

Le stockage de l'hydrogène dans les carbones Modélisation et optimisation des performances

Roland J.-M. Pellenq, Olivier Maresca, Francis Marinelli, Laurent Duclaux, Philippe Azais et Jacques Conard

Résumé Cet article a pour objectif de dégager par calcul *ab initio* quelques pistes pour un stockage d'hydrogène efficace par adsorption sur des substrats carbonés, en vue de la conception d'un réservoir pour le moteur électrochimique dans le domaine du transport terrestre. Quelques résultats concernant l'influence de la courbure du substrat pour la chimisorption de H[°] sont donnés. Il est ensuite montré que le dopage du substrat par des éléments électrodonneurs (Li, K) donne lieu à une physisorption forte de H₂ et permet d'envisager un stockage efficace à température ambiante et sous pression modérée.

Mots-clés Stockage d'hydrogène, adsorption, dopage, calcul *ab initio*.

Abstract **Hydrogen storage in porous carbons: modeling and performance improvements**

In this work, we aim at exploring using *ab initio* calculations, the various ways allowing for an efficient hydrogen docking in carbon porous materials. Firstly, the influence of surface curvature on the chemisorption of atomic hydrogen is considered. Then it is shown that electro-donor elements such as lithium or potassium used as dopant of the carbon substrate induce a strong physisorption for H₂, allowing its storage at ambient temperature under moderate pressure.

Keywords Hydrogen storage, adsorption, dopant, *ab initio* calculations.

Dans nos premières publications [1-2], nous avons présenté la problématique du stockage de l'hydrogène sur le carbone accompagnée d'un examen critique des publications existantes en 2001. Il en ressort que beaucoup d'équipes se sont lancées précipitamment dans le sujet avec l'idée simpliste que les carbones poreux sont des adsorbants à grande surface spécifique (~ 2 500 m²/g), mais sans prendre garde au fait que l'hydrogène moléculaire, du fait de son faible moment quadripolaire et de sa petite polarisabilité électronique, ne peut se physisorber efficacement à température ambiante.

Le carbone, adsorbant léger, paraît plus favorable que les hydrures de métaux lourds pour une application embarquée. L'objectif d'environ 6,5 % en masse proposé comme quantité suffisante pour assurer une autonomie de 500 km environ, correspond presque à un H par atome de carbone. Le problème est ainsi clairement posé : il s'agit de trouver les conditions d'un accrochage intermédiaire (et réversible) entre une physisorption naturelle, nécessairement faible, et une liaison chimique C-H trop forte qui, à supposer qu'on l'obtienne après dissociation de H₂, devrait casser le caractère aromatique et rendre l'accrochage irréversible.

Aussi, la publication d'un résultat de 65 %_M d'H₂ stocké en masse dans des fibres coniques de carbone a-t-elle fait sensation en 1998, rendant incrédules les autres chercheurs qui avaient des résultats compris entre 0,1 et 1,5 %_M [3]. L'équipe qui avait trouvé ces valeurs, non reproductibles, vient de publier, sur des fibres « améliorées », des valeurs entre 0,72 et 3,80 %, plus crédibles [4]. De plus, des expériences montrent qu'après adsorption d'hydrogène sous pression de ~ 100 bars, certains carbones poreux retiennent à la détente environ un quart de l'hydrogène qui reste piégé de façon métastable et s'élimine soit en chauffant, soit lentement à température ambiante en 24 heures [1-3].

Dans les années 80, des astrophysiciens ont montré que la recombinaison 2 H → H₂ est possible à basse température et à la surface de particules de graphite par un abaisse-

ment de la barrière d'énergie d'activation [5]. La diffusion inélastique de neutrons avait montré qu'une population d'hydrogène pouvait circuler librement entre les feuillets de carbone d'un composé intercalaire du graphite [6].

Les carbones poreux

Par la modélisation à l'échelle atomique de la structure des matériaux poreux carbonés effectuée en collaboration avec le groupe de K. Gubbins (North Carolina State University, E.-U.), nous avons montré que ce type de matériaux avait une structure complètement connectée et constituée localement de petites unités plus ou moins planes (voir *figure 1*) [7]. La taille moyenne de pore calculée sur un modèle de coke de saccharose est de 5 Å.

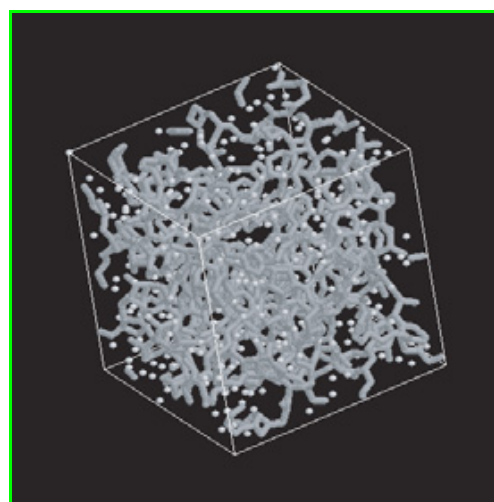


Figure 1 - Fragment d'un coke de saccharose à 1 000 °C. Les bâtons représentent les liaisons C-C, les sphères blanches : les atomes d'hydrogène qui saturent les liaisons pendantes. Le volume de la boîte de simulation périodique est de 25 nm³.

Notre expérience de la modélisation de l'adsorption de l'hydrogène dans des matériaux carbonés amorphes part donc du constat que les pores d'un matériau carboné ne peuvent pas être considérés comme l'espace compris entre deux plans de graphite infinis. Cette remarque a une conséquence fondamentale au niveau de la répartition des électrons dans une structure carbonée : les effets de bords, dus à la petite taille des domaines de carbones en vis-à-vis et délimitant l'espace poral, induisent une localisation forte des charges provenant des hétérogroupe (O, N, OH, H, etc.) nécessairement présents sur les bords des domaines précédemment décrits. Cette répartition des charges sur la matrice carbonée influencera nécessairement l'adsorption d'hydrogène.

Calculs *ab initio* de la chimisorption de H^o

Dans un premier temps, nous avons étudié l'interaction de l'hydrogène atomique en fonction de la courbure locale du support carboné. Pour couvrir un grand domaine de courbure, nous avons choisi différents modèles : deux coronènes, (modèle /1/), deux coupelles graphitiques inversées à base pentagonale (modèle /2/) et deux « nanotubes monoparoi » (modèle /3/) de longueur finie et de diamètre 6 Å. Le but de ce travail est de comprendre comment la courbure d'une couche carbonée ($sp^2 \rightarrow sp^3$) influence l'énergie d'adsorption (chimique) de l'hydrogène atomique.

L'approche DFT (B3LYP) a été choisie (voir les articles parus dans *L'Actualité Chimique* pour un tour d'horizon des méthodes de chimie quantique [8]). Toutes les liaisons pendantes ont été saturées par des atomes d'hydrogène. Une optimisation de la géométrie des atomes du substrat et de l'hydrogène adsorbé a été faite afin de déterminer la conformation stable de l'adsorbé ainsi que la déformation du substrat résultant de l'adsorption de H.

Adsorption d'un atome d'hydrogène entre deux coronènes

Dans une première approche dans laquelle seule est optimisée la position de l'atome d'hydrogène à adsorber, nous avons montré [2] l'existence d'un puits de potentiel métastable entre les deux coronènes et situé entre deux carbones en vis-à-vis appartenant chacun à des plans adjacents pour une distance interplans de 2,25 Å (*i.e.* inférieure au diamètre de van der Waals des atomes de carbone qui conditionne la distance entre feuillets de graphite).

Dans un deuxième temps, nous avons optimisé tous les degrés de liberté du système. Nous avons alors observé que l'atome d'hydrogène se chimisorbe sur un des carbones portés par un deux coronènes (voir *figure 2*). La longueur de la distance C-H est de 1,12 Å. La courbe donnant l'énergie d'adsorption en fonction de la distance entre les deux entités planes montre un minimum à - 53 kJ/mol pour une distance interplans de 4,2 Å (voir *figure 2*). Le carbone qui porte l'atome d'hydrogène chimisorbé est maintenant en configuration presque sp^3 et il n'y a plus de recouvrement des sphères de van der Waals des carbones. Ce deuxième calcul montre donc l'importance de l'effet d'optimisation de tous les degrés de liberté du système.

Adsorption d'un atome d'hydrogène entre deux nanotubes de carbone

La surface minimale en vis-à-vis entre deux nanotubes de carbone simple-paroi se réduit à deux génératrices. Il est connu dans la chimie des solides carbonés, depuis l'avène-

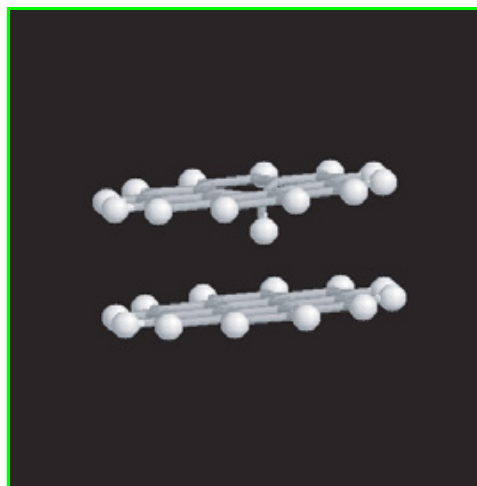


Figure 2 - Configuration d'équilibre d'un atome d'hydrogène entre deux coronènes à 0 K.

ment des molécules de fullerène, que la courbure des surfaces de carbone permet de localiser des charges (fraction d'électron) qui favorisent l'adsorption de l'hydrogène jusqu'à $\sim C_{60}H_{36}$. Notons que nos résultats expérimentaux de diffraction des neutrons [9], en accord avec la littérature [10], montrent que l'hydrogène s'adsorbe dans l'espace interstitiel existant entre les nanotubes de carbone monoparoi en fagot. Le résultat de notre calcul DFT est que l'atome d'hydrogène entre les deux nanotubes se chimisorbe sur un seul des deux tubes. La conséquence de cette chimisorption est la perte du caractère sp^2 de l'atome de carbone d'accueil, sur lequel se fait la chimisorption, au profit d'une situation partiellement sp^3 (*figure 3*) indépendamment de la distance intertube ; la liaison chimique C-H ainsi formée a une longueur de 1,10 Å. L'énergie d'adsorption montre un minimum de - 148 kJ/mol pour une distance intertube (de surface à surface) de 3,8 Å. La courbure de la surface du substrat renforce l'énergie de chimisorption.

Adsorption d'un atome d'hydrogène entre deux coupelles de carbone

Nous avons également étudié l'adsorption d'un atome d'hydrogène entre deux coupelles de carbone. Notons que le fond de chaque coupelle est constitué d'un cycle à cinq atomes de carbone permettant de « sortir » du plan (voir

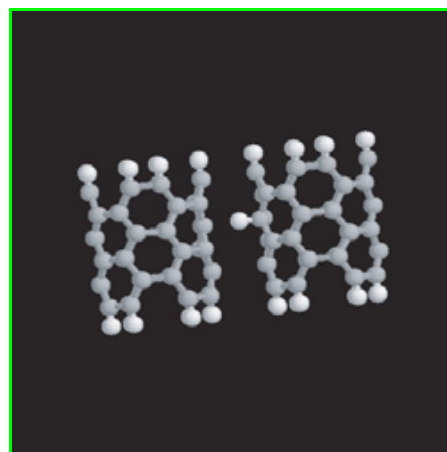


Figure 3 - Configuration d'équilibre pour une distance intertubes de H = 3 Å.

figure 4). Les coupelles sont des exemples de défauts effectivement rencontrés dans les reconstructions 3D de carbones microporeux. Le résultat du calcul DFT est que l'atome d'hydrogène entre les deux coupelles se chimisorbe sur une seule des ces entités, indépendamment de la distance intertubule. La liaison chimique C-H ainsi formée a une longueur de 1,10 Å. L'énergie d'adsorption montre un minimum de -146 kJ/mol pour une distance intercoupelles (de surface à surface) de 4 Å – situation très comparable au cas des nanotubes.

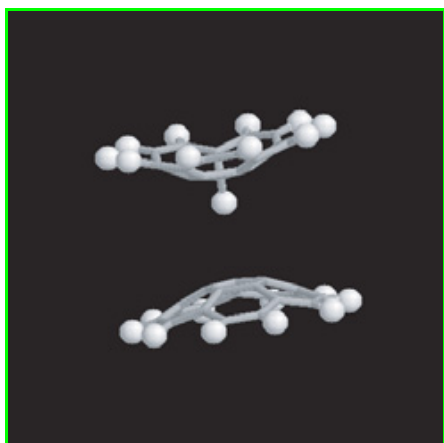


Figure 4 - Position d'équilibre de H° entre deux coupelles à 0 K pour une distance intercoupelles de 5 Å.

Calcul *ab initio* pour l'adsorption d'hydrogène moléculaire dans des carbones dopés au lithium et au potassium

L'idée que des charges transférées par des éléments dopants puissent être utiles pour l'adsorption physique (réversible) de la molécule H₂ dans des carbones microporeux part de notre expérience en matière d'adsorption de molécules faiblement polaires comme l'azote ou l'oxygène dans les zéolithes cationiques dans lesquelles les interactions adsorbat/contre-ion sont le moteur essentiel de l'adsorption [11]. Dans le cas des carbones, on sait insérer des ions (Li, K...) qui donnent lieu à un transfert de charge électrique vers la phase carbone. On pourrait donc retrouver pour le stockage de l'hydrogène dans les carbones poreux, une situation similaire à celle de l'adsorption dans les zéolithes cationiques. Cette piste a été explorée pour le système H₂/dopant/coronène par calcul DFT (B3LYP) pour diverses positions de H₂ avec une concentration en lithium et en potassium correspondant aux composés LiC₆ et KC₈ respectivement. Il s'agit de déterminer l'énergie d'adsorption (à 0 K) de la molécule d'hydrogène confinée entre deux plans de coronène en relaxant toutes les espèces dans l'espace poral (Li, K et H₂). Tous les résultats présentés ci-après sont corrigés des effets de superposition de bases atomiques.

Dans le cas du système sans élément dopant, la courbe énergie d'adsorption d'une molécule d'hydrogène *versus* la distance interplans montre un très faible puits de potentiel (~ -1 kJ/mol) à une distance interplans de 7,5 Å (voir insert, figure 5). Cette valeur sous-estime sérieusement celle mesurée pour H₂ confiné dans les pores d'un carbone désordonné et démontre la faiblesse intrinsèque des approches DFT pour le calcul des interactions dispersives. Un moyen de remédier à cela est de considérer un calcul Hartree-Fock (sans calcul des intégrales de corrélation électronique) et de rajouter *ad*

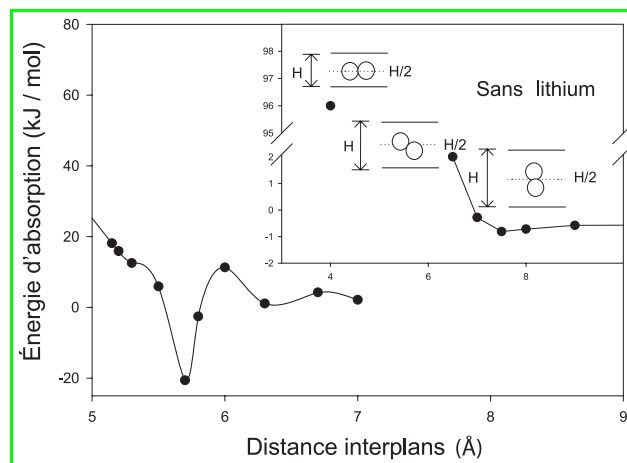


Figure 5 - Énergie d'adsorption en fonction de la distance interplans dans le cas du système constitué de deux plans de coronène dopés par trois atomes de Li. Insert : idem sans lithium.

hoc l'énergie dispersive obtenue à partir de la théorie des perturbations et reposant sur un développement multipolaire [12] de l'hamiltonien électronique. L'ajout des interactions dispersives sur les points Hartree-Fock permet de prédire que la molécule H₂ se physisorbe entre les plans de coronène avec un puits d'attraction de l'ordre de -5 kJ/mol à une distance interfeuille de 7,25 Å (soit à 3,75 Å de chaque plan de carbone). Il est intéressant de noter que la courbe isotherme d'adsorption mesurée à 23 K pour D₂ adsorbé dans des carbones microporeux est décrite par une équation de type Langmuir avec une énergie d'adsorption caractéristique de -4,7 kJ/mol en bon accord avec nos calculs [13]. Cette valeur d'énergie d'adsorption ne permet pas d'envisager un stockage efficace de H₂ dans les carbones poreux ou dans les nanotubes de carbone à température ambiante.

Par minimisation globale de la position des atomes de lithium et de la molécule d'hydrogène, un site stable (d'énergie d'adsorption négative) a été identifié pour une quantité de Li correspondant à la stœchiométrie LiC₆; la molécule d'hydrogène demeurant stable (non dissociée) et librant (presque) à la perpendiculaire du centre des hexagones de carbones. Ce puits d'énergie potentielle (voir figure 5) a lieu à une distance interplans de 5,2 Å et est de -21 kJ/mol. Notons que la distance interplans pour laquelle on obtient le minimum d'énergie d'adsorption correspond tout à fait à la taille caractéristique des pores mesurée dans les reconstructions 3D de carbones poreux. Le dopage induit une physisorption forte avec une valeur de l'énergie caractéristique d'environ la moitié de celle de la chimisorption de H₂ sans présence de dopant. Il est intéressant de noter que ce résultat est vérifié quelles que soient les méthodes de calcul utilisées (Hartree-Fock pur et DFT) [14]. Le principe de transfert de charge vers les carbones peut être généralisé vers n'importe quel groupement chimique de bord et n'importe quel dopant électrodonneur vis-à-vis du carbone. Ainsi, dans le cas du dopage par le potassium (composé KC₈), le transfert de charge persiste, permettant d'adsorber H₂ avec une énergie caractéristique de -11 kJ/mol.

Conclusion

Nous avons montré que la physisorption simple de l'hydrogène moléculaire dans un pore constitué de deux

plans de carbone aromatique ne peut être efficace qu'à des températures cryogéniques et n'est donc pas intéressante pour une application dans le domaine de stockage des gaz à température ambiante. Nous avons également montré l'influence de la courbure du substrat carboné qui amplifie la chimisorption de H° : la courbure a pour effet de faire apparaître une orbitale du carbone partiellement sp^3 . Ceci favorise la chimisorption sur la surface externe des nanotubes en accord avec les résultats de diffraction de neutrons sur les nanotubes. Entre deux nanotubes ou deux feuillets, on trouve la possibilité d'un pont hydrogène asymétrique ; l'accrochage de H° ne se faisant que sur une seule des deux surfaces du substrat en la déformant localement. L'énergie de chimisorption dépend alors du diamètre des nanotubes et de leur distance. A la lumière de résultats expérimentaux récents [15] sur la dissociation spontanée de H_2 à la surface d'un nanotube à température ambiante, le stockage de l'hydrogène atomique chimisorbé sur une surface de carbone courbée apparaît comme une piste intéressante ; la distinction entre H° et H_2 n'est alors plus importante pour l'introduction du gaz car la surface du carbone aromatique catalyse l'équilibre $2 H^\circ \leftrightarrow H_2$. Les données théoriques fournies par les astrophysiciens [5] indiquent par ailleurs que la recombinaison de $2 H^\circ$ en H_2 est un processus faiblement activé. Enfin, la molécule H_2 peut aussi être également fortement physisorbée, avec une énergie caractéristique suffisante pour maintenir l'adsorption à température ambiante en considérant le dopage chimique du substrat par des éléments électrodonneurs comme le lithium ou le potassium. Ce dopage vise à augmenter la charge nette du carbone qui aura une tendance naturelle à se localiser sur les bords des amas aromatiques de carbone et à accroître l'énergie d'induction (ou de polarisation) du potentiel d'interaction H_2 /substrat. Dans ces conditions, la molécule H_2 insérée n'a pas tendance à se dissocier, ni le lithium à se regrouper en amas ; nous avons ainsi trouvé les conditions d'une super-physisorption pour H_2 permettant de dégager une piste pour l'amélioration des systèmes de stockage.

Références

- [1] Conard J., Hydrogen storage on solid carbons, *Ann. Chim., Sci. Mat.*, **2001**, *26*, p. 107.
- [2] Marinelli F., Pellenq R. J.-M., Conard J., *New Trends in Intercalation Compounds for Energy Storage*, C. Julien (ed), Kluwer Acad. Pub. Neth., **2002**.
- [3] a) Dresselhaus M.S., *Electronic application of nanotubes NATO-ASI*, **2000**, *L6*, p. 29 ; b) Dresselhaus M.S., Williams K.A., Eklund P.C., Hydrogen adsorption in carbon materials, *MRS Bulletin*, **1999**, *24*, p. 45.
- [4] Lueking A.D., Yang R.T., Rodriguez N.M., Baker R.T.K., Hydrogen storage in graphite nanofibers: effect of synthesis catalyst and pretreatment conditions, *Langmuir*, **2004**, *20*, p. 714.
- [5] Gough S., Schermann C., Pichou F., Landau M., Cadez I., Hall R.I., The formation of vibrationally excited hydrogen molecules on carbon surfaces, *Astron. Astrophys.* **1996**, *305*, p. 687.
- [6] Fillaux F., Menu S., Conard J., Fuzellier H., Parker S.W., Hanon A.C., Tomkinson J., Inelastic neutron scattering study of the proton dynamics in HNO_3 graphite intercalation compounds, *Chem. Phys.*, **1999**, *242*, p. 273.
- [7] Pikunic J., Clinard C., Cohaut N., Gubbins K.E., Guet J.-M., Pellenq R. J.-M., Rannou I., Rouzaud J.-N., Structural modeling of porous carbons: constrained reverse Monte Carlo method, *Langmuir*, **2003**, *9*, c8565.
- [8] a) Massobrio C., Celino M., Structure des matériaux désordonnés à l'échelle atomique : vers une compréhension de l'ordre à moyenne portée par les méthodes de simulation numérique, *L'Act. Chim.*, oct. **2002**, p. 19 ; b) Sautet P., La modélisation théorique : un nouvel outil pour la catalyse hétérogène, *L'Act. Chim.*, mai-juin **2002**, p. 73 ; c) Vallet V., Chimie quantique et relativité : exploration des propriétés physiques et chimiques des complexes d'atomes lourds, *L'Act. Chim.*, janvier **2003**, p. 3.
- [9] Challet S., Azais P., Pellenq R. J.-M., Duclaux L., D_2 adsorption in potassium-doped single-wall carbon nanotubes: a neutron diffraction and isotherms study, *Chem. Phys. Letters*, **2003**, *377*, p. 544.
- [10] Liu C., Fan Y.-Y., Liu M., Cong H.T., Cheng H.M., Dresselhaus M.S., Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes at room temperature, *Science*, **1999**, *286*, p. 1127.
- [11] Nicholson D., Pellenq R. J.-M., Adsorption in zeolites: intermolecular interactions and computer simulation, *Advances in Colloid and Interface Science*, **1998**, *76-77*, p. 179.
- [12] Pellenq R. J.-M., Nicholson D., A simple method to calculate dispersion coefficients for isolated and condensed-phase species, *Mol. Phys.*, **1998**, *95*, p. 549.
- [13] Bienfait M., Zeppenfeld P., Dupont-Pavlovsky N., Palmari J.-P., Johnson M.R., Wilson T., DePies M., Vilches O.E., Adsorption of argon on carbon nanotube bundles and its influence on the bundle lattice parameter, *Phys. Rev. Letters*, **2003**, *9103(3)*, p. 5503.
- [14] Maresca O., Pellenq R. J.-M., Marinelli F., Conard J., A search for a strong physisorption site for H_2 in Li-doped porous carbons, *J. Chem. Phys.*, **2004**, *121*, p. 12548.
- [15] Chiarello G., Maccallini E., Agostino R.G., Caruso T., Formoso V., Papagno L., Colavita E., Goldoni A., Larciprete R., Lizzit S., Petaccia L., Vibrational and electronic properties of hydrogen adsorbed on single-wall carbon nanotubes, *Phys. Rev. B*, **2004**, *69*, p. 3409.



R. Pellenq

Roland J.-M. Pellenq est chargé de recherche CNRS au Centre de recherches en matière condensée et nanosciences de Marseille¹.

Olivier Maresca est post-doctorant à l'Université autonome de Barcelone².

Francis Marinelli est chargé de recherche CNRS au Laboratoire de physique des interactions ioniques et moléculaires de Marseille³.

Laurent Duclaux est professeur au Laboratoire de chimie moléculaire et environnement (LCME) de l'Université de Savoie⁴.

Philippe Azais est ingénieur d'applications chez Elexience⁵.

Jacques Conard est directeur de recherche CNRS au Centre de recherches sur la matière divisée⁶.



L. Duclaux



O. Maresca

¹ CNRS, Centre de recherches en matière condensée et nanosciences, Campus de Luminy, 13288 Marseille Cedex 09.
Courriel : pellenq@crmcn.univ-mrs.fr

² Unitat de Química Física, Edifici C. N., Universitat Autònoma de Barcelona, 08193 Bellaterra, Catalonia (Espagne).
Courriel : olivier@klngon.uab.es

³ CNRS et Université de Provence, Centre universitaire Saint-Jérôme, case 242, 13020 Marseille Cedex.
Courriel : francis.marinelli@up.univ-mrs.fr

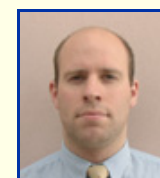
⁴ LCME, Université de Savoie, Campus de Savoie Technolac 73376 Le Bourget du Lac Cedex.
Courriel : laurent.duclaux@univ-savoie.fr

⁵ 9 rue des Petits-ruisseaux, BP 61, 91371 Verrières-le-buisson Cedex.
Courriel : P.AZAIS@elexience.fr

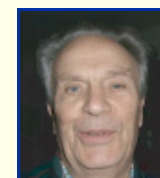
⁶ Centre de recherches sur la matière divisée, CNRS et Université d'Orléans, 45071 Orléans Cedex 02.
Courriel : jacques.conard@free.fr



F. Marinelli



P. Azais



J. Conard