

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE KASDI MERBAH D'OUARGLA Faculté des Sciences  
Appliquées



Département de génie mécanique

Mémoire

MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Sciences et techniques

Filière : Génie mécanique

Spécialité : Génie Energétique

Présenté par :

**KOUIDRI Fayssal**

**BRIK Amor**

**Thème**

*Etude bibliographique  
du stockage de l'hydrogène par les matériaux  
adsorbants*

Soutenu publiquement

**10 juin 2018**

Devant le Jury:

**Mr. DERGHOUT ZOHEIR**

M.A.A UKM Ouargla

**Président**

**Mr. KOURAS SIDALI**

M.A.A UKM Ouargla

**Examineur**

**Mr. CHERRAD NOUERDDINE**

M.A.A UKM Ouargla

**Encadreur**

**Année universitaire: 2017 / 2018**

## Résumé

Avec un besoin croissant d'énergie alternative au pétrole dans monde, le stockage de l'hydrogène par adsorption est devenu important. Notre objectif est de donner une discussion et une comparaison des résultats publiés dans diverses études, avec une description et une évaluation expliquant les interactions physiques et chimiques de phénomène d'adsorption appliqué au stockage de l'hydrogène, en mentionnant les avantages, les inconvénients et en discutant les propriétés physiques requises pour appliquer le stockage de l'hydrogène. Il s'agit de l'utilisation de matériaux poreux, y compris la zéolite, des structures organiques minérales (MOF), des structures organiques covalentes (COF), des polymères poreux et des matériaux de nitrure de bore et de charbon actif, où des avantages peuvent être conclus.

**Mots-clés:** hydrogène, stockage, matériaux à adsorption

## Abstract

With a growing need for alternative energy to oil in the world, the storage of hydrogen by adsorption has become important. Our objective is to give a discussion and a comparison of the results published in various studies, with a description and an evaluation explaining the physical and chemical interactions of adsorption phenomenon applied to hydrogen storage, mentioning the advantages, disadvantages and by discussing the physical properties required and applied to hydrogen storage. This involves the use of porous materials, including zeolite, mineral organic structures (MOFs), covalent organic structures (COFs), porous polymers, and boron nitride and activated carbon materials, where benefits can be concluded.

**Keywords:** hydrogen, storage, adsorption materials

## ملخص

مع تزايد الحاجة إلى الطاقة البديلة للنفط في العالم، أصبح تخزين الهيدروجين عن طريق الإمتزاز مهمًا. هدفنا هو تقديم مناقشة ومقارنة لنتائج منشورة في دراسات مختلفة، مع وصف وتقييم يشرح التفاعلات الفيزيائية والكيميائية لظاهرة الإمتزاز المطبقة على تخزين الهيدروجين و ذكر المزايا والعيوب، بالإضافة إلى مناقشة الخصائص الفيزيائية المطلوبة وتطبيقها على تخزين الهيدروجين وينطوي ذلك على استخدام المواد المسامية، بما في ذلك الزيوليت، الهياكل العضوية المعدنية (MOFs)، الهياكل العضوية التساهمية (COFs)، البوليمرات المسامية، ونيتريد البورون ومواد الكربون المنشط، حيث يمكن استيفاء منها المنافع المطلوبة.

**الكلمات المفتاحية:** الهيدروجين، التخزين، مواد لإمتزاز

# Remerciements

## Remerciements



Tout d'abord, je remercie ALLAH, le tout-puissant qui m'a donné la sagesse et la santé pour faire ce travail modeste.

Je présente mes remerciements et exprime mes remerciements à mon promoteur Mr. CHERRAD Noureddine pour ses conseils et son suivi remarquables.

Ma gratitude va en particulier à tous les enseignants du département de génie énergétique (UKM Ouargla) pour la formation qu'ils nous ont donné.

Nous aimerions également exprimer nos plus sincères remerciements aux membres du jury qui ont accepté d'examiner notre travail.

Enfin nos derniers remerciements vont à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour le résultat de ce travail.

# dédicace dédicace



*Je dédie ce modeste travail:*

🌹 *D'abord à mon père, à ma chère mère, à ma femme*

🌹 *À tous mes frères*

🌹 *Et à toutes les familles KOUIDRI*

🌹 *À tous mes amis*

🌹 *Et à toute la promotion 2017/2018 de Master énergétique et à tout  
qui me connaît de près ou de loin*

🌹 *À Mon partenaire pour toute patience et compréhension*


FAYSSL




# dédicace dédicace



*Je dédie ce modeste travail:*


 *D'abord à mon père, à ma chère mère*

 *À tous mes frères*

 *Et à toutes les familles BRIK*

 *À ma fiancée*

 *À tous mes amis*

 *Et à toute la promotion 2017/2018 de Master énergétique et tout qui me connaît de près ou de loin*

 *À Mon partenaire pour toute patience et compréhension*

OMAR





## Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre I: production d'hydrogène.....	3
1. Introduction.....	3
2.3. Production d'hydrogène à partir de la biomasse :.....	5
2.4. Production de H <sub>2</sub> à partir d'autres sources.....	5
3. Processus de stockage d'hydrogène.....	7
3.1. Hydrogène comprimé.....	7
3.2. Hydrogène liquide.....	8
3.3. Adsorption.....	8
4. Conclusion.....	10
1. Introduction.....	11
2. Description du phenomena d'adsorption:.....	12
3. Adsorbant:.....	13
3.2. Détermination de volume depore.....	16
3.3. Détermination de la distribution de taille de pore.....	16
3.4. Types d'adsorbant.....	17
3.4.1. Charbon.....	17
3.4.2. Graphite.....	18
3.4.3. Zéolite.....	19
3.4.4. Cadresorganiques covalent.....	21
3.4.5. Cadre organique en métal.....	22
3.4.6. Matériaux charbonactif.....	24
3.4.7. Polymères porous.....	26
4. Méthodes d'Adsorption des gaz.....	27
5. Conclusion.....	27
1. Introduction.....	28
2. Mécanisme de stockage de l'hydrogène.....	29
2.1. Stockage par adsorption physique ou physisorption.....	29
2.1.1. Avantages et inconvénients de la physisorption.....	31
3. Modélisation mathématique du phénomène d'adsorption.....	32
3.1. Adsorption et volume de la phase adsorbée.....	32
3.2. Schémas d'adsorption.....	33

3.2.1.	Modèle de Langmuir .....	33
3.2.2.	Modèle BET (Brunauer-Emmett-Teller).....	34
3.2.3.	Modèle de Dubinin-Astakhov .....	34
4.	Discussion du mécanisme de stockage par adsorption.....	34
5.	Conclusion.....	40
	Conclusion générale .....	41



Liste des figures		
Figure N °	Titre de	page
<b>Chapitre I: Production d'hydrogène</b>		
<b>Fig.I.1</b>	Vue d'ensemble de toutes les chaînes de processus évaluées adaptées de Miltner et al..	<b>03</b>
<b>Fig.I.2</b>	Stockage de l'hydrogène par compression	<b>07</b>
<b>Fig.I.3</b>	Stockage de l'hydrogène sous forme liquide.	<b>08</b>
<b>Fig.I.4</b>	Stockage de l'hydrogène sur des matériaux solides par adsorption	<b>09</b>
<b>Chapitre II: Matériaux d'adsorption et de stockage de l'hydrogène</b>		
<b>Fig.II.1</b>	processus d'adsorption	<b>12</b>
<b>Fig.II.2</b>	Deux structures possibles pour une monocouche d'hydrogène sur une feuille de graphène. Les diamètres indiqués ici pour les molécules d'hydrogène (cercles ombrés) sont de 3,51 Å et, pour la représentation incommensurable à droite, de 3,74 Å	<b>19</b>
<b>Fig.II.3</b>	Cristaux de zéolithe, vue au microscope électronique	<b>20</b>
<b>Fig.II.4</b>	(a) [Zn <sub>4</sub> O] SBU. L'acide carboxylique utilisé dans la synthèse de (b) MOF-5 et (c) MOF-177. Les structures de (d) MOF-5 et (e) MOF-177	<b>24</b>
<b>Fig.II.5</b>	Charbon actif, un matériau adsorbant	<b>25</b>
<b>Chapitre III: Mécanisme de stockage de l'hydrogène par adsorption</b>		
<b>Fig.III.1</b>	Possibilité de stocker de l'hydrogène dans des états gazeux, liquides et solides	<b>28</b>
<b>Fig.III.2</b>	Variation de l'adsorption de saturation avec la température	<b>31</b>
<b>Fig.III.3</b>	Différence entre l'adsorption absolue ( $n_a$ ) et l'adsorption en excès ( $n_{ex}$ )	<b>33</b>
<b>Fig.III.4</b>	Corrélation entre la surface BET et la capacité de stockage de l'hydrogène (à 15 bar et 77 K) des matériaux microporeux mesurés et rapportés dans ce travail.	<b>36</b>
<b>Fig.III.5</b>	L'excès gravimétrique (à gauche) et l'isotherme absolue (à droite) pour certains des matériaux poreux mesurés à 77 K jusqu'à 15 bars d'hydrogène. La densité de phase de l'adsorbat a été supposée égale à celle de l'hydrogène au point triple (0,077 g cm <sup>-3</sup> )	<b>37</b>
<b>.III.6</b>	Comparaison de la couverture fractionnaire et de la pression pour certains matériaux poreux en utilisant les données ajustées de	<b>39</b>

l'équation de Spis (à gauche) et de Toth (à droite). La valeur maximale d'absorption de saturation de chaque équation respective a été utilisée comme valeur pour une couverture complète. Les données absolues ont été prises à 77 K jusqu'à 15 bars (en haut) et 1 bar

## Table list

<b>tableau N°</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>Chapitre II: Matériaux d'adsorption et de stockage de l'hydrogène</b>		
<i>tableau II.1</i>	Principales propriétés des adsorbants techniques	<b>14</b>
<i>tableau II.2</i>	Nanomatériaux de carbone étudiés pour le stockage de l'hydrogène et leurs propriétés structurales	<b>18</b>
<i>tableau II.3</i>	Bref résumé des propriétés rapportées et des absorptions d'hydrogène de saturation à 77 K dans les COF	<b>22</b>
<i>tableau II.4</i>	Paramètres de texture des charbons actifs et capacité de stockage absolue de l'hydrogène	<b>26</b>
<b>Chapitre III: Mécanisme de stockage de l'hydrogène par adsorption</b>		
<i>tableau III.1</i>	Comparaison entre les différentes méthodes de stockage d'hydrogène	<b>32</b>
<i>tableau III.2</i>	Estimation de la densité de phase de l'adsorbat en utilisant les valeurs de saturation prédites (absolu d'hydrogène) et le volume total des pores	<b>38</b>

## Nomenclature

$n_{ex}$	Adsorption en excès (par unité de masse d'adsorbant)	(mol/kg)
$m_s$	Masse d'adsorbant	(kg)
$n_a$	Adsorption absolue (par unité de masse d'adsorbant)	(mol/kg)
$N_{max}$	Adsorption limite (par unité de masse d'adsorbant, paramètre du modèle D-A)	(mol/kg)
$n_{tot}$	Quantité totale d'adsorbable introduit dans le système	(mol)
$P$	Pression	(Pa)
$P_o$	Pression de saturation à la température $T$ ou pression de référence pour l'adsorption limite	(Pa)
$V_a$	Volume d'adsorption (par unité de masse d'adsorbant)	(m <sup>3</sup> /kg)
$V_g$	Volume de la phase gazeuse (par unité de masse d'adsorbant)	(m <sup>3</sup> /kg)
$V_p$	Volume des pores de l'adsorbant (par unité de masse d'adsorbant)	(m <sup>3</sup> /kg)
$V_v$	Volume du vide dans l'adsorbant (inclut le volume des pores et de l'espace interstitiel, exprimé par unité de masse d'adsorbant)	(m <sup>3</sup> /kg)
$V_{v.sys}$	Volume du vide du système d'adsorption	(m <sup>3</sup> /kg)
$\alpha$	Contribution enthalpique à l'énergie libre caractéristique (d'adsorption, paramètre du modèle D-A modifié)	(J/mol)
$\beta$	Contribution entropique à l'énergie libre caractéristique (d'adsorption paramètre du modèle D-A modifié)	(J/mol.K)
$\varepsilon$	Énergie libre caractéristique d'adsorption (modèle D-A)	(J/mol)
$\rho_a$	Densité moyenne de l'adsorbat	(mol/m <sup>3</sup> )
$P_g$	Densité du gaz	(mol/m <sup>3</sup> )

# **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

## **Introduction générale**

Les besoins en énergie augmentent avec la croissance de la population et l'expansion des colonies et par conséquent l'épuisement des sources de combustibles fossiles à un impact environnemental significatif sur la terre. Ce sont principalement les émissions de gaz à effet de serre qui menacent la vie sur terre et qui mettent les écologistes et les chercheurs dans l'urgence d'une solution alternative.

Les propositions s'orientent vers les énergies renouvelables, mais ces énergies ne sont pas toujours compétitives avec les énergies fossiles, notamment la rentabilité. Plusieurs études ont été publiées chaque année depuis longtemps et malgré les progrès réalisés dans ce domaine, le chemin reste encore long.

L'hydrogène est l'une des énergies renouvelables proposées, il est considéré comme source d'énergie primaire et il peut être stocké pour une utilisation future et par conséquent réduire les problèmes résultant de la consommation de ressources renouvelables. L'hydrogène, contrairement aux hydrocarbures, ne se trouve pas dans la nature mais est fabriqué par l'homme. Cela implique un coût supplémentaire qui conduit à un prix final actuel 3 fois plus cher que les produits pétroliers.

Les dernières années ont vu une reconnaissance du besoin futur d'une économie basée sur l'hydrogène. Les avantages de l'utilisation de l'hydrogène comme carburant sont à la fois stratégiques et environnementaux découlant de la diminution de la dépendance au pétrole et de la réduction importante de la pollution atmosphérique. Des défis scientifiques majeurs doivent être surmontés avant de pouvoir passer du pétrole à l'hydrogène [1].

Il y a eu un développement rapide des technologies liées à l'hydrogène au cours des dernières décennies. La recherche avancée a montré que l'hydrogène est l'une des plus importantes sources d'énergie moderne, ce qui compensera le pétrole et le gaz [2], tout cela contient une énorme énergie et aussi parce que la combustion est exempte de polluants (ami de l'environnement). Ici, l'hydrogène doit être stocké de manière appropriée où des fluctuations extrêmement élevées et une très faible densité dans les conditions d'utilisation proposées, ce qui rend cette tâche spéciale un défi. Parmi les quatre principales méthodes de stockage de l'hydrogène: la liquéfaction, la compression des gaz, le stockage chimique et l'adsorption physique. La dernière présente plusieurs avantages: cinétique rapide, réversibilité et capacité de stockage relativement élevée. Les charbons nano poreux sont généralement considérés comme les meilleurs adsorbants d'hydrogène en raison de leur faible coût, de leur faible poids, de leur grande surface et de leur

stabilité chimique. Cependant, la quantité d'hydrogène qu'ils peuvent stocker actuellement n'est pas suffisante pour des applications pratiques. Cette limitation est intrinsèquement liée aux propriétés électroniques de la molécule  $H_2$  et au mécanisme d'adsorption de l'hydrogène [3].

L'objectif du présent travail est d'étudier la capacité de stockage de l'hydrogène par le processus d'adsorption en utilisant des matériaux poreux. Ce mémoire fournit un aperçu global des technologies clés dans le système de stockage de l'énergie hydrogène, allant de la production d'hydrogène en utilisant l'eau, la biomasse et l'électricité produite à partir de sources d'énergie renouvelables, au stockage de l'hydrogène.

Comme l'énergie de l'hydrogène ayant un part dans notre étude, le premier chapitre du mémoire est une introduction à ce type d'énergie sur sa production et son stockage. Il permet de toucher le sujet de plusieurs côtés: les processus de production et les différents modes de stockage.

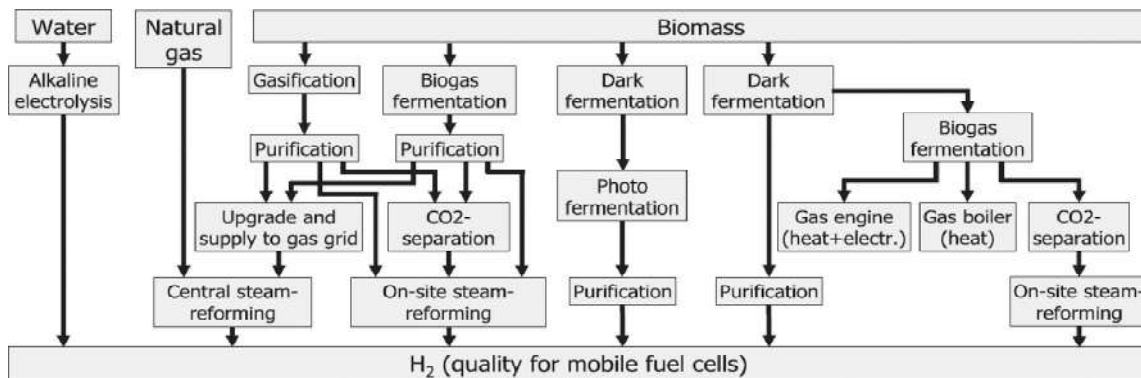
Le deuxième chapitre est consacré au phénomène de l'adsorption et des adsorbants, où son principe physique est discuté en détail. Mécanisme de stockage de l'hydrogène en utilisant l'adsorption est présenté dans la troisième et, enfin, une conclusion générale clôturant tous les résultats en comparaison avec l'objectif de l'étude et de donner des recommandations pour une future poursuite.

**Chapitre I: production d'hydrogène**

**1. Introduction**

L'hydrogène n'existe pas dans la nature à l'état élémentaire, mais il doit être produit à partir de sources telles que l'eau, le glycérol, la biomasse et d'autres méthodes. Les résultats de simulation de processus offrent la possibilité d'évaluer différentes technologies et d'identifier les obstacles et les potentiels.

Miltner et al.[4] ont fait une simulation de processus utilisée pour évaluer différentes technologies de production d'hydrogène. Ces technologies couvrent les technologies de pointe de reformage à la vapeur de l'électrolyse du gaz naturel et de l'eau alcaline, ainsi que des technologies basées sur la biomasse. Ces derniers comprennent le reformage du biogaz ainsi que le reformage du gaz de gazéification de la biomasse, la production directe d'hydrogène à partir de la biomasse par couplage foncé et photo-fermentation et la fermentation couplée du noir et du biogaz (Fig.I.1). Des chercheurs mettent l'accent sur l'utilisation de l'eau comme source d'hydrogène en raison de sa disponibilité [5].



*Fig.I.1:* Vue d'ensemble de toutes les chaînes de processus évaluées adaptées de Miltner et al. [4].

**2. Différents processus de production d'hydrogène**

La production d'hydrogène à partir de sources bon marché et renouvelables est le facteur clé de l'utilisation de l'énergie hydrogène dans la vie réelle. Il existe des ressources pour la production d'hydrogène à savoir l'eau, le glycérol, la biomasse, etc. en utilisant plusieurs procédés, tels que le reformage à vapeur, le reformage auto thermique, le reformage en phase aqueuse et le reformage à eau supercritique.



### **2.1. Production d'hydrogène à partir de l'eau :**

Il y a eu beaucoup de recherches sur la séparation de l'eau pour produire de l'hydrogène et de l'oxygène. En fait, ses utilisations commerciales remontent aux années 1890[6]. L'hydrogène peut être produit à partir de l'eau par différentes méthodes, à savoir, la séparation thermochimique, la cellule photovoltaïque et la réaction photochimique. Les cycles thermochimiques de séparation de l'eau (TCWSC) utilisent des réactions chimiques multiples, avec l'effet net de dissociation de l'eau en formant les équations d'hydrogène et d'oxygène (1a) et (1d). Les TCWSC utilisent une source d'énergie thermique à haute température telle que l'énergie nucléaire ou solaire pour entraîner le cycle. Dans le cas des cellules solaires thermiques, l'énergie solaire est souvent dégradée en énergie thermique avant son utilisation dans le cycle, dégradant ainsi la composante quantique de la lumière solaire (c'est-à-dire proche des photons UV et visibles) [7].

Le rayonnement solaire est une source abondante d'énergie qui peut être utilisée pour production de l'électricité par deux voies différentes, à savoir, photovoltaïque (PV) et solaire thermique via des systèmes collecteurs concentrés. Dans la production d'hydrogène PV, un système de stockage est nécessaire pour obtenir l'alimentation pendant le temps nuageux et sans ensoleillement [8]. Parmi les différentes méthodes de production de H<sub>2</sub>, la production biologique qui peut être classée en trois groupes principaux: la bio photolyse, la photo fermentation et la fermentation sombre[9]. La bio photolyse de l'eau, réalisée par les micro algues vertes et les cyanobactéries, est la voie la plus souhaitable, car elle n'utilise que l'eau et la lumière du soleil, la ressource naturelle la plus abondante[5, 10]. Cependant, il existe des problèmes persistants avec cette voie, tels que la faible efficacité photochimique et une inhibition importante des sous-produits (oxygène, O<sub>2</sub>) sur l'hydrogénase (H<sub>2</sub>ase), qui catalyse la réaction de production de H<sub>2</sub>. La bio photolyse est un processus de séparation de l'eau qui se produit dans les systèmes biologiques où O<sub>2</sub> moléculaire et H<sub>2</sub> sont produites, avec la lumière comme source d'énergie. Il est considéré comme le moyen le plus souhaitable et le plus respectueux de l'environnement pour générer du H<sub>2</sub>, car seule l'eau et la lumière sont nécessaires[10]. Chlamydomonas Reinhardt est la mieux étudiée des micro algues pour la bio photolyse directe [11].

### **2.2. Production d'hydrogène à partir de glycérol**

Une quantité considérable de glycérol est produite par différents procédés de génération et des catalyseurs et conditions opératoires utilisés pour produire de l'hydrogène en utilisant du glycérol comme substrat. Environ 1 kg de glycérol est formé comme sous-produit pour 9 kg de biodiesel[12]. Le reformage à vapeur de glycérine pour la production d'hydrogène a été effectué

sur des catalyseurs à base de Ni. Ni / MgO. Il s'est avéré être le meilleur catalyseur comparé à Ni / TiO<sub>2</sub> et Ni / CeO<sub>2</sub> dans les conditions expérimentales étudiées. Le rendement maximum en H<sub>2</sub> (56,5%) a été obtenu à 650 avec des catalyseurs supportés par MgO, ce qui correspond à 4 mol de H<sub>2</sub> sur 7 maximum stœchiométriques[13].

### **2.3. Production d'hydrogène à partir de la biomasse :**

L'hydrogène peut être produit à partir de la biomasse, abondante, propre et renouvelable par des procédés thermochimiques alternatifs (pyrolyse et gazéification) et biologiques (photolyse, bio, réaction eau-gaz, fermentation) qui peuvent être appliqués pour produire de l'hydrogène. La biomasse est potentiellement fiable ressource énergétique pour la production d'hydrogène. La biomasse est renouvelable, abondante et facile à utiliser. Au cours du cycle de vie, l'émission nette de CO<sub>2</sub> est presque nulle en raison de la photosynthèse des plantes vertes. Les procédés de production d'hydrogène par pyrolyse thermochimique et par gazéification sont économiquement viables et deviendront compétitifs avec le procédé de reformage au gaz naturel conventionnel. La fermentation biologique noire est également une production d'hydrogène prometteuse [14]. Le rendement en hydrogène est faible à partir de la biomasse puisque la teneur en hydrogène dans la biomasse est faible (environ 6% contre 25% pour le méthane) et la teneur en énergie est faible en raison de la teneur en oxygène de 40% de la biomasse[15].

### **2.4. Production de H<sub>2</sub> à partir d'autres sources**

Les recherches montrent que l'urée peut être utilisée comme matière première pour la production de H<sub>2</sub>. Une technologie a été démontrée pour la production d'hydrogène et d'autres produits de valeur (azote et eau propre) à travers l'oxydation électrochimique de l'urée en milieu alcalin[16]. Cette oxydation de l'urée présente des avantages significatifs par rapport à la production d'hydrogène standard par la méthode. L'hydrogène pur (100%) est produit à basses température et pression et une consommation d'énergie avec d'autres produits de valeur tels que l'azote (96,1%) et l'eau propre[17]. Il a été démontré que le nickel peu coûteux est le catalyseur le plus actif pour l'oxydation électrochimique de l'urine humaine en milieu alcalin [18].

Quelques chercheurs [19] ont trouvé que l'électrohydrogénation est un procédé approprié pour produire de l'hydrogène à partir de matériaux organiques. L'électrohydrogénation est un processus bio-électrochimique où le matériau organique est oxydé par voie microbienne en protons et en électrons qui, à leur tour, sont réduits en hydrogène gazeux (H<sub>2</sub>). Le réacteur dans lequel se produisent ces réactions est appelé une cellule d'électrolyse microbienne (MEC). Les microorganismes qui colonisent l'anode sont connus sous le nom d'électrogènes et se comportent comme des catalyseurs biologiques, ce qui réduit considérablement l'énergie nécessaire pour

conduire ce processus. Les générateurs électriques sont capables de subir une dégradation complète du substrat, ce qui conduit à des rendements très élevés de récupération de H<sub>2</sub> cathodique par des sources précédemment considérées comme des déchets organiques. L'électrohydrogénation s'est imposée comme une technologie prometteuse pour la production durable de H<sub>2</sub> à partir de sources renouvelables.

Le lactosérum de fromage est un autre type d'eaux usées riches en hydrates de carbone solubles (4,5-5%, w / v) qui peut être utilisé pour la production d'hydrogène. C'est le principal sous-produit de la fabrication du fromage. En dehors du lactose, il contient des protéines solubles (0,6-0,8%, poids / volume), des lipides (0,4-0,5%, poids / volume) et des sels minéraux (8-10% d'extrait séché)[20]. Certaines études explorent le potentiel de la production de bio hydrogène dans des bioréacteurs en continu tels que le réacteur à cuve agitée continue (CSTR)[21], dans un réacteur à boues anaérobies à circulation ascendante (UASB)[22]. Le potentiel de récupération d'énergie du lactosérum sous la forme de biocarburants gazeux (hydrogène, méthane) ainsi que la production d'électricité par l'application de la technologie des piles à combustible microbiennes sont étudiés par Venetsaneas et al.[23]. La production d'hydrogène et de méthane à partir de lactosérum dans un procédé en deux étapes a déjà été étudiée en laboratoire dans un réacteur à cuve agitée continue (CSTR) de 3 L et un réacteur à déflecteur anaérobie périodique de 15 L, respectivement.

Le sulfure d'hydrogène (H<sub>2</sub>S) est un type de sous-produit obtenu à partir de la raffinerie de pétrole, du traitement du gaz naturel et d'autres produits chimiques. Pour faire face à H<sub>2</sub>S, le processus claus bien établi a été appliqué, lorsque l'hydrogène est gaspillé pendant l'oxydation partielle du H<sub>2</sub>S en soufre et en eau. Si l'hydrogène peut être recyclé à partir de H<sub>2</sub>S au lieu d'être directement oxydé en eau, une immense quantité de H<sub>2</sub> serait régénérée. La décomposition photo catalytique H<sub>2</sub>S à H<sub>2</sub> sur des photo catalyseurs à semi-conducteurs est considérée comme un processus prometteur pour convertir l'énergie solaire en combustibles et le procédé nécessite moins d'énergie que la photo décomposition de l'eau[5]. Le CdS est adapté à la lumière visible et largement utilisé pour catalyser la réaction photochimique. Cependant, CdS est très instable contre la photo corrosion dans des solutions aqueuses sous irradiation. Bai et al. [24] ont développé des nanoparticules de CDS pour la décomposition du H<sub>2</sub>S. Le taux de production de H<sub>2</sub> (24 mmol .g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>) résultant de la décomposition photo catalytique de H<sub>2</sub>S sous irradiation de lumière visible (λ > 400 nm) sur des nanoparticules de CdS formées dans le pore HY-zéolite (CDS/ HY) était 5,38 fois plus élevé que le CdS.

### 3. Processus de stockage d'hydrogène

Le stockage de l'hydrogène est un élément important dans l'économie de l'hydrogène et l'une des applications les plus urgentes et les plus difficiles consistant à développer des mécanismes de stockage sûrs, fiables et efficaces. Sous sa forme naturelle, l'hydrogène a une densité d'énergie gravimétrique élevée, tandis que la densité d'énergie volumétrique est faible. On sait qu'à la température et la pression ambiantes, 5 kg de  $H_2$  remplissent une bille de 5m de diamètre qui est similaire à un ballon gonflable gonflé en volume [25]. Par conséquent, en fonction de l'application, l'importance du stockage de l'hydrogène est différente. Par exemple, pour les applications automobiles, la densité gravimétrique est le facteur le plus important, car le système de stockage de l'hydrogène doit s'adapter à la taille du véhicule sans ajouter trop de poids tout en fournissant une plage de conduite raisonnable. En d'autres termes, dans le secteur des transports, il est préférable de stocker  $H_2$  dans un conteneur léger et sûr à haute densité. D'autre part, dans les applications stationnaires, une densité volumétrique élevée est plus préférable, car le poids n'est pas le facteur dominant qui affectera l'efficacité du système.

Il existe trois approches typiques pour stocker l'hydrogène [26]:

- Stockage physique sous forme de gaz comprimé
- Stockage physique en tant qu'hydrogène liquide cryogénique
- Stockage basé sur les matériaux à adsorption à l'état solide

#### 3.1. Hydrogène comprimé

La méthode de stockage de l'hydrogène comprimé est le stockage physique de l'hydrogène comprimé dans des réservoirs à haute pression (jusqu'à 10000 livres par pouce carré). Cette méthode est avantageuse pour le combustible, car il peut être stocké dans un espace réduit tout en conservant son efficacité énergétique[27]. Lorsque la pression du gaz est augmentée, la densité d'énergie par volume est améliorée. Bien que la technologie soit simple, le procédé est trical et gravimétrique efficace.

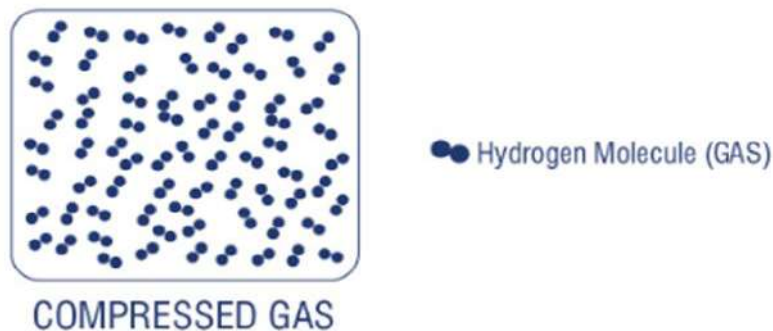


Fig. I. 2: Stockage de l'hydrogène par compression.

### 3.2. Hydrogène liquide

L'hydrogène liquide, également connu sous le nom d'hydrogène slush, est non corrosif et incolore à 20K. L'hydrogène liquide, qui nécessite un stockage cryogénique, est souvent utilisé comme forme concentrée de stockage d'hydrogène. Les réservoirs d'hydrogène liquide peuvent stocker  $0,070 \text{ kg L}^{-1}$  d'hydrogène liquide comparé à  $0,030 \text{ kg L}^{-1}$  comme on le voit dans le cas des réservoirs de gaz comprimé. Afin de maintenir la température sous zéro, les réservoirs de stockage doivent être bien isolés. Le processus de liquéfaction implique une liaison étroite des atomes d'hydrogène ou des molécules avec d'autres éléments. De nos jours, la recherche est concentrée sur le développement de matériaux de réservoirs composites qui résulteraient en des réservoirs plus légers et plus solides. Bien que la technologie semble très prometteuse, car elle est efficace sur le plan gravimétrique et volumétrique, des recherches supplémentaires doivent être effectuées pour surmonter les problèmes, l'absorption et la libération d'hydrogène, le taux de liquéfaction élevé de l'hydrogène qui cause une perte d'énergie importante, l'ébullition de l'hydrogène et le coût du réservoir [28].

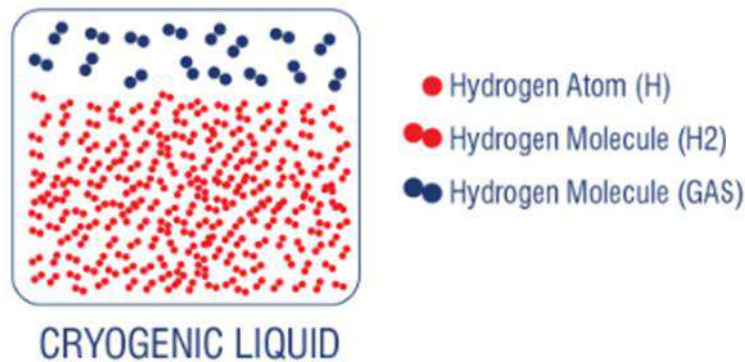


Fig. I. 3: Stockage de l'hydrogène sous forme liquide.

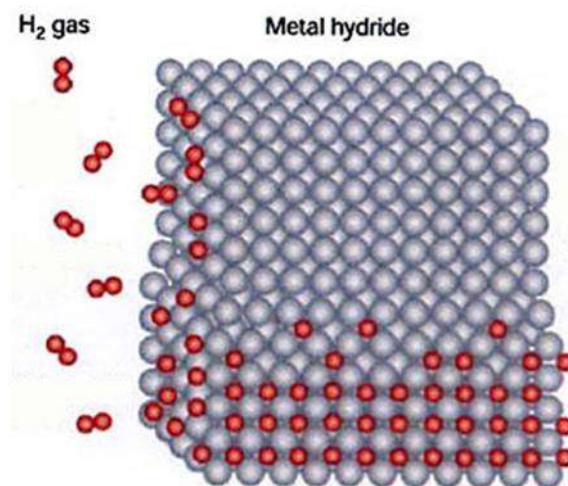
### 3.3. Adsorption

L'adsorption est le processus dans lequel les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat dans le cas général ou réfrigérant dans les procédés de production à froid, sont fixées à la surface d'un solide appelé adsorbant.

Le terme surface solide correspond à toutes les surfaces externes et internes générées par le réseau de pores et de cavités à l'intérieur de l'adsorbant [29].

Quand une molécule s'approche d'une surface solide, elle peut être fixée de deux façons, soit par adsorption chimique ou chimisorption, correspondant à des liaisons chimiques fortes dont

l'énergie de liaison est assez élevée de l'ordre de 50 à 400 kJ / mole entraînant une réaction chimique entre les molécules du fluide "adsorbat" et la surface de "l'adsorbant" solide est un phénomène irréversible, soit par adsorption physique ou physisorption correspondant à des liaisons physiques plus faibles, avec des énergies d'interaction de l'ordre de 20 kJ / mole, ce qui ne modifie pas la nature chimique de la molécule de l'adsorbant. Cette fixation des molécules du fluide sur la surface du solide se fait essentiellement par les forces de Van der Waals et les forces dues aux interactions de polarisation électrostatique, de dipôle et de quadripôle pour les adsorbants ayant une structure ionique. Cette faible liaison des molécules d'adsorbat sur le solide ne provoque pas de modification de la structure moléculaire du solide mais une simple variation de sa masse. Ainsi, l'adsorption physique est parfaitement réversible, c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en augmentant la température. Les procédés d'adsorption industrielle, y compris la réfrigération, impliquent généralement les propriétés de la réversibilité de l'adsorption physique [30]. Par conséquent, seule l'adsorption physique sera abordée dans ce travail. D'un point de vue thermodynamique, l'adsorption physique est considérée comme une transformation de l'état liquide d'une phase gazeuse à une phase adsorbée. Cette transformation est effectuée à pression et température constantes. Elle s'accompagne toujours d'un effet thermique dû à la chaleur iso stérique d'adsorption, ce qui peut conduire à un échauffement du solide et à une réduction des quantités adsorbées [29]. L'exothermicité d'un système d'adsorption est caractérisée par des chaleurs d'adsorption qui peuvent être mesurées par des techniques calorimétriques ou estimées à partir d'isothermes d'adsorption à différentes températures.



**Fig. I.4:** Stockage de l'hydrogène sur des matériaux solides par adsorption.

#### 4. Conclusion

L'hydrogène est susceptible d'être le carburant de synthèse pour l'avenir en raison de son grand pouvoir calorifique et de la possibilité d'utiliser de l'hydrogène produit à partir d'énergie renouvelable dans un cycle fermé. Cependant, au moment où les combustibles fossiles ont commencé à l'ère industrielle, l'hydrogène amorcera une révolution économique et technique. Une fois que les investissements pour la production d'énergie renouvelable auront été réalisés, les êtres humains pourront tirer profit d'une économie d'énergie propre et écologique basée sur l'hydrogène. L'hydrogène sera stocké de diverses manières en fonction de l'application, par exemple mobile ou stationnaire. Aujourd'hui, nous connaissons plusieurs façons efficaces et sûres de stocker de l'hydrogène, cependant, il existe de nombreux autres nouveaux matériaux et méthodes potentiels pour stocker l'hydrogène. Le défi de la science des matériaux consiste à mieux comprendre le comportement électronique de l'interaction de l'hydrogène avec d'autres éléments et notamment les métaux.

La comparaison de ces différentes méthodes de stockage d'hydrogène est donnée dans le tableau 2. Bien qu'il existe différentes méthodes de stockage disponibles, le choix du stockage d'hydrogène reste une question, car aucune de celles-ci ne répond aux exigences des fabricants et des utilisateurs. Toutes les méthodes et tous les matériaux actuellement disponibles doivent être encore améliorés afin d'améliorer leur efficacité en tenant compte des aspects de coût et de sécurité. Nos travaux de recherche font partie de l'amélioration du stockage de l'hydrogène par adsorption.



## Chapitre II: Matériaux adsorption et le stockage de l'hydrogène

### 1. Introduction

C'est connu depuis longtemps que des matériaux solides peuvent être occupés de vastes quantités de gaz. L'adsorption des gaz quantitative a été pour la première fois au XVIII<sup>e</sup> siècle, quand des gaz ont été expulsés du charbon de bois par chauffage et repris par refroidissement. C'est constaté également que la quantité d'adsorption de gaz dépendait le gaz lui-même [31]. Lorsqu'un gaz pénètre dans la structure d'un solide un phénomène s'appelle adsorption aura lieu. En revanche, lorsqu'un gaz se condense sur une surface disponible d'un solide, le terme donné est l'adsorption. Les terminologies couramment utilisées concernant le gaz et le solide sont donnés à l'adsorbant et l'adsorbant, respectivement. Le présent chapitre décrit les mécanismes derrière l'adsorption de gaz de matériaux poreux.

L'adsorption est opérationnelle dans les systèmes physiques, biologiques et chimiques plus naturels. Elle a un grand nombre d'applications industrielles. La capacité de certains solides pour supprimer la couleur de solutions contenant des colorants est connue depuis plus d'un siècle, mais les principes chimiques qui sous-tendent ces phénomènes n'ont pas bien compris avant le début du XX<sup>e</sup> siècle. De même, l'air contaminé par les odeurs désagréables pourrait être rendu sans odeur en le passant à travers un tube rempli de charbon de bois qui sépare les composants de l'odeur de l'air. Certaines contributions plus tôt vers la compréhension du processus d'adsorption sont [32, 33]: Wolochow (1942) a fait en premier l'utilisation d'un solide adsorbant. Mantell (1945) a fait une corrélation par rapport à la pratique. Davies et Rideal (1961) ont décrit les propriétés fondamentales des différentes interfaces liquides, y compris la physique des surfaces. Gregg et Sing (1967) ont présenté une description critique de l'utilisation des données de l'adsorption pour l'évaluation de la répartition de zone surfacique et pore de solides finement divisés et poreux. Treybal (1968) a donné une description qualitative des équilibres uniques et plusieurs composants pour des systèmes gazeux et liquides. Barrer (1978) a étudié les propriétés adsorbants naturelle et synthétisé des minéraux de silice-alumine, connus comme les zéolites. Oscik (1982) a décrit l'absorption de liquide-gaz, l'adsorption de solide-gaz, solide-liquide. Faust et Aly (1987) a donné des informations complètes sur le charbon et à base de résines adsorbants processus pour le traitement de l'eau potable. Yang (1987) a expliqué tous les aspects de gaz processus d'adsorption allant de thermodynamique à la modélisation et la conception de processus cycliques de phase. (1993) ont fourni des descriptions détaillées d'adsorption par charbon actif, le principe du processus d'adsorption, traitement des liquides, adsorption de phase gaz. Tien (1994) a fourni une description des modèles et des procédures de calcul pour la conception et l'analyse de la séparation par adsorption physique. L'adsorption biologique du carbone, les résultats récents et pratiques obtenus dans la recherche sur



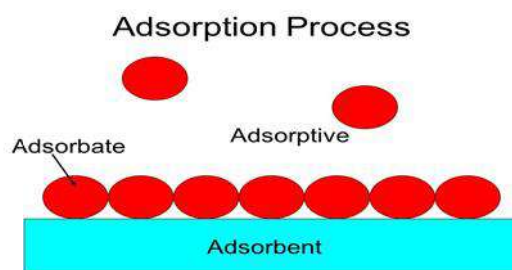
l'adsorption gaz-solide, liquide-solide et gaz-liquide ont été examinés dans un volume édité par Toth (2002).

## 2. Description du phenomena d'adsorption:

Adsorption est l'adhérence des atomes, des ions ou des molécules d'un gaz, liquide ou dissoute solide vers la surface. Ce processus crée un film de l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant. Ce processus se distingue de l'absorption, dans lequel un fluide (l'absorbat) est dissoute par ou imprègne un liquide ou un solide (l'isolant), respectivement. L'adsorption est un processus en surface tandis que l'absorption implique l'ensemble du volume du matériau. Le terme de sorption englobe les deux processus, tandis que la désorption est l'inverse de celui-ci. L'adsorption est un phénomène de surface [34].

L'adsorption se présente dans de nombreux systèmes naturels, physiques, biologiques et chimiques et est largement utilisée dans des applications industrielles comme les catalyseurs hétérogènes, charbon actif, capture et l'utilisation des déchets de chaleur pour fournir de l'eau froide pour la climatisation et autres exigences des processus (refroidisseurs d'adsorption). Dans l'adsorption, l'échange d'ions et la chromatographie sont des processus de sorption dans lesquels certains adsorbats sélectivement transférés de la phase liquide à la surface des particules insolubles, rigides suspendu dans un récipient ou emballé dans une colonne. Des applications d'industrie pharmaceutique, qui utilisent l'adsorption comme moyen pour prolonger l'exposition neurologique aux médicaments spécifiques ou d'une partie nécessaire, sont moins connues[34].

Le processus d'adsorption est basé sur deux facteurs principaux : l'adsorbant et l'adsorbat.



**Fig.II.1:**processus d'adsorption.

### 3. Adsorbant:

Adsorbant pendant une période suffisamment longue pour contacter et faire en sorte que l'adsorption a eu lieu dans la mesure requise [35]. Cela implique que les molécules d'être adsorbé peuvent migrer vers la surface et continuent leur chemin par diffusion interne dans les pores adsorbants. Il est à noter que des exigences distinctes sur l'adsorbant à savoir[36]:

- Une haute vitesse relative entre les gaz et particules réduit la résistance de transfert de masse externe et contribue à améliorer la migration de l'adsorbat vers la surface, à travers la couche laminaire qui entoure les particules individuelles. En revanche, les hautes vitesses de gaz augmentent également la chute de pression et réduisent le temps de résidence disponible dans le vaisseau d'adsorption ;
- La sélection des particules adsorbants d'une taille inférieure augmente fortement la chute de pression dans un lit fixe adsorbant, mais aussi abrège les voies intérieures nécessaires à la diffusion interne et augmente la quantité de surface externe disponible. Sans tenir compte de l'effet de la chute de pression, petites particules adsorbants sont fortement souhaitables. Cependant ; dans la pratique, la taille des particules est fixée principalement par des considérations de chute de pression.
- Une élévation de température accélère légèrement la diffusion interne. À l'inverse, augmente la capacité d'adsorption et réduit la pression résiduelle à l'équilibre lorsque la température est abaissée. En outre, l'adsorption demeure un processus exothermique, ce qui peut augmenter un peu la température de fonctionnement.

Les adsorbants plus importants sont le charbon actif, qui est utilisé presque pour beaucoup d'applications, sauf en séchage, tamis moléculaires, gel de silice et alumine. Les conditions typiques pour les adsorbants commerciales sont[37]:

- Porosité élevée, grande surface interne.
- Adsorption de haute efficacité dans un large éventail de concentrations de l'adsorbat.
- Bon équilibre entre macro-pores (pour le transport rapide interne) et micropores (pour les grandes surfaces internes).
- Produits chimiques hydrophobes
  - structure (pour le traitement de gaz humides) à moins que l'adsorbant doit être utilisé comme un déshydratant.
- Stabilité thermique
- affectée par une régénération cyclique.
- lors de la manipulation.

- Faible chute de pression au-dessus du lit de l'adsorbent.
- Faible coût

Les propriétés les plus importantes d'adsorbants sont indiquées dans le tableau II.1

**Tableau II.1** : Propriétés principales d'adsorbants [35].

Adsorbant	Nature	Diamètre moyen de pore, nm	Porosité de particule %	Surface spécifique $m^2 g^{-1}$	Capacité de Sorption $kg^{-1}$
Alumine actif	Hydrophile, amorphe	4-14	50	320	0.1-0.33
Charbon actif	Hydrophobes, amorphe	1-4	40-85	200-1200	0.3-0.7
Charbon molecular sieve	Hydrophobes, structuré	0.3-0.6	35-50	400	0.2-0.5
Zéolites molecular sieve	Hydrophiles crydtaline	0.3-1	20-50	600-700	0.12-0.42
Adsorbants polymériques	Hydrophobes, amorphous	4-25	40-60	80-700	0.45-0.55
Gel de silice	Hydrophile ; amorphe	2-5	47-71	300-850	0.35-0.5

Le stockage par adsorption de l'hydrogène dans les matériaux de charbon peut être considérée comme un continuum de deux mécanismes, à savoir, l'adsorption initiale de l'adsorbant, et le transfert de masse et de la rétention ultérieure de " interiorisés " des molécules d'hydrogène au sein des espaces intérieurs de l'adsorbant. La capacité d'adsorption est un composite et complexe de plusieurs facteurs dont la superficie effectivement accessible, la taille des pores, la topologie de surface, la composition chimique de la surface et la pression et la température. Parmi ceux-ci, deux paramètres ont été étudiés intensivement et corrélées sur le stockage de l'hydrogène sont structure poreuse et surface spécifique et par conséquent beaucoup liés matériel techniques ont été élaborés et améliorés afin de permettre de mieux [38].

### 3.1. Détermination de la superficie

La méthode d'adsorption de gaz Brunauer-Emmett-Teller (BET) est devenu la plus largement utilisée comme procédure normalisée pour la détermination de la surface des matériaux finement divisés et poreuses, en dépit de la simplification du modèle dont la théorie est la base.

Il est d'usage d'appliquer l'équation de pari dans la forme linéaire [39]:

$$\frac{p}{n^a \cdot (p^0 - p)} = \frac{1}{n_m^a \cdot c} + \frac{(c-1)p}{n_m^a \cdot c \cdot p^0} \dots\dots\dots (II-1) \quad [40].$$

Selon le pari théorie C correspond aux exponentiellement l'enthalpie (chaleur) d'adsorption à la première couche adsorbée. Cependant, la valeur de c peut-être être utilisée pour caractériser la forme de l'isotherme dans le pari rang qui ne fournit pas une mesure quantitative de l'enthalpie d'adsorption mais donne simplement une indication de l'ampleur de l'énergie d'interaction de l'adsorbant-adsorbat. Ainsi, dans la communication des données de pari, il est recommandé que les valeurs de C soient à déclarer, mais pas convertis aux enthalpies d'adsorption[41].

La méthode la plus utilisée pour déterminer la surface spécifique consiste à mesurer la quantité de gaz adsorbé sur une surface solide à une température proche du point d'ébullition du gaz. L'azote est plus couramment utilisé comme adsorbat. Si l'adsorption est mesurée à plusieurs pressions de gaz, l'équation de Brunauer-Emmett-Teller (BET) peut être utilisée pour calculer la quantité de l'adsorbat requis pour former une monocouche [42].

Dans cette méthode, la quantité de gaz adsorbé est habituellement déterminée en mesurant les différences de pression dans un appareil étalonné, qui est fragile et complexe. Récemment, Loebenstein et Deitz [42], ont proposé un plan pour réduire les exigences sous vide en utilisant un mélange de l'adsorbant et un gaz inerte comme l'azote avec de l'hélium. Cependant, ils n'ont apporté aucune modification fondamentale dans la méthode de mesure de l'adsorption. La méthode décrite repose également sur l'adsorption de gaz et de l'utilisation de l'équation de pari, mais les mesures d'adsorption sont tout à fait différentes. La quantité de gaz adsorbé est déterminée par les mesures de la concentration dans un système à débit continu plutôt que par des mesures de pression-volume dans un système statique. La procédure est rapide et s'applique sur une large gamme de surfaces. Les résultats de certains tests exploratoires sont donnés afin de démontrer la faisabilité de la méthode. Des études plus approfondies sont en cours pour établir la portée et la précision [43].

L'équation BET exige une relation linéaire entre p et p ° (c'est-à-dire l'intrigue de pari). La gamme de linéarité est limitée à une partie limitée de l'isotherme, généralement pas hors de la plage de p<sub>i</sub> de 0.05/0.30 [40].

Les parcelles de pari linéaires (ou quasi linéaires) de certains systèmes d'adsorption présentent plusieurs gammes de  $p/p^\circ$ , mais c'est seulement dans la région autour de cela l'intrigue de pari peut s'attendre à produire la vraie valeur de  $n$ . Cette gamme est déplacée à plus basse pression relative dans le cas des systèmes ayant des énergies de l'adsorption élevée, surtout si la surface est énergétiquement homogène, par exemple pour l'adsorption d'azote ou d'argon sur charbon graphitose ou au xénon sur films propres métalliques [40].

Le domaine de haute de la surface des matériaux ont démontré être une matière intéressante pour les applications de stockage d'hydrogène en raison de leur bonne capacité d'adsorption/désorption d'hydrogène à température ambiante. Cependant, la force de la liaison de l'hydrogène est encore trop faible pour l'utilisation pratique. Les métaux organiques covalents ont été discutés aussi comme prometteur de stockage de l'hydrogène [44].

### 3.2. Détermination de volume depore

Cette technique a été développée pour s'occuper des adsorbants poreux relativement et grossièrement présentant un large éventail de tailles de pores, mais la procédure pour être décrit semble applicable aux solides poreux de toute nature[45]. Wheeler a proposé une théorie qui est un composite de multicouches de pari vue de condensation d'adsorption et capillaire. Cette théorie peut se résumer par l'équation:

$$V_s - V = \pi \int_{r_{pn}}^{\infty} (r - t)^2 L(r) dr \dots\dots\dots( II-2) [46].$$

Où  $V_s$  est le volume de gaz adsorbé à la pression de saturation,  $V$  est le volume de gaz adsorbé à la pression  $p$ ,  $L(r) dr$  est la longueur totale de pores dont les rayons tombent entre  $r$  et  $r + dr$ ,  $r_{pn}$  est le rayon critique, autrement dit, le rayon du plus grand pore rempli encore complètement avec liquide adsorbé à des pressions particulières et  $t$  est l'épaisseur multicouche qui est normalement constitué à la pression  $p$ .

### 3.3. Détermination de la distribution de taille de pore

Les calculs de taille de pore pour la détermination de la granulométrie de mes pore peuvent être effectués sur la branche de l'adsorption et la désorption de l'isotherme. En présence de mesures, la condensation capillaire se produira au cours de l'adsorption et est précédée par un état métastable fluide (" ménisque cylindrique "), tandis que l'évaporation capillaire pendant la désorption s'effectue via un ménisque hémisphérique qui sépare la vapeur et la phase condensée capillaire. Cela se traduira par hystérésis, puisque les pores d'une dimension spécifique sont remplis à des pressions plus élevées et vidés à une pression plus basse [47].

Le positronium d'annihilation de vie de spectroscopie est utilisée pour déterminer la distribution des pores en couches minces de faible constant diélectrique de mesoporous méthyl silsesquioxane. Un modèle physique du positronium piégeant et en annihilant en pores isolés a été présenté. La dépendance systématique de la pore symétrie déduite à température forme/dimensionnalité et échantillon de pore est prédit à l'aide d'un calcul de mécanique quantique simple de l'anéantissement du positronium dans un pore rectangulaire. Une comparaison avec une image de microscopie électronique a été présentée[48].

### 3.4. Types d'adsorbant

L'adsorption est un phénomène de surface, où l'intérêt de la connaissance des propriétés physiques des matériaux adsorbants comme, porosité, surface spécifique, la densité apparente et réelle.

#### 3.4.1. Charbon

L'hydrogène est adsorbé sur la surface du charbon par le biais de Vander Waals. Il y a plusieurs structures de charbon unique avec une surface élevée comme charbonsous forme de mousse, nanotubes de charbon et charbon actif [49].

Le charbon actif (AC) est une modification de charbon synthétique contenant de petits cristaux graphite et de charbon amorphe, que les diamètres de pores sont généralement moins de 1 cyclohexane à forme un spécifique de surface jusqu'à  $3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  [50].

Les atomes de charbon peuvent coller un à l'autre en chaînes, anneaux et réseaux ramifiés pour former une variété de structures, y compris les minéraux, matériaux solides de charbon, combustibles fossiles, les composés organiques et les grosses molécules indispensables à la vie. Dans les matériaux de charbon solide, forme d'atomes seul de liens C-C des chacun avec autres, comme dans diamant où les obligations avec un taux supérieur à un, comme dans le graphite. En ce qui concerne la structure cristalline, il y a trois polymorphes de charbon[51]:

- Diamant, avec le SP 3 hybridé collage.
- Graphite, avec une liaison SP 2.

Le graphite est l'une des formes plus familières de charbon et se compose d'une alternance de couches de feuilles de raboteuse trigonale SP2-collé. Ces feuilles sont également appelées feuilles de graphème[36].

- Carbone amorphe, avec un mélange de collage. Il y a autres deux formes allotropiques ordonnées, qui constituent l'épine dorsale de charbon de la nouvelle chimie et la nanotechnologie [49]:
- Fullerènes, avec une liaison perturbée SP 2.

- Des nanotubes de carbone (CNTs), avec une liaison sp<sup>2</sup> [52].

**Tableau II.2:** Charbons nanomatériaux étudiés pour le stockage de l'hydrogène et leurs propriétés structurales[53].

Échantillon (pays)	Diamètre moyenne de pore [Å]	Volume des pores avec rayon des pores $< 6.5A \left[ \frac{cm^3}{g} \right]$	Densité de l'hélium $\left[ \frac{g}{cm^3} \right]$
Carbone activé (Canda)	11.75	0.75	2.0
Carbone poreux (Mexio)	11.08	0.46	2.2
Carbone activé (Allemagne)	18.23	0.49	2.0
NCM purifié (USA / Allemagne)	15.37	0.39	2.0
Porouscarbon (Mexique)	10.60	0.25	2.1
NCM prouvé (USA)	17.09	0.36	2.1
CNT (Chine) amorphe	14.48	0.13	2.2
SWCNTs (Russie)	15.52	0.05	1.7
Ros1 (cybrus)	11.46	0.01	2.1
Ros3 (Cybrus)	11.32	0.0065	2.0

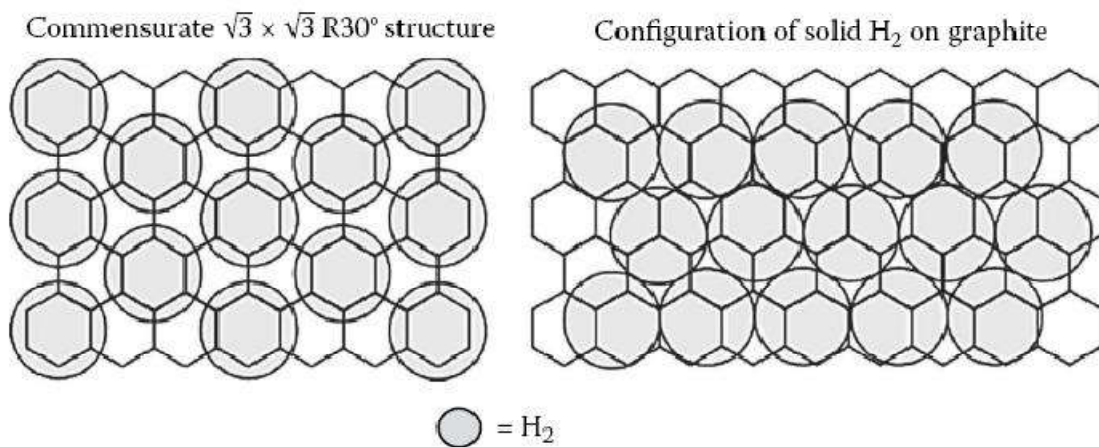
### 3.4.2. Graphite

Le graphite est l'une des formes plus familières de charbon et se compose d'une alternance de couches de feuilles de rabeuse trigonale sp<sup>2</sup>-collé. Ces feuilles sont également appelées feuilles de graphène[36].

La longueur de la liaison charbon-charbon dans le plan de base est un = 1.421 Å et l'espacement intercalaire est 3.354 Å. Atomes graphitiques de charbon sont généralement non poreuses, avec surfaces généralement inférieure à 20 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> et l'adsorption d'hydrogène négligeables à basse température. Étant donné les dimensions de l'espace inter planaires et la taille de l'hydrogène moléculaire, nous nous attendrions à adsorption que sur la surface des atomes de carbone graphitiques. L'enthalpie d'adsorption mesurée de l'hydrogène sur le graphite est -3,8 kJ/mol[54], 1. Bien au-dessous des valeurs ciblées d'intérêt ingénierie.

Une stratégie pour augmenter l'énergie de liaison des adsorbants de charbon consiste à ouvrir l'espace entre les plans de couche pour accueillir les molécules invitées. L'entre-deux espaces dugraphème les feuilles sont appelés fente-pores. En effet, cette structure de fente-pore de

graphène hypothétique a fait l'objet de plusieurs études computationnelles[55, 56]. En raison des champs potentiels qui se chevauchent et qui s'opposent les parois de la fente-pore, la chaleur d'adsorption est renforcée. L'espacement optimal intercalaire doit être suffisamment grand pour accueillir deux monocouches d'hydrogène (c'est-à-dire une monocouche par mur de pore de fente). Toute expansion intercouche supplémentaire ne serait pas utile, parce que l'hydrogène n'adsorbe pas en monocouches à températures supercritiques. Bien que le graphène de structure poreuse à fente est bien adapté pour optimiser l'interaction de liaison de hydrogène de charbon, le consensus général est que la densité gravimétrique est intrinsèquement faible en raison de la géométrie.



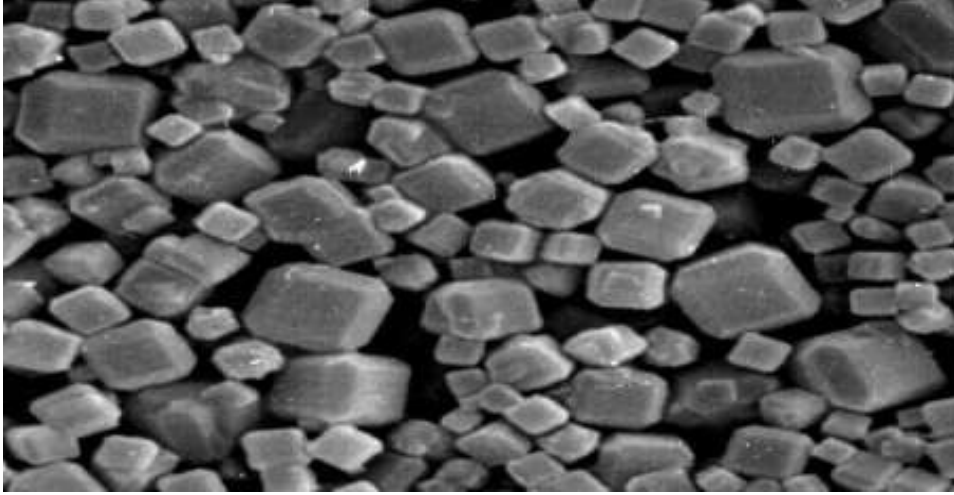
**Fig.II.2 :** Deux structures possibles pour une monocouche d'hydrogène sur une feuille de graphène. Les diamètres tel que représenté ici pour les molécules d'hydrogène (cercles ombragés) sont 3.51 Å et, pour la représentation incommensurable sur la droite, 3,74 Å[55].

### 3.4.3. Zéolite

En 1756, le minéralogiste Baron Crönsted a découvert la Stilbite. Dans des conditions de chauffage rapide ce minéral semblait être bouillant à cause de sa perte d'eau. Crönsted le baptisa « zéolite », du mot grec « zeo », sens « à bouillir » et « lithos » signifie « Pierre » [57]. La famille de la zéolite a grandi depuis cette première découverte et est parmi les plus nombreux minéraux sur terre. Certains types de zéolites aux environs de deux cents sont actuellement connus dont quarante sont naturelles.

Après plusieurs centaines de milliers d'années, zéolites naturelles forment de cendres volcaniques déposées dans les mers ou les lacs. Les zéolithes naturelles sont exploitées dans les mines en plein air. Première zéolite a été synthétisée en 1862, mais seulement en 1956 une zéolithe synthétique qui n'existerait pas dans un environnement naturel a été produite





**FigII.3** : Cristaux de zéolite, vue au microscope électronique[58].

Les zéolites sont des matériaux cristallins, composés de briques  $\text{SiO}_4$  ou  $\text{AlO}_4$ . Ils contiennent un système intra cristalline de canaux et de cages qui peuvent piéger des molécules  $\text{H}_2$ [35]. La capacité d'adsorption des zéolites à 77 K est généralement inférieure à 2 % en poids. Une capacité théorique de 2.86wt% a été suggéré comme une contrainte géométrique intrinsèque des zéolites, en raison de cette faible densité gravimétrique, les zéolites ne sont pas considérés en général comme matériaux de stockage de l'hydrogène possible.

Les chaleurs isostères sur l'ordre de 6-7  $\text{kJ mol}^{-1}$  sont typiques pour les systèmes de hydrogène-zéolite[4]. Les structures de zéolite comme la zéolite Na peut avoir des cavité Sintra cristallines sur l'ordre du diamètre de  $\text{H}_2$  lui-même. Elles fonctionnent comme des tamis moléculaires, l'adsorption de molécules de gaz plus grosses de blocage par des barrières stériques. Ils présentent aussi des effets quantiques-tamissage sur les isotopes de l'hydrogène. Lorsque confiné à l'intérieur d'une cavité de la taille moléculaire, la molécule de  $\text{D}_2$  plus lourde est adsorbée préférentiellement sur la molécule  $\text{H}_2$  plus léger en raison de son plus petit mouvement de point zéro.

Les zéolites peuvent adsorber des molécules organiques et minérales en phase gazeuse sans aucune modification de leur structure. Cette adsorption est en raison de leur surface spécifique élevée (40 à 800  $\text{m}^2/\text{g}$ ) à certains effets de surface hydrophile-hydrophobe et à leur structure. Les zéolites sont utilisées dans le traitement des gaz industriels, ainsi qu'en cas de nuisance olfactive [59].

En ce qui concerne le gaz et l'eau, les zéolites peuvent adsorber les molécules organiques ou minérales dans la solution de l'eau ou non. Cette adsorption est spécifique à chaque zéolite. Cette

propriété permet à l'application des zéolites dans le traitement des pesticides, du chlore organique ou les effluents chargés en hydrocarbures[59].

Le stockage de l'énergie et le retour en zéolites sont adsorption d'eau arrive avec un dégagement de chaleur. Le cycle d'adsorption/désorption peut être renouvelé sans cesse et la chaleur transmise par le biais de compresseurs ou de liquide de refroidissement liquide. Cette propriété permet à froid ou de chaleur selon le principe de la pompe à chaleur.

Les zéolites sont utilisées dans une multitude qui peut être regroupées en quatre domaines principaux :

- Adsorption / désorption des liquides et des gaz.
- Stockage de l'énergie.
- Échange de cations.
- Catalyse

La particularité des zéolithes déshydratées comme adsorbants microporeux est la présence dans leurs cavités, c'est-à-dire des micropores, de cations compensateurs pour les charges négatives excessives de leurs squelettes d'aluminosilicates. La forme de cations dans l'adsorption des centres micropore de zéolite est pour l'adsorption de molécules avec une distribution non uniforme de la densité électronique (dipôle, quadripolaire ou liaisons multiples molécules) ou fortement polarisées molécules. Ces interactions de molécules avec des centres d'adsorption, qu'on appelle, un peu conventionnelle, des interactions électrostatiques, sont ajoutées à l'interaction de dispersion, conduisant ainsi à une augmentation considérable de l'adsorption de l'énergie. En conséquence, les isothermes d'adsorption des vapeurs sur les zéolites en règle deviennent plus raides dans les régions initiales de pressions d'équilibre contre les isothermes de charbons actifs[60].

#### **3.4.4. Cadres organiques covalent**

Les cadres organiques covalents (COFs) sont une classe de polymères poreux cristallins qui permettent l'intégration atomique précise des unités organiques pour créer des nano pores et squelettes prédéfinis. Ils ont récemment émergé comme une nouvelle plateforme moléculaire pour la conception de matériaux organiques prometteuses pour les applications optoélectroniques, catalyse et stockage de gaz. La réversibilité des réactions covalentes dynamiques, diversité des blocs de construction et le maintien de la géométrie sont les trois principaux facteurs impliqués dans la conception réticulaire et la synthèse de COFs[61, 62].

Le comportement de l'adsorption et la capacité du COFs est mieux décrite en les classant en trois groupes selon leurs dimensions structurales et la taille des pores correspondant. Groupe 1 se

compose de structures 2D avec pores petits 1D (9 Å pour chacun de COF-1 et COF-6), le groupe 2 comprend des structures 2D avec de gros pores 1D (27, 16 et 32 Å pour COF-5 et 8-COF COF-10, respectivement) et le groupe 3 est composé de structures 3D avec pores 3D de taille moyenne (12 Å pour chacun de COF-102 et 103-COF). Groupe 3 est les COFs surperformés des groupes COFs 1 et 2 et rivalisés avec les meilleurs métaux organiques et autres matériaux poreux en raison de leur capacité d'adsorption. Ceci est illustré par l'adsorption de l'excès de gaz de COF-102 à 35 bars ( $\text{g}^{-1}$  mg de 72 à 77 K pour l'hydrogène, 187  $\text{mg g}^{-1}$  à 298 K pour éthane et 1180  $\text{mg g}^{-1}$  à 298 K pour dioxyde de carbone), qui est similaire à l'exécution du COF-103, mais plus élevés que ceux observés pour COF-1, COF-5, 6-COF, COF-8 et COF-10 (hydrogène à 77 K, 15  $\text{mg g}^{-1}$  pour COF-1, 36  $\text{mg g}^{-1}$  pour COF-5, 23  $\text{mg g}^{-1}$  pour COF-6, 35  $\text{mg g}^{-1}$  pour COF-8 et 39  $\text{mg g}^{-1}$  pour COF-10 ; méthane à 298 K, 40  $\text{mg g}^{-1}$  pour COF-1, 89  $\text{mg g}^{-1}$  pour COF-5, 65  $\text{mg g}^{-1}$  COF-6, 87  $\text{mg g}^{-1}$  pour COF-8 et 80  $\text{mg g}^{-1}$  pour COF-10 ; dioxyde de carbone à 298 K, 210  $\text{mg g}^{-1}$  pour COF-1, 779  $\text{mg g}^{-1}$  pour COF-5, 298  $\text{mg g}^{-1}$  pour COF-6, 598  $\text{mg g}^{-1}$  pour COF-8 et 759  $\text{mg g}^{-1}$  pour COF-10). Ces résultats place COFs parmi les plus poreuses et les adsorbants meilleures pour l'hydrogène, le méthane et le dioxyde de carbone [63].

**Tableau II.3 :** Résumé des propriétés déclarées d'adsorption d'hydrogène saturé à 77 K dans les COFs[64].

Material	Taille des pores	Surface spécifique $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$		Volume de pore	Hydrogène	$Q_{st}$
	nm	BET	Langmuir	$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	Uptake wt. %	$\text{kJ mol}^{-1}$
COF-1	0.9	750	970	0.30	1.5	6.2
COF-5	2.7	1670	1990	1.07	3.6	6.0
COF-102	1.2	3620	4650	1.55	7.2	3.9
COF-103	1.2	3530	4630	1.54	7.1	4.4

### 3.4.5. Cadre organique en métal

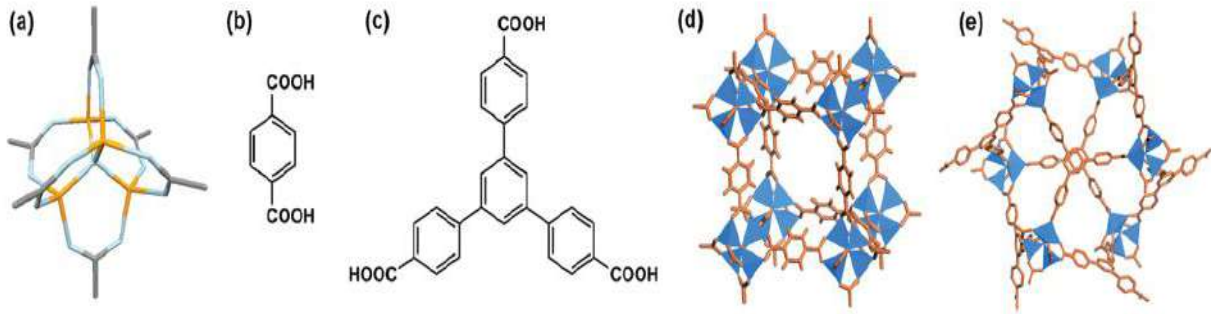
Pendant des années, les matériaux poreux comme les cadres organiques en métal (MOF) ont offert de nouvelles perspectives dans le domaine du stockage de l'hydrogène par adsorption [65]. Ces matériaux aient une structure et un réseau de pores particulièrement bien adapté à l'adsorption des gaz et à une grande capacité de stockage de l'hydrogène.

Les cadres métallo-organiques (MOF) sont des solides hybrides organiques-inorganiques cristallins consistant en ions métalliques ou des groupes liés par des ponts organiques. L'archétype MOF est  $\text{Zn}_4\text{O}$ , qui est communément appelé MOF-5 ou IRMOF-1.6. Ce matériau se compose de clusters d'oxyde de zinc rejoints par leurs de benzène. Les clusters métalliques

sont connus de façon générique comme unités de bâtiment secondaire (SBUs) et la structure de MOF-5 forme un réseau cubique très poreux. Un certain nombre de commentaires portant spécifiquement sur le stockage de l'hydrogène par cadres métallo-organiques a été tout d'abord signalé par Rosi et al. Dans une étude incluant MOF-5, IRMOF-6 et IRMOF-8. Leur capacité initiale revendiquée pour MOF-5 de 4,5 % en poids à 77 K et 0,07 MPa a rencontré quelque scepticisme [59].

Au cours des 10 dernières années, les cadres métallo-organiques MOF( également connu comme des réseaux de coordination ou de polymères de coordination) sont devenus un domaine naissant de la recherche et un candidat prometteur pour les matériaux de stockage de l'hydrogène en raison de leur porosité exceptionnellement élevée, taille des pores uniforme mais accordable et sites d'occupation hydrogène bien définis. De manière générale, ces matériaux sont construits par des liaisons coordonnées entre les ligands multi dentates et atomes métalliques ou métal contenant petites grappes (dénommé le bâtiment secondaire Unitor SBU, un terme emprunté à la description des zéolites). La plupart ont des structures tridimensionnelles intégrant les pores uniformes et un réseau de canaux. Ces pores et les canaux sont souvent remplis d'espèces, généralement solvants de synthèse. La suppression de ces invités souvent conduit à l'effondrement du cadre ; Cependant, dans de nombreux cas, le cadre intégrité est préservée et ces vides et autres molécules peuvent ensuite être adsorbés sur cette structure poreuse[66].

Le MOF peut être construit en différentes combinaisons de ligands et les ions métalliques. Parfois deux différents ions métalliques et un ligand sont réagis pour obtenir de nouveaux MOF qui contiennent deux types de métaux ions. Un ion métallique peut être réagit aussi avec deux différents ligands. Bien que la structure d'un MOF repose principalement sur les blocs de construction métalliques et organiques, elle peut dépendre également du type de solvant, la température de réaction et le taux de croissance des cristaux. Si un solvant est inclus dans les pores ou coordonné à l'ion métallique du cadre, le type de solvant peut changer complètement le cadre de la structure. Par la suite, les propriétés d'un MOF, telles que la reconnaissance de sorption et de commentaires de gaz, dépendent de sa structure, en particulier, la taille et la forme des pores et l'environnement chimique de la surface des pores [67].



**Fig.II.4:** (a) [Zn<sub>4</sub>O] SBU. L'acide carboxylique utilisé dans la synthèse de (b) MOF-5 et c MOF-177. Les structures des MOF-5 (d) et (e) MOF-177[68].

Les méthodes de préparation de MOF peuvent avoir des effets sur leurs capacités d'adsorption d'hydrogène. Yaghi et Coll ont rapporté que la capacité de stockage de l'hydrogène des MOF-5 était variable avec synthèse et des conditions de manutention. L'adsorption maximale de H<sub>2</sub> des échantillons MOF-5 préparés avec et sans contact de l'air était respectivement de 5.1 et 7.1 % en poids[68].

### 3.4.6. Matériaux charbon actif

Charbon actif (AC) est une modification de charbon synthétique contenant des cristallites infime de graphite et charbon amorphe. Les diamètres de pores sont généralement inférieures à 1 cyclohexane à forme d'une surface spécifique jusqu'à 3000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. L'AC est préparé à partir de précurseurs organiques riches en carbone par une méthode thermique (distillation sèche) pour former des précurseurs organiques carbonisés, qui peuvent être activées pour augmenter le volume de pore, thermique ou chimique [50].

Les charbons actifs proviennent de charbon actif poudres avec différentes surface de distribution granulométrique de zone et les pores ont été utilisés. Les précurseurs de ces poudre de charbon actif sont mésophase microbilles[69].

Dans les charbons (ACs), l'hydrogène s'obtient plus dense significativement en raison de la grande surface et le nombre de pores étroits disponibles pour son adsorption [70].



**Fig.II.5** : charbon actif, un matériau adsorbant[71].

Les charbons actifs peuvent provenir de divers précurseurs naturels ou synthétiques et développer de grande surface spécifique jusqu'à  $3000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Le processus d'activation peut être physique ou chimique.

L'activation physique consiste à chauffer une matière carbonisée jusqu'à  $700^\circ \text{C}$  à  $1000^\circ \text{C}$  en présence de l'oxydation des gaz comme le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) ou à la vapeur d'eau. Pour l'activation chimique, le précurseur carboné est directement chauffé entre  $500^\circ \text{C}$  et  $800^\circ \text{C}$ , en présence de substances déshydratantes telles que le chlorure de zinc ( $\text{ZnCl}_2$ ), l'acide phosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) ou hydroxyde de potassium ( $\text{KOH}$ ). À l'opposé des nanotubes de carbone, les charbons actifs sont caractérisés par des nanostructures très désordonnés.

La produit une large gamme de charbons actifs, certains d'entre eux auraient été d'avoir une adsorption d'hydrogène jusqu'à 2,14 % wt à 1 bar et 77 K. Autres matériaux de charbon actif avec une surface spécifique de  $2000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  ont montré une adsorption maximale d'hydrogène près de 5 % en poids à 30 bar et 77 K[72].

Paramètres de charbons actifs

**Tableau II.4:** Paramètres textural de charbons et de capacité absolue expérimentale de stockage d'hydrogène [70].

Échantillon	T(K)	$V_{0.99}$	$V_{DR}$	$L_0$	$V_{DR}/V_{0.99}$	$V_{me}$	H <sub>2</sub> absolue
		$cm^3/g$	$cm^3/g$	nm	$cm^3/g$	$cm^3/g$	(wt %)
AC1	1023	1.70	1.05	1.39	0.62	0.65	6.6
AC2	1023	0.68	0.64	0.75	0.95	0.04	3.9
AC3	988	1.37	0.99	1.22	0.73	0.38	6.2
AC4	998	1.56	1.02	1.36	0.65	0.54	6.5
AC5	1023	1.30	0.96	1.22	0.74	0.33	5.9
AC6	1023	1.33	0.96	1.21	0.72	0.37	6.0
AC7	1058	1.39	0.95	1.23	0.68	0.44	6.1
AC8	1048	0.86	0.72	0.87	0.84	0.14	4.3
AC9	1048	1.68	1.04	1.39	0.62	0.64	6.6
AC10	1023	1.36	0.98	1.20	0.72	0.38	6.1
AC11	998	0.84	0.71	0.87	0.85	0.13	4.0

### 3.4.7. Polymères poreux

Davankov et Coll ont breveté la synthèse de réseaux en polystyrène hyper crossé dans les années 1970 [73]. Cependant, c'est seulement dans la dernière décennie que les polymères ont été envisagés pour le stockage d'hydrogène par adsorption. C'était parce que la plupart des polymères possèdent suffisamment de flexibilité conformation elle et liberté de rotation pour remplir l'espace efficacement et ne sont pas microporeuse (contenant des pores de moins de 2 nm de taille). Les polymères poreux possèdent des attributs tels que les réseaux de réticulation ou spiro-centres, ce qui donnent la rigidité. Les polymères poreux peuvent offrir une combinaison attrayante de propriétés, y compris de faible densité intrinsèque (car ils sont seulement composés d'éléments légers ; C, H, N, O, ce qui est un réel avantage sur matériaux Metal-Organic Framework), l'homogénéité chimique (un avantage sur les charbons actifs), la stabilité thermique et chimique et la reproductibilité synthétique[74, 75].



#### 4. Méthodes d'Adsorption des gaz

Le processus d'adsorption est le résultat de l'apparition de sans saturation ou le déséquilibre des forces moléculaires des surfaces des liquides et des solides. Le processus de saturation des forces appelées processus d'adsorption [27].

Le processus d'adsorption est caractérisé par la nature de la surface, le type de gaz adsorbé, la surface de l'acier, la zone de la température et la pression du gaz. En comparant les volts gaz différent sur la surface de la cellule à 15 C° montre que l'adsorption de ces gaz est parallèle à l'augmentation de la température critique du gaz liquéfié augmentant la surface du matériau adsorbant augmente le montant total des adsorbant gaz.

Il y a un équilibre réel entre le gaz au contact de l'acier et le gaz à la surface de l'acier et le processus de pondération est fortement influencé par la température. La température élevée conduit à une diminution de la quantité de matériau absorbant [76].

La thermodynamique d'un système de adsorbant-adsorbat dépend donc de divers facteurs[45]:

- Nature chimique de l'adsorbant et l'adsorbat,
- Les conditions environnementales telles que le pH dans le cas d'adsorption de la solution
- Le type de forces en interaction. L'adsorption physique est normalement caractérisée par le changement d'enthalpie de 10 à 40 kJ mol<sup>-1</sup>.

#### 5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons été en mesure de définir l'adsorption comme étant essentiellement une réaction de surface. Nous avons également présenté les différents types d'adsorption. Une façon d'améliorer la cinétique de stockage est de maintenir l'identité moléculaire de H<sub>2</sub> au cours du processus, ce qui est possible par adsorption. Les matériaux plus largement étudiés sont des matériaux poreux, tels que les matériaux charbons (fullerènes, nanotubes, graphène et charbon actif), zéolites, les cadres métaux-organiques (MOFs), les cadres organiques covalent (COFs) et métaux organiques complexes de transition.

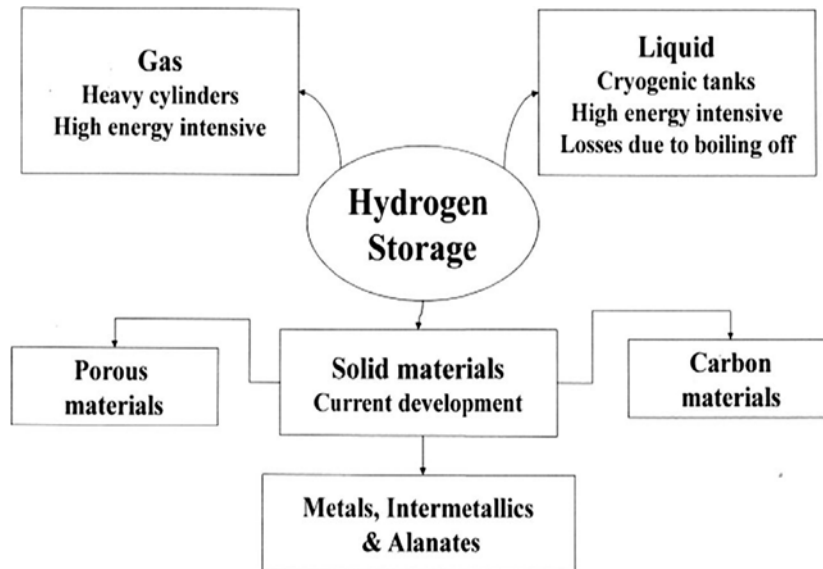


## Chapitre III: Mécanisme de stockage de l'hydrogène par adsorption

### 1. Introduction

L'hydrogène est un vecteur énergétique qui pourrait être utilisé dans le transport. Mais pour ce faire, il est indispensable de le stocker en toute sécurité et d'une façon optimale. Le stockage de l'hydrogène peut être chimique ou physique. L'entreposage de l'hydrogène comme produit chimique est sous un état lié chimiquement avec les autres atomes tels que de l'eau ( $H_2O$ ), le méthane ( $CH_4$ ), l'ammoniac ( $NH_3$ ) et ainsi de suite. Sur terre, l'hydrogène se trouve presque tous sous forme chimique dans l'eau et des hydrocarbures. Il est alors nécessaire de trouver un moyen rentable et écologique de dissociation de l'hydrogène de ses molécules. En ce qui concerne le stockage physique, c'est le stockage de l'hydrogène pur après sa production. Il peut être réalisé essentiellement de trois façons différentes, gazeuses, liquides ou solides. L'objectif est de rendre viable la manière qui stocke la plus grande quantité d'hydrogène selon la demande[77].

Le process de l'hydrogène suit trois phases : production, stockage et distribution. Pour la transformation d'une économie axée sur l'hydrogène entre ces trois phases, les possibilités de production ont été brièvement examinées dans le chapitre précédent. Dans ce chapitre, les possibilités pour le stockage de l'hydrogène sous ses diverses formes seront considérées. L'hydrogène comme vecteur énergétique peut être stocké dans les trois états de sa matière. Une représentation géométrique simple des possibilités de stockage est montrée dans la Fig. III.1[78].



**Fig.III.1:**Possibilité de stocker de l'hydrogène dans des états gazeux, liquides et solides[77].

Les états gazeux et liquides de stockage de l'hydrogène ont beaucoup d'énergie et de la pénalité de poids en plus des problèmes de sécurité. Toutefois, ces deux formes de l'hydrogène peuvent

être stockés dans une grande variété de matériaux sous des conditions diverses de pression et de température ou peuvent être faits pour stocker dans le cas de certains matériaux à l'aide du processus de stockage des produits chimiques ou par adsorption.

Par conséquent, certains aspects du développement doivent prendre en compte certaines des bases dans la méthode de stockage [77]:

(I) la méthode de stockage doit être sûr et économiquement viable.

(II) une forte intensité d'énergie devrait être atteints.

(III) support de stockage doit être résistant à la corrosion, mécaniquement résistant aux chocs et vibrations ainsi que des extrêmes pressions et températures.

(IV) l'utilisation périodique à long terme des moyens de stockage ne devrait pas conduire à une perte significative de la capacité ou l'efficacité.

Un des principaux moyens de stocker l'hydrogène est la voie prometteuse de stockage par adsorption[77].

### **2. Mécanisme de stockage de l'hydrogène**

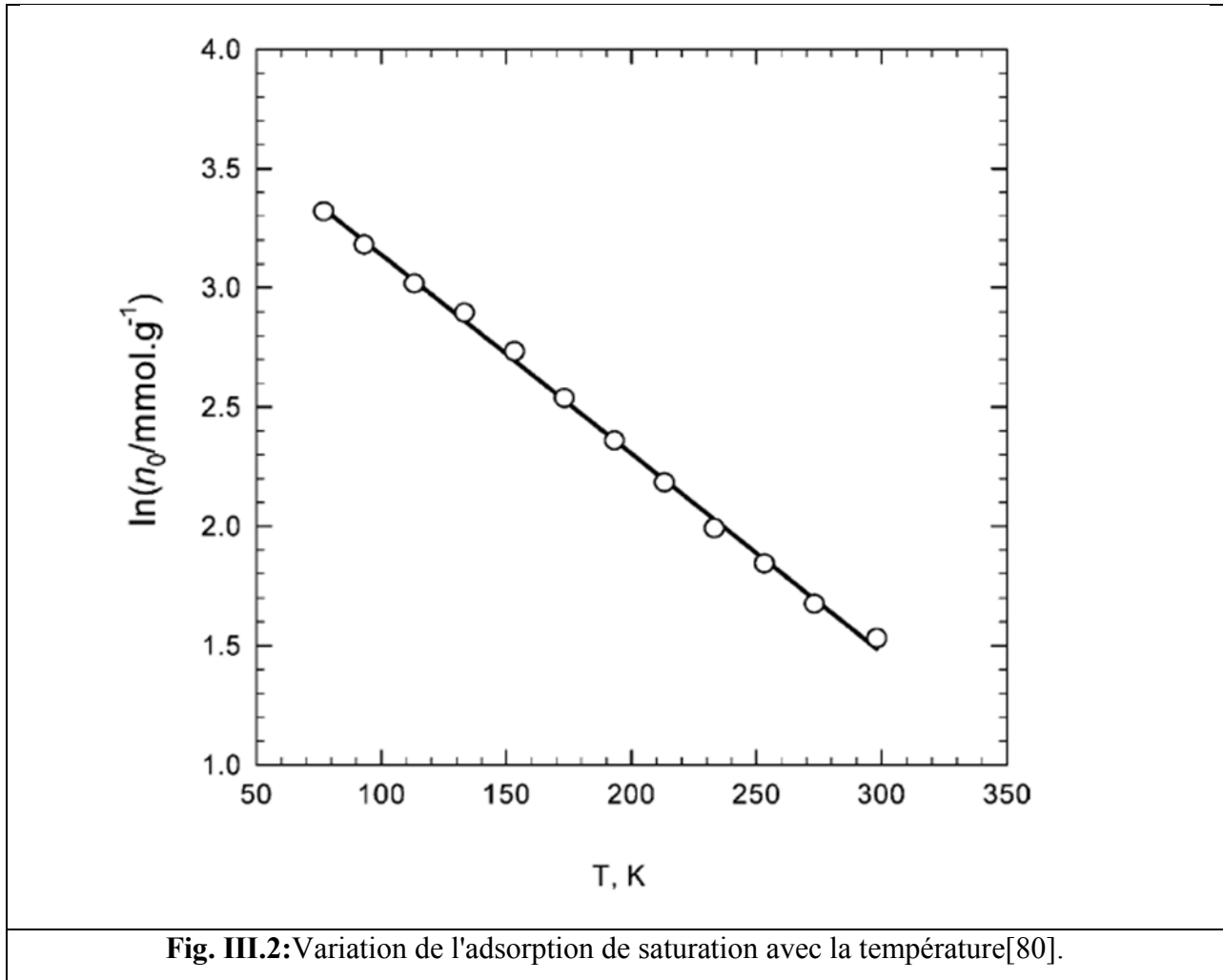
L'hydrogène peut être stocké dans une grande variété de matériaux dans des conditions diverses de pression et de température ou peut être fait pour stocker dans le cas de certains matériaux à l'aide du processus de stockage des produits chimiques ou par adsorption[27]. La plupart des processus stockage par adsorption impliquent un phénomène d'adsorption plutôt que chimisorption, c'est pourquoi nous nous concentrerons sur l'adsorption physique.

#### **2.1. Stockage par adsorption physique ou physisorption**

Le stockage de l'hydrogène peut compter sur la physisorption, car le gaz adsorbé peut être libéré de façon réversible. Il existe différents mécanismes d'adsorption selon la géométrie de l'adsorbant et la température de l'adsorption. Le mécanisme multicouche fonctionne si l'adsorption se produit sur une surface ouverte et le remplissage de volume se passerait dans un pore plus étroit que 2 nm. La condensation capillaire pourrait arriver dans un pore plus de 2nm mais inférieure à 50 nm. L'adsorption dans un pore supérieur à 50 nm est la même que celle sur les surfaces ouvertes. Cependant, tous les mécanismes mentionnés ici supposent la possibilité de condensation des adsorbats adsorbés. Cette possibilité n'existe pas à des températures au-dessus de la critique; par conséquent, un autre mécanisme d'adsorption doit assumer. Il n'y a qu'un seul mécanisme pour l'adsorption des gaz supercritiques sur n'importe quel genre d'adsorbants, c'est la couverture de surface monocouche. Le seul mécanisme correspond au type unique des isothermes d'adsorption supercritique. Cet argument peut être prouvé sur l'examen de la théorie bien connue du pari d'adsorption[78]. Selon pari, la première couche moléculaire d'adsorbat est

fixée sur la solide surface due à l'interaction entre le gaz et le solide. Lorsque la surface est complètement recouverte d'une couche d'adsorbant, plusieurs molécules de gaz pourraient être adsorbées au-dessus de la première couche due à l'interaction entre les mêmes espèces de molécules d'adsorbat formant la deuxième couche, et ainsi de suite pour les couches subséquentes. La force d'interaction reçue par les premières molécules de la couche est, donc, différente de celle reçue par les couches suivantes. Cette différence doit se refléter dans la chaleur d'adsorption des différentes couches. L'expérience avec l'azote et le carbone noir[79]; ont montré que la chaleur d'adsorption de la première couche est 11-12 kJ/mol (-0,12 0,11 eV) et il tombe à la chaleur latente de condensation, 5,56 kJ/mol (0,058 eV) dans les couches subséquentes. Évidemment, les couches successives de la seconde ne peut pas exister aux températures au-dessus de la critique, sinon qu'une loi classique de la physique serait fausse, c'est-à-dire le gaz ne peut pas être liquéfiée à des températures supercritiques à n'importe quelle pression appliquée. L'adsorbat monocouche est elle-même fixée par une interaction faible ; par conséquent, pour adsorption importante on l'observe seulement à des températures relativement basses. Comme illustre la figure. III.2, une variation linéaire du logarithme de l'adsorption de saturation de l'hydrogène sur charbon actif avec la température[80].

En résumé, l'adsorption des gaz supercritiques fait suite à deux règles fondamentales : le mécanisme d'adsorption monocouche et la diminution exponentielle d'adsorption avec l'augmentation de la température. Il s'ensuit que la capacité d'adsorption d'hydrogène sur un matériau dépend à la surface spécifique de la matière et que des températures plus élevées réduiront la capacité d'adsorption. Cependant, la capacité de stockage totale d'un solide poreux est non seulement la capacité d'adsorption, mais aussi la somme des contributions dues à l'adsorption en surface continue et qui est en raison de la compression dans le vide[5].



### 2.1.1. Avantages et inconvénients de la physisorption

En comparaison avec des hydrures métalliques qui offrent des capacités volumétriques élevées par le biais de dissociation d'adsorption de l'hydrogène, les matériaux absorbants à grande surface offrent les avantages de cinétique rapide de l'hydrogène et les énergies de liaison faible hydrogène. Dans ce processus d'adsorption, la molécule du gaz hydrogène interagit avec des atomes à la surface du matériau et la distance entre la molécule de gaz et la surface se réduit [28]. Par conséquent, il réduit potentiellement les questions de gestion thermique pendant le chargement et le déchargement de l'hydrogène[81]. En raison de cette interaction faible, on observe seulement l'adsorption à basse température. Pour l'adsorption, le problème majeur est de fournir des matériaux légers d'une quantité suffisante de sites de liaison [45]. Un nombre des matériaux peut être utilisé pour l'adsorption, tels que le graphite, les nanotubes de carbone [82], zéolites, cadres organiques en métal, composés d'intercalation et ainsi de suite [83]. Les grands avantages d'adsorption sont la faible pression de fonctionnement, les matériaux peu coûteux utilisés et la conception simple du système de stockage. Cependant, des inconvénients majeurs

sont rencontrés, y compris l'obligation de basse température et haute pression d'hydrogène de stockage, avec faible densité gravimétrique et volumétrique de l'hydrogène[82].

## 2.2. Stockage par chimisorption

L'entreposage des produits chimiques utilise des technologies dans l'hydrogène généré par une réaction chimique. Les matériaux qui stockent l'hydrogène par le biais de stockage des produits chimiques sont l'ammoniac (NH<sub>3</sub>), hydrides métallique, acide formique, hydrates de carbone, carbone hydro synthétique [27]. La chimisorption implique la formation de liaisons covalentes ou ioniques, ainsi que l'échange de la charge de l'adsorbat. L'adsorbat doit surmonter un obstacle éventuel associé à la rupture de liaisons chimiques requis pour la chimisorption ultérieure ; et qui plus est, si elle apparaît sous la forme d'une molécule, il doit passer à la diffusion atomique[84].

Tableau III.1: Comparaison entre les différentes méthodes de stockage d'hydrogène [27].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Type de connexion	Physique	Chimique
Chaleur d'adsorption	≤ 6 Kcal /mole	> 10 Kcal/mol
Température du processus	Favorisé en abaissant la température	Favorisé en augmentant la température
Désorption	Facile	Difficile

## 3. Modélisation mathématique du phénomène d'adsorption

### 3.1. Adsorption et volume de la phase adsorbée

La quantité adsorbée absolue ( $n_a$ ) peut être définie comme la quantité de gaz contenue dans le volume d'adsorption  $V_a$ , l'espace où la densité de l'adsorbat est supérieure à celle du gaz [85]:

$$n_a = \frac{n_{tot}}{m_s} - \rho_g V_{g.sys} = \frac{n_{tot}}{m_s} - \rho_g (V_{v.sys} - V_a) \quad (III.-1)$$

Pour être cohérent avec la littérature, la quantité de gaz adsorbé,  $n_a$ , ainsi que les volumes,  $V_a$ ,  $V_{v.sys}$  et  $V_g$ , sont exprimés par unité de masse d'adsorbant.

$m_s$  : la masse de l'adsorbant.

$\rho_g$  : la densité de la matière à l'état gazeux.

$V_{g.sys}$  : le volume dans lequel l'adsorbable est sous forme gazeuse.

$V_{v.sys}$  : volume total sous vide du système adsorption.

Le volume vide,  $V_{v.sys}$ , peut être mesuré par l'expansion de l'hélium et le volume  $V_a$  ne peut pas être mesuré séparément.

L'adsorption en excès ( $n_{ex}$ ) est déduite en mesurant la quantité supplémentaire de gaz présent dans  $V_v.sys$  en raison de l'adsorption. Donc :

$$n_{ex} = \frac{n_{tot}}{m_s} - \rho_g V_{v.sys} \quad \dots\dots\dots(III-2)$$

La Fig. III.3 illustre la différence entre  $n_a$  et  $n_{ex}$ . En ce qui concerne l'adsorption absolue,  $n_{ex}$  est donné par:

$$n_{ex} = n_a - \rho_g V_a = n_a \left[ 1 - \frac{\rho_g}{\rho_a} \right] \quad \dots\dots\dots(III-3)$$

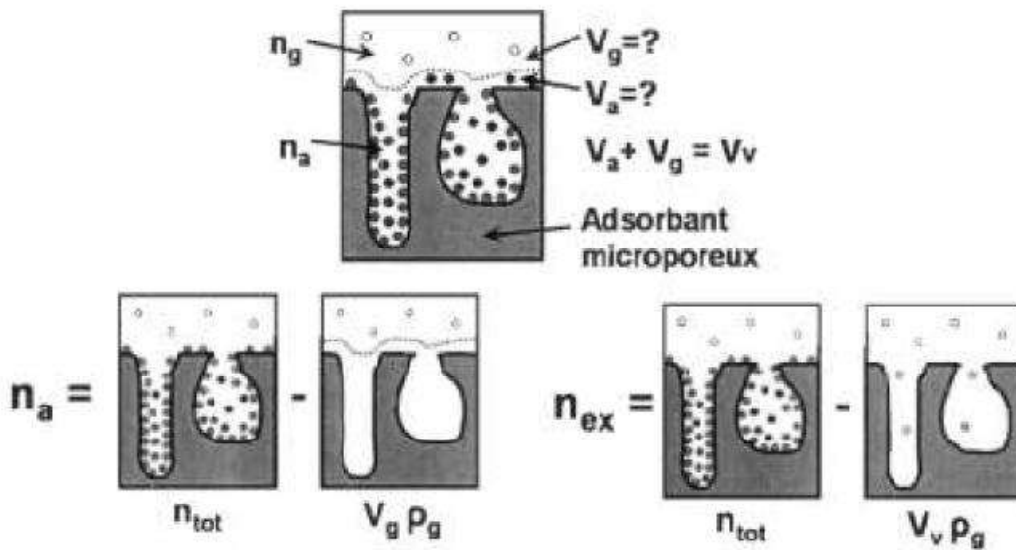


Fig. III.3: Différence entre l'adsorption absolue ( $n_a$ ) et l'adsorption en excès ( $n_{ex}$ )[ 85].

À haute pression et à basse température, la quantité de gaz adsorbée augmente avec une pression à l'approche de la saturation asymptotique, tandis que la densité de la matière à l'état gazeux présente des augmentations monotone avec la pression[85, 86].

### 3.2. Schémas d'adsorption

Plusieurs modèles permettent de représenter l'adsorption. Nous exposons ici quelques-uns les plus important.

#### 3.2.1. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir est un des premiers modèles d'adsorption développés et le plus célèbre. Pour ce faire, nous considérons qu'il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbés, mais seulement entre l'adsorbant et l'adsorbant. Une seule couche (monocouche) peut être adsorbée.

### 3.2.2. Modèle BET (Brunauer-Emmett-Teller)

Emmett et Brunauer ont remarqué que pour plusieurs gaz à proximité de leur point d'ébullition, l'adsorption n'adopte pas la saturation typique du remplissage d'une monocouche, mais plutôt une isotherme de Type II. Il a été conclu que les molécules adsorbées d'une couche peuvent devenir à leur tour des sites d'adsorption pour la formation d'une autre couche et ainsi de suite jusqu'à la pression de saturation  $P_0$ . Le modèle de pari par conséquent étend le modèle de Langmuir pour la formation de plusieurs couches et étant donné que l'énergie d'activation des couches supérieures correspond à l'énergie de la liquéfaction de l'adsorbat [87].

### 3.2.3. Modèle de Dubinin-Astakhov

Le modèle Dubinin-Astakhov (D-A) a été spécialement conçu pour décrire le remplissage des pores par un gaz sous-critique dans un adsorbant microporeux. L'adsorption est donnée par l'expression suivante qui est basée sur une distribution de Weibull pour le remplissage des micropores [88]:

$$\theta = \frac{n_0}{n_{max}} = \exp \left[ - \left[ \frac{A}{\varepsilon} \right]^m \right] \quad \dots\dots\dots(III-4)$$

Où:

$$A = RT \ln \left( \frac{P_0}{P} \right) \quad \dots\dots\dots(III-5)$$

$\theta$  : le taux de remplissage des micropores et il est donnée par une fonction de A

A: travail molaire différentiel maximum

P: pression d'équilibre

$P_0$  : pression de saturation

T : température d'équilibre

E : paramètre d'échelle de la distribution.

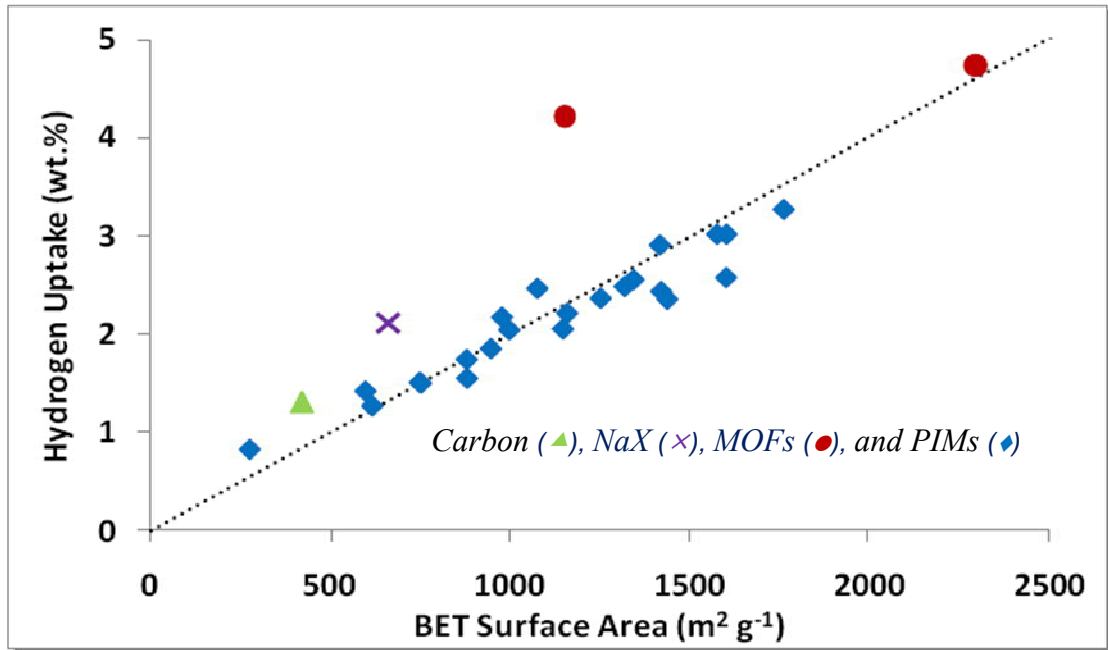
## 4. Discussion du mécanisme de stockage par adsorption

La texture de la surface et la structure de l'adsorbant jouent un rôle crucial dans l'adsorption de gaz, et en optimisant ces propriétés, une amélioration de leur potentiel d'adsorption est possible. Les meilleurs candidats pour stocker l'hydrogène sous forme moléculaire sont des matériaux nano structurés très poreux[89].

Parmi ceux-ci, il est possible de distinguer quatre classes principales : zéolites, matériaux de charbon, cadres métallo-organiques (MOF) et polymères poreux.

Malgré l'application de la méthode de pari aux matériaux microporeux étant plutôt brut, une grande surface apparente de pari est toujours considérée comme une propriété de clé pour une capacité de stockage d'hydrogène à basse température par adsorption. Son succès est probablement en raison de la facilité à laquelle la « zone » que la méthode fournit peut être facilement imaginée [89]. Les matériaux purement microporeux ont souvent un Type d'isotherme avec un plateau horizontal qui fournit la capacité de micropore. Cependant, c'est rarement observé, et plutôt isothermes composites, soient de Type I et de Type II ou de Type I et Type IV sont plus typiques. La première combinaison serait une conséquence de micropores et la surface externe et le second serait une conséquence de micropores et mesures. Un autre problème se trouve avec des matériaux non cristalline, où un degré de gonflement de pore peut être confondu avec la surface externe ou les mesures ou les deux. La corrélation entre la surface de pari et de certains matériaux poreux de la littérature a été illustrée. La corrélation entre la surface BET (tel qu'il est déterminé par adsorption d'azote à 77 K) et la capacité de stockage d'hydrogène gravimétrique excès (à 77 K et 15 bar) de tous les matériaux microporeux sont rapportés. Le règle de Chahine suggère que, pour chaque  $\text{g}^{-1}$  de  $500 \text{ m}^2$ , la capacité de stockage d'hydrogène maximale augmente de 1 wt.%[89].Panella et coll ont mesuré une série de matériaux à base de charbon et ont trouvé une corrélation de 0,96 wt.% pour chaque  $\text{g}^{-1}$  de  $500 \text{ m}^2$ [90].À l'aide de toutes les matières dans le cadre de cette enquête, cette corrélation s'est avérée pour être wt.% 0.99 pour chaque  $\text{g}^{-1}$  de  $500 \text{ m}^2$ , avec cette valeur passant à 0,94 wt.% en utilisant seulement les PIMs[91]. Les superficies de pari utilisé pour les deux matériaux MOF (dans la figure. III.4) ont été signalés par Panella et al [92]. Cependant, pour la corrélation dans la zone de captation et de surface hydrogène il suggère que pour Cu-BTC la superficie mise doit être plus près de  $2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Une superficie de pari de  $1507 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  a été rapportée par Rowsell et Yaghi[93].





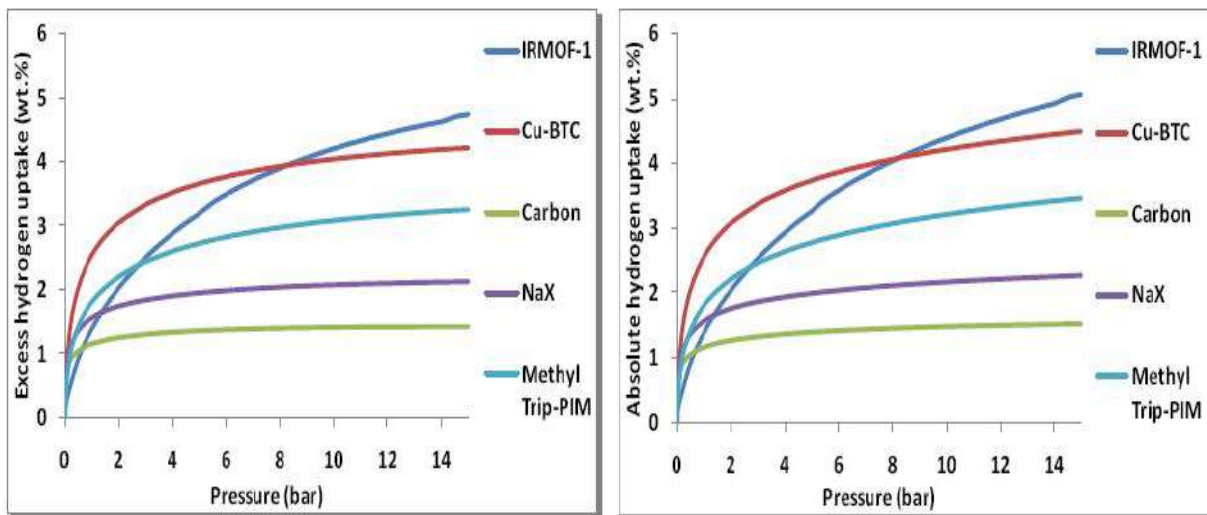
**Fig. III.4:**Corrélation entre la surface BET et la capacité de stockage d'hydrogène (à 15 bar et 77 K) des matériaux microporeux. La ligne pointillée représente la règle de Chahine [89, 91].

La précision de la mesure de la capacité de stockage de l'hydrogène de matériaux microporeux dépend de plusieurs facteurs. Outre, les problèmes évidents tels que l'étalonnage de l'équipement et la pureté du gaz, pour atteindre un équilibre et un dégazage adéquats, ont aussi montré une source d'erreurs substantielles. En effet pour un système volumétrique, la masse « sèche » de l'adsorbant est généralement seulement mesurée une fois (avant ou après l'étude de l'adsorption). Cela peut conduire à des erreurs substantielles dans la capacité de stockage mesurée si les impuretés sont introduites pendant le transfert de l'échantillon ou de la mesure.

Une des conclusions de ce point intéressant a été la différence de dégazage fois entre différents matériaux [94]. Les matériaux zéolite par exemple typiquement désorbés à moins de 1000 minutes à une température optimale ; considérant que les cadres métallo-organiques a pris plus de 1500 minutes. C'est censé pour être due en partie à des impuretés différentes (telles que les solvants et eau), qui sont présentes dans les pores de chaque matériau. Il n'était pas possible de dégazer pleinement les cadres métallo-organiques après 1500 minutes. Toutefois, le taux de perte de masse à ce stade était inférieure à 0,01 mg / heure. Il n'était pas possible de dégazer les matériaux pour des durées plus longues en raison de contraintes de temps sur l'équipement, et il avait été démontré que plus longs avaient peu d'effet sur la capacité de l'hydrogène enregistrée. Toutefois, cela a fait introduire un problème lorsque l'on mesure plusieurs isothermes dos à dos.

Il est nécessaire de dégazer les matériaux entre deux isothermes, de mesure, si par exemple, on pensait que les impuretés ont été introduites dans la conduite de gaz (par exemple en raison du changement de bouteilles de gaz). Une nouvelle masse sèche devait être enregistrée pour chaque isotherme sur dégazage sinon tous les isothermes ne commencerait à partir de zéro, en raison de petits changements dans la condition dégazée de l'échantillon. Bien que les changements dans la masse sèche a eu un impact relativement faible sur la capacité globale de l'hydrogène, elles peuvent avoir un effet plus important sur l'enthalpie d'adsorption de valeurs enregistrées[94].

Cela n'a pas été trouvé à un tel problème soit avec le matériau de carbone, NaX ou les PIMs. La Fig. III.4 montre une comparaison de l'adsorption d'hydrogène excédentaire et absolue pour certains matériaux poreux. L'effet de la surface peut être vu avec IRMOF-1 affichant la plus grande adsorption d'hydrogène à 15 bar à 77 K.



**Fig. III.5:** Excès gravimétrique (à gauche) et absolu (à droite) d'isothermes pour certains des matériaux poreux mesurés jusqu'à 15 bars d'hydrogène à 77 K. La densité de phase de l'adsorbat a été supposée égale à celle de l'hydrogène au point triple ( $0,077 \text{ g cm}^{-3}$ .)[89].

Il est intéressant de comparer le pourcentage en poids d'hydrogène de différents matériaux sur une plage de pression donnée, Cependant, si l'information est requise sur la forme de la courbe de l'isotherme ou sur un matériau comment étroit est à saturation à une pression donnée fractionnaire couverture devrait être tracée contre pression relative[89].

La forme de la courbe d'une isotherme tracée dans cette manière illustrerait les différences dans l'hétérogénéité des différents adsorbants, parce qu'un puits de surface hétérogène plus adsorbante, à la même pression d'équilibre relatif, comme une surface homogène avec la même capacité globale[95]. Un problème se produit lorsque la température mesurée est dans la région

du diagramme de phase supercritique. Dans cette région, le gaz ne peut pas être saturé pour former un liquide, quelle que soit la température ou la pression.

Malheureusement, pour l'hydrogène, le point critique est 32,97 K et 12.9 bar, et la température de mesure typique pour les matériaux poreux est 77 K[94].

Schmitz et al. ont fait des tentatives semblables à « normaliser » les isothermes d'adsorption en excès afin de comparer leurs formes[96]. Cependant, ils ont choisi de normaliser à une valeur d'adsorption à seulement 20 bars, ce qui suggère que chaque matériau était complètement saturé à cette pression.

**Tableau III.2:** Estimation de la densité de la phase adsorbée en utilisant les valeurs de saturation prédites (absolu d'hydrogène) et le volume total des pores[86, 89, 94,97].

Material	Predicted Saturation		Estimated Adsorbate		Pore Volume (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
	Value (wt.%)		Phase Density (g cm <sup>-3</sup> )		
	Sips	Tóth	Sips	Tóth	
IRMOF-1	9.33	12.43	0.078	0.104	1.19
Cu-BTC	5.77	6.69	0.077	0.089	0.75
Carbon	1.87	2.06	0.039	0.043	0.48

Dans un processus similaire, l'adsorption maximale d'hydrogène peut être convertie en un volume de l'adsorbat en utilisant la densité de l'hydrogène en trois points, ce qui montre alors une bonne corrélation avec les volumes de pores rapportés des matériaux microporeux. Ces corrélations entre la capacité prédite maximale d'hydrogène, la densité d'adsorbat et le volume des pores sont également en accord avec le travail de modélisation effectué par Frost et al. sur les matériaux MOF [91].

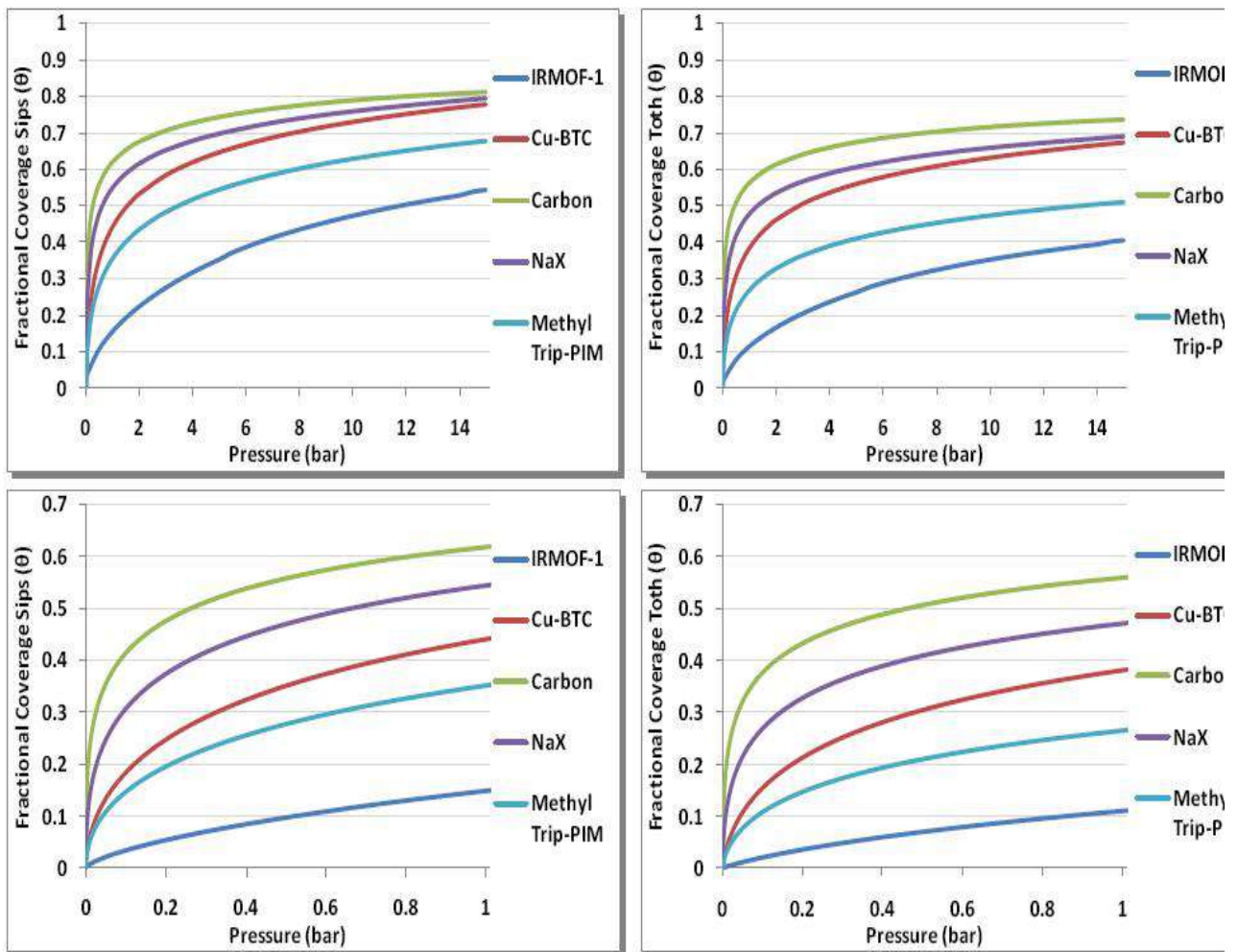
En raison de problèmes de comparaison de la quantité absolue d'adsorption d'hydrogène par rapport à la pression absolue de la phase brute; les comparaisons sont souvent faites en utilisant la couverture fractionnaire. La Fig. III.5 présente cette comparaison en utilisant les modèles de Sips et de Tóth pour prédire la valeur pour une couverture complète. L'effet de l'enthalpie d'adsorption est montré par la raideur des courbes[91].

En effet, le matériau de charbon actif présente la forme de courbe la plus raide et possède l'enthalpie d'adsorption la plus élevée quel que soit le nombre d'isothermes utilisés (à différentes

températures) et la méthode d'ajustement. Le contraire a également été observé, avec IRMOF-1 présentant la forme de courbe la moins profonde et la plus faible enthalpie d'adsorption[97].

NaX présente également une courbe abrupte et une enthalpie d'adsorption élevée par rapport au Cu-BTC et au Trip (Me) –PIM.

Les quantités maximales prédites d'adsorption d'hydrogène suggèrent que les isothermes d'hydrogène de Cu-BTC et le triptycène PIM à base de méthyle devraient être plus comparables entre eux, même cette comparaison directe est difficile en raison de la différence inévitable de pression à laquelle la saturation se produirait[88].



**Fig. III.6:** Comparaison de la couverture fractionnaire et de la pression pour certains matériaux poreux en utilisant les données ajustées de l'équation de Sips (à gauche) et de Tóth (à droite). La valeur maximale d'adsorption de saturation de chaque équation respective a été utilisée comme valeur pour une couverture complète. Les données absolues ont été prises à 77 K jusqu'à 15 bars (en haut) et 1 bar[89, 97].

## 5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons discuté le mécanisme de stockage de l'hydrogène à partir de l'adsorption physique, où nous avons rapporté les avantages et les inconvénients, puis fait une allusion à plusieurs modèles qui permettent de représenter l'adsorption. Ensuite, nous avons étudié un simple mécanisme de stockage de l'hydrogène en utilisant des matériaux d'adsorption et les avons comparés dans différents types, en ce qui concerne la surface BET et capacité de stockage d'hydrogène.

## Conclusion générale

La présente étude a discuté des méthodes de stockage du gaz hydrogène au cours des dernières décennies. Le stockage de l'hydrogène est devenu très important ces dernières années parce que les ressources en combustibles fossiles diminuent et les dommages environnementaux associés à leur combustion sont maintenant indéniablement apparents. Un remplacement propre, abondant et fiable est nécessaire. L'hydrogène est une bonne molécule de stockage d'énergie, mais il ne peut être utilisé que si le confinement et le transport de l'hydrogène sont correctement développés. Les catégories générales de stockage d'hydrogène discutées dans ce mémoire incluent des techniques mécaniques, telles que le refroidissement et la compression du gaz, les matériaux primaires, telles que les hydrures chimiques, qui contiennent de l'hydrogène lié chimiquement à des atomes non hydrogène et des matériaux d'adsorption nanostructures. Les techniques sont à différents stades de leur développement et montrent un large éventail de capacités de stockage gravimétrique et volumétrique de l'hydrogène. Les résultats théoriques sont encourageants, mais un système expérimental est capable d'atteindre les objectifs fixés et par conséquent, la recherche approfondie dans ce domaine doit être continué.

## Références bibliographiques

1. Thomas, K.M., *Hydrogen adsorption and storage on porous materials*. Catalysis Today, 2007. **120**(3-4): p. 389-398.
2. Bastos-Neto, M., et al., *Assessment of hydrogen storage by physisorption in porous materials*. Energy & Environmental Science, 2012. **5**(8): p. 8294-8303.
3. Roszak, R., et al., *Hydrogen storage by adsorption in porous materials: Is it possible?* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2016. **496**: p. 69-76.
4. Miltner, A., et al., *Renewable hydrogen production: a technical evaluation based on process simulation*. Journal of Cleaner Production, 2010. **18**: p. S51-S62.
5. Dutta, S., *A review on production, storage of hydrogen and its utilization as an energy resource*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014. **20**(4): p. 1148-1156.
6. Holladay, J.D., et al., *An overview of hydrogen production technologies*. Catalysis Today, 2009. **139**(4): p. 244-260.
7. Huang, C., et al., *Development of efficient photoreactors for solar hydrogen production*. Solar Energy, 2011. **85**(1): p. 19-27.
8. Markandya, A. and P. Wilkinson, *Electricity generation and health*. The Lancet, 2007. **370**(9591): p. 979-990.
9. Oh, Y.-K., et al., *Current status of the metabolic engineering of microorganisms for biohydrogen production*. Bioresource Technology, 2011. **102**(18): p. 8357-8367.
10. Brentner, L.B., J. Peccia, and J.B. Zimmerman, *Challenges in developing biohydrogen as a sustainable energy source: implications for a research agenda*. Environmental science & technology, 2010. **44**(7): p. 2243-2254.
11. Vijayaraghavan, K., R. Karthik, and S.P. Kamala Nalini, *Hydrogen production by Chlamydomonas reinhardtii under light driven sulfur deprived condition*. International Journal of Hydrogen Energy, 2009. **34**(19): p. 7964-7970.
12. Zheng, Y., X. Chen, and Y. Shen, *Commodity Chemicals Derived from Glycerol, an Important Biorefinery Feedstock*. Chemical Reviews, 2008. **108**(12).
13. Adhikari, S., S.D. Fernando, and A. Haryanto, *Hydrogen production from glycerin by steam reforming over nickel catalysts*. Renewable Energy, 2008. **33**(5): p. 1097-1100.
14. Ni, M., et al., *An overview of hydrogen production from biomass*. Fuel Processing Technology, 2006. **87**(5): p. 461-472.
15. Elam, C.C. and R.J. Evans, *Overview of hydrogen production*. Prepared Paper-American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry, 2004. **49**(2): p. 481-482.



16. King, R.L. and G.G. Botte, *Hydrogen production via urea electrolysis using a gel electrolyte*. Journal of Power Sources, 2011. **196**(5): p. 2773-2778.
17. Boggs, B.K., R.L. King, and G.G. Botte, *Urea electrolysis: direct hydrogen production from urine*. Chemical Communications, 2009(32): p. 4859-4861.
18. Botte, G., *Electrolysis of urea/urine to produce ammonia and hydrogen, electrolysis of urea/urine to ammonia, and methods, uses, and fuel cells related thereto*. US Pat, 2007. **60**(980): p. 056.
19. Wrana, N., et al., *Hydrogen gas production in a microbial electrolysis cell by electrohydrogenesis*. Journal of Cleaner Production, 2010. **18**: p. S105-S111.
20. Siso, M.G., *The biotechnological utilization of cheese whey: a review*. Bioresource Technology, 1996. **57**(1): p. 1-11.
21. Stamatelatou, K., et al., *Production of gaseous biofuels and electricity from cheese whey*. Industrial & engineering chemistry research, 2010. **50**(2): p. 639-644.
22. Castelló, E., et al., *Feasibility of biohydrogen production from cheese whey using a UASB reactor: links between microbial community and reactor performance*. International Journal of Hydrogen Energy, 2009. **34**(14): p. 5674-5682.
23. Venetsaneas, N., et al., *Using cheese whey for hydrogen and methane generation in a two-stage continuous process with alternative pH controlling approaches*. Bioresource Technology, 2009. **100**(15): p. 3713-3717.
24. Bai, X.-f., Y. Cao, and W. Wu, *Photocatalytic decomposition of H<sub>2</sub>S to produce H<sub>2</sub> over CdS nanoparticles formed in HY-zeolite pore*. Renewable Energy, 2011. **36**(10): p. 2589-2592.
25. Ball, M. and M. Wietschel, *The hydrogen economy: opportunities and challenges 2009*: Cambridge University Press.
26. Zhang, F., et al., *The survey of key technologies in hydrogen energy storage*. International Journal of Hydrogen Energy, 2016. **41**(33): p. 14535-14552.
27. Niaz, S., T. Manzoor, and A.H. Pandith, *Hydrogen storage: Materials, methods and perspectives*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015. **50**: p. 457-469.
28. Züttel, A., *Materials for hydrogen storage*. Materials Today, 2003. **6**(9): p. 24-33.
29. Gaboriaud, R., *Thermodynamique: éléments fondamentaux de l'énergétique et de la cinétique chimique* 1998: Ellipses.
30. Adamson, A.W. and A.P. Gast, *Physical chemistry of surfaces*. 1967.
31. Gregg, S.J.a.S., K. S. W., , *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Academic Press Inc. (London) Ltd., 1982: p. 303.



32. *ADSORPTION TECHNOLOGY*. 2015: p. 29-62.
33. DUBININ, M.M., *Physical Adsorption of Gases and Vapors in Micropores*. Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the USSR, Moscow, USSR, 1975: p. 1-70.
34. Gong, W.-X., et al., *Adsorption of fluoride onto different types of aluminas*. Chemical Engineering Journal, 2012. **189-190**: p. 126-133.
35. Zyaykina, A.B.a.N.N., *ADSORBENTS AND ADSORPTION PROCESSES FOR POLLUTION CONTROL*. Department of Chemical Engineering – CHIS 2, Vrije Universiteit Brussel, Belgium: p. 1-10.
36. Purewal, C.A.a.J., *Storage Materials Based on Hydrogen Physisorption*. Downloaded by [New York University (NYU)], 2012: p. 213-238.
37. Myers, A. and P. Monson, *Adsorption in porous materials at high pressure: theory and experiment*. Langmuir, 2002. **18**(26): p. 10261-10273.
38. Yürüm, Y., A. Taralp, and T.N. Veziroglu, *Storage of hydrogen in nanostructured carbon materials*. International Journal of Hydrogen Energy, 2009. **34**(9): p. 3784-3798.
39. Sircar, S., *Gibbsian Surface Excess for Gas Adsorptions Revisited*. American Chemical Society, 1999: p. 3670-3682.
40. K. S. W. SING (UK, C.D.H.E.U.R.A.W.H.F.L.M.N.R.A.P., *REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS/SOLID SYSTEMS with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity*. Pure & Appl. Chem., Vol. 57, No. 4., 1984: p. 03—619
41. Cranston, R.W. and F.A. Inkley, *17 The Determination of Pore Structures from Nitrogen Adsorption Isotherms*, in *Advances in Catalysis*, A. Farkas, Editor 1957, Academic Press. p. 143-154.
42. Gruber, H.L., *An Adsorption Flow Method for Specific Metal Surface Area Determination*. Analytical Chemistry, 1962. **34**(13): p. 1828-1831.
43. Nelsen, F.M. and F.T. Eggertsen, *Determination of Surface Area. Adsorption Measurements by Continuous Flow Method*. Analytical Chemistry, 1958. **30**(8): p. 1387-1390.
44. pornjuk, *computational studies of Hydrogen storage Materials*. uppsala universitet, 2010.
45. Joyner, L.G., E.P. Barrett, and R. Skold, *The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. II. Comparison between Nitrogen Isotherm and Mercury Porosimeter Methods*. Journal of the American Chemical Society, 1951. **73**(7): p. 3155-3158.

46. Barrett, E.P., L.G. Joyner, and P.P. Halenda, *The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms*. Journal of the American Chemical Society, 1951. **73**(1): p. 373-380.
47. Groen, J.C., L.A.A. Peffer, and J. Pérez-Ramírez, *Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis*. Microporous and Mesoporous Materials, 2003. **60**(1): p. 1-17.
48. Gidley, D.W., et al., *Determination of pore-size distribution in low-dielectric thin films*. Applied Physics Letters, 2000. **76**(10): p. 1282-1284.
49. Krishna, R. and L.J.P. van den Broeke, *The Maxwell-Stefan description of mass transport across zeolite membranes*. The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal, 1995. **57**(2): p. 155-162.
50. Ströbel, R., et al., *Hydrogen storage by carbon materials*. Journal of Power Sources, 2006. **159**(2): p. 781-801.
51. Czujko, R.A.V.T. and Z.S. Wronski, *Nanomaterials for Solid State Hydrogen Storage*. Springer Science+Business Media, LLC 2009, 2009.
52. Gary G. Tibbetts\*, G.P.M., Charles H. Olk, *Hydrogen storage capacity of carbon nanotubes, filaments, and vapor-grown fibers*. Materials and Processes Laboratory, General Motors R&D Center, MC 480-106-224, 30500 Mound Road, Warren, MI 48090-9055, USA, 2001: p. 2291–2301.
53. Panella, B., M. Hirscher, and S. Roth, *Hydrogen adsorption in different carbon nanostructures*. Carbon, 2005. **43**(10): p. 2209-2214.
54. E. L. Pace and A. R. Siebert, *Heat of adsorption of parahydrogen and orthodeuterium on Graphon*, . J Phys Chem-US 63 (9). 1959: p. 1398–1400.
55. Johnson, Q.Y.W.a.J.K., , *Molecular simulation of hydrogen adsorption in single-walled carbon nanotubes and idealized carbon slit pores*,. J Chem Phys 110 (1),(1999), 1999: p. 577–586
56. S. Patchkovskii and T. Heine, *Evaluation of the adsorption free energy of light guest molecules in nanoporous host structures*,. Phys Chem Chem Phys 9 (21), (2007). 2007: p. 2697–2705.
57. Langmi, H.W., et al., *Hydrogen adsorption in zeolites A, X, Y and RHO*. Journal of Alloys and Compounds, 2003. **356-357**: p. 710-715.

58. al erroungani, < fabrication et experimentation d'un refrigerateur solaire a adsorption utilisant le couple charbon actif- methanol dans le site de raba>. thèse de doctorat d'état, 23 juin 2007.
59. P.Broom, d., *Hydrogen-Storage-Materials-The-Characterisation-of-Their-Storage-Properties*. Springer London Dordrecht Heidelberg New York, 2011.
60. Dubinin, M.M., *Physical Adsorption of Gases and Vapors in Micropores*, in *Progress in Surface and Membrane Science*, D.A. Cadenhead, J.F. Danielli, and M.D. Rosenberg, Editors. 1975, Elsevier. p. 1-70.
61. Feng, X., X. Ding, and D. Jiang, *Covalent organic frameworks*. Chemical Society Reviews, 2012. **41**(18): p. 6010-6022.
62. Ding, S.-Y. and W. Wang, *Covalent organic frameworks (COFs): from design to applications*. Chemical Society Reviews, 2013. **42**(2): p. 548-568.
63. Furukawa, H. and O.M. Yaghi, *Storage of Hydrogen, Methane, and Carbon Dioxide in Highly Porous Covalent Organic Frameworks for Clean Energy Applications*. Journal of the American Chemical Society, 2009. **131**(25): p. 8875-8883.
64. Furukawa, H.a.Y., O. M., , *Storage of Hydrogen, Methane, and Carbon Dioxide in Highly Porous Covalent Organic Frameworks for Clean Energy Applications*. Journal of the American Chemical Society, 2009. **131**(25) .): p. 8875-8883.
65. Murray, L.J., M. Dinca, and J.R. Long, *Hydrogen storage in metal-organic frameworks*. Chemical Society Reviews, 2009. **38**(5): p. 1294-1314.
66. Collins, D.J. and H.-C. Zhou, *Hydrogen storage in metal-organic frameworks*. Journal of Materials Chemistry, 2007. **17**(30): p. 3154-3160.
67. Suh, M.P., et al., *Hydrogen Storage in Metal–Organic Frameworks*. Chemical Reviews, 2012. **112**(2): p. 782-835.
68. Hu, Y.H. and L. Zhang, *Hydrogen Storage in Metal–Organic Frameworks*. Advanced Materials, 2010. **22**(20): p. E117-E130.
69. RICHARD, M.-A., *ADSORPTION DE GAZ SUR LES MATÉRIAUX MICROPOREUX MODÉLISATION, THERMODYNAMIQUE ET APPLICATIONS*. Université du Québec à Trois-Rivières Service de la bibliothèque, 2009: p. 1-227.
70. Zhao, W., et al., *Optimization of activated carbons for hydrogen storage*. International Journal of Hydrogen Energy, 2011. **36**(18): p. 11746-11751.

71. Hildbrand Catherine et al, *A new fabrication et experimentation d'un refrigerateur solaire a adsorption utilisant le couple charbon actif- methanol dans le site de raba*. 23 juin 2007. **77**( 3, September 2004).
72. YU, Z., *EQUILIBRIUM AND KINETICS STUDIES OF HYDROGEN STORAGE ONTO HYBRID ACTIVATED CARBON-METAL ORGANIC FRAMEWORK ADSORBENTS PRODUCED BY MILD SYNTHESSES*. Sciences Pour l'Ingénieur, Géosciences, Architecture (ED 498), 2016: p. 1-206.
73. Davankov, V.A., Rogozhin, S. V., and Tsyurupa, M. P., . *Macronet Polystyrene Structures for Ionites and Methods of Producing Same*. United States Patent and Trademark Office, 3 729 457, , 1973.
74. McKeown, N.B., Budd, P. M., and Book, D.,, *Microporous Polymers as Potential Hydrogen Storage Materials*. . Macromolecular Rapid Communications, 2007 . **28**(9), 2007: p. 995-1002.
75. Budd, P.M., Butler, A., Selbie, J., Mahmood, K., McKeown, N. B., Ghanem, B., Msayib, K., Book, D., and Walton, A., , *The Potential of Organic Polymer-Based Hydrogen Storage Materials*. . Physical Chemistry Chemical Physics, 2007. **9**(15): p. . 2007: p. 1802-1808.
76. Bajpai, A. and M. Rajpoot, *Adsorption Techniques-A Review*.
77. Viswanathan, B., *Chapter 10 - Hydrogen Storage*, in *Energy Sources* 2017, Elsevier: Amsterdam. p. 185-212.
78. Brunauer, S., P.H. Emmett, and E. Teller, *Adsorption of gases in multimolecular layers*. Journal of the American Chemical Society, 1938. **60**(2): p. 309-319.
79. Beebe, R., et al., *Heats of adsorption on carbon black. I*. Journal of the American Chemical Society, 1947. **69**(1): p. 95-101.
80. Zhou, L., *Progress and problems in hydrogen storage methods*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2005. **9**(4): p. 395-408.
81. Satyapal, S., et al., *The U.S. Department of Energy's National Hydrogen Storage Project: Progress towards meeting hydrogen-powered vehicle requirements*. Catalysis Today, 2007. **120**(3): p. 246-256.
82. Froudakis, G.E., *Hydrogen storage in nanotubes & nanostructures*. Materials Today, 2011. **14**(7): p. 324-328.
83. Klebanoff, L., *Hydrogen storage technology: materials and applications* 2012: CRC Press.

84. Bulyarskii, S.V. and A.S. Basaev, *Chemisorption of hydrogen by carbon nanotubes*. Technical Physics, 2009. **54**(11): p. 1612.
85. SIRCAR, S., « *Gibbsian Surface Excess for Gas Adsorption - Revisited*». . Industrial and Engineering Chemistry Research. , 1999. **38** (10): p. 3670-3682.
86. Myers, A.e.P.A.M., « *Adsorption in Porous Materials at High Pressure: Theory and experiment* ». Langmuir, 2002. **18**(26): p. 10261-10273.
87. Rouquerol, F., J. Rouquerol et K. Sing. , *Adsorption by Powders and Porous Solids Principles, Methodology and Applications*. . . San Diego: Academic Press, 1998.
88. Dubinin, M.M., « *Physical Adsorption of Gases and Vapors in Micropores* ». In D.A. Cadenhead, J.F. Danielli and M.D. Rosenberg, (éd), . Progress in Membrane and Surface Science, New York: Academic Press,, . 1975. **Vol. 9, ch. 1**( pp.I-70).
89. Chahine, R.a.B., T. K, *Characterization and Optimization of Adsorbents for Hydrogen Storage*. Hydrogen Energy Progress XI, Proceedings of the 11th World Hydrogen Energy Conference 1996: p. 1259-1263.
90. Panella, B., Hirscher, M., and Roth, S, *Hydrogen adsorption in different carbon nanostructures*. Carbon, 2005, 2005(43(10)): p. 2209-2214.
91. Frost, H., Duren, T., and Snurr, R. Q, *Effects of Surface Area, Free Volume, and Heat of Adsorption on Hydrogen Uptake in Metal-Organic Frameworks*. Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(19): p. 9565-9570.
92. Panella, B.a.H., M, *Hydrogen Physisorption in Metal-Organic Porous Crystals*. *Advanced Materials*. 2005. **17**(5): p. 538-541.
93. Rowsell, J.L.C.a.Y., O. M., *Effects of Functionalization, Catenation, and Variation of the Metal Oxide and Organic Linking Units on the Low-Pressure Hydrogen Adsorption Properties of Metal-Organic Framework*. Journal of the American Chemical Society, 2006. **128**(4): p. 1304-1315.
94. Rouquerol, J., Llewellyn, P., and Rouquerol, F., *Is the BET Equation Applicable to Microporous Adsorbents?, in Studies in Surface Science and Catalysis*. Elsevier, 2007: p. 49-56.
95. Tóth, J., *Adsorption: Theory, Modelling, and Analysis*. Surfactant Science Series, ed. Hubbard A. T, 2002. **107**: p. 878.
96. Schmitz, B., Muller, U., Trukhan, N., Schubert, M., Férey, G., and Hirscher, M., *Heat of Adsorption for Hydrogen in Microporous High-Surface-Area Materials*. Chemphyschem, 2008. **9**(15): p. 2181-2184.

97. Wood, C.D., Tan, B., Trewin, A., Niu, H. J., Bradshaw, D., Rosseinsky, M. J., Khimyak, Y. Z., Campbell, N.L., Kirk, R., Stockel, E., and Cooper, A. I, *Hydrogen Storage in Microporous Hypercrosslinked Organic Polymer Networks. Chemistry of Materials*,. 2007. **19(8)**: p. 2034-2048.