



Les nanotubes de carbone et le stockage de l'hydrogène

Farida Lamari Darkrim et Pierre Malbrunot

Summary Carbon nanotubes and hydrogen storage

Hydrogen gas storage is studied in order to ensure energy to electric vehicles which would enable no pollutant emissions. Despite many works devoted to gas storage by adsorption in microporous materials, hydrogen storage using adsorption process is not up to date developed for practical purpose. Indeed, due to the low gas density, the hydrogen gas is more difficult to store and then the autonomy required to ensure the viability of this project is not reached. These last years, many works dealt with the possibility to store the gas in microporous activated carbons (which are limited by the wide pore size distribution) and carbon nanomaterials. These last adsorbents seem to possess regular nanoscale dimension pores which would enable to adsorb large amounts of gas. This paper relates different experimental and theoretical works published on hydrogen adsorption in nanostructured carbon materials.

Mots-clés Stockage de l'hydrogène, adsorption, nanotubes de carbone.

Key-words Hydrogen storage, adsorption, single and multi-walled carbon nanotubes.

Lorsqu'un gaz est en contact avec un solide, certaines molécules de ce gaz sont retenues sur la surface du solide par l'effet des forces de Van der Waals. La quantité de gaz ainsi « adsorbée » par le solide, dit alors l'adsorbant, est une quantité d'excès ; elle représente la quantité supplémentaire de gaz qui peut être introduite dans un volume donné par rapport à celle qui occuperait ce même volume dans des conditions identiques de température et de pression en l'absence d'adsorption [1]. L'adsorption s'exprime en quantité de gaz par rapport à l'unité de masse d'adsorbant : mole par gramme (mole.g^{-1}) ou gramme par gramme (g.g^{-1}), ou plus couramment en pourcentage de masse de gaz adsorbé par rapport à la masse d'adsorbant (%), unité qui est à l'origine du terme stockage gravimétrique.

L'adsorption d'un gaz augmente lorsque la pression du gaz augmente (en fait lorsque la densité du gaz augmente). A l'inverse, le gaz est libéré – on dit qu'il est désorbé – lorsque la pression du gaz diminue. L'adsorption est inversement proportionnelle à la température ; elle est relativement faible à température ambiante et disparaît pratiquement à plusieurs centaines de degrés Celsius. De plus, étant un phénomène de surface, elle est d'autant plus importante que le solide adsorbant est finement divisé et poreux. L'adsorption des gaz sous pression est par principe très adaptée au stockage des gaz comprimés dont il augmente les performances, soit qu'il permet de stocker plus de gaz à une pression donnée ou de stocker la même quantité à une pression plus faible. On comprend ainsi que le stockage des gaz par adsorption soit entièrement lié à l'adsorption au point qu'étudier ce mode de stockage revient en fait à étudier l'adsorption, c'est ce qui est le cas du présent article.

Malgré de nombreux progrès réalisés au niveau des carbones microporeux, la mise en application du

stockage par adsorption n'a pas connu beaucoup de développements hormis la tentative québécoise de stocker du gaz naturel dans des pastilles de carbone superactivé [2]. Quant à l'hydrogène, son cas est encore plus difficile car, étant dans les conditions normales un gaz très cinétique, son adsorption est plus faible que celle de la plupart des gaz et de ce fait, les tentatives pour le stocker par adsorption ont été encore moins convaincantes que pour les autres gaz [3]. Or depuis quelques années, la voiture électrique à pile à combustible à hydrogène n'émettant aucun résidu apparaît comme étant la meilleure solution pour éliminer la pollution urbaine due à la circulation automobile. Jusqu'à ce jour, le développement d'un tel véhicule est en grande partie limité par le stockage de l'hydrogène à bord qui n'est pas suffisant pour assurer au véhicule une certaine autonomie. Dans ce contexte, on imagine avec quel intérêt ont été examinés les nanotubes de carbone – ces nouvelles macromolécules découvertes en 1991 par Iijima [4] – pour ce que pouvait être leur potentialité à emmagasiner de l'hydrogène dans leur microstructure régulière.

Les nanotubes de carbone

Il s'agit de structures graphitiques tubulaires nanométriques susceptibles de nombreuses applications surtout en micro-électronique et en mécanique. Il existe deux types de nanotubes qui se différencient par leur paroi :

- les nanotubes à paroi simple : « single walled nanotubes » (SWNT) (figure 1),
- et les nanotubes à parois multiples : « multi-walled nanotubes » (MWNT) (figure 2).

Les nanotube à paroi simple sont constitués d'une feuille de graphène roulée en un cylindre de un à deux nanomètres de diamètre et plusieurs microns de longueur. Ils se présentent alignés et regroupés



STOCKAGE ET DISTRIBUTION

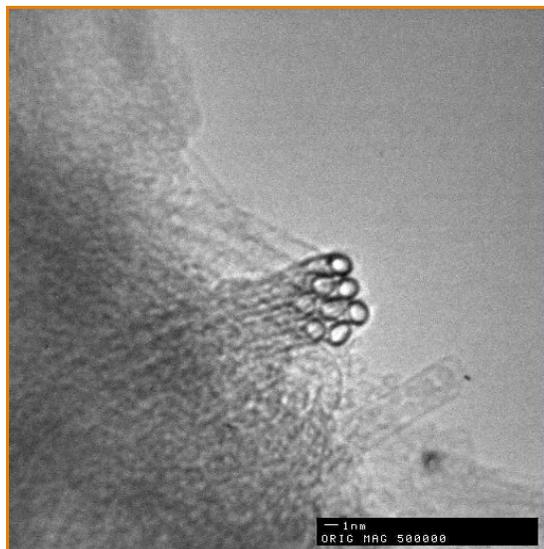


Figure 1 - Coupe d'un faisceau de nanotubes monoparois (vue microscopie électronique à transmission). (Source : <http://cnst.rice.edu/images>).

en faisceaux de dix à vingt tubes parallèles. Leur obtention à l'état pur et en grande quantité, c'est-à-dire au-delà de plusieurs grammes, reste encore un challenge. La méthode la plus répandue pour obtenir ces nanotubes à paroi simple est une décharge électrique entre deux électrodes de carbone sous atmosphère contrôlée et en présence d'un catalyseur (mélange nickel-yttrium) [5]. Mais dans le produit obtenu subsistent de nombreuses impuretés (carbone amorphe, particules métalliques) difficiles à éliminer quelle que soit la méthode utilisée : traitement à l'acide nitrique, dispersion par sonification dans un surfactant, filtration et traitement haute température sous atmosphère neutre ou légèrement oxydante. Enfin, et c'est là un inconvénient pour la pénétration de l'hydrogène à l'intérieur des tubes, leurs extrémités sont obturées par une capsule d'atomes de carbone disposés en pentagones. La purification et l'ouverture des nanotubes sont donc les préparations indispensables à l'adsorption de l'hydrogène.

Un nanotube multiparois est un emboîtement de tubes coaxiaux en feuille de graphène dont le nombre peut aller de deux à cinquante. Sur chaque tube, les hexagones d'atomes de carbone sont disposés en hélice autour de l'axe du tube dont le diamètre extérieur peut aller de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres. Ces nanotubes peuvent également être obtenus par décharge d'arc électrique, mais sont le plus souvent synthétisés à partir de pyrolyses catalytiques d'hydrocarbures [6]. Les échantillons produits nécessitent également une purification mais pas

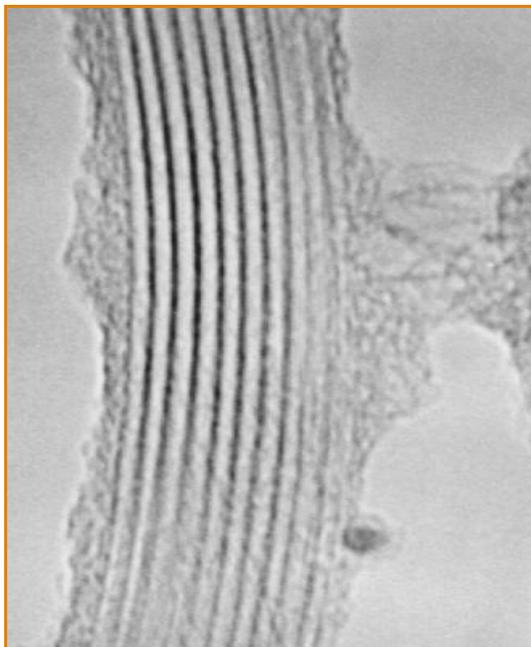


Figure 2 - Nanotubes multiparois (coupe longitudinale microscopie électronique à transmission). (Source : <http://cnst.rice.edu/images>).

d'ouverture car ils ne sont pas obturés lors de leur synthèse.

Mesure de l'adsorption de l'hydrogène dans les nanotubes

Il existe traditionnellement deux méthodes pour mesurer l'adsorption des gaz : la méthode volumétrique et la méthode gravimétrique. L'une et l'autre ont été utilisées au cours des travaux relatés dans ce qui suit. La première repose sur la définition de quantité d'excès qu'est l'adsorption ; elle consiste à mesurer la quantité de gaz supplémentaire qu'il faut introduire dans un volume donné contenant un adsorbant par rapport à celle qu'il faudrait y introduire pour obtenir la même température et la même pression en l'absence d'adsorption (cette dernière quantité étant déterminée à partir des données d'état PVT du gaz). Cette mesure peut également se faire par désorption, on détermine alors les quantités de gaz récupérées en vidant la cellule contenant l'adsorbant. La seconde méthode consiste à mesurer à l'aide d'une microbalance l'augmentation de masse de l'adsorbant lorsqu'il est en présence du gaz (correction faite de la poussée d'Archimède).

Tubes à simple paroi

Dillon et ses collaborateurs furent les premiers à publier des résultats de l'adsorption de l'hydrogène



dans des nanotubes [7]. Ils ont mesuré la désorption de l'hydrogène d'échantillons de nanotubes non purifiés suivant un protocole expérimental qu'ils ont dénommé « temperature programmed desorption » (TPD). En exploitant leurs données, ils ont prédit un pouvoir de stockage de l'hydrogène à température ambiante de 5 à 10 % et en optimisant le diamètre des nanotubes pour la plus grande adsorption possible, ils ont été jusqu'à affirmer qu'à masse et volume identiques, la capacité énergétique des nanotubes serait équivalente à celle d'un réservoir d'automobile ! Une extrapolation sympathique mais qui jusqu'alors n'est plutôt qu'une fiction optimiste. Dans un travail plus récent, ces mêmes auteurs ont réalisé des mesures du même type sur des nanotubes qu'ils avaient ouverts par oxydation [8]. En extrapolant leurs résultats à des échantillons purs, ils obtiennent un pouvoir de stockage massique de 10 %.

Ye et ses collègues ont mesuré l'adsorption de l'hydrogène à différentes températures et différentes pressions dans des échantillons qu'ils ont eux-mêmes élaborés, purifiés et coupés [9]. A 80 K, pour un domaine de pression allant de 40 à 80 bar, ils ont trouvé une adsorption de l'ordre de 0,5 atome/atome, valeur qu'ils jugent intéressante pour le stockage de l'hydrogène. Enfin, Liu et son équipe ont déterminé l'adsorption de l'hydrogène par des nanotubes pour obtenir des adsorptions massiques de respectivement 2, 2,5 et 4 % suivant le degré de purification de leurs échantillons [10].

Tubes multiparois

Zhu et ses collaborateurs ont préparé leurs échantillons par décomposition catalytique de l'acétylène puis les ont purifiés par attaque acide et traités à très haute température [11]. Ils ont mesuré une adsorption de l'hydrogène pouvant aller en masse jusqu'à 5,08 %. Wu, Chen, Lin et Tan ont eux décomposé de l'oxyde de carbone et du méthane en présence d'un catalyseur composé d'un mélange de cobalt et d'oxyde de lanthane dont la composition leur a permis de contrôler la dimension des nanotubes [12]. A partir d'une valeur de l'adsorption de l'hydrogène de seulement 0,25 % massique, ils concluent que leurs nanotubes sont « aptes à retenir une certaine quantité d'hydrogène dans les conditions ambiantes » ! Plus récemment, les mêmes auteurs ont publié des données sur le stockage de l'hydrogène dans des nanotubes multiparois dopés au lithium et au potassium. Entre 200 °C et 400 °C et 1 bar, ils ont obtenu un stockage en masse de 20 % pour les nanotubes au lithium et

14 % pour ceux au potassium. Quelques mois plus tard, Yang, reprenant les mêmes expériences, a découvert que ces valeurs élevées étaient en réalité dues à des restes d'humidité dans l'hydrogène utilisé et que les valeurs correctes n'étaient seulement que de 2,5 % et 1,8 % [13], des résultats confirmés peu après par une autre équipe travaillant autour de Pinkerton [14].

Structures de carbone particulières

Parmi les micro-éléments carbonés autres que les nanotubes susceptibles de retenir de l'hydrogène dans leur structure, il faut citer les nanofibres de graphite – graphite nano-fibers (GNF) – mises au point et étudiées par Rodriguez, Chambers et Baker et coll. [15]. Par dissociation d'hydrocarbures avec un catalyseur métallique, ils ont obtenu des microplaquettes de graphite d'une largeur de 3 à 50 nanomètres et parfaitement empilées les unes sur les autres. Ces auteurs ont prétendu que ce matériau exposé à une pression de 120 bar d'hydrogène à la température ambiante était capable d'adsorber entre ces plaquettes jusqu'à 23 litres (STP) de ce gaz par gramme de carbone, soit en pourcentage massique une adsorption de 65,55 %. Une valeur dépassant d'un ordre de grandeur les valeurs habituelles : le problème du stockage de l'hydrogène était résolu ! Malheureusement jusqu'à ce jour, nulle part dans le monde ces résultats n'ont pu être confirmés ni par l'expérience ni par la théorie. Ainsi Browning et ses collaborateurs n'ont obtenu que 4 à 6,5 % suivant la préparation de leur nanofibres [16], alors que Gupta et ses collègues, en dopant leurs nanofibres au lithium et au potassium, ont pu stocker jusqu'à 10 % d'hydrogène à 120 bar et à température ambiante [17].

Le *tableau 1* résume tous les résultats précédents. Excepté pour les résultats sur les nanofibres de l'équipe Rodriguez, le stockage de l'hydrogène par adsorption à la température ambiante est en masse de l'ordre de quelques %. La relative dispersion des résultats est due à la différence entre les échantillons (pureté, traitement préalable etc.) mais aussi aux mesures mêmes de l'adsorption qui, réalisées sur de très petits échantillons (au plus quelques dizaines de milligrammes) par des méthodes d'une grande sensibilité, ne sont pas toujours très précises ni surtout très reproductibles. Parfois même au cours de leurs expériences, les auteurs ne peuvent distinguer exactement la quantité d'hydrogène qui est réellement adsorbée de celle qui peut être retenue par combinaison chimique avec l'adsorbant, d'où l'utilisation prudente du mot « uptake » et non adsorption.



STOCKAGE ET DISTRIBUTION

Tableau I - Résumé des résultats sur l'adsorption de l'hydrogène dans les nanotubes. La première colonne donne les références, la deuxième le type d'adsorbant, la troisième la valeur de l'adsorption en % massique, les deux dernières donnent la température et la pression.

Références	Adsorbant	Stockage (%)	Température (K)	Pression (bar)
Dillon et al. [7]	SWNT	5 à 10	300	0,4
Dillon et al. [8]	SWNT	10	300	0,4
Ye et al. [9]	SWNT	8	80	80
Liu et al. [10]	SWNT	4	300	120
Zhu et al. [11]	MWNT	5	300	100
Wu et al. [12]	MWNT	0,25	300	1
Yang [13]	MWNT Li dopé	2,5	200-400	1
Pinkerton et al. [14]	MWNT K dopé	1,8	300	1
Chambers et al. [15]	GNF	65	300	120
Browning et al. [16]	GNF	6,5	300	120
Gupta et al. [17]	GNF	10	300	120
Darkrim et al. [20]	SWNT	11	80	100

Il paraît encore peut être prématuré de songer à appliquer l'adsorption dans les nanotubes pour stocker l'hydrogène à bord d'un véhicule et ce d'autant qu'il faudra également résoudre les problèmes de mise en œuvre de ce mode de stockage (vitesse d'adsorption et de désorption, effets thermiques etc.) qui ont été mis en évidence et étudiés par Lamari [18].

Simulation de Monte-Carlo de l'adsorption de l'hydrogène

La simulation de l'adsorption des gaz sur des surfaces solides à partir de la mécanique statistique a ces dernières décennies permis d'obtenir des résultats d'un tel intérêt qu'elle fut la première des méthodes mises en œuvre pour l'étude de l'adsorption dans les nanotubes [19]. C'est ainsi qu'à partir des seules données du potentiel intermoléculaire hydrogène-carbone, il a été établi que l'hydrogène pouvait être adsorbé dans les nanotubes de carbone monoparoi : 4 % à 100 bar et à la température ambiante [20] et 11,2 % massique à 77 K [21], des résultats en bon accord avec l'expérience. Ces mêmes simulations ont par ailleurs permis de localiser les molécules d'hydrogène et de montrer qu'elles étaient non seulement présentes à l'intérieur des tubes mais également entre les tubes constituant les faisceaux. Il a été ainsi établi quelles

étaient les configurations optimales pour une adsorption maximale : à la température ambiante, une configuration hexagonale constituée de nanotubes d'un diamètre de 1,2 nm, distants de 0,7 nm [20] et à 77 K des nanotubes d'un diamètre de 2,2 nm, distants de 1,1 nm [21].

Conclusion

Peut-on espérer stocker valablement de l'hydrogène dans les nanotubes de carbone ?

Probablement, si l'on considère les avancées au niveau de la synthèse des nanotubes monoparoi (en particulier de la méthode par arc électrique), des procédés de leur purification (oxydation et traitement à haute température), de leur ouverture (oxydation ou abrasion), mais aussi des premiers résultats de mesures de l'adsorption de l'hydrogène. En fait, un des problèmes techniques essentiel à résoudre est de pouvoir augmenter à la fois les quantités produites et les rendements pour assurer de la disponibilité à un prix de revient acceptable. Oui, si l'on prend en compte les données de l'adsorption de l'hydrogène obtenues par l'expérience et par la simulation de Monte-Carlo car elles montrent que dans tous les cas, l'adsorption dans les nanotubes est plus importante que dans les meilleurs adsorbants carbonés. De plus, les simulations ont révélé l'intérêt que pourrait



avoir l'optimisation du diamètre des nanotubes monoparois et de leur espacement dans les faisceaux. Enfin, un dernier point très important est la grande facilité avec laquelle on peut augmenter la densité apparente des nanotubes par compactage. En effet, dans un volume donné, si la quantité d'hydrogène stocké dépend du pouvoir adsorbant (en pourcentage massique), elle dépend aussi de la masse totale de l'adsorbant qui a intérêt à être la plus grande possible, et pour cela cet adsorbant doit être le plus compact possible pour présenter une grande densité apparente. Or les nanotubes, grâce à leur structure fibreuse, se compactent aisément (à l'aide d'une simple presse uniaxiale) pour donner un solide non friable d'une densité apparente de 800 kg.m^{-3} dont les propriétés adsorbantes ne sont pas altérées [22]. Cela n'est pas le cas des adsorbants carbonés microporeux courants : ils ont une faible densité apparente et ne se compactent pas sans l'adjonction de liants qui diminuent leur pouvoir adsorbant.

Cet ensemble de dispositions très favorables au stockage de l'hydrogène par adsorption dans les nanotubes de carbone explique le nombre important de travaux expérimentaux et théoriques réalisés et entrepris, que ce soit pour résoudre les problèmes de fabrication en grande quantité, de purification, d'ouverture des tubes, que pour comprendre les mécanismes de fixation de molécules de carbone sur les surfaces de graphène qui constituent ces nanotubes.

Un article plus détaillé intitulé « Review of hydrogen storage by adsorption in carbon nanotubes » paraîtra prochainement dans la revue International Journal of Hydrogen Energy.

Références

- [1] IUPAC, *Pure Appl. Chem.*, **1985**, 57, p. 603.
- [2] Bose T.K., Chahine R., St-Arnaud J.M., *Canadian Patent* n° 1310949, **1992**.
- [3] Amankwak K.A.G., Hoth J.S., Schwartz J.A., *Int. J. Hydrogen Energy*, **1989**, 14, p. 437.
- [4] Iijima S., *Nature*, **1991**, 354, p. 56.
- [5] Journet C., Maser W.K., Bernier P., Lamy de la Chapelle M., Lefrant S., Deniard P., Lee R., Fischer J.E., *Nature*, **1997**, 388, p. 756.
- [6] Colbert D.T., *Science*, **1994**, 266, p. 1218.
- [7] Dillon A.C., Jones K.M., Bekkedal T.A., Kiang C.H., Bethune D.S., Heben M.J., *Nature*, **1997**, 386, p. 377.
- [8] Dillon A.C., Bekkedal T.A., Jones K.M., Heben M.J., *Fullerenes*, **1999**, 3, p. 716.
- [9] Ye Y., Ahn C.C., Witham C., Fultz B., Liu J., Rinzler A.G., Colbert D., Smith K.A., Smalley R.E., *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, 74, p. 2307.
- [10] Liu C., Fan Y.Y., Liu M., Cong H.T., Cheng H.M., Dresselhaus M.S., *Science*, **1999**, 286, p. 1127.
- [11] Zhu H.W., Ci L.J., Chen A., Mao Z.Q., Xu C.L., Xiao X., Wei B.Q., Liang J., Wu D.H., *Proceeding 13th World Hydrogen Energy Conference*, Beijing, Chine, juin 2000, Z.Q. Mao and T.N. Veziroglu Ed., published by International Association for Hydrogen Energy, **2000**, p. 560.
- [12] Wu H.B., Chen P., Lin J., Tan K.L., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2000**, 25, p. 261.
- [13] Yang R.T., *Carbon*, **2000**, 38, p. 623.
- [14] Pinkerton F., Wickle B., Olk C., Tibbetts G., Meisner G., Meyer M.S., Herbst J., *10th Canadian Hydrogen Conference*, Québec, Canada, juin 2000, Proceeding published by Canadian Hydrogen Association, T.K. Bose Ed., **2000**.
- [15] Chambers A., Park C., Terry R., Baker K., Rodriguez N., *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, p. 4254.
- [16] Browning D.J., Gerrard M.L., Laakeman J.B., Mellor I.M., Mortimer R.J., Turpin M.C., *Proceeding 13th World Hydrogen Energy Conference*, Beijing, Chine, juin 2000, Z.Q. Mao and T.N. Veziroglu Ed., published by International Association for Hydrogen Energy, **2000**, p. 580.
- [17] Gupta B.K., Awasthi K., Srivastava O.N., *Proceeding 13th World Hydrogen Energy Conference*, Beijing, Chine, juin 2000, Z.Q. Mao and T.N. Veziroglu Ed., published by International Association for Hydrogen Energy, **2000**, p. 487.
- [18] Lamari M., Malbrunot P., *AIChE Journal*, **2000**, 46, p. 632.
- [19] Maddox M.W., Gubbins K.E., *Langmuir*, **1995**, 11, p. 2988 ; Maddox M.W., Sowers S.L., Gubbins K.E., *Adsorption*, **1996**, 2, p. 23.
- [20] Darkrim F., Levesque D., *J. Chem. Phys.*, **1998**, 109, p. 4981.
- [21] Darkrim F., Levesque D., *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, p. 6773.
- [22] Darkrim F., Malbrunot P., *Proceeding 12th World Hydrogen Energy Conference*, Buenos Aires, Argentine, juin 1998, J.C. Bolchich and T.N. Veziroglu Ed., published by International Association For Hydrogen Energy, **1998**, p. 1201.



P. Malbrunot

Farida Lamari Darkrim

est chercheur au Laboratoire d'ingénierie des matériaux et des hautes pressions du CNRS*.

Pierre Malbrunot

est membre de l'Association Française de l'Hydrogène.

* Université Paris XIII, 93430 Villetaneuse.
E-mail : farida.darkrim@limhp.univ-paris13.fr