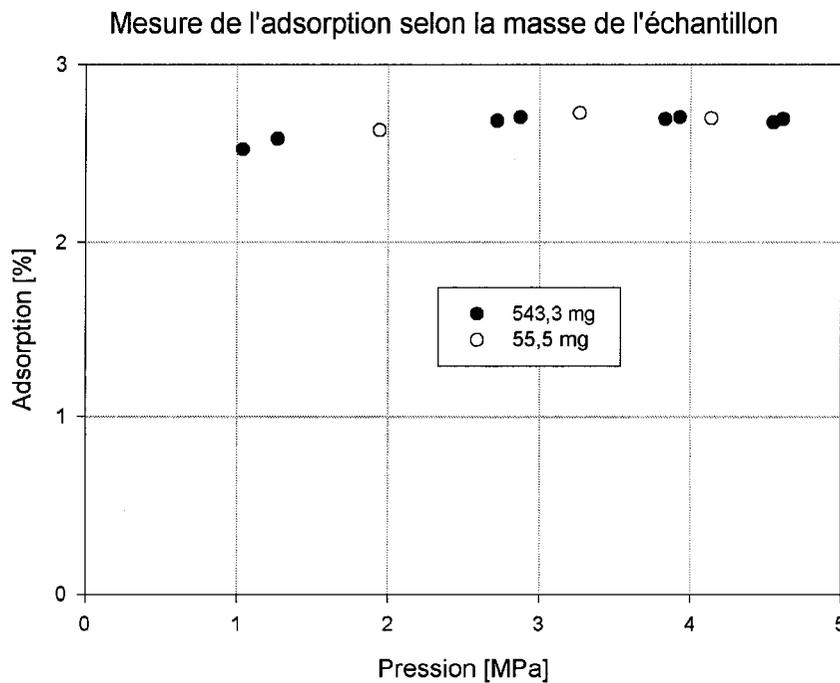
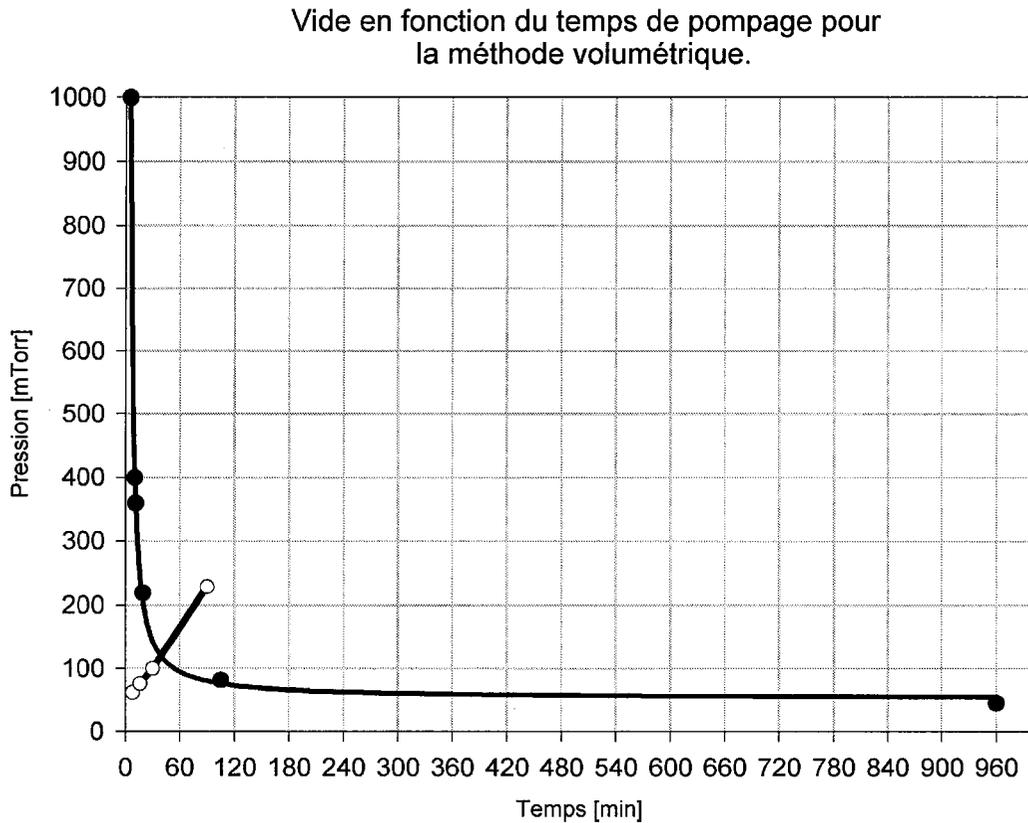


Figure 30 - Mesure de l'adsorption sur un même échantillon avec deux masses différentes.

### 3.6.5. Vide dans la cellule

Une des faiblesses de la méthode volumétrique est le vide initial dans la cellule. En effet puisque les volumes sont petits, il est difficile d'obtenir un vide poussé. Deux façons ont été utilisées pour déterminer le vide; une théorique simplifiée en utilisant la formule de Knudsen (voir annexe A) et une expérimentale consistant à mesurer le vide au bout de la cellule. On obtient respectivement 7 et 30 mTorr. Les résultats expérimentaux sont illustrés à la figure 31. De plus, l'évolution du vide est aussi illustrée sur cette même figure lorsque la valve d'expansion est fermée et lorsqu'une pression de 7 MPa est appliquée dans le volume de référence.



**Figure 31** – Evolution du vide dans la cellule avant (●) et après (○) la fermeture de la valve d'expansion.

En utilisant le modèle de Langmuir<sup>22</sup> sur un échantillon d'environ 100 mg d'IRH3, l'adsorption à 77K et à 30 mTorr est d'environ 1µg ce qui correspond à 0,001% donc un tel vide est suffisant. La figure 32 illustre le modèle de Langmuir appliqué sur cette échantillon.

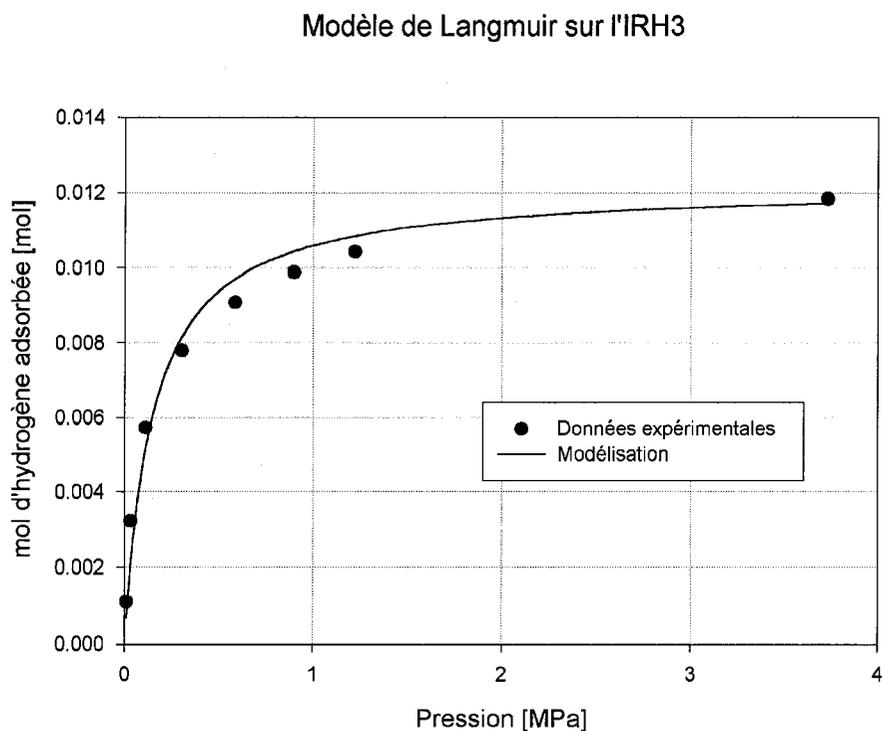


Figure 32 – Modèle de Langmuir sur l'IRH3

### 3.7. Conclusions

La méthode volumétrique permet la mesure *in situ* de l'adsorption d'un gaz à des températures de 77K et de 298K sur une plage de pression de 0,1 à 12 MPa pour des échantillons ayant une masse d'au moins 50 mg. L'erreur expérimentale est de  $\pm 50$  µg et l'erreur théorique peut aller jusqu'à  $\pm 150$  µg. Finalement, un vide de 30 mTorr est suffisant pour les mesures à haute pression.

Un manuel d'opération de la méthode volumétrique a été produit à partir de ce chapitre.

## Chapitre 4. Comparaison des résultats

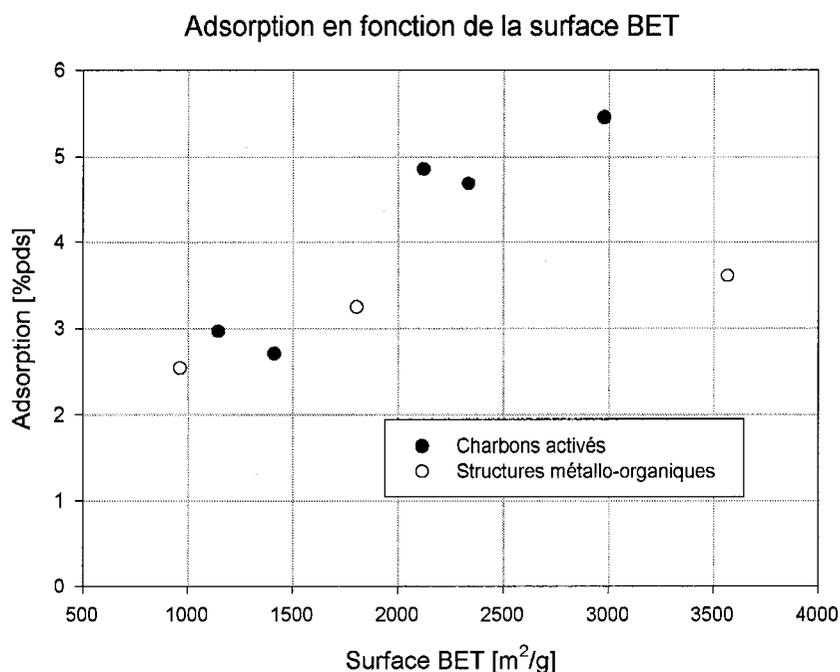
### 4.1. Introduction

L'adsorption sur dix échantillons a été mesurée par la méthode volumétrique et sept par la méthode gravimétrique. Le tableau 7 résume les valeurs obtenues et le détail des résultats est illustré à l'annexe C.

Échantillon	Type d'adsorbant	Surface BET [m <sup>2</sup> /g]	Méthode volumétrique [%]	Méthode gravimétrique [%]
IRH3	Charbon activé	2334	4,69	4,70
Argane 8	Charbon activé	1412	2,71	
Argane 9	Charbon activé	1145		2,97
USA Charbon 1	Charbon activé	2980	5,46	
USA Charbon 2	Charbon activé	2120	4,86	
Nanotubes	Nanotubes	Non-disponible	2,85	2,95
Al(OH)BDC	Struture métallo-organique	1804	3,25	3,10
Cr(OH)BDC	Struture métallo-organique	962	2,54	2,05
MOF-5	Struture métallo-organique	3566	3,61	
LaNi <sub>5</sub>	Hydruure métallique	N/A	1,51	1,54
Palladium	Hydruure métallique	N/A	0,71	0,77

**Tableau 7** – Sommaire des résultats d'adsorption d'hydrogène à 77K (300K pour les hydruures métalliques) et à haute pression obtenus avec les deux méthodes sur onze échantillons

Sur le graphique suivant, on remarque une augmentation de l'adsorption en fonction de la surface BET de l'échantillon tel que mentionné dans la littérature<sup>22</sup>. Sauf pour le MOF-5 qui devrait avoir une adsorption d'environ 7% pour sa surface spécifique au lieu de 3,61%. Ce dernier est instable car l'adsorption d'hydrogène varie d'une isotherme à l'autre (voir l'annexe C) et la valeur rapportée est la seule pour laquelle deux isothermes reproductibles ont été obtenues. Par contre, une valeur non reproductible de 4,65% a été mesurée ce qui se rapproche de la valeur de 5,1% dans la littérature<sup>23</sup>.



**Figure 33** – Adsorption en fonction de la surface BET

Parmi ces échantillons, six furent mesurés sur les deux appareils. Les prochaines sections comparent les résultats obtenus.

## 4.2. L'IRH3

L'IRH3 a une structure stable et hydrophobe<sup>3</sup> ce qui en fait un échantillon idéal pour la calibration des méthodes. De plus, l'adsorption de l'hydrogène sur l'IRH3 a été mesurée par deux autres appareils dont l'Autosorb-1 de Quantachrome et l'ASAP 2020 de Micrometrics et par quatre autres laboratoires situés aux Etats-Unis et en Allemagne. Les résultats sont présentés dans cette section.

Le graphique 34 illustre les isothermes d'adsorption de l'IRH3 obtenues avec les méthodes gravimétrique et volumétrique, l'ASAP 2020 et l'Autosorb-1.

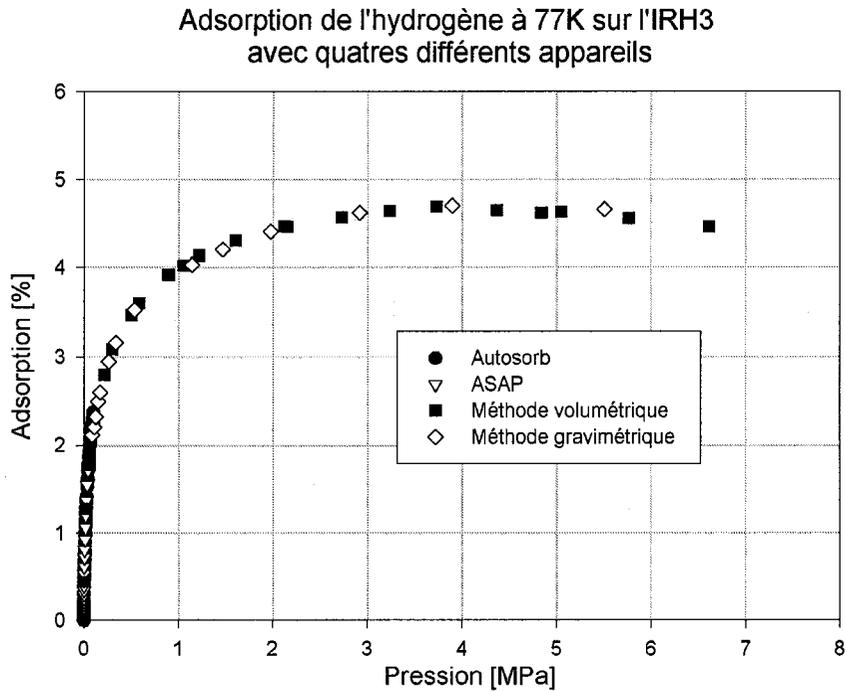
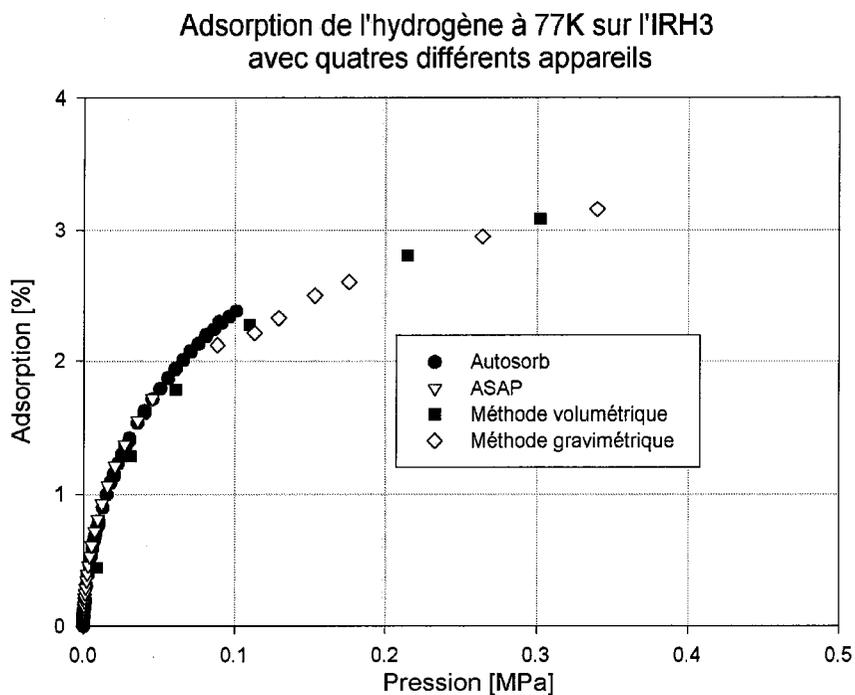


Figure 34 – Adsorption de l'hydrogène à 77K sur l'IRH3 avec quatre appareils différents

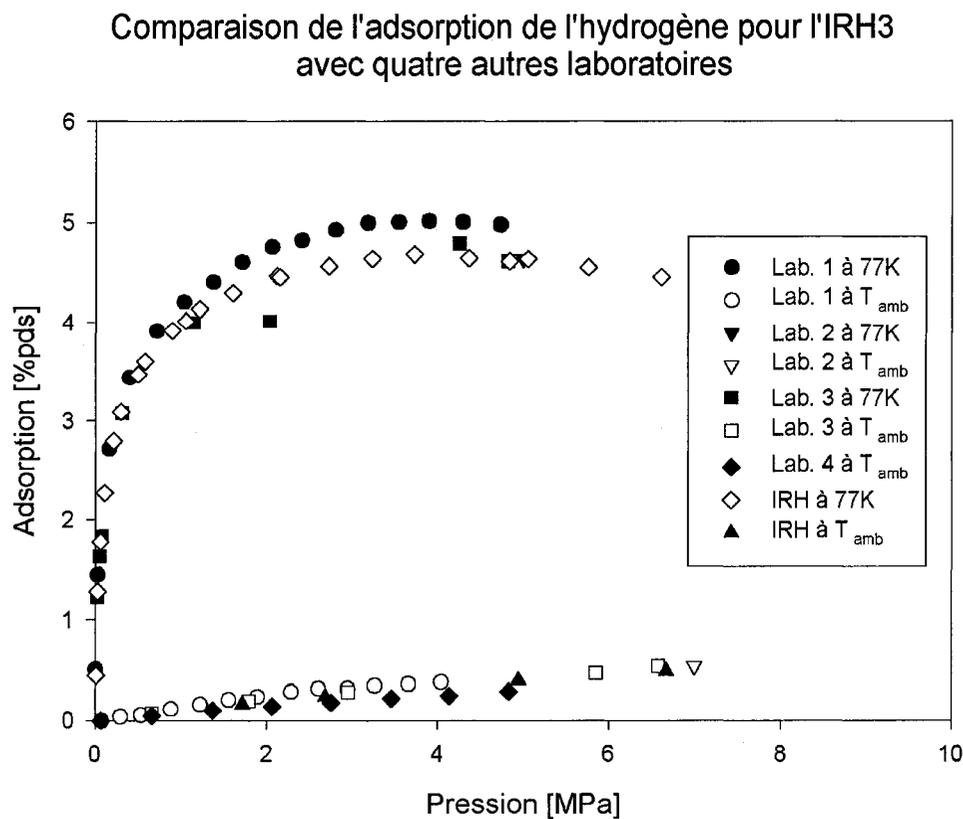
La figure 35 est un agrandissement à basse pression.



**Figure 35** – Agrandissement de la figure 36

À basse pression, l'Autosorb-1 et l'ASAP 2020 mesurent la même isotherme pour l'IRH3 ce qui est aussi le cas pour les méthodes volumétrique et gravimétrique. Par contre, les deux dernières méthodes sous estiment l'adsorption par rapport aux deux premières. En supposant que les appareils commerciaux présentent la bonne mesure de l'adsorption, la différence peut être attribuée à trois causes possibles : 1. l'offset sur la jauge de pression qui n'a pas été soustrait, 2. une quantité non négligeable d'hélium résiduel dans le manifold et 3. un dégazage insuffisant de l'échantillon. Il reste que l'écart est très petit, soit de  $\approx 0,2\%$ .

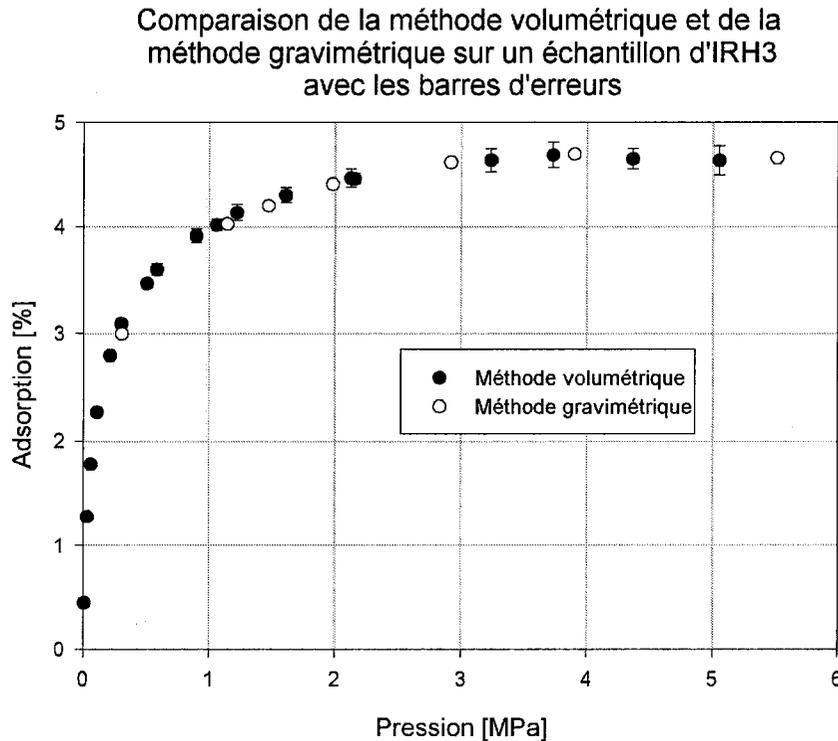
La figure 36 illustre les isothermes obtenues avec les méthodes volumétrique et gravimétrique ( $\diamond$  à 77K et  $\blacktriangle$  à  $T_{amb}$ ) et celles de quatre autres laboratoires.



**Figure 36** – Comparaison des résultats obtenus pour l'IRH3 avec quatre autres laboratoires

Selon la figure 36, les résultats sur l'IRH3 sont semblables avec les autres laboratoires sauf pour le laboratoire 1 qui surévalue l'adsorption d'environ 0,4% à haute pression et à 77K par rapport aux autres. Encore une fois, cet écart reste petit.

Finalement, la figure 37 illustre les isothermes de l'IRH3 à 77K pour les deux méthodes avec les barres d'erreur.



**Figure 37** – Comparaison de la méthode volumétrique et de la méthode gravimétrique sur un échantillon d'IRH3 avec les barres d'erreurs théoriques

L'erreur théorique est plus faible sur la méthode gravimétrique que sur la méthode volumétrique donc elle est moins visible sur le graphique. Par contre, leurs erreurs expérimentales sont équivalentes. Finalement, les deux méthodes offrent la même reproductibilité et les mêmes résultats pour l'IRH3. Ceci démontre que les deux méthodes se contre vérifient et qu'elles sont adéquates pour mesurer l'adsorption de l'hydrogène sur des charbons activés.

### 4.3. Nanotubes à simple paroi

Les deuxièmes types d'échantillons sont les nanotubes à simple paroi. L'échantillon étudié provient d'un laboratoire américain. La figure 38 illustre les isothermes obtenues avec les méthodes volumétrique et gravimétrique en plus de celle du laboratoire américain.

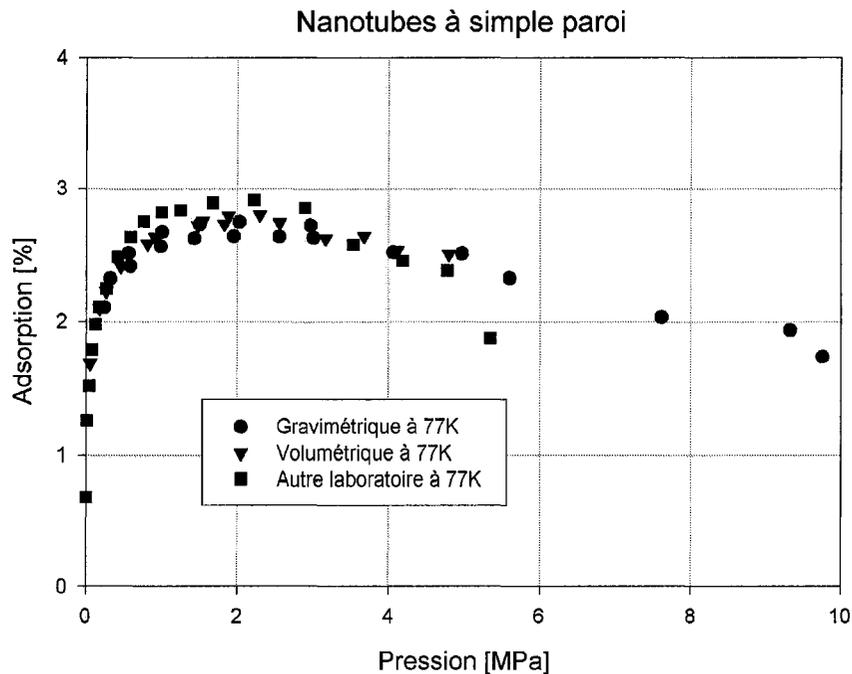


Figure 38 – Les isothermes des nanotubes à simple paroi

Les méthodes volumétriques (▼ et ■) donnent les mêmes résultats que la méthode gravimétrique. L'échantillon était enrobé d'une feuille de platine non étanche de  $\approx 565$  mg qui n'absorbe pas l'hydrogène<sup>24</sup>. Il a été démontré dans la section 2.6.5 de la méthode gravimétrique qu'une masse connue qui n'adsorbe pas n'influence pas la mesure. Pour la méthode volumétrique, l'ajout d'une telle masse ne fait que réduire le volume mort. Par contre, l'incertitude sur la masse de la feuille de platine augmente l'erreur de la mesure ce qui explique la différence entre les isothermes. Finalement, les deux méthodes sont adéquates pour mesurer l'adsorption d'hydrogène dans les nanotubes à simple paroi.

#### 4.4. Organométalliques

Les troisièmes types d'adsorbants étudiés sont les organométalliques. Les figures 39 et 40 illustrent les isothermes pour deux de ces structures, l'Al(OH)BDC et le Cr(OH)BDC.

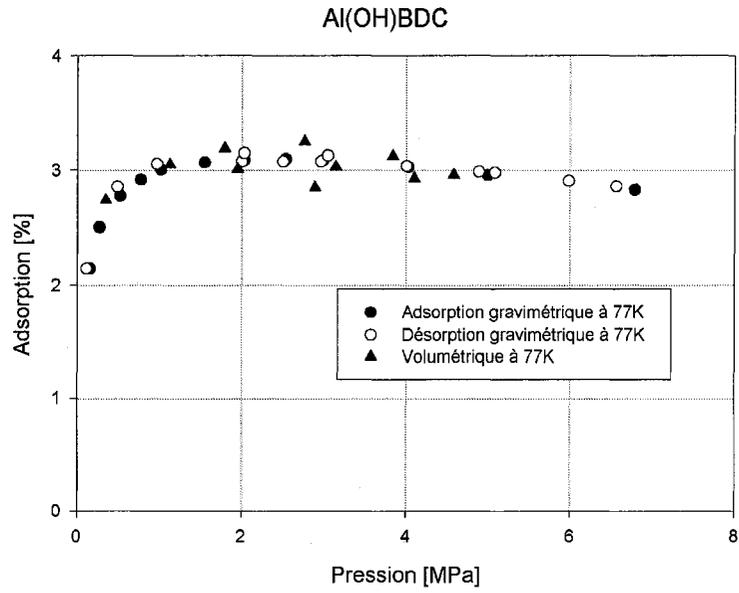


Figure 39 – Les isothermes de l'Al(OH)BDC

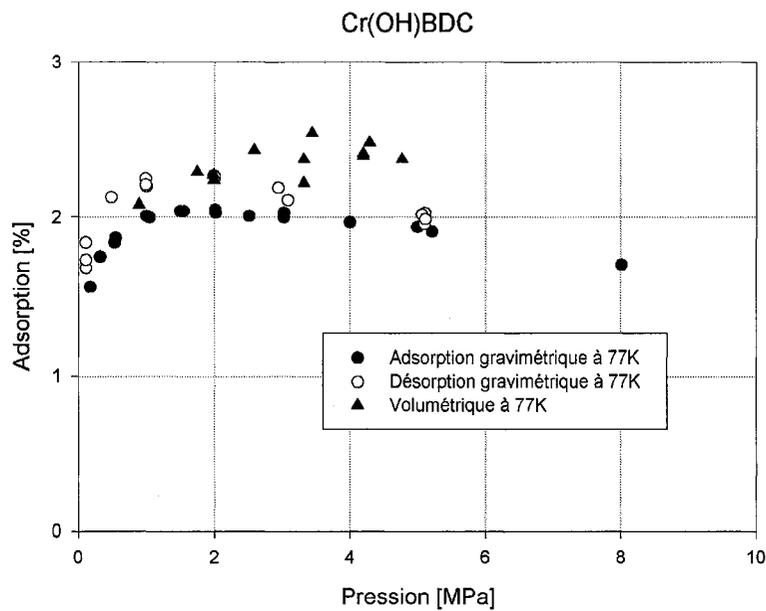


Figure 40 – Les isothermes du Cr(OH)BDC

Les mesures effectuées sur l'Al(OH)BDC sont reproductibles par la méthode volumétrique et par la méthode gravimétrique. Par contre, le Cr(OH)BDC ne présente pas de résultats reproductibles par la méthode volumétrique. La méthode gravimétrique présente une hystérésis pour celui-ci contrairement à l'Al(OH)BDC, ce qui implique qu'il y a une cinétique d'adsorption et/ou de désorption et/ou de la chimisorption<sup>vii</sup>. Par ailleurs, la méthode volumétrique n'offre pas de mesure *in situ* de la masse. Il est donc impossible de savoir si l'échantillon est complètement dégazé entre chaque isotherme. Ceci démontre que la méthode volumétrique est vulnérable aux échantillons qui présentent une variation de masse entre chaque dégazage. Une routine bien définie de dégazage doit donc être utilisée pour assurer la reproductibilité de la mesure. Pour ces raisons, la méthode gravimétrique semble plus appropriée pour les structures métallo-organiques.

Finalement, les valeurs obtenues sont inférieures aux valeurs dans la littérature soit de 3,8% pour l'Al(OH)BDC et de 3,1 % pour le Cr(OH)BDC6.

---

<sup>vii</sup> Des essais additionnels sont nécessaires pour vérifier ceci

#### 4.5. Hydrures métalliques

Les derniers types d'adsorbants étudiés sont les hydrures métalliques. Ce type d'adsorbant permet de vérifier l'exactitude des méthodes de mesure car l'absorption sature et donne une valeur constante disponible dans la littérature<sup>8</sup>. Le  $\text{LaNi}_5$  et le palladium ont été choisis car ils saturent à température ambiante et à des pressions situées dans les limites des appareils. Les figures 41 et 42 illustrent les isothermes pour les deux hydrures métalliques et leur capacité d'adsorption à saturation qui est représentée par une droite.

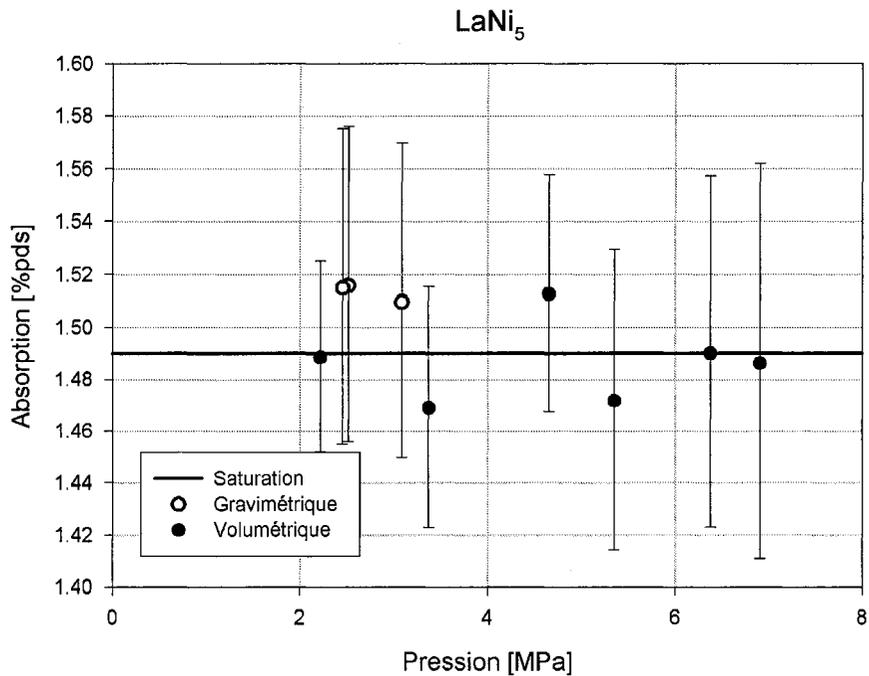
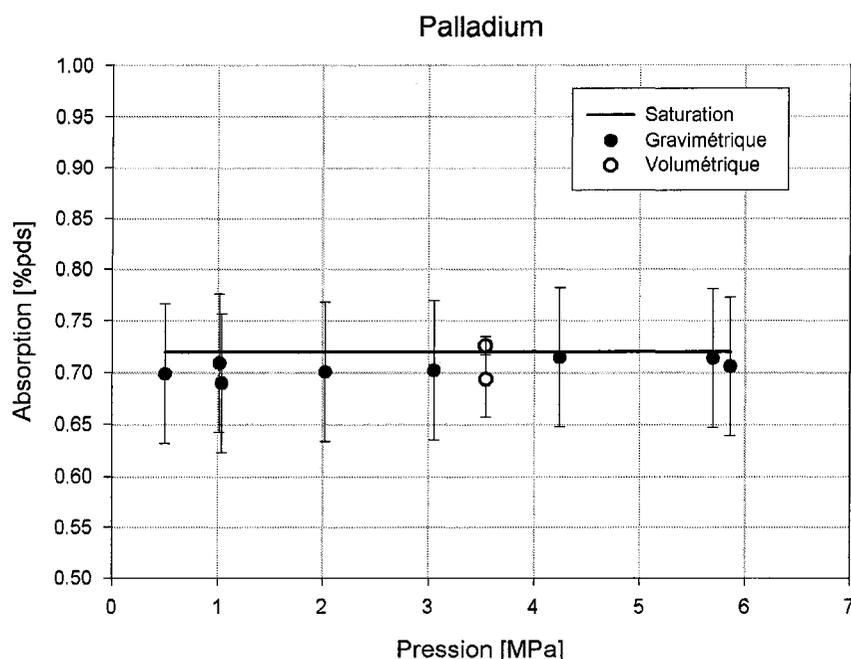


Figure 41 – L'isotherme à température ambiante du  $\text{LaNi}_5$  mesurée avec deux méthodes



**Figure 42** – L’isotherme à température ambiante du palladium mesurée avec deux méthodes

Il est évident que les résultats se situent à l’intérieur des erreurs expérimentales et que les mesures concordent avec les valeurs de saturation de la littérature<sup>8</sup>. Les deux méthodes sont donc appropriées pour mesurer l’absorption d’hydrogène dans les hydrures métalliques.

#### 4.6. Conclusion

Les méthodes gravimétrique et volumétrique donnent des résultats semblables pour les charbons activés, l’Al(OH)BDC, les nanotubes et les hydrures métalliques. Lorsque le comportement des échantillons tels que le Cr(OH)BDC et le MOF-5 diffère du comportement classique illustré par les charbons activés, quelques précautions additionnelles doivent être prises. Comme par exemple, l’usage d’une routine bien définie pour le dégazage. Des modifications au manifold d’entrée des gaz doivent aussi être apportées pour éliminer l’hélium résiduel dans le montage. Sinon, les deux méthodes se contre-vérifient et donnent des isothermes d’adsorption d’hydrogène qui sont reproductibles.

## Chapitre 5. Cryo Test Tube

L'expérience appelée CryoTT pour *Cryogenic test tube* est une mesure du stockage de l'hydrogène ( $H_2$ ), à la température de 77 K et à l'intérieur d'une plage de pression allant de 0 à 4,8 MPa (700 psi), dans un cylindre d'aluminium (Al) ayant un volume de 5,54 l et contenant des pastilles de charbon activé. Le présent chapitre contient la description du montage et les résultats obtenus pour le stockage et le bilan thermique.

### 5.1. Description du montage

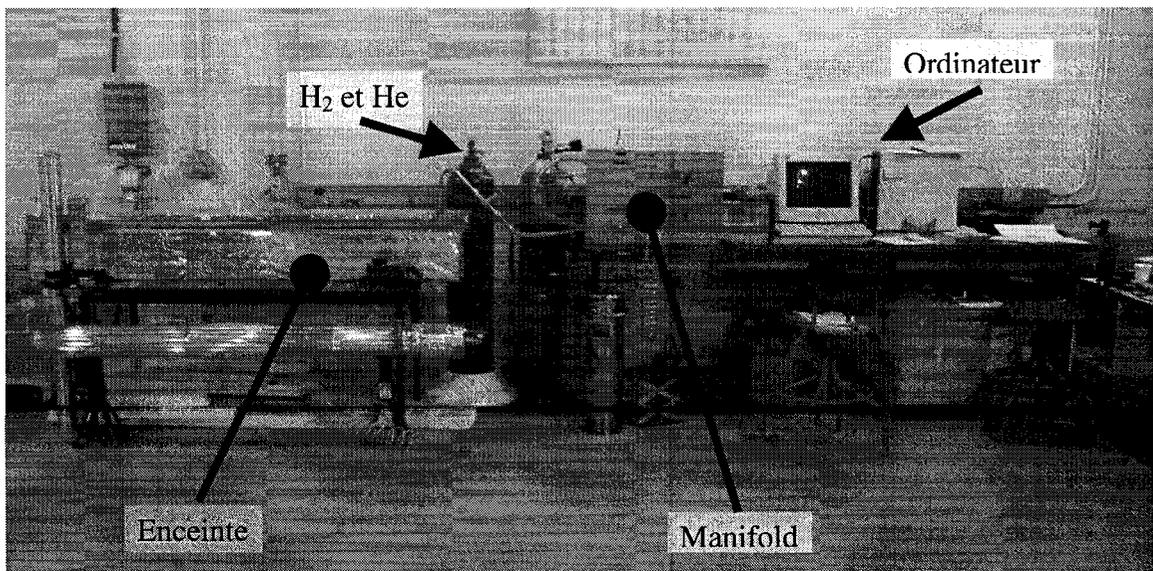
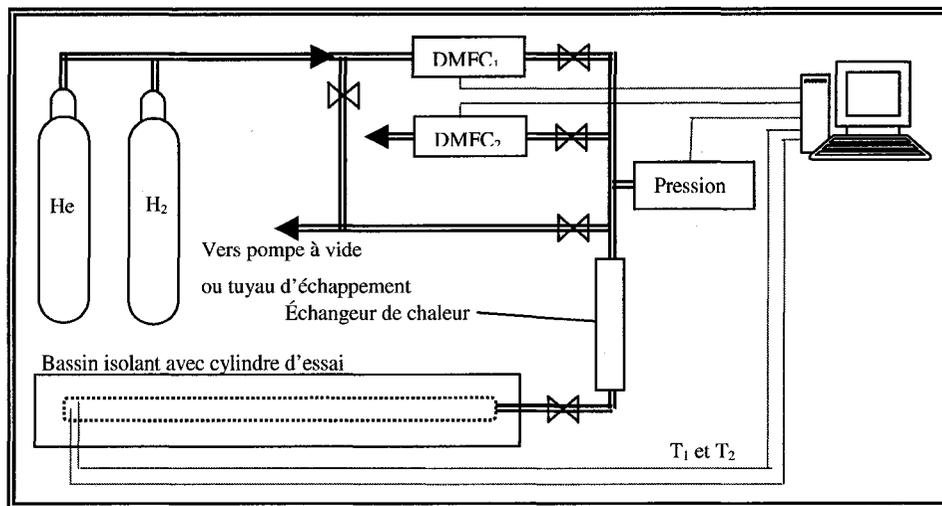
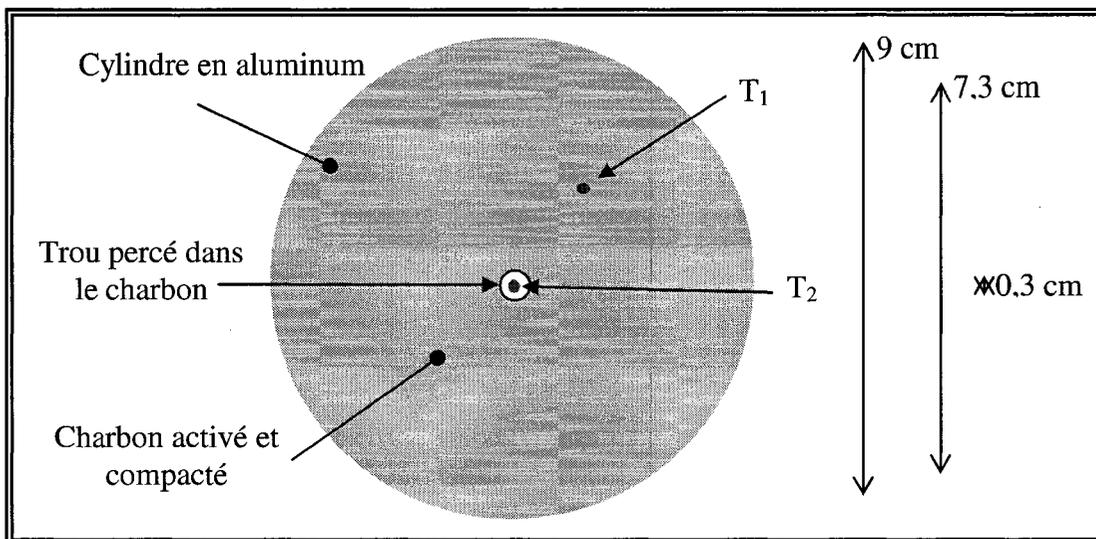


Figure 43 : Schéma et photo du CryoTT

La figure 43 représente un schéma et une photo du montage expérimental. Ce dernier consiste en un cylindre en Al rempli de pastilles de charbon activé disposées à l'intérieur d'un bassin en acier inoxydable isolé thermiquement avec des panneaux en mousse de polystyrène et qui peut être rempli d'azote liquide ou d'un autre liquide ayant une température voulue. Deux débitmètres massiques contrôlent le débit de gaz lors du remplissage ou de la vidange du cylindre et ceux-ci sont gérés par l'intermédiaire d'un logiciel d'acquisitions de données programmé dans un environnement LabVIEW™<sup>19</sup> (le code source est à l'annexe D). Ce logiciel permet aussi la lecture de la pression et de deux températures à l'intérieur du cylindre, l'une pour le gaz, l'autre pour le charbon. Un échangeur thermique permet le refroidissement ou le réchauffement du gaz lors de son adsorption ou désorption et un élément chauffant est également disposé au centre des pastilles pour faciliter la désorption du gaz. La figure 44 est une coupe transversale du cylindre et la figure 45 une photo et le schéma du bassin en acier inoxydable.



**Figure 44 :** Coupe transversale du cylindre.

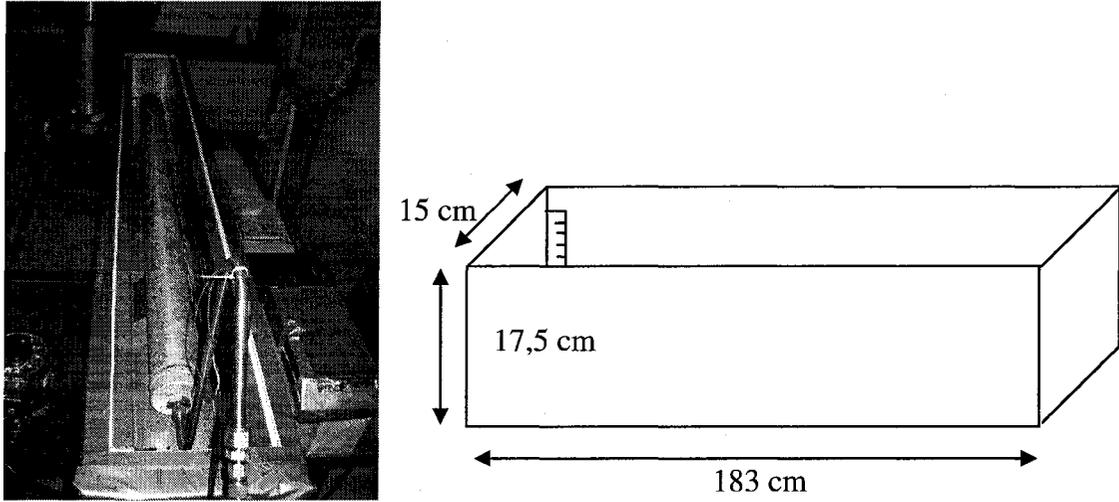


Figure 45 : Schéma et photo de l'enceinte

La figure 46 est une image du panneau de contrôle du logiciel CryoTT. Le contrôle des débitmètres massiques, la mesure des températures et l'évolution de la pression à l'intérieur du cylindre sont affichées. La fonction *Totalizer* permet de connaître en temps réel le volume de gaz STP qui entre ou qui sort du cylindre.

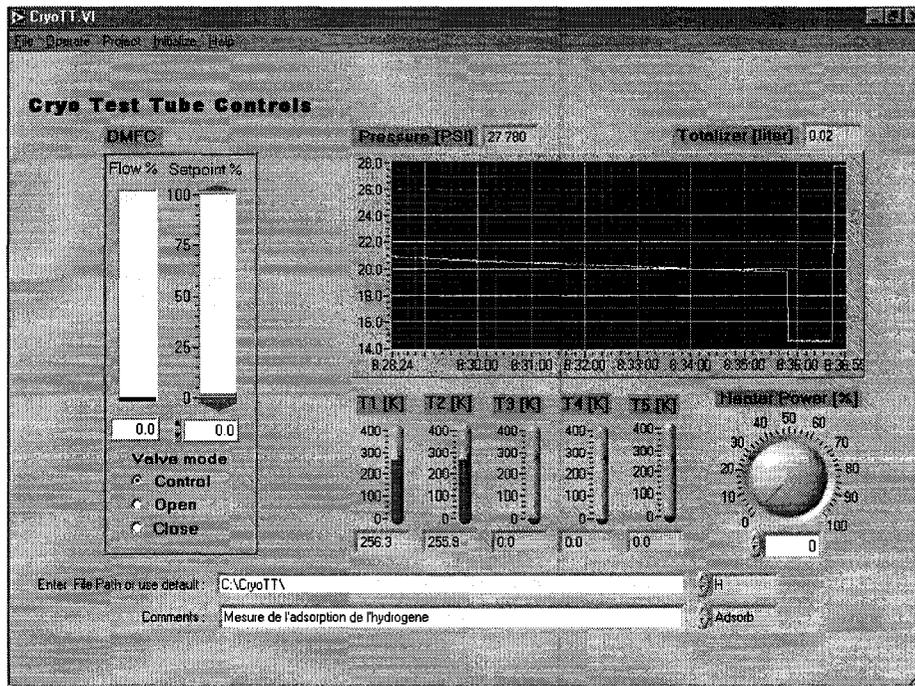


Figure 46 : Panneau de contrôle du logiciel CryoTT

## 5.2. Méthode expérimentale

### 5.2.1. L'adsorption du gaz

Pour séparer le gaz stocké entre sa composante adsorbée et sa composante gazeuse, il faut d'abord déterminer le volume vide ou le volume mort disponible à l'intérieur du cylindre rempli de pastilles de charbon activé. Pour réaliser cette mesure, il faut utiliser un gaz qui soit peu ou pas adsorbé par le charbon activé, soit l'hélium (He) par hypothèse. Connaissant la pression à l'intérieur du cylindre, la température et le nombre de moles d'hélium introduites, il est possible de déterminer le volume occupé par ce gaz en utilisant l'équation des gaz réels (22) :

$$(22) \quad V_{mort} = \frac{ZnRT}{P}$$

En tenant compte du volume du manifold, nous trouvons pour le volume mort du cylindre une valeur de 3,975 l. Le volume occupé par le charbon est de 1,568 l. et sa masse est estimée à 3,45 kg, ce qui donne une densité moyenne de pastille de 0,65. Une fois le volume mort défini, il est possible de tracer l'isotherme d'adsorption en hydrogène du charbon par une série de points expérimentaux de stockage établis à l'équilibre pour des pressions comprises entre 0 et 4,8 MPa.

### 5.2.2. Le bilan thermique

Le bilan thermique du CryoTT permet de caractériser les transferts de chaleur impliqués dans les processus d'adsorption et de désorption. Trois mesures ont été faites :

- les pertes thermiques du bassin avec le cylindre vide et sous pression d'H<sub>2</sub>
- les pertes thermiques durant l'adsorption de l'H<sub>2</sub>
- les pertes thermiques durant la désorption active et passive de l'H<sub>2</sub>

On pose l'hypothèse que toutes les pertes thermiques sont proportionnelles à la quantité d'azote liquide évaporé. Une mesure du niveau de l'azote liquide dans le bassin avec une règle millimétrée (précision de ± 0,5 mm) permet de déterminer le volume d'azote évaporé. L'équation (23) donne la quantité de chaleur équivalente à l'évaporation

d'un volume d'azote liquide correspondant à une diminution de 1 mm du niveau du liquide.

$$P = \text{Volume} \times \text{Densité} \times \text{Enthalpie}$$

$$(23) \quad P = 0,01\text{dm} \times 1,5\text{dm} \times 18,3\text{dm} \times 28,79 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 5,583 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 44,1\text{kJ}$$

### 5.3. Résultats

#### 5.3.1. Isothermes

Sur la figure 47, nous avons séparé le gaz stocké entre sa composante adsorbée (○) et sa composante gazeuse (▼). La capacité d'adsorption et de stockage a été exprimée par rapport à la quantité de charbon contenue dans le cylindre (% pds).

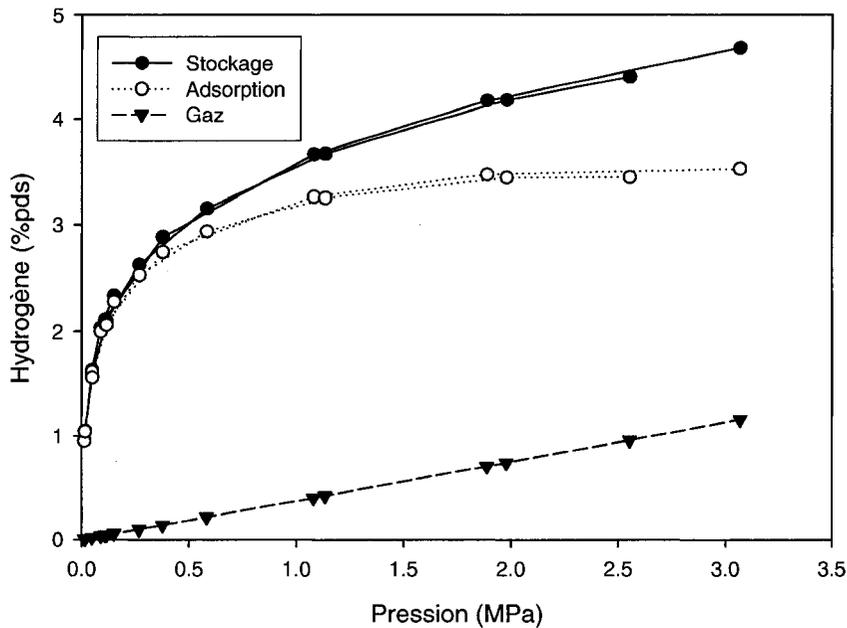


Figure 47 : Isothermes d'adsorption et de stockage<sup>25</sup>.

La figure 47 montre quatre fois plus d'adsorption massique d'hydrogène avec l'adsorbant que dans le cylindre vide.

## 5.3.2. Bilan thermique

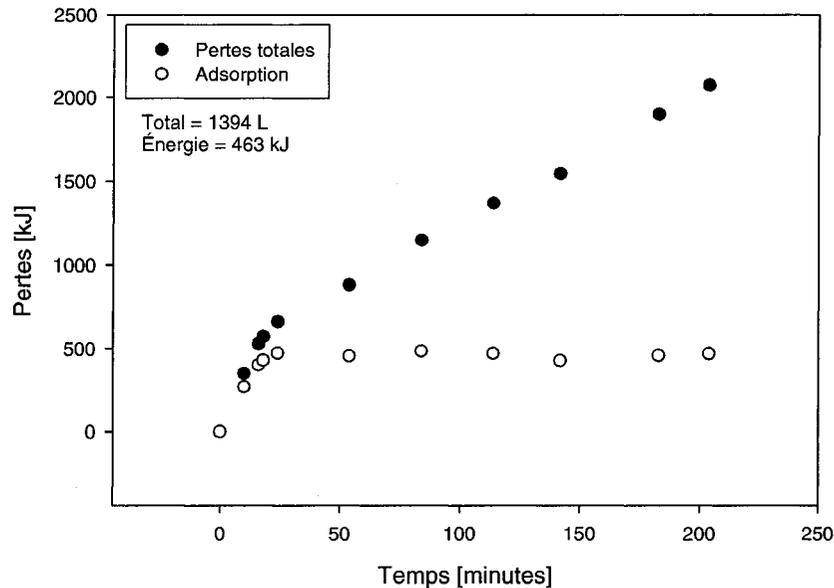
### 5.3.2.1. Pertes thermiques du bassin en acier inoxydable

Lorsque le bassin contenant le cylindre en Al est remplie d'azote liquide, il y a une certaine évaporation d'azote dont il faut tenir compte dans l'établissement du bilan thermique lors de l'adsorption ou de la désorption de l'hydrogène. Le tableau 8 représente l'évolution du niveau d'azote dans l'enceinte contenant le cylindre vide de tout gaz, ce qui donne une perte de  $122,5 \pm 3,5$  W.

Point	Temps [min]	Niveau [cm]	Perte [kJ]
1	0	14,9	0
2	30	14,4	220,5
3	60	13,9	441
4	90	13,4	661,5
5	120	12,9	882
6	150	12,4	1102,5
7	180	11,9	1323
8	210	11,5	1543,5
<b>Pertes</b>			<b>122,5 ± 3,5 W</b>

Tableau 8 - Pertes thermiques initiales

### 5.3.2.2. Adsorption



**Figure 48 :** Pertes thermiques durant l'adsorption.

Le test d'adsorption a été effectué avec un débit de 100 l/min et il a été arrêté après un stockage d'environ 1400 l STP. À l'équilibre, la pression est de l'ordre de 1,1 MPa (164 psi). Un temps de 14 minutes est nécessaire pour remplir le cylindre et il s'est écoulé une période de 200 minutes environ pour évaluer les pertes thermiques totales et calculer les pertes dues à l'adsorption. Sur la figure 48, nous avons représenté l'évolution des pertes thermiques totales (●) dues au stockage de l'hydrogène dans le cylindre. La pente de la droite permet de calculer les pertes thermiques inhérentes au bassin, soit une puissance de 131 W, proche de la valeur initiale de 122,5 W, et par soustraction de ces pertes aux pertes totales, de déduire la quantité d'énergie reliée à l'adsorption et au stockage de l'hydrogène (○). Celle-ci est évaluée à 463 kJ.

Le calcul théorique de l'énergie à évacuer lors du stockage de l'hydrogène se fait de la manière suivante : les 1400 l d' $H_2$  stockés correspondent à 63 moles dont 56 sont adsorbées et 7 sous forme gazeuse.

### **5.3.2.3. L'énergie d'adsorption**

L'adsorption de 56 moles représente une énergie de 304,64 kJ donc l'énergie d'adsorption est exothermique et est évaluée à 5,44 kJ/mole.

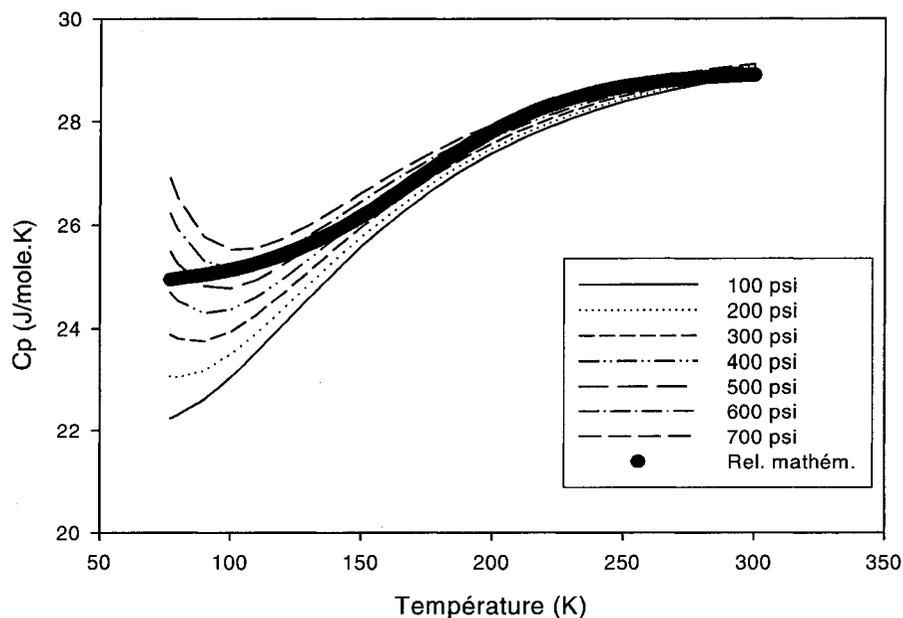
### **5.3.2.4. L'énergie liée à la transformation de l'H<sub>2</sub>**

L'hydrogène a deux modes, ortho et para, selon l'alignement des spins. Une diminution de la température depuis l'ambiante jusque 77K augmente le ratio du mode para dans une proportion 20/80 vers 40/80. Cette transformation est exothermique et vaut 1,415 kJ/mole. Le nombre de mole passant du mode ortho au mode para est  $63 \times 0,2 = 12,6$  mol et l'énergie reliée à cette transformation est de 17,83 kJ. Comme cette transformation est très lente (jours), il n'en sera pas tenu compte dans le bilan énergétique final.

### **5.3.2.5. La capacité thermique de l'H<sub>2</sub>**

Faire passer l'hydrogène de la température ambiante à une température de 77 K demande l'évacuation d'une certaine quantité d'énergie qui est fonction de sa capacité thermique. Sur la figure 49, l'évolution de la capacité thermique de l'hydrogène est présentée en fonction de la température et pression et la courbe se rapprochant de l'ensemble des isobares a été tracée. L'intégration de cette courbe permet d'évaluer la quantité moyenne d'énergie nécessaire pour faire passer une mole d'hydrogène de la température ambiante à 77 K laquelle est estimée à 6 kJ/mole. L'énergie totale à évacuer pour refroidir l'hydrogène sera de 378 kJ.

L'énergie totale maximale à enlever est égale à :  $304,64 + 378 = 682,64$  kJ. La différence entre cette valeur et la valeur expérimentale, soit 220 kJ, provient du refroidissement préliminaire de l'H<sub>2</sub> au travers d'un échangeur thermique plongé dans un bain d'azote liquide avant d'être stocké dans le cylindre.



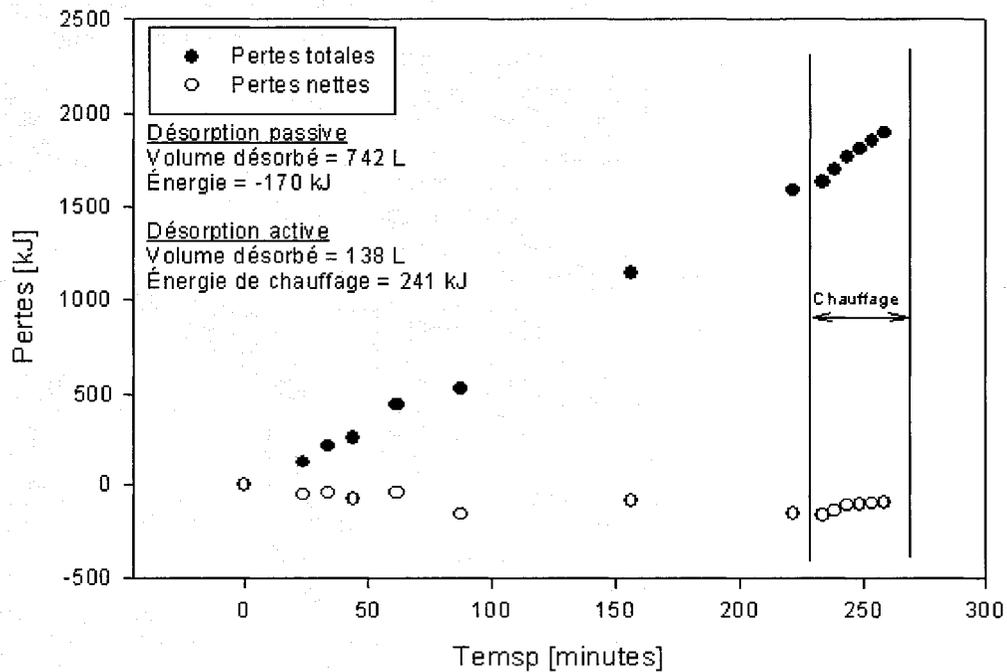
**Figure 49 :** Évolution de la capacité thermique de l' $H_2$  en fonction de la température et pression<sup>25</sup>.

### 5.3.2.6. Désorption

La désorption a été effectuée de la manière suivante. Une désorption passive, où seule la différence de pression force l'évacuation de l'hydrogène, a d'abord été utilisée pour retirer 742 l d'hydrogène avec un débit initial de 15 l/min qui a ensuite diminué lentement à cause du différentiel en pression insuffisant. Cette désorption s'est étalée sur une période de 230 minutes environ. Une désorption forcée ou active a ensuite été appliquée pendant une période de 30 minutes en chauffant le centre des pastilles au moyen d'une résistance électrique pour retirer 138 l additionnel d'hydrogène. Après cette étape, la pression à l'équilibre mesurée à l'intérieur du cylindre était de 0,04 MPa (6 psia), correspondant à environ 600 l de gaz résiduel dans le cylindre. La quantité totale d'hydrogène est ainsi évaluée à 1480 l, alors qu'un volume de 1400 l avait été stocké dans le cylindre. Cette différence provient probablement de la lecture des débitmètres massiques et pourrait être corrigée par l'ajout d'une vanne régulatrice à la sortie du débitmètre d'adsorption.

Les pertes thermiques du bassin ont été évaluées cette fois-ci à 132 W. Comme la désorption est un phénomène endothermique, il s'accompagne d'une baisse en température des composants à l'intérieur du cylindre et l'énergie calculée de la même manière que pour l'adsorption donne une valeur négative qui s'équilibre vers -170 kJ. Cette énergie est fournie par le refroidissement de l'hydrogène et du charbon et éventuellement du cylindre en Al et de l'azote liquide. Si nous supposons que les 742 l d'hydrogène sont entièrement désorbés, l'énergie associée à cette désorption serait de 180 kJ.

L'élément chauffant utilisé pour la désorption active a une résistance de 4,3  $\Omega$  et la tension appliquée est de 24 V soit une puissance de 134 W. L'énergie totale dépensée pour la désorption active est de 241 kJ. L'énergie nécessaire pour désorber les 138 l STP est de 33,5 kJ, le reste étant dissipé dans le cylindre. La figure 50 représente les pertes liées à la désorption passive et active. Les points (●) correspondent à l'évaporation totale de l'azote liquide et la pente tracée à partir de ces points à la puissance dissipée et on constate que cette pente est plus importante pendant la désorption active, à cause de la puissance dissipée par l'élément chauffant.

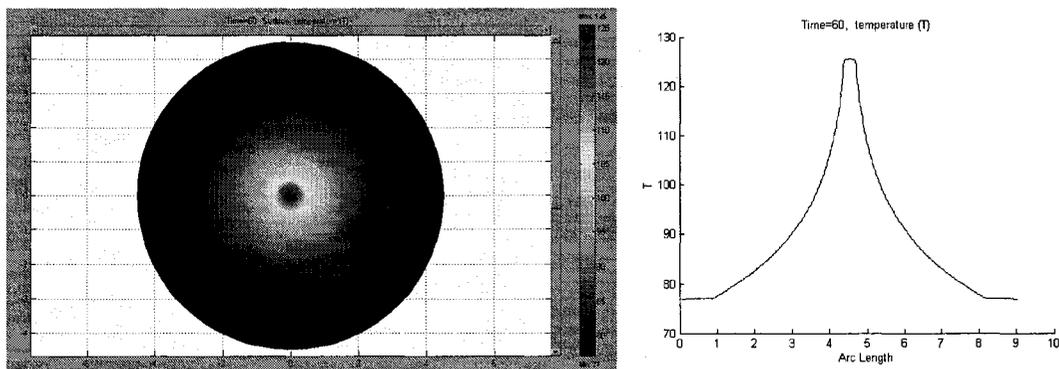


**Figure 50 :** Bilan thermique de la désorption.

La figure 50 montre clairement qu'une puissance additionnelle doit être fournie pour libérer tout l'hydrogène retenu par le charbon et l'analyse numérique devrait permettre d'estimer la puissance minimale nécessaire pour atteindre ce but.

### 5.3.3. Analyse numérique

Une analyse numérique du cylindre durant le chauffage permet de donner une idée du profil de température à l'intérieur du cylindre avec un élément chauffant dégageant une puissance de 134 W. La figure 51 illustre le profil de température calculé en utilisant le logiciel d'élément finis Femlab<sup>®21</sup>. Dans le tableau 8, parmi les paramètres utilisés pour la modélisation, il est utile de mentionner que la capacité thermique de l'hydrogène (13 J/g.K) est beaucoup plus importante que celle du charbon à la température de 77 K et que le charbon est un meilleur conducteur thermique (0,1 W/cm.K). L'énergie est conduite par le charbon et absorbée par l'hydrogène. Une modélisation plus précise tiendrait compte de la variation de la densité de l'hydrogène gazeux et adsorbé ainsi que de la variation des paramètres  $C(T)$  et  $k(T)$  en fonction de la température. Une température initiale autre que 77 K pourrait également être choisie en fonction des conditions opératoires.



**Figure 51** – Profil de température du cylindre durant le chauffage

L'équation utilisée pour la modélisation est la suivante :

$$(24) \quad \rho C \frac{dT}{dt} - \nabla \cdot (k \nabla T) = Q \quad \text{où} \quad \begin{array}{l} \rho = \text{densité} \\ C = \text{chaleur spécifique} \\ T = \text{Température} \\ t = \text{temps} \\ k = \text{conductivité thermique} \\ Q = \text{Source de chaleur} \end{array}$$

et les paramètres utilisés sont résumés dans le tableau 9 :

Région	Matériaux	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	Cp [J/g.K]	k [W/cm.K]	Q [W]	T <sub>init</sub> [K]
1	Al	2,7	0,1	2,35	0	77
2	H <sub>2</sub> + Charbon	0,018	13	0,1	0	77
3	Él. chauff (Acier)	7,85	0,1	3,65	134	77

Tableau 9- Paramètres de la modélisation

En approximant la position du thermocouple à l'intérieur du charbon activé à une distance de 1,5 cm du centre, on obtient l'évolution de la température dans le temps. La figure 52 montre une bonne corrélation entre les données expérimentales et les valeurs numériques.

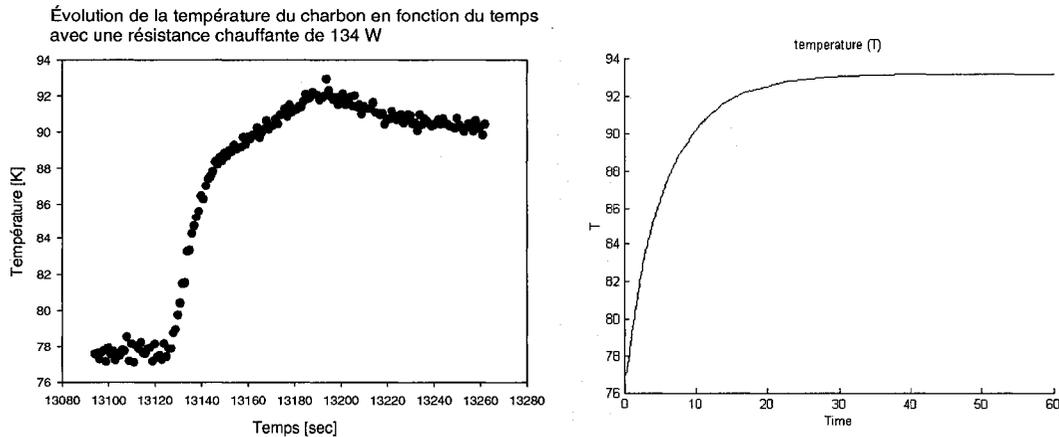


Figure 52 - Comparaison entre les données expérimentales et les valeurs numériques

#### **5.4. Conclusions**

Ces mesures ont permis de déterminer les quantités d'hydrogène pouvant être stockés soit à l'équilibre, soit de manière dynamique, ainsi que les quantités pouvant être relâchées.

Les bilans thermiques ont montré l'intérêt de refroidir l'hydrogène à une température proche de 77 K avant son introduction dans le cylindre et, lors de la désorption passive, il est probable que l'énergie nécessaire à cette opération provienne du refroidissement de l'azote liquide, étant donné la faible capacité thermique du charbon et de l'Al à la température de 77 K.

L'analyse numérique s'avère un outil intéressant qui serait capable de nous donner des informations sur l'évolution thermique du système charbon / cylindre en Al / N<sub>2</sub> liquide lors de la désorption passive et de l'énergie minimale à fournir pour la désorption totale de l'H<sub>2</sub>.

Ce chapitre a fait l'objet d'un rapport remis à la compagnie Air Liquide en avril 2005.

## Chapitre 6. Conclusions

Il existe plusieurs méthodes pour mesurer les futurs adsorbants qui pourraient servir comme moyen de stockage de l'hydrogène dans les véhicules de l'avenir. Parmi celles-ci, une méthode volumétrique et gravimétrique pour mesurer la sorption à haute pression et à basse température ont été développées et présentées en détails.

Ces deux méthodes sont appropriées pour mesurer l'adsorption à 77K et à température ambiante de 0,1 à 12 MPa sur des échantillons de masse d'environ 100 mg. De plus, elles donnent des résultats d'adsorption semblables et reproductibles sur des charbons activés, des nanotubes de carbone, des structures metallo-organiques et des hydrures métalliques avec des erreurs faibles d'environ 100 µg. Les résultats concordent aussi avec d'autres appareils de mesures tels que l'Autosorb-1 de Quantachrome et l'ASAP 2020 de Micrometrics en plus de donner des résultats semblables à quatre autres laboratoires aux Etats-Unis et en Allemagne.

Dans un autre ordre d'idée, nous avons aussi prouvé qu'il est possible de mesurer l'énergie de sorption lors d'un cycle de remplissage d'un cylindre de stockage contenant un adsorbant. Ceci permettra de mieux concevoir les réservoirs cryogéniques et de caractériser l'énergie de sorption des futurs adsorbants.

Il reste quelques améliorations à apporter pour la méthode volumétrique; telles que l'automatisation du montage et l'élaboration d'une procédure de préparation de l'échantillon. Pour la méthode gravimétrique, des modifications devraient être faites afin de ne pas exposer l'échantillon à l'air lors du remplissage de la cupule en plus d'automatiser le montage. Finalement, pour augmenter la précision sur la mesure de l'énergie de sorption dans le montage Cryo Test Tube, la règle millimétrée devrait être remplacée par un débit mètre.

Il est maintenant possible de mesurer de façon fiable l'adsorption de l'hydrogène dans des conditions pratiques sur différents adsorbants et absorbants créés en laboratoire.

Il ne reste maintenant qu'à trouver celui qui permettra de satisfaire aux exigences du DOE et de révolutionner le domaine de l'énergie.

## Annexes

### Annexe A – Vide théorique dans la cellule volumétrique

L'équation 1 permet de calculer le vide théorique, la limite étant le vide à l'embouchure de la pompe.

$$(1) \quad P_{cellule} = (P_{initiale} - \overset{\text{Négligeable}}{P_{pompe}}) \exp\left[\frac{S}{V}t\right] + P_{pompe}$$

où  $P$  = pressions  
 $V$  = volume  
 $S$  = vitesse de pompage

L'équation 2 permet de calculer la vitesse de pompage

$$(2) \quad \frac{1}{S} = \frac{1}{S_0} + W$$

où  $S_0$  = vitesse de pompage de la pompe  
 $W$  = la résistance au pompage

Finalement, pour déterminer la résistance, on utilise la formule de Knudsen soit l'équation 3.

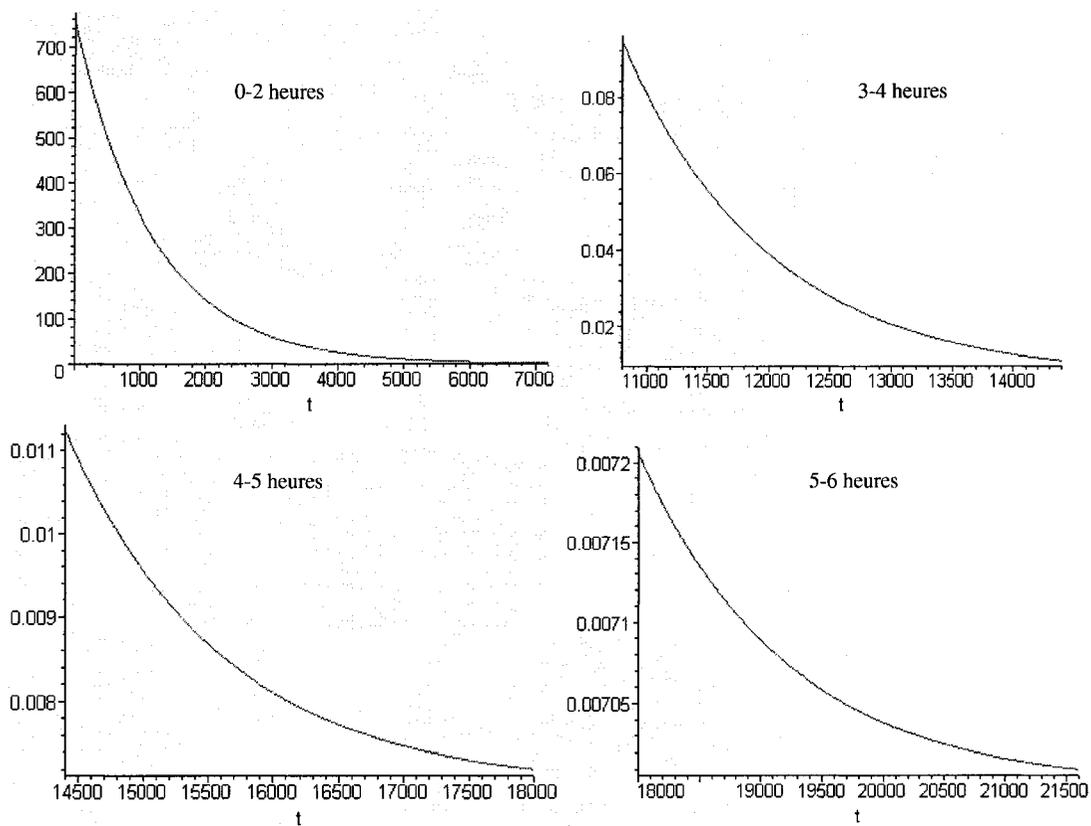
$$(3) \quad W = 1,59 \times 10^{-5} \sqrt{\frac{273M}{T}} \left( \frac{l}{d^3} + \overset{\text{Négligeable}}{\frac{4}{3d^2}} \right) = 170 \text{ sec/ml}$$

où  $l$  = longueur du tube qui relie la cellule à la pompe  
 $d$  = diamètre du tube  
 $T$  = température  
 $M$  = masse moléculaire

En utilisant  $V = 7$  ml, on obtient l'équation 4.

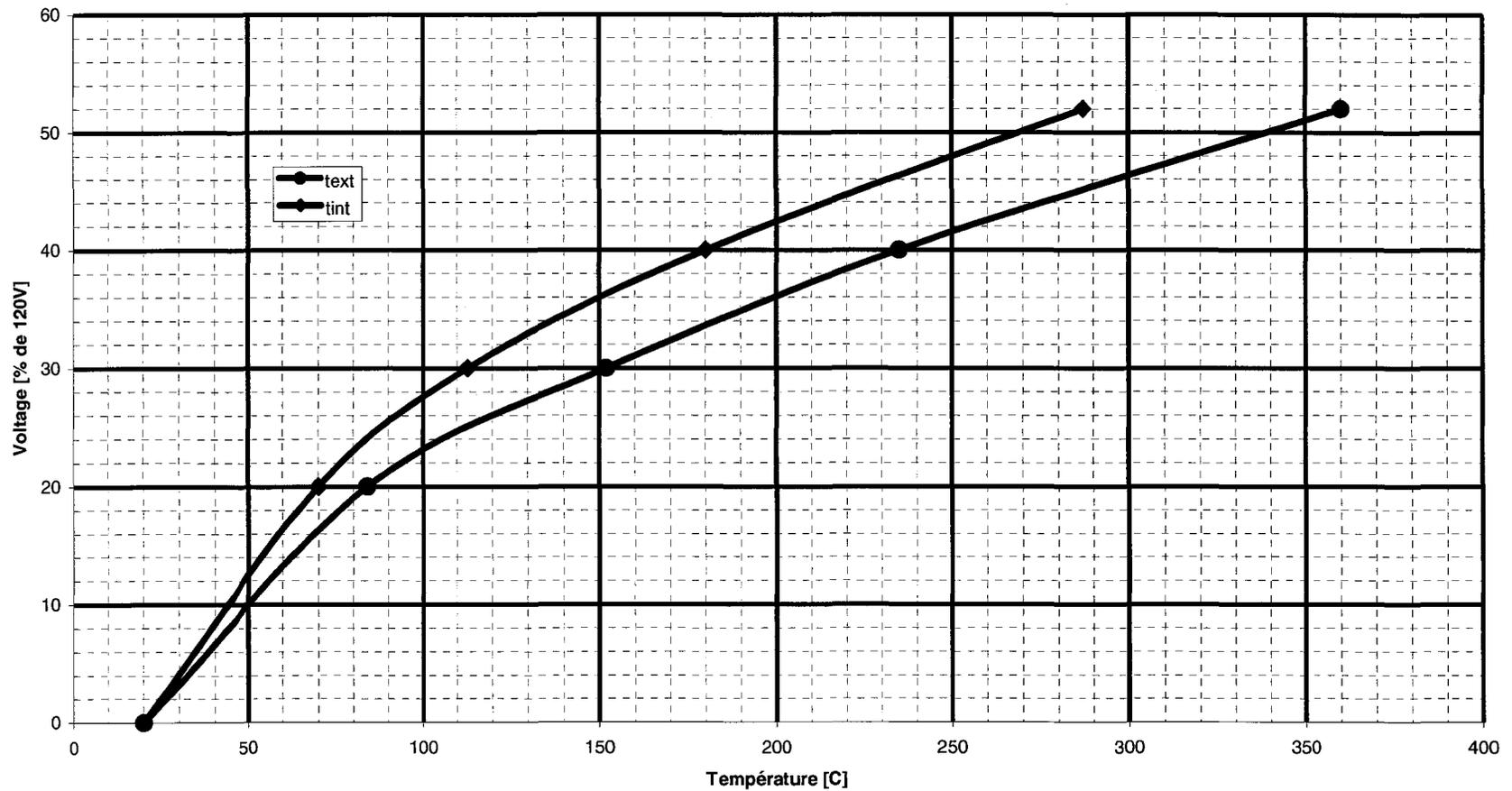
$$(4) \quad P = 760 \exp(-0.00084t) + 0.007 \text{ [Torr]}$$

Les graphiques suivants montrent l'évolution du vide (en Torr) en fonction du temps. Chaque graphique est un agrandissement sur une période de temps entre 0 et 6 heures.



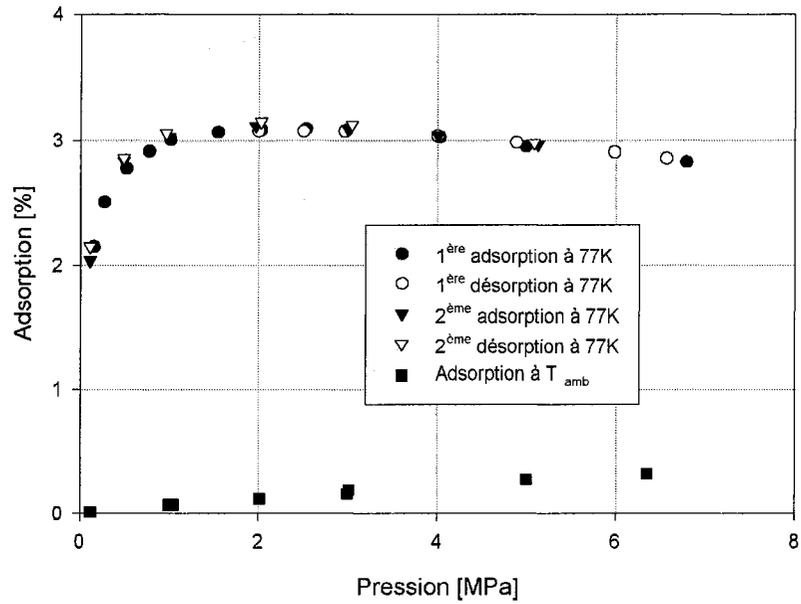
## Annexe B – Chauffage sous vide

Températures interne et externe en fonction de la puissance de chauffage pour la méthode gravimétrique lorsque l'échantillon est sous vide.

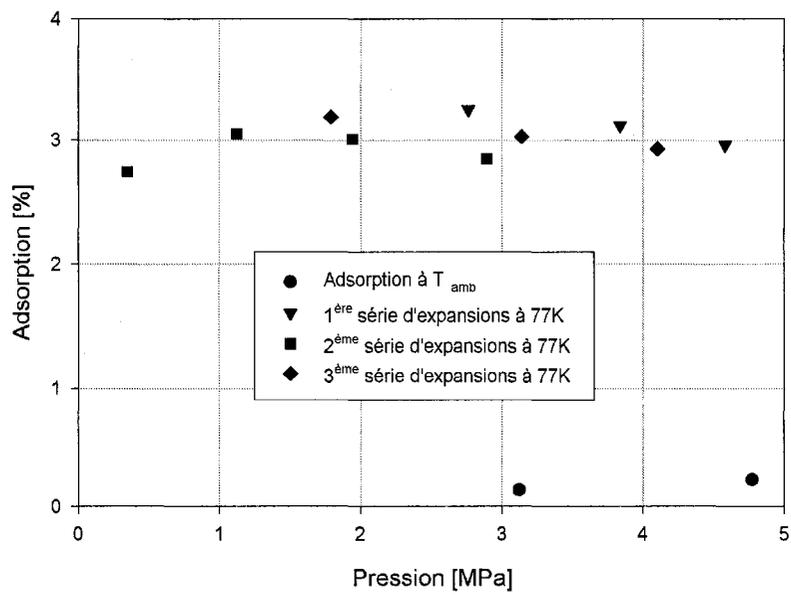


## Annexe C – Résultats

### Al(OH)BDC Gravimétrique

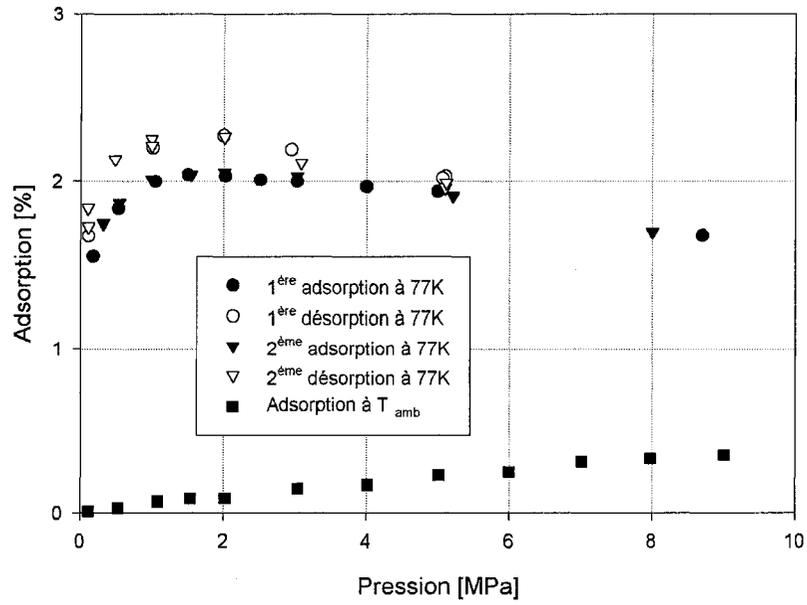


### Al(OH)BDC Volumétrique

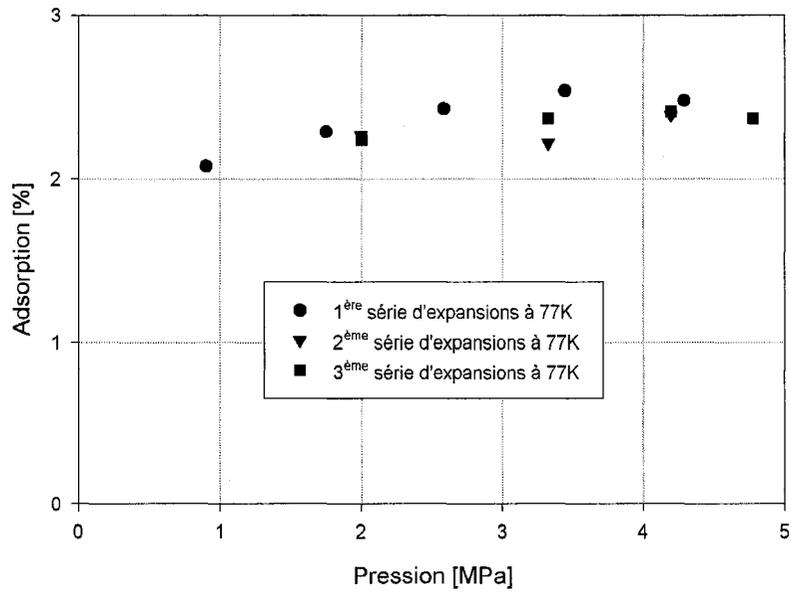


Al(OH)BDC							
Gravimétrique - 50,52 mg				Volumétrique - 64,4 mg			
77K		Tamb		77K		Tamb	
Pression [MPa]	Adsorption [%]	Pression [MPa]	Adsorption [%]	Pression [MPa]	Adsorption [%]	Pression [MPa]	Adsorption [%]
0.157	2.15	0.114	0.01	0.352	2.74	3.124	0.14
0.276	2.51	0.122	0.01	1.126	3.05	4.774	0.22
0.526	2.78	1.004	0.07	1.793	3.19		
0.777	2.92	1.048	0.07	1.948	3.01		
1.017	3.01	2.015	0.12	2.765	3.25		
1.548	3.07	2.998	0.16	2.897	2.85		
2.000	3.08	3.017	0.19	3.144	3.03		
2.03	3.09	4.998	0.28	3.842	3.12		
2.504	3.08	6.348	0.32	4.105	2.93		
2.535	3.10			4.582	2.96		
2.965	3.08						
2.990	3.09						
4.005	3.04						
4.026	3.03						
4.885	2.99						
4.993	2.96						
5.985	2.91						
6.565	2.86						
6.793	2.83						
Désorption							
5.125	2.97						
5.082	2.98						
4.008	3.04						
3.051	3.13						
2.998	3.10						
2.030	3.15						
1.971	3.12						
1.000	3.03						
0.967	3.06						
0.494	2.84						
0.492	2.86						
0.114	2.15						
0.113	2.04						

Cr(OH)BDC  
Gravimétrique

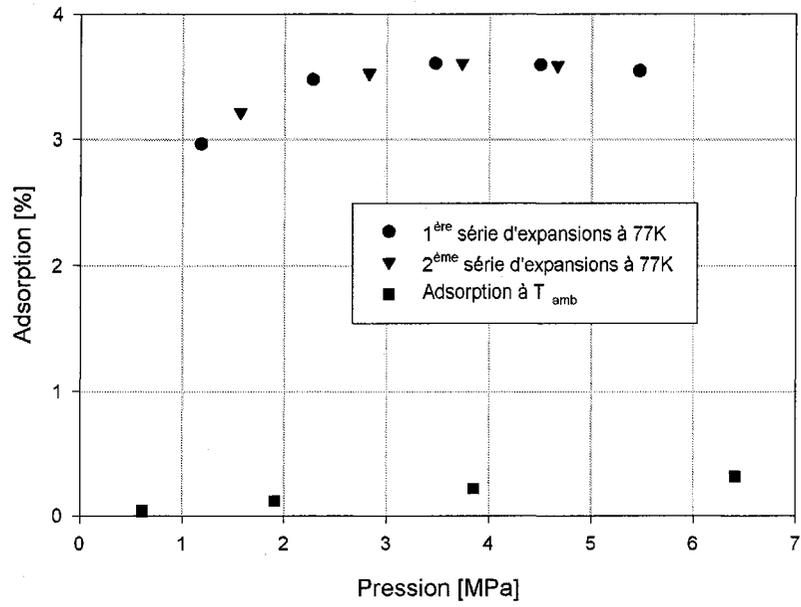


Cr(OH)BDC  
Volumétrique

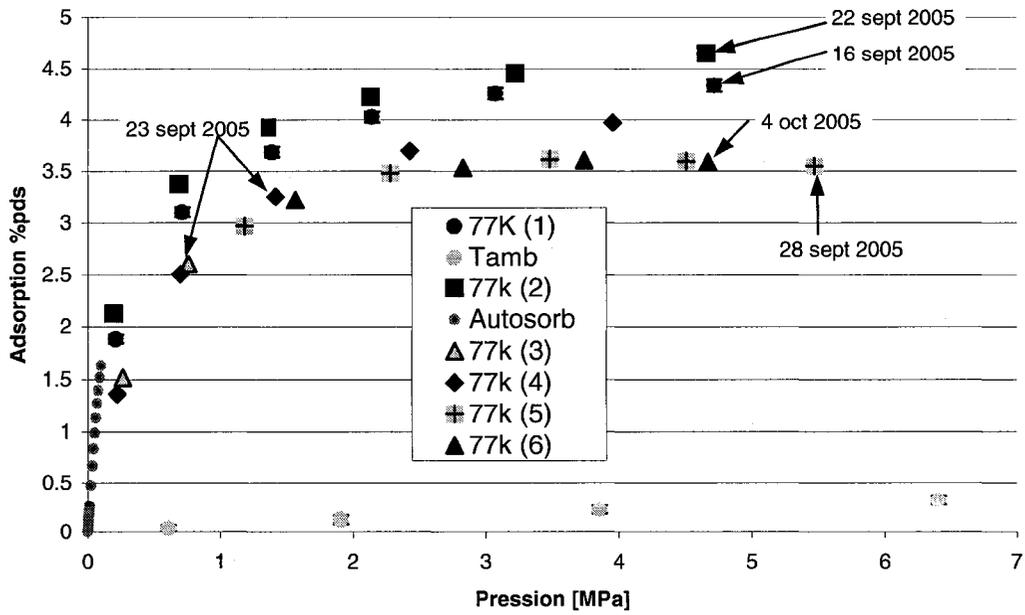


Cr(OH)BDC							
Gravimétrique - 29,09 mg				Volumétrique - 29,1 mg			
77K		Tamb		77K		Tamb	
Pression [MPa]	Adsorption [%]	Pression [MPa]	Adsorption [%]	Pression [MPa]	Adsorption [%]	Pression [MPa]	Adsorption [%]
0.183	1.56	0.116	0.01	0.901	2.08		
0.325	1.75	0.532	0.03	1.752	2.29		
0.536	1.84	1.086	0.07	1.997	2.27		
0.553	1.87	1.538	0.09	2.003	2.24		
1.005	2.01	2.022	0.09	2.586	2.43		
1.051	2.00	3.043	0.15	3.326	2.37		
1.507	2.04	4.019	0.17	3.327	2.22		
1.550	2.04	5.014	0.23	3.446	2.54		
2.017	2.05	6.002	0.25	4.198	2.39		
2.024	2.03	7.022	0.31	4.199	2.41		
2.517	2.01	7.980	0.33	4.291	2.48		
3.030	2.00	9.013	0.35	4.776	2.37		
3.033	2.03						
4.004	1.97						
5.001	1.94						
5.215	1.91						
8.011	1.7						
8.706	1.68						
Désorption							
5.117	1.99						
5.111	2.03						
5.105	1.96						
5.068	2.02						
3.091	2.11						
2.948	2.19						
2.012	2.26						
1.998	2.27						
1.008	2.20						
0.996	2.21						
0.995	2.25						
0.490	2.13						
0.114	1.68						
0.114	1.73						
0.113	1.84						

**MOF5**  
**Volumétrique**

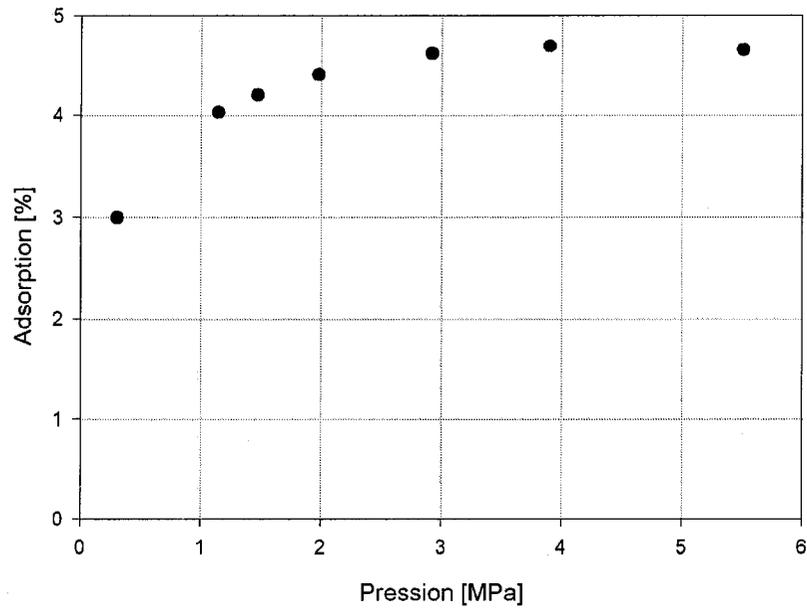


**MOF5 - 116,7 mg**

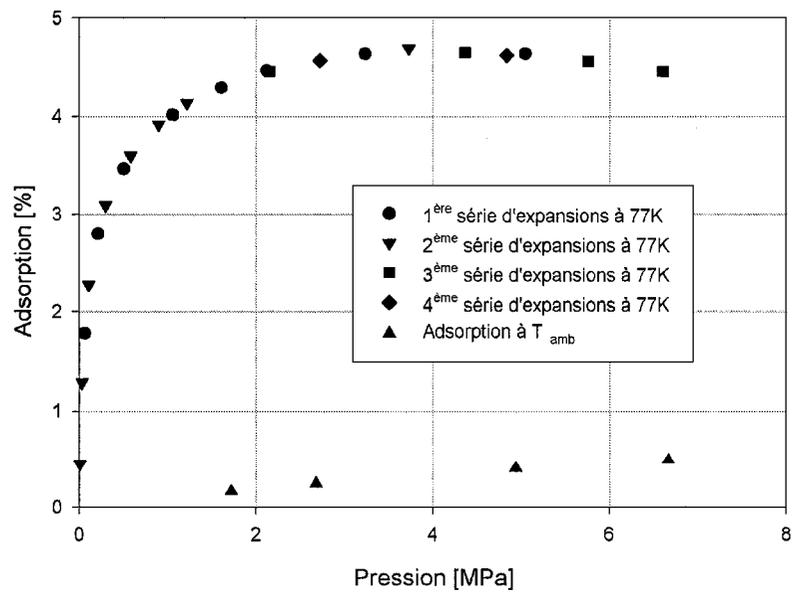


MOF-5							
Gravimétrique				Volumétrique - 117 mg			
77K		Tamb		77K		Tamb	
Pression [MPa]	Adsorption [%]	Pression [MPa]	Adsorption [%]	Pression [MPa]	Adsorption [%]	Pression [MPa]	Adsorption [%]
				1.183	2.97	0.609	0.04
				2.280	3.48	1.907	0.12
				3.477	3.61	3.853	0.22
				4.503	3.60	6.411	0.32
				5.469	3.55		
				1.567	3.22		
				2.828	3.53		
				3.739	3.61		
				4.667	3.59		

IRH3  
Gravimétrie

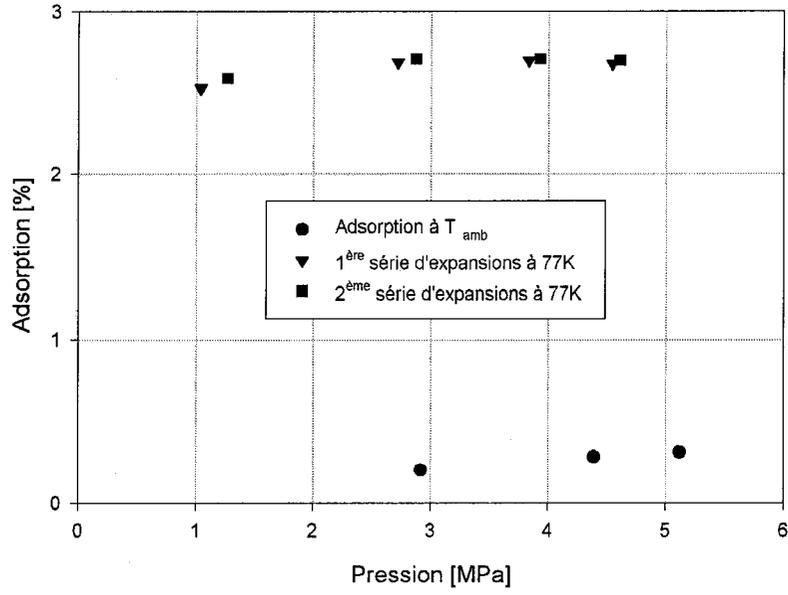


IRH3  
Volumétrie



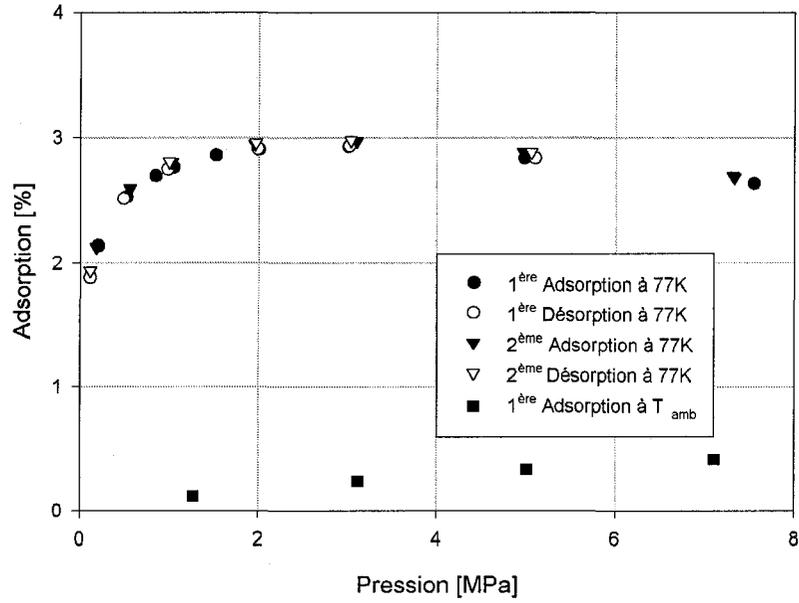
IRH3							
Gravimétrique - 104,02 mg				Volumétrique - 509,1 mg			
77K		Tamb		77K		Tamb	
Pression [MPa]	Adsorption [%]	Pression [MPa]	Adsorption [%]	Pression [MPa]	Adsorption [%]	Pression [MPa]	Adsorption [%]
0.305	3			0.009	0.45	1.720	0.16
1.144	4.03			0.031	1.28	2.686	0.24
1.471	4.20			0.061	1.78	4.947	0.40
1.981	4.41			0.110	2.27	6.668	0.49
2.920	4.62			0.215	2.80		
3.902	4.70			0.302	3.09		
5.510	4.66			0.506	3.47		
				0.585	3.60		
				0.898	3.92		
				1.059	4.02		
				1.221	4.14		
				1.609	4.30		
				2.125	4.47		
				2.155	4.46		
				2.728	4.57		
				3.238	4.64		
				3.731	4.69		
				4.367	4.65		
				4.842	4.62		
				5.052	4.64		
				5.764	4.56		
				6.609	4.46		

### Argane 8



Argane 8							
Gravimétrique				Volumétrique - 543,4 mg			
77K		T <sub>amb</sub>		77K		T <sub>amb</sub>	
Pression [MPa]	Adsorption [%]	Pression [MPa]	Adsorption [%]	Pression [MPa]	Adsorption [%]	Pression [MPa]	Adsorption [%]
				1.038	2.53	2.918	0.21
				1.267	2.59	4.391	0.29
				2.722	2.69	5.119	0.32
				2.875	2.71		
				3.834	2.70		
				3.930	2.71		
				4.547	2.68		
				4.611	2.70		

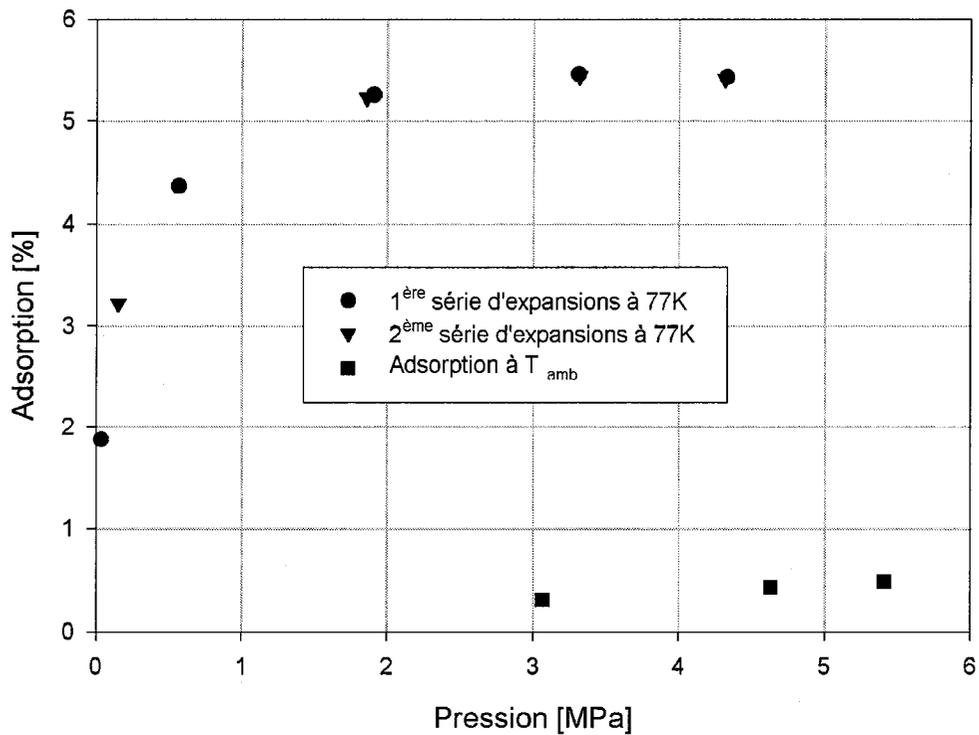
### Argane 9



Argane 9							
Gravimétrique - 255,35 mg				Volumétrique			
77K		Tamb		77K		Tamb	
Pression [MPa]	Adsorption [%]	Pression [MPa]	Adsorption [%]	Pression [MPa]	Adsorption [%]	Pression [MPa]	Adsorption [%]
0.182	2.13	1.274	0.12				
0.203	2.14	3.119	0.24				
0.520	2.53	5.014	0.33				
0.557	2.59	7.108	0.41				
0.849	2.70						
1.030	2.80						
1.049	2.77						
1.524	2.86						
1.956	2.95						
2.006	2.91						
3.009	2.93						
3.103	2.97						
4.971	2.89						
4.985	2.84						
7.315	2.70						
7.334	2.69						
7.549	2.64						
Désorption							
5.105	2.84						
5.060	2.88						
3.034	2.98						
3.019	2.94						
1.989	2.91						
1.968	2.96						

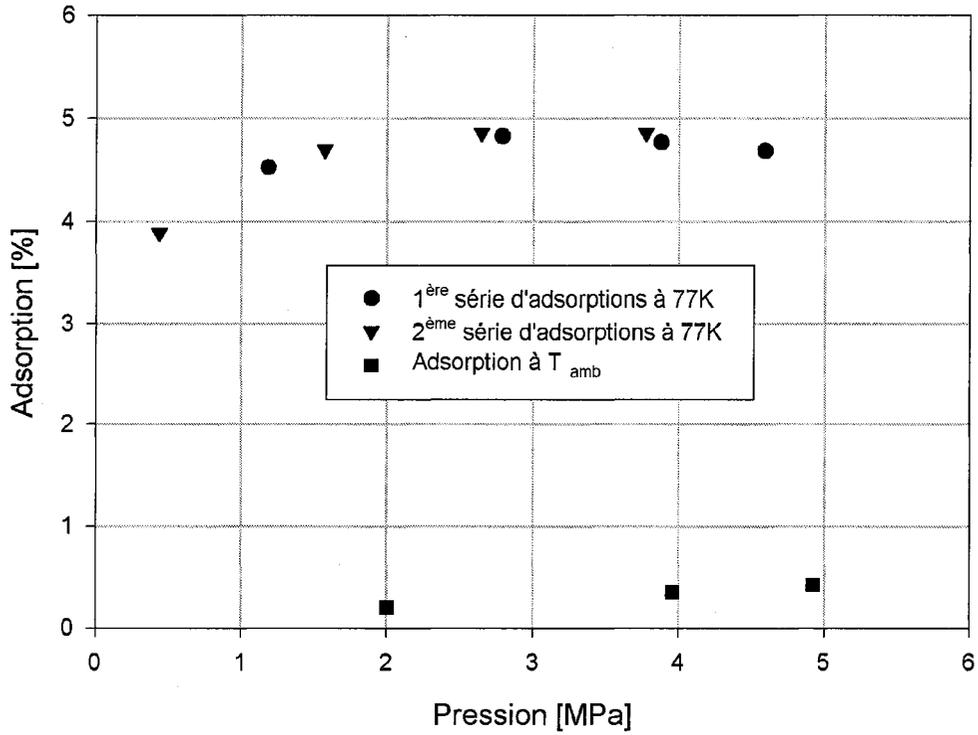
1.000	2.81
0.984	2.75
0.489	2.52
0.113	1.89
0.112	1.94

### USA Charbon 1



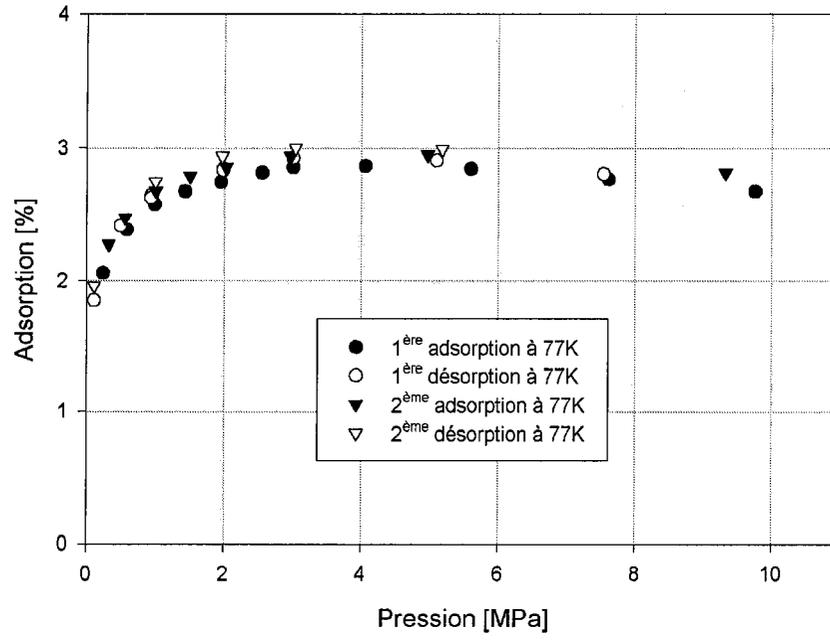
USA Charbon 1							
Gravimétrique				Volumétrique - 354,2 mg			
77K		T <sub>amb</sub>		77K		T <sub>amb</sub>	
Pression [MPa]	Adsorption [%]	Pression [MPa]	Adsorption [%]	Pression [MPa]	Adsorption [%]	Pression [MPa]	Adsorption [%]
				0.037	1.88	3.066	0.31
				0.157	3.22	4.627	0.43
				0.569	4.37	5.408	0.49
				1.857	5.23		
				1.907	5.26		
				3.309	5.46		
				3.318	5.44		
				4.314	5.41		
				4.327	5.43		

## USA Charbon 2

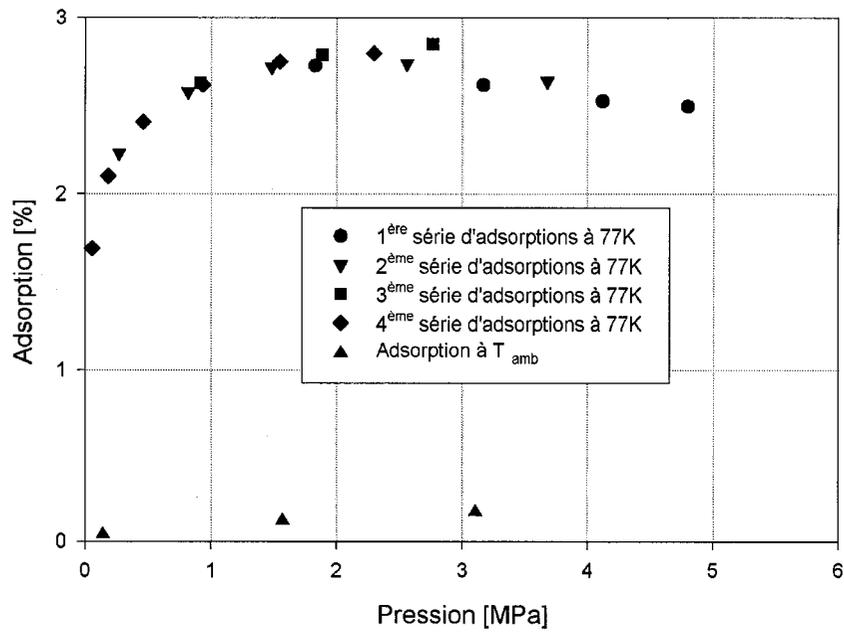


USA Charbon 2							
Gravimétrique				Volumétrique - 292 mg			
77K		T <sub>amb</sub>		77K		T <sub>amb</sub>	
Pression [MPa]	Adsorption [%]	Pression [MPa]	Adsorption [%]	Pression [MPa]	Adsorption [%]	Pression [MPa]	Adsorption [%]
				0.440	3.89	2.005	0.20
				1.187	4.53	3.958	0.35
				1.572	4.70	4.924	0.42
				2.649	4.86		
				2.790	4.83		
				3.774	4.86		
				3.878	4.77		
				4.593	4.69		

### Nanotubes Gravimétrie

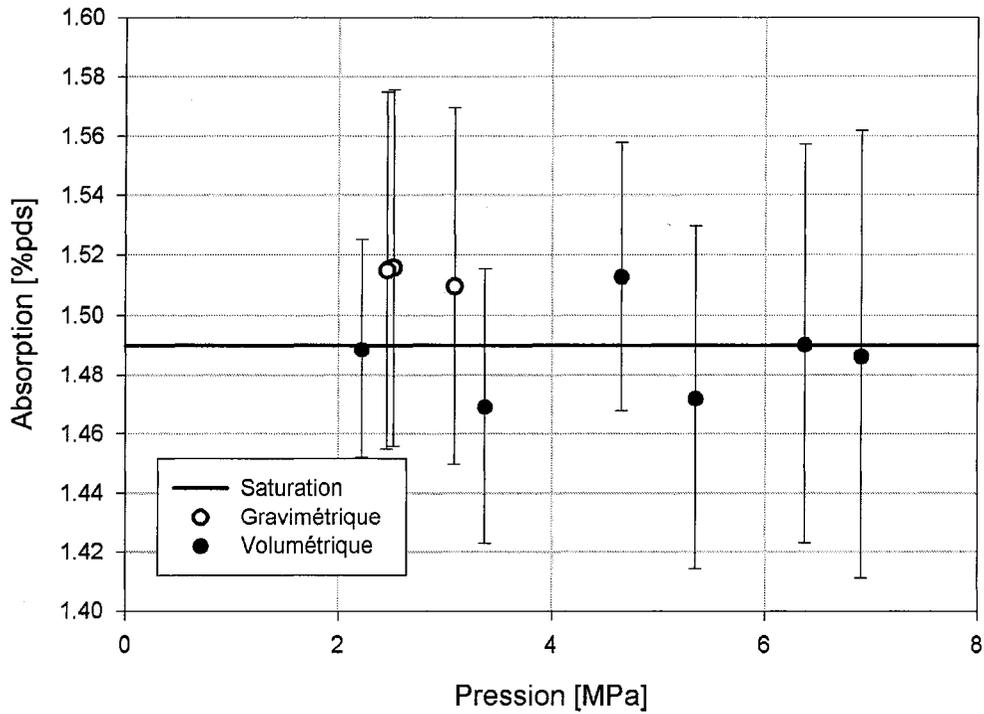


### Nanotubes Volumétrie



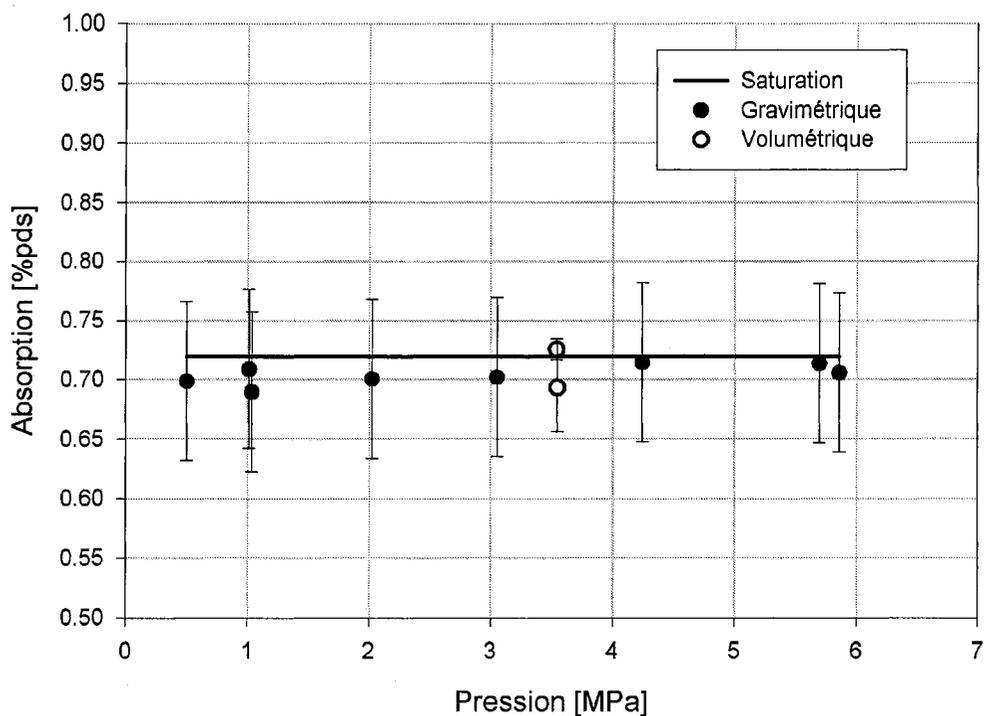
Nanotubes							
Gravimétrique - 41,5 mg				Volumétrique - 41,5 mg			
77K		Tamb		77K		Tamb	
Pression [MPa]	Adsorption [%]	Pression [MPa]	Adsorption [%]	Pression [MPa]	Adsorption [%]	Pression [MPa]	Adsorption [%]
0.242	2.11			0.057	1.69	0.145	0.04
0.588	2.41			0.185	2.10	1.570	0.12
0.993	2.56			0.273	2.23	3.106	0.17
1.435	2.62			0.462	2.41		
1.957	2.64			0.819	2.58		
2.557	2.64			0.917	2.63		
3.009	2.63			0.938	2.62		
4.065	2.52			1.486	2.72		
5.603	2.32			1.551	2.75		
7.615	2.04			1.832	2.73		
9.757	1.74			1.888	2.79		
0.242	2.11			2.301	2.80		
0.588	2.41			2.561	2.74		
0.993	2.56			2.763	2.85		
1.435	2.62			3.169	2.62		
1.957	2.64			3.677	2.64		
2.557	2.64			4.118	2.53		
3.009	2.63			4.798	2.50		
4.065	2.52						
Désorption							
7.540	2.09						
5.100	2.45						
3.010	2.71						
1.993	2.73						
1.986	2.73						
0.943	2.65						
0.947	2.62						
0.941	2.62						
0.498	2.46						
0.499	2.46						
0.112	1.91						
7.540	2.09						
5.100	2.45						
3.010	2.71						
1.993	2.73						
1.986	2.73						

LaNi<sub>5</sub>



LaNi5							
Gravimétrique - 116,97 mg				Volumétrique - 135,5mg			
77K		Tamb		77K		Tamb	
Pression [MPa]	Adsorption [%]	Pression [MPa]	Adsorption [%]	Pression [MPa]	Adsorption [%]	Pression [MPa]	Adsorption [%]
		2.52	1.52			2.22	1.49
		2.45	1.51			4.65	1.51
		3.09	1.51			3.37	1.47
						5.35	1.47
						6.37	1.49
						6.90	1.49

### Palladium



Palladium							
Gravimétrique – 103,79 mg				Volumétrique – 172,6 mg			
77K		Tamb		77K		Tamb	
Pression [MPa]	Adsorption [%]	Pression [MPa]	Adsorption [%]	Pression [MPa]	Adsorption [%]	Pression [MPa]	Adsorption [%]
		0.502	0.70	2.583	0.74	3.539	0.73
		1.016	0.71	4.346	0.66	3.545	0.69
		5.858	0.71				
		1.037	0.69				
		2.025	0.70				
		3.051	0.70				
		4.242	0.71				
		5.694	0.71				

## **Annexe D – Code source des programmes et tableurs**

## Références

- 
- [1] DEPARTMENT OF ENERGY. 2005. «Technical Targets: On Board Hydrogen Storage Systems».  
<http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp/pdfs/storage.pdf>
- [2] Brochure de l'autosorb  
[http://www.quantachrome.com/PDF\\_Brochures/Autosorb1Bro.pdf](http://www.quantachrome.com/PDF_Brochures/Autosorb1Bro.pdf)
- [3] COSSEMENT, Daniel, *Développement d'un système de stockage par adsorption du gaz naturel pour véhicules*, IRH, Mars 2000
- [4] L. Duclaux, *Review of the doping of carbon nanotubes (multiwalled and single-walled)*, Carbon 40 (2002) 1751-1764
- [5] Photos d'un nanotube à paroi simple :  
[members.cox.net/hongweizhu/bridge/p1.htm](http://members.cox.net/hongweizhu/bridge/p1.htm)
- [6] G. Férey, M. Latroche, C. Serre, F. Millange, T. Loiseau et A. Percheron-Guégan, *Hydrogen adsorption in the nanoporous metal-benzenedicarboxylate  $M(OH)(O_2C-C_6H_4-CO_2)(M=Al^{3+}, Cr^{3+})$ , MIL-53*, Chem. Commun., (2003), 2976-2977
- [7] N. L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D.T. Vodak, J. Kim, M. O'keeffe, O.M. Yaghi, *Hydrogen adsorption in microporous metal-organic frameworks*, Science volume 300 (2003)
- [8] Sandia National Laboratories, Hydride properties Database,  
<http://hydpark.ca.sandia.gov/>
- [9] Y. Belmabkhout, M. Frère and G. De Weireld, *High-pressure adsorption measurements. A comparative study of the volumetric and gravimetric methods*, Meas. Sci. Technol. 15 (2004) 848-858
- [10] K. Murata, K. Kaneko, H. Kanoh, D. Kasuya, K. Takahashi, F. Kokai, M. Yudasaka, and S. Iijima, *Adsorption mechanism of Supercritical Hydrogen in Internal and Interstitial Nanospace of Single-Wall Carbon Nanohorn Assembly*, J. Phys. Chem. B (2002), 106, 11132-11138
- [11] N.C. Gallego, C. I. Contescu, F. S. Baker, Y. V. Basova, Dan D. Edie, *Mechanism of Metal-Assisted hydrogen Storage in Nanostructured Carbons*
- [12] A. Anson, M. Benham, J. Jagiello, M. A. Cqllejas, A. M. Benito, W. K. Maser, A. Züttel, P. Sudan and M.T. Martinez, *Hydrogen adsorption on a single-walled*

---

*carbon nanotube material: a comparative study of three different adsorption techniques.*

- [13] C. H. Massen, J. A. Poulis, and J. M. Thomas, *Errors in vacuum microbalances caused by unequal thermal expansion of the balance arms*, J. Sci. Instrum., vol. 41, (1964)
- [14] F. E. Pinkerton, B. G. Wicke, C. H. Olk, G. G. Tibbetts, G. P. Meisner, M. S. Meyer, and J. F. Herbst, *Thermogravimetric measurement of hydrogen storage in carbon-based materials: Promise and pitfalls*, J. Phys. Chem. B 104, 9460-200
- [15] E. Robens and K. K. Unger, *Vacuum for Balances*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 55 431-439 (1999)
- [16] B.P. Tarasov, J.P. Maehlen, M.V. Lotosky, V.E. Muradyan, V.A. Yartys, *Hydrogen sorption properties of arc generated single-wall carbon nanotubes*, Journal of Alloys and Compounds 356-357 (2003) 510-514
- [17] 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 Vol. 286, (1999)
- [18] [http://www.johnmorris.com.au/html/Cahn/JMSprod\\_cahn\\_thermocahn\\_balances.htm](http://www.johnmorris.com.au/html/Cahn/JMSprod_cahn_thermocahn_balances.htm)
- [19] LabVIEW™ 6.1, National Instruments, 2001
- [20] NIST12, Thermodynamic and Transport Properties of Pure Fluids, NIST Standard Reference Database 12, Version 5.0, United States of America, 2000
- [21] Femlab 3.1, COMSOL AB, 2004
- [22] B. Panella, M. Hirscher, S. Roth, *Hydrogen adsorption in different carbon nanostructures*, Carbon 43 2209-2214, (2005)
- [23] Wong-Foy, A. G. Matzger, A.J. et Yaghi, *Exceptional Hydrogen Saturation Uptake in Microporous Metal-Organic Frameworks*, J. Am. Chem. Soc. 128, 3494-3495, (2006)
- [24] F.A. Lewis, *Solubility of hydrogen in metals*, Pure and Appl. Chem., Vol. 62, No. 11, pp.2091-2096, (1990)
- [25] T.K. Bose, R. Chahine, D. Cossement et P.A. Chandonia, *La cryoadsorption de l'hydrogène dans le charbon activé (CryoTT)*, (2006)