

LIBS Picoseconde sur la zéolithe MFI pour caractériser son stockage en hydrogène

Talla Sorelle TEMBONSO^{1 ‡}, Arnaud BULTELL¹, Vincent MOREL¹, Françoise MAUGE², Alexandre VIMONT², Philippe BAZIN²

¹ CORIA, UMR 6614, Université de Rouen, 76801 Saint-Etienne du Rouvray, FRANCE

² LCS, UMR 6506, Université de Caen, 14050 Caen, FRANCE

‡ tembonst@coria.fr

CONTEXTE & OBJECTIFS

Pour résoudre certains problèmes de transition énergétique et augmenter l'utilisation des énergies décarbonées, les zéolithes sont des réservoirs très prometteurs pour le stockage de l'hydrogène. Une zéolithe est un solide cristallin très poreux constitué de silicium (Si), d'aluminium (Al), d'oxygène (O) et de cation (proton, zinc ou sodium,...). Les pores des zéolithes peuvent stocker des gaz moléculaires comme l'eau, l'éthylène, l'hydrogène, etc. Dans les pores d'une zéolithe dont le cation est le proton, l'hydrogène a été stocké. Pour mesurer la quantité d'hydrogène stocké dans cette zéolithe, la LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy) est une des techniques *in situ* qui peut être utilisée car elle a déjà permis de retrouver l'hydrogène dans plusieurs échantillons.

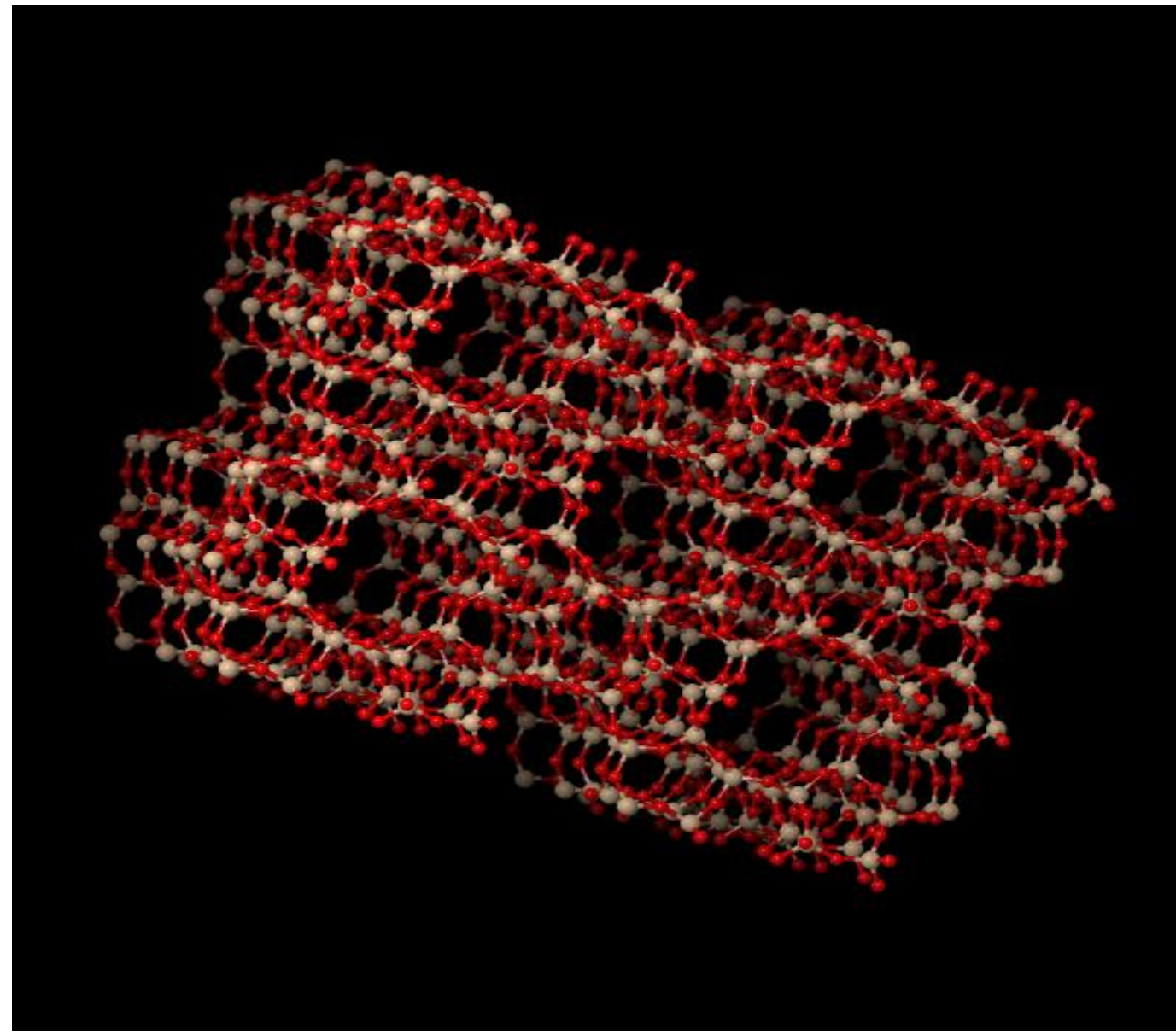
Objectifs :

➢ Mesurer par LIBS la concentration de l'hydrogène présent dans les zéolithes et vérifier cette concentration par spectroscopie infrarouge.

⇒ Première étude sur la recherche des raies d'aluminium dans le plasma d'une zéolithe MFI (MFI-15) avec un rapport Si/Al=15 et induit par des impulsions laser picoseconde à pression atmosphérique.

STRUCTURE D'UNE ZÉOLITHE

Structure cristalline d'une zéolithe MFI



© 2017 (IZA-SC) database

Détails sur l'organisation des atomes dans une zéolithe

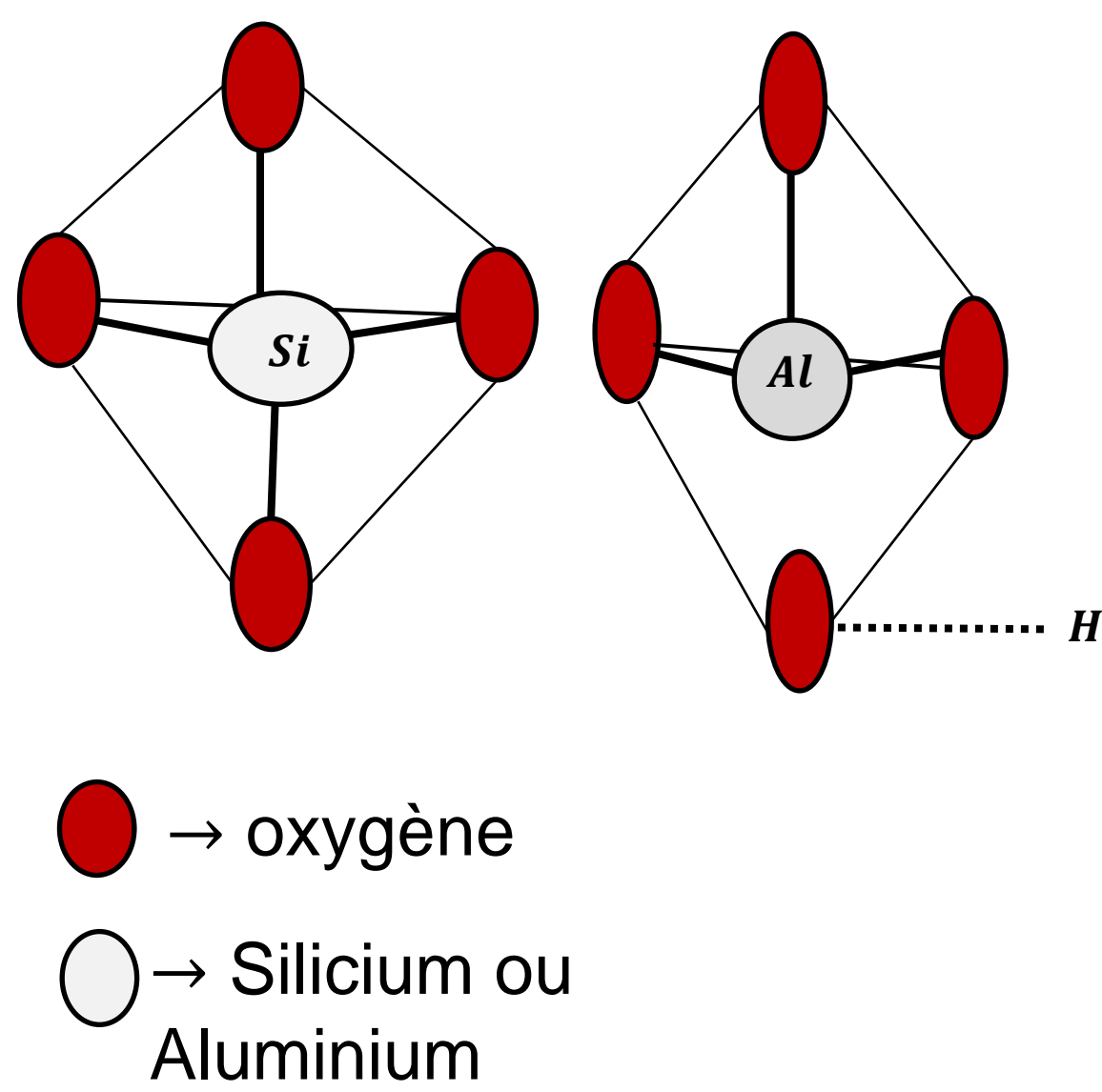
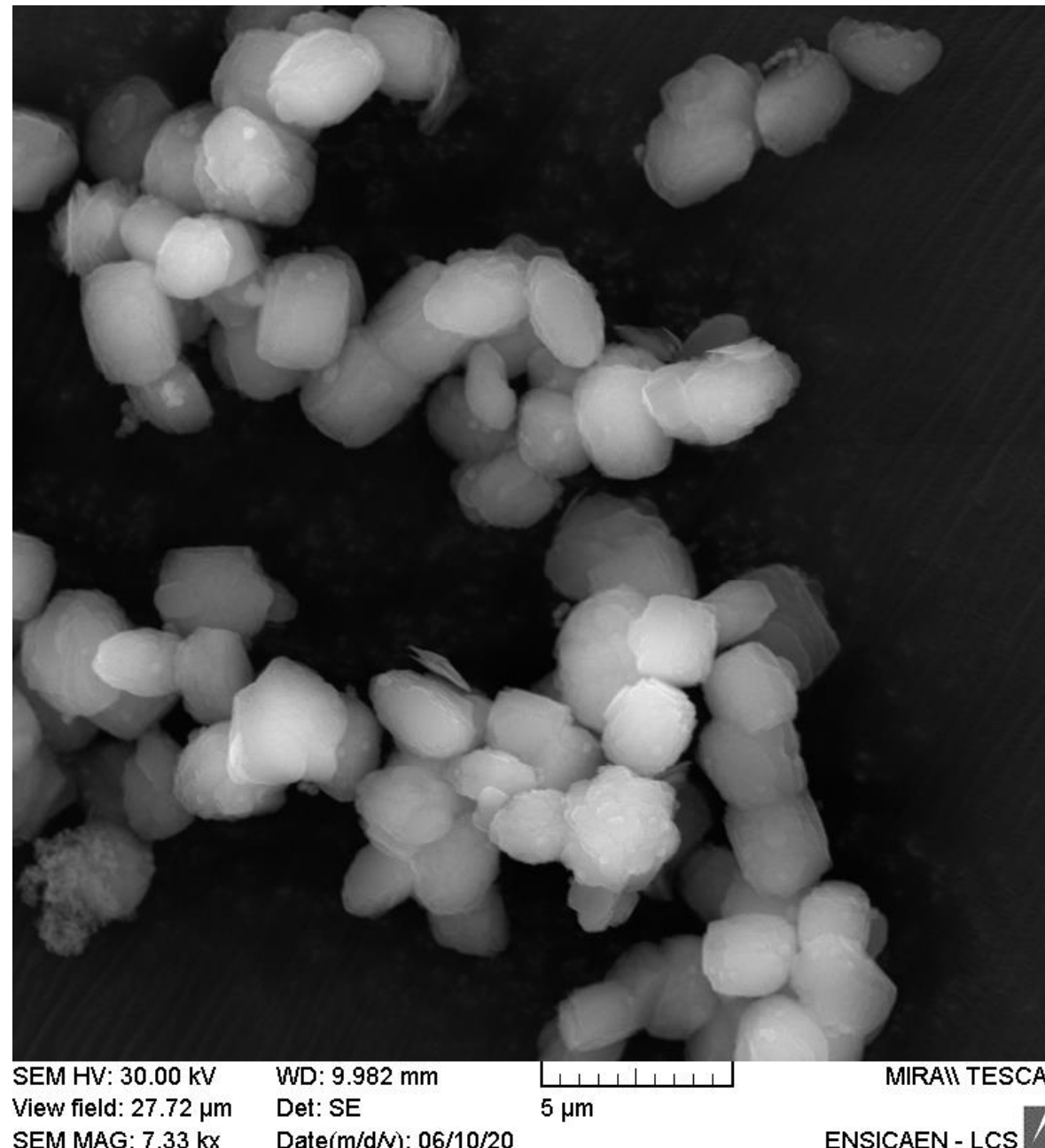


Image de la MFI-15 au MEB



Caractéristiques de la zéolithe MFI-15

Formule chimique : $[Al_xSi_{96-x}O_{192}]H_x$

Rapport Si/Al=15

L'aire de la surface de l'échantillon mesuré par la méthode BET : $S_{BET}=413 \text{ m}^2/\text{g}$

L'aire de la surface externe de l'échantillon mesuré par la méthode t-plot : $S_{t_plot}=29 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$

Le volume de microporosité mesuré par la méthode de t-plot : $V_{t_plot} = 0,166 \text{ cm}^3/\text{g}$

Ces caractéristiques ont été déterminées avec N_2 à 77 K.

MFI : Mobil Five ; MEB : Microscope Electronique à Balayage ; BET : Brunauer-Emmett-Teller

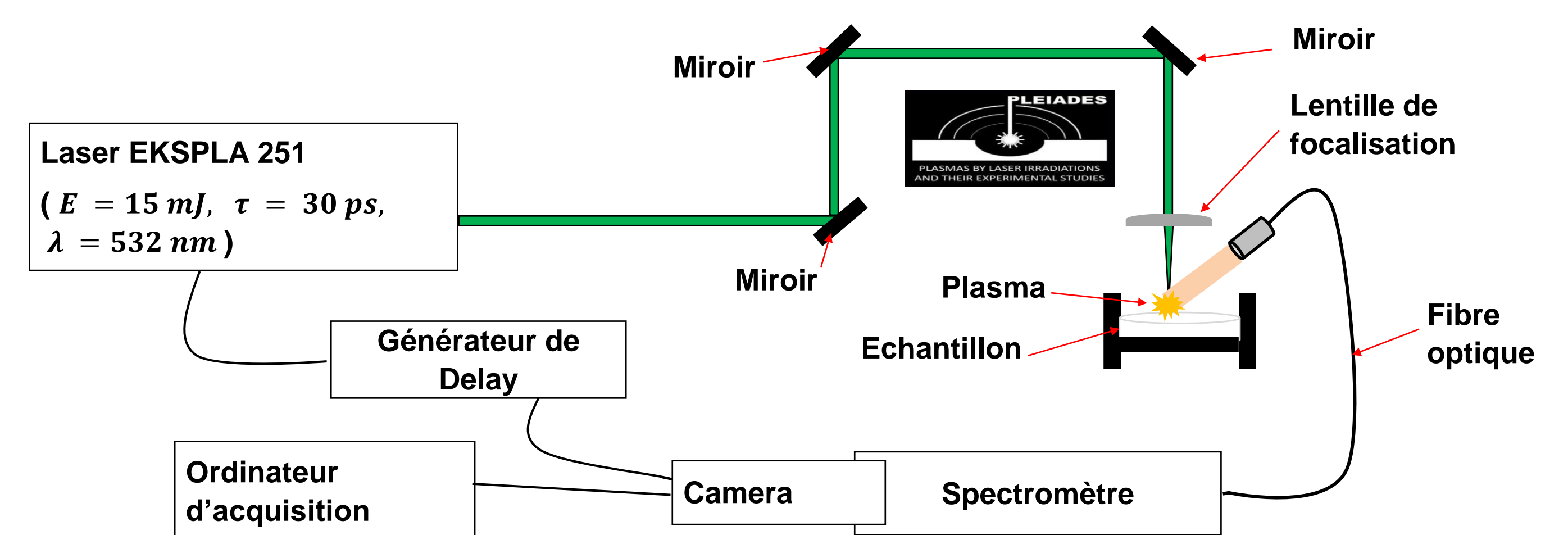
MONTAGE EXPERIMENTAL

Mise en forme de la zéolithe MFI-15 pour la LIBS

Avant de faire la LIBS sur la zéolithe MFI-15, elle est d'abord pressée dans un moule de 6 mm de diamètre avec une charge de 28,5 kg à la température ambiante et à pression atmosphérique. Après compression, l'échantillon dans le moule a une masse volumique de $0,828 \text{ g}/\text{cm}^3$.

Paramètres du montage LIBS

- Source laser EKSPALA 251 ($E = 15 \text{ mJ}$, $\tau = 30 \text{ ps}$, $\lambda = 532 \text{ nm}$)
- 3 Miroirs dichroïques (M1, M2, M3)
- Lentille de focalisation de focal $f = 100 \text{ mm}$
- Fibre optique ($d_f = 1 \text{ mm}$)
- Spectromètre SCT 320
- Caméras PI-MAX ICCD (HBF) ou emICCD (VUV)



DIAGNOSTIC DU PLASMA

Hypothèses sur le plasma

- L'ablation est stœchiométrique ➔ La composition du plasma correspond à la composition de l'échantillon ➔ L'hypothèse est vérifiée lorsque la valeur de l'irradiance est supérieure à $10^9 \text{ W}/\text{cm}^2$
- Le plasma est optiquement mince et à l'équilibre thermodynamique local

Température électronique (T_e) du plasma

Les intensités des raies mesurées sont proportionnelles à leurs émissivités spectrales ε_{ij} :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{hc}{4\pi\lambda_{ij}} A_{ij} n_i^z \frac{g_i}{U^z(T_e)} e^{-\frac{E_i}{k_B T_e}} \quad \text{En utilisant le graphe de Saha-Boltzmann, la température électronique du plasma est déduite de la pente de la droite d'équation :}$$

$\ln\left(\frac{\varepsilon_{ij}\lambda_{ij}}{A_{ij}g_i}\right) = -\frac{E_i}{k_B T_e} + \ln\left(\frac{hc n^z}{4\pi U^z(T_e)}\right)$

Densité électronique (n_e) du plasma

Elle se détermine par la mesure de l'élargissement Stark pour les raies non hydrogénéoïdes: $n_e(\text{cm}^{-3}) = \left(\frac{\Delta\lambda_{FWHM}}{2\omega_s(\lambda, T_e)}\right) \times N_r$

Fraction molaire de l'aluminium

Elle est estimée à partir de la densité d'aluminium déduite du graphe de Saha-Boltzmann et de la densité totale des particules dans le plasma : $F_{mAl} = \frac{n_{Al}}{n_{totale}}$

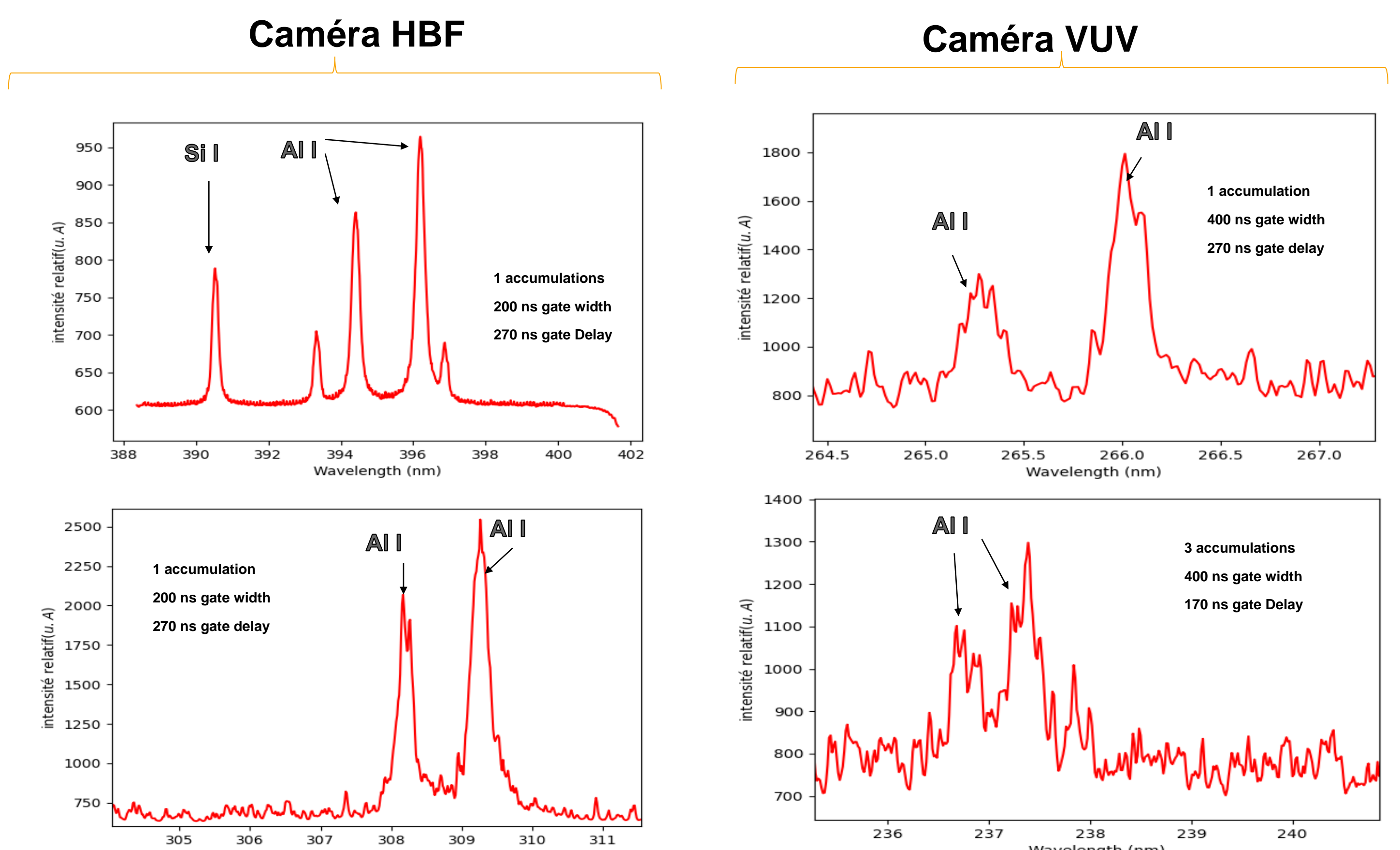
Fraction molaire de l'hydrogène venant de la structure de la zéolithe

Dans le plasma d'une zéolithe où l'hydrogène est stocké, la densité de l'hydrogène appartenant à la structure de la zéolithe est équivalente à la densité d'aluminium dans le plasma. Cette équivalence permet de dire que la fraction molaire de l'hydrogène venant de la structure de la zéolithe est égale à la fraction molaire de l'aluminium.

SPECTROSCOPIE D'ÉMISSION OPTIQUE

Quelques raies d'aluminium observées sur une zéolithe MFI-15

L'énergie de l'impulsion incidente est de $E_{ps} = 13,6 \text{ mJ}$.



Les intensités des raies étant relatives à la sensibilité de la caméra, le graphe de Saha-Boltzmann ne peut pas être tracé sans avoir calibré les spectres.

Discussion

Possibilité de tracer le graphe de Saha-Boltzmann

⇒ Nous allons calibrer ces spectres en luminance et à l'aide du graphe de Saha-Boltzmann, nous déterminerons les paramètres du plasma et le paramètre x de la formule chimique de cette zéolithe tout en vérifiant son rapport Si/Al.

PERSPECTIVES

- Optimiser le montage en insérant les lentilles de collectes.
- Reprendre les expériences et calibrer les spectres en luminance.
- Tracer le graphe de Saha-Boltzmann pour déterminer T_e .

- Rechercher les raies d'hydrogène sous vide à une pression de 10^{-4} Pa en chauffant la zéolithe MFI-15 progressivement jusqu'à 400°C .
- Étudier l'évolution des raies d'hydrogène dans la zéolithe lors du chauffage.
- Refaire les mesures pour d'autres zéolithes avec un rapport Si/Al différent.