



HAL
open science

Stockage d'hydrogène : comment l'hydrogène se lie aux nanocornets de carbone

Felix Fernandez-Alonso, F. Javier Bermejo, Raouf O. Loutfy, Vincent Leon,
Marie-Louise Saboungi

► **To cite this version:**

Felix Fernandez-Alonso, F. Javier Bermejo, Raouf O. Loutfy, Vincent Leon, Marie-Louise Saboungi. Stockage d'hydrogène : comment l'hydrogène se lie aux nanocornets de carbone. Les Techniques de l'Ingenieur, 2008, Nanotechnologies, pp.NM5150. hal-00193020

HAL Id: hal-00193020

<https://hal.science/hal-00193020>

Submitted on 30 Nov 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Nanocornets de Carbone pour le Stockage d'Hydrogène: Comment l'hydrogène se lie à ces structures

F. Fernandez-Alonso*

*ISIS Facility, Rutherford Appleton Laboratory, Chilton,
Didcot, Oxfordshire OX11 0QX, Royaume-Uni*

F.J. Bermejo†

*CSIC – Unidad de Investigación Asociada al Instituto de Estructura de la Materia
et Departamento de Electricidad y Electrónica, Facultad de Ciencias,
Universidad del País Vasco, UPV/EHU,
P.O. Box 644, Bilbao 48080, Espagne*

R.O. Loutfy

MER Corporation, 7960 South Kolb Road, Tucson, Arizona 85706, USA

V. Leon** et Marie-Louise Saboungi‡

*Centre de Recherche de la Matière Divisée
UMR 6619 – C.N.R.S. – Université d'Orléans
1B rue de la Férollerie, 45071 Orléans Cedex 2, France*

*Electronic address: F.Fernandez-Alonso@rl.ac.uk ; also at Department of Physics and Astronomy,
University College London, Gower Street, London WC1E 6BT, United Kingdom.

†Electronic address: jbermejo@we.lc.ehu.es

‡Electronic address: mls@cnrs-orleans.fr

**Adresse Actuelle : Laboratoire des Colloïdes, Verres et Nanomatériaux,
UMR 5587 – C.N.R.S. – Université Montpellier 2
Place Eugene Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 5, France

Résumé

Cet article analyse la possibilité d'utiliser les nanocornets de carbone (ou nanohorns) comme solution au problème du stockage massif d'hydrogène. Alors qu'une quantité non négligeable d'hydrogène peut être adsorbée par les nanotubes de carbone mono-feuillets (SWNT) sous une pression de 100 bars et à une température de 10 K, il s'avère que pratiquement toute cette quantité s'échappe du matériau lorsque celui-ci est remis dans les conditions ambiantes, et seulement une infime partie est réadsorbée lorsque la température est redescendue à 10 K. Les nanocornets de carbone mono-feuillets (SWNH), structures graphitiques se présentant sous l'aspect de fleurs de dahlia et se formant par agrégation de structures nanotubulaires, apparaissent a priori plus prometteurs puisque le processus d'adsorption semble réversible et la plupart de l'hydrogène libéré à température ambiante est réadsorbé quand la température est à nouveau abaissée. En plus, leurs performances peuvent encore être améliorées en jouant sur la pression, ou en décorant la surface avec des nanoparticules métalliques. Les travaux présentés ici se limitent aux matériaux bruts. Les aspects microscopiques de l'adsorption d'hydrogène dans les nanostructures de carbone sont discutés à partir d'expériences de diffusion de neutrons. Le comportement de l'hydrogène adsorbé dans les SWNT est comparé à celui dans les SWNH en utilisant d'une part l'analyse de la transition rotationnelle para-ortho qui donne accès à des informations sur l'interaction entre les molécules d'hydrogène et la matrice carbonée, et en étudiant d'autre part le pic quasi-élastique dont la largeur dépend de la mobilité translationnelle de l'hydrogène et permet de discriminer les fractions d'hydrogène mobile et immobile.

L'hydrogène, élément le plus abondant dans la Nature, a souvent été perçu comme étant une source potentielle d'énergie capable de remplacer les énergies fossiles. La raison principale de cet intérêt est le caractère non polluant du produit de combustion de l'hydrogène, à savoir l'eau. En particulier, son utilisation en tant que source d'énergie pour les véhicules commerciaux a été envisagée depuis plusieurs décennies [1] et les prototypes existants à l'heure actuelle font déjà écho de performances tout à fait prometteuses. Cependant, il reste à résoudre le problème de la mise en œuvre de technologies économiquement viables et capables de s'adapter aux caractéristiques des véhicules actuels. Parmi ces problèmes, il y a celui du stockage de l'hydrogène. En effet, l'installation de réservoirs permettant de conserver l'hydrogène sous haute pression à température ambiante ou cryogénique n'est pas une solution envisageable pour un véhicule commercial.

La physique et la chimie du stockage de l'hydrogène par des substrats métalliques sont bien connues et il a été montré que l'hydrogène moléculaire, placé dans certaines conditions de pression et de température, se lie chimiquement à un réseau métallique pour former un hydrure métallique. La chaleur dégagée lors de cette réaction, généralement hautement exothermique, constitue un obstacle sérieux. Ainsi, pour envisager une application dans l'industrie automobile, il faudrait développer un système d'échangeur thermique adaptable à un véhicule classique, capable de dissiper de grandes quantités de chaleur (des centaines de kJ/mol) durant le réapprovisionnement en carburant, ce qui soulève aussi le problème de la recherche d'un moyen de « recharge » rapide du métal en hydrogène.

Or, des méthodes alternatives de stockage d'hydrogène sont connues depuis longtemps. Elles consistent essentiellement en l'adsorption physique de l'hydrogène sur des substrats poreux ou laminaires. Dans ces matériaux, l'hydrogène reste adsorbé en tant qu'espèce moléculaire sans qu'aucune réaction chimique n'ait lieu. Les avantages sont multiples : (i) l'adsorption sur un substrat implique l'évacuation de quantités de chaleur bien plus faibles que lors de la formation d'hydrures métalliques, et (ii) les cycles de relargage/adsorption de l'hydrogène sont nettement plus rapides que ceux intervenant lors des réactions chimiques produisant les hydrures métalliques.

De nombreux matériaux de ce type ont été proposés comme possibles bons candidats pour le stockage de l'hydrogène, l'objectif étant d'atteindre la limite inférieure de chargement en hydrogène pour un matériau donné qui a été fixée à 6,5 pour cent en masse, avec une densité volumique minimale de 62 kg d'hydrogène par mètre cube. Ces valeurs ont été adoptées en tenant compte des besoins d'un véhicule pour parcourir 500 km de manière autonome. Les matériaux poreux à base de silice ont été largement étudiés, surtout en raison de leur très grande surface spécifique, qui peut atteindre 1000 m²/g dans le cas de la silice mésoporeuse.—Néanmoins, d'un point de vue pratique, ces matériaux présentent un inconvénient majeur qui est la faible interaction entre l'hydrogène et la surface des pores. Ainsi, la plupart de l'hydrogène est relargué dès que la température dépasse celle du point d'ébullition (20 K à pression atmosphérique), ce qui impliquerait l'utilisation d'un réservoir cryogénique.

Depuis la découverte des fullerènes C₆₀ ou buckminsterfullerènes (en l'honneur de Buckminster Fuller architecte célèbre qui a conçu le dôme géodésique en 1985) par Kroto et co. [2] nous savons que le carbone existe à l'état naturel sous des formes allotropiques autres que le diamant et le graphite. Ces agrégats particulièrement stables sont composés de 60 atomes de carbone répartis en 20 hexagones et 12 pentagones formant ainsi une cage sphérique dans laquelle toutes les liaisons sont covalentes et correspondent à des hybridations *sp*². La surprenante découverte de ces nouvelles structures carbonées sphériques a déclenché un grand enthousiasme et a constitué une incitation à la découverte de nouvelles formes de carbone, en exploitant des techniques hors-équilibre telles que les méthodes d'ablation par arc électrique ou par laser. Les premières tentatives ont abouti à la formation de structures tubulaires à partir d'une méthode de synthèse par arc électrique [3], quoique ces structures fussent déjà connues [4]. Le matériau résultant est constitué d'un ensemble de tubes nanométriques formés par des feuillets hexagonaux de graphène enroulés. Cette structure est en tout point identique à celle du graphite, où des feuillets de carbone sont disposés les uns sur les autres. En enroulant ce réseau hexagonal sur lui-même [5], il est alors possible d'obtenir des tubes de géométries diverses. La direction d'enroulement du feuillet de graphène, qui caractérise la géométrie du tube, peut être définie par sa chiralité, qui représente l'orientation des hexagones du

feuille de graphène par rapport à l'axe du nanotube. D'un point de vue mathématique, la chiralité est décrite par un vecteur $\mathbf{C}_n = m \mathbf{a}_1 + n \mathbf{a}_2$ avec les indices d'Hamada m et n représentant les coordonnées de \mathbf{C}_n par rapport au système de vecteurs unitaires $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2)$ du réseau de Bravais du feuillet de graphène. [6] Le type d'enroulement est alors défini par le couple (m,n) et par l'angle de chiralité θ qui est l'angle le plus petit entre l'axe du nanotube et les liaisons carbone-carbone ($0 < \theta < \pi/6$). (Figure 1)

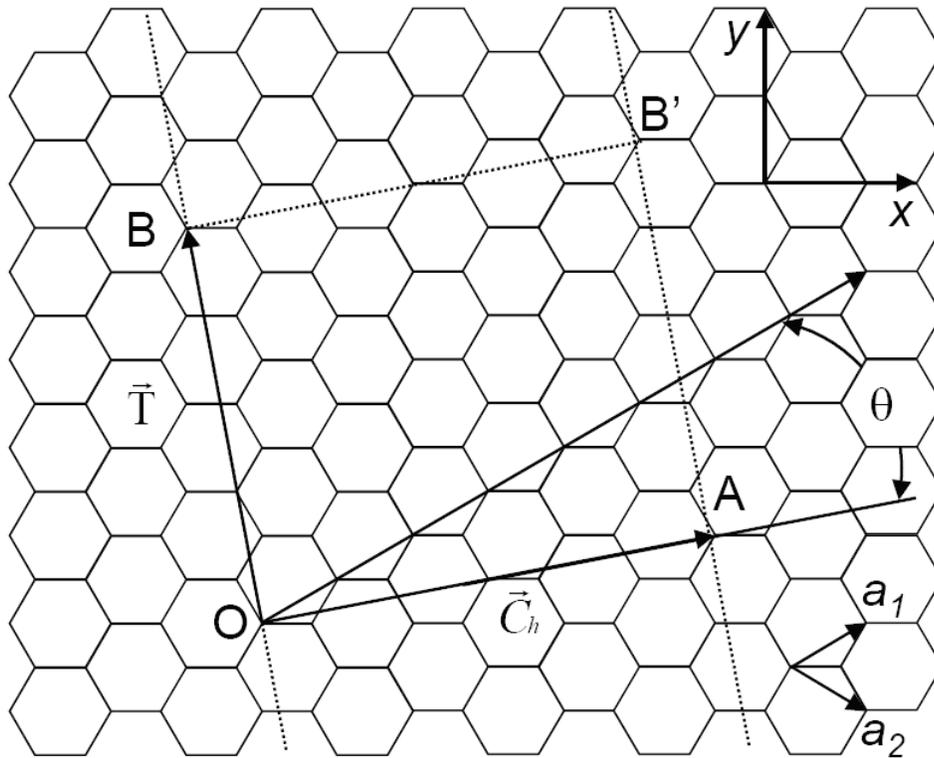


Figure 1. Construction d'un nanotube de carbone à partir d'un feuillet de graphène.

Ainsi, si θ ou m ou $n = 0$, la configuration est dite en « zigzag », si $\theta = \pi/6$ et $m = n$, la configuration est dite en « armchair », et si $0 < \theta < \pi/6$ et $n \neq m \neq 0$, les nanotubes sont dits achiraux. Ces trois paramètres (m, n, θ) sont reliés par la relation

$$\theta = \tan^{-1} \left[-\frac{\sqrt{3}n}{2m+n} \right] \quad (1)$$

et le diamètre d des nanotubes de carbone s'écrit :

$$d = \frac{\tau \sqrt{m^2 + mn + n^2}}{\pi} \quad (2)$$

où $\tau = 0,1421 \times \sqrt{3}$ nm correspond au paramètre de maille du feuillet de graphène, puisque la distance entre deux atomes de carbone sp^2 vaut 0,1421 nm.

Des études théoriques des propriétés électroniques des nanotubes montrent que tous les nanotubes en configuration « armchair » ou « zigzag » dont les valeurs de m et n sont des multiples de trois sont métalliques [7]. Ainsi, si $m = n$ les nanotubes ont un comportement métallique, si $n - m = 3q$ les nanotubes sont des semi-conducteurs à gap étroit, et si $n - m \neq 3q$ les nanotubes sont des semi-conducteurs à large gap ou isolants. Il est remarquable de constater que les nanotubes de carbone mono-feuillets peuvent présenter un caractère métallique ou semi-conducteur selon les valeurs des paramètres de structure m et n alors même que les liaisons chimiques entre atomes de carbone sont inchangées.

Dès leur découverte [8], on a pensé que les nanostructures de carbone pourraient être des matériaux de premier choix pour le stockage de l'hydrogène. De nombreuses études - souvent contradictoires - ont suivi [9] se focalisant à la fois sur la quantité totale d'hydrogène adsorbé et sur la manière dont il est relâché. Une des principales raisons de désaccord réside dans la difficulté à obtenir des échantillons fournissant des résultats reproductibles. En effet, il s'avère que les méthodes usuelles de synthèse des nanotubes

de carbone, par formation d'un arc électrique entre deux électrodes de graphite, par ablation laser pulsée ou continue, par décomposition catalytique ou thermique, et par CVD (chemical vapor deposition), produisent des échantillons de faible pureté (de l'ordre de 60 pour cent) contenant des quantités non négligeables de polluants résiduels tels que des catalyseurs métalliques ou du carbone amorphe, dont les effets sont difficiles à discriminer au cours du chargement en hydrogène.

Nos propres expériences [10] menées sur des nanotubes de carbone mono-feuillets (SWNT) d'une grande pureté et ayant un diamètre de 1,4 nm nous ont appris que la plus grande partie de l'hydrogène initialement adsorbé dans les SWNTs à une pression de 100 bar et refroidis à 10 K se libère des sites d'adsorption dès que l'échantillon retourne à la température ambiante. Et, seule une petite fraction reste adsorbée si la température descend à nouveau à 10 K.

Contrairement aux nanotubes, les nanocornets de carbone monofeuillets (SWNH) [11] sont des structures graphitiques formées par l'agrégation de structures nanotubulaires individuelles d'une taille de 0,8 à 1 nm (voir Fig. 2).

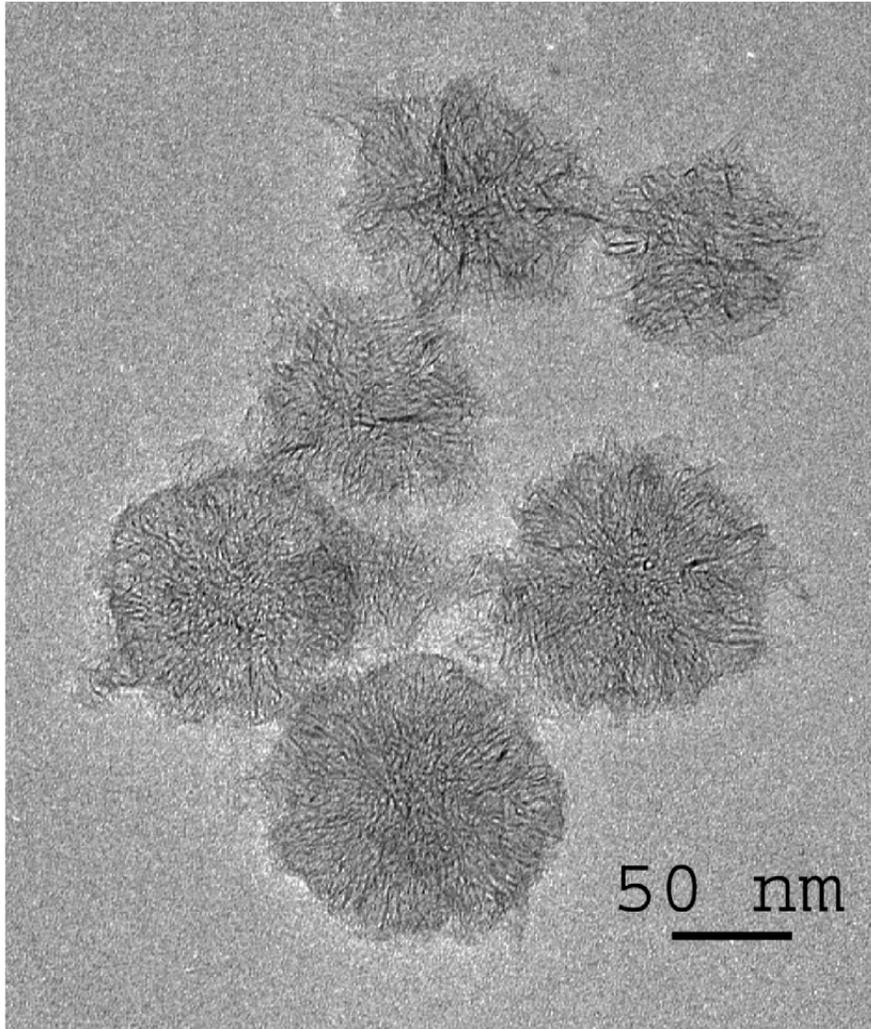


Fig. 2 : Microscopie électronique à transmission d'un échantillon de SWNH.

Ces agrégats sont généralement synthétisés par des méthodes d'ablation laser à puissance modérée (500-600 W) sur un substrat en graphite à température ambiante, avec un fort rendement (typiquement 20 g/heure) et une grande pureté (autour de 90 pour cent). Les structures tubulaires individuelles qui forment les SWNH sont semblables à des SWNT à l'exception de leurs extrémités, qui ont une forme conique et non hémisphérique, avec un angle d'ouverture étroit $\theta_c \approx 20^\circ$. (Fig. 3)

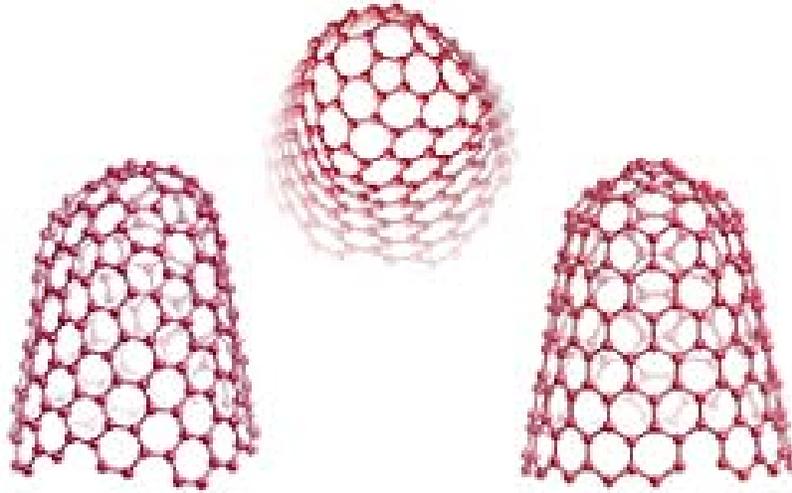


Fig. 3. Représentation schématique d'un SWNH.

D'un point de vue géométrique [12] ces cônes peuvent être formés en découpant un coin dans une feuille de graphène et en reliant les deux bords. L'angle formé par le coin, que l'on nomme angle de déclinaison en physique du solide, est caractérisé par $k (\pi/3)$, où k est un nombre entier avec $0 \leq k \leq 6$ et il s'ensuit que θ_c s'écrit sous la forme :

$$\theta_c = 2 \sin^{-1}(1 - k/6) \quad (3)$$

La valeur observée correspond ainsi à une déclinaison de $5\pi/3$ et en appliquant la règle d'Euler on peut s'attendre à ce que l'extrémité fermée d'un SWNH ait $k = 5$ pentagones à la place des hexagones du graphène. On peut considérer ces pentagones comme des défauts entourés par une structure composée d'hexagones déterminant ainsi la structure électronique des cônes. C'est précisément la présence de tels détails dans l'extrémité des cônes qui explique la réponse des SWNH à l'adsorption de gaz [13]. Par ailleurs, des comparaisons précises entre les données expérimentales d'adsorption gazeuse et des simulations microscopiques qui prennent en compte les effets quantiques ont montré que l'adsorption de l'hydrogène ou du deutérium a lieu principalement aux extrémités coniques des SWNH. Un fait encore plus remarquable est l'importance de l'effet

isotopique que l'on observe si l'on compare l'adsorption de l'hydrogène à celle du deutérium [15]. Il provient de la différence des longueurs d'onde thermique de de Broglie de chaque isotope, qui est proportionnelle à $\hbar/\sqrt{6Mk_B T}$ dans laquelle M représente la masse moléculaire.

Les avantages des SWNH par rapport aux autres structures carbonées ont été signalés par Murata et co. dès 2002 [14] ; en effet, ils ont mesuré une capacité de stockage d'environ 70 g/L dans les pores internes et externes à 77 K et sous une pression de 5 MPa. En résumé, ce matériau présente une surface spécifique maximale (jusqu'à 1860 m² g⁻¹) et les dimensions internes (tubes) et externes (entre les tubes) peuvent être modulées par des procédés d'oxydation et par l'application d'une pression extérieure. D'autres techniques font appel à la décoration des tubes par des nanoparticules métalliques et permettent d'aboutir à des matériaux capables de stocker jusqu'à 5 % d'hydrogène en masse à 30 K, 3,5 % à 77 K et 0,8 % à 300 K [16], ce qui représente une grande avancée quant à leur utilisation pratique.

En comparaison avec les expériences menées sur les SWNT, l'adsorption d'hydrogène dans les SWNH est réversible après un cycle de température. Ainsi la plupart de l'hydrogène préalablement chargé à basse température et relâché ensuite lors du réchauffement de l'échantillon à température ambiante, est réadsorbé dès que l'on baisse à nouveau la température [10]. De plus, les mesures montrent clairement une interaction entre l'hydrogène et les SWNH bien plus forte que dans le cas des SWNT [10]. Ceci est particulièrement évident si l'on observe le spectre de diffusion de neutrons par l'hydrogène moléculaire. A cause de sa faible masse et des températures relativement basses, les rotations d'une molécule d'hydrogène sont complètement quantifiées par le nombre quantique rotationnel J , même en phase condensée. Pour H₂, l'état fondamental rotationnel correspond à l'isomère de spin-nucléaire *para*-H₂ en absence de rotation ($J = 0$), caractérisé par une fonction d'onde moléculaire à symétrie sphérique totale. Une excitation vers des états rotationnels supérieurs peut être obtenue thermiquement ou en utilisant une sonde appropriée tels que les photons ou les neutrons thermiques. La fonction d'onde moléculaire du premier état rotationnel excité ($J = 1$), appelé *ortho*-H₂,

est de forme non-sphérique présentant un moment électrique quadripolaire et un moment magnétique dipolaire non nuls. Les énergies des transitions *para* \rightarrow *ortho* sont données en termes des constantes rotationnelles B telles que $E_{JM} = BJ(J + 1)$ avec $B = 7,35$ meV [21]. Cette transition entraîne une inversion du spin nucléaire qui peut être observée par spectroscopie neutronique alors qu'elle reste invisible dans les spectres optiques. En d'autres termes, les transitions entre les deux états rotationnels les plus bas $J = 0$ et $J = 1$ font apparaître un pic étroit dans le spectre de diffusion de neutrons à une énergie de transfert égale à $2B$ (14.7 meV). Dans le cas d'un solide cristallin ce pic est très étroit ($\Delta\omega \approx 0,1$ meV) alors que, dans le cas d'un liquide, la largeur est plus grande à cause de la diffusion moléculaire. Il faut remarquer que l'hydrogène à température non nulle comporte les deux isomères *para* et *ortho* mais qu'à des températures proches du point triple ($T_p = 13,8$ K), la fraction de molécules *ortho* est inférieure à 0,1 %.

La figure 4a permet de comparer les spectres de l'hydrogène adsorbé respectivement dans des SWNT et SWNH. L'observation des deux courbes montre que le spectre de H_2 dans les SWNT se réduit à une seule raie étroite (limitée par la résolution instrumentale) centrée à 14,7 meV, ce qui se traduit par une rotation moléculaire libre.

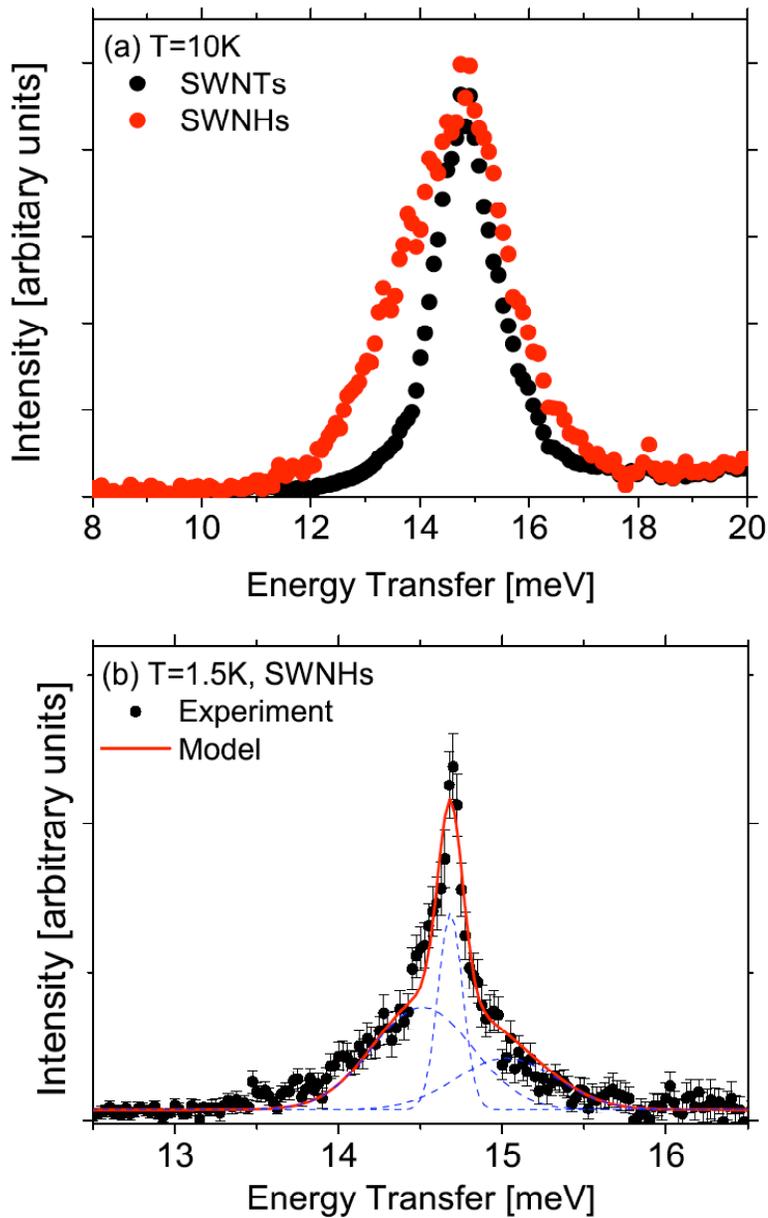


Fig. 4 (a) : Spectres de diffusion de neutrons montrant la transition para-ortho de l'hydrogène dans les SWNT et les SWNH à $T = 10$ K ; (b) : Spectres de diffusion de neutrons à haute résolution de H_2 dans SWNH à $T = 1,5$ K.

Donc, il s'ensuit que l'interaction entre l'hydrogène et le carbone est trop faible pour être discernée par cette méthode. Au contraire, le spectre représentant l'hydrogène dans les SWNH montre une nette distorsion, traduisant la présence de plusieurs contributions. De

plus, ce pic est asymétrique avec un élargissement s'étalant du côté des basses fréquences. De telles différences dans la forme du spectre sont en accord avec les énergies de liaison élevées reportées par Tanaka et co. [15] qui, à partir de données provenant d'expériences d'adsorption, ont déterminé que les chaleurs spécifiques d'adsorption isostérique pour H₂ étaient pratiquement 3 fois plus grandes dans les SWNH que dans les SWNT, ce qui correspond à des énergies de liaison hydrogène-carbone de 100-120 meV. Cette augmentation de l'énergie de liaison de H₂ a été attribuée aux fortes interactions solide-fluide se produisant aux extrémités des cônes. Une plus faible adsorption a aussi été observée loin des extrémités des SWNH, où l'interaction est identique à celle observée dans les SWNT.

La figure 4b présente les spectres de diffusion de neutrons par le H₂ dans les SWNH mesurés avec une plus grande résolution en énergie. Ces données permettent, pour la première fois, une évaluation quantitative de l'énergie potentielle des molécules de H₂ dans les SWNH. Pour mieux interpréter ces résultats, considérons l'effet Stark sur la transition rotationnelle *para* → *ortho* : physiquement, cet effet est engendré par la présence d'interactions électrostatiques entre le dihydrogène et la matrice carbonée, principalement dues aux défauts de structure induits par les pentagones formant l'extrémité conique. Aux ordres les plus bas, le potentiel d'interaction prend la forme :

$$V(\Theta) = V_2 \cos^2 \Theta \quad (4)$$

où V_2 représente la hauteur de la barrière de potentiel et Θ est l'angle azimutal entre l'axe moléculaire et la direction du champ, qui est supposée normale à la surface de carbone. En utilisant ce modèle, les transitions énergétiques *para* → *ortho* sont évaluées en fonction du potentiel constant V_2 . Le calcul montre qu'en raison des interactions électrostatiques avec le substrat carboné, chacun des trois sous-niveaux Zeeman de l'état *ortho* se sépare en deux composantes correspondant aux projections du moment angulaire total $M = \pm 1$ (maximum) et 0 (minimal) le long de l'axe de quantification. Dans la limite d'une faible perturbation, c'est-à-dire lorsque $V_2/B \rightarrow 0$, les intensités I_M et les positions de l'énergie relatives à l'énergie du rotateur libre ΔE_M respectent la relation

$I_{M=\pm 1} / I_{M=0} = \Delta E_{M=0} / \Delta E_{M=\pm 1}$. En tenant compte de ces contraintes lors de la procédure d'ajustement des données, il est possible de calculer le spectre inélastique présenté sur la figure 4b. La transition rotationnelle non perturbée est représentée par la composante étroite centrée à $14,68 \pm 0,01$ meV avec une résolution de $0,07 \pm 0,01$ meV. A ce signal s'ajoutent deux autres composantes à $14,51 \pm 0,03$ meV et $15,02 \pm 0,04$ meV avec des largeurs d'environ 0,31 meV. Le rapport d'intensités entre la composante ayant subi l'effet Stark et le signal non perturbé est approximativement de 3,3 ce qui signifie que 75 % des molécules ont suffisamment interagi avec le réseau de carbone pour perturber leur rotation interne de haute fréquence. Cette valeur concorde avec la quantité de H₂ immobile également estimée à partir des données de diffusion de neutrons, comme on le verra plus loin. Ces résultats indiquent que les sites d'adsorption qui sont énergétiquement les plus favorables dans les SWNH conduisent à une phase pseudo-solide de H₂ caractérisée par une anisotropie angulaire significative du potentiel d'interaction. Le dédoublement spectral observé d'environ 0,5 meV, correspond à une température de 6 K et à une barrière $V_2 = 1,3 \pm 0,3$ meV. De plus, étant donnée que la plus grande partie de l'intensité spectrale apparaît sous la ligne du rotateur libre, l'orientation préférentielle de l'axe moléculaire de H₂ doit être parallèle à la surface des SWNH.

Une autre approche qui permet de mieux cerner l'adsorption de l'hydrogène sur une matrice de carbone se base sur la diffusion quasi-élastique des neutrons (QENS). Dans ce cas, les informations essentielles proviennent du décalage Doppler subi par les neutrons et qui est dû aux mouvements des molécules d'hydrogène. L'interaction d'une part entre les neutrons, caractérisés par une vitesse définie et une énergie E_0 , et d'autre part les particules en mouvement a pour conséquence de répartir l'énergie des neutrons diffusés sur une largeur ΔE autour de la valeur centrale E_0 , d'où l'appellation de diffusion quasi-élastique. La théorie hydrodynamique [18] n'est strictement valable que dans la limite des grandes longueurs d'onde, c'est-à-dire quand le temps et l'échelle d'observation sont beaucoup plus grands que les temps et l'échelle microscopiques; dans ces conditions, ΔE obéit aux lois de diffusion de Fick:

$$\Delta E \propto D_T Q^2$$

où D_T est le coefficient de diffusion translationnel.

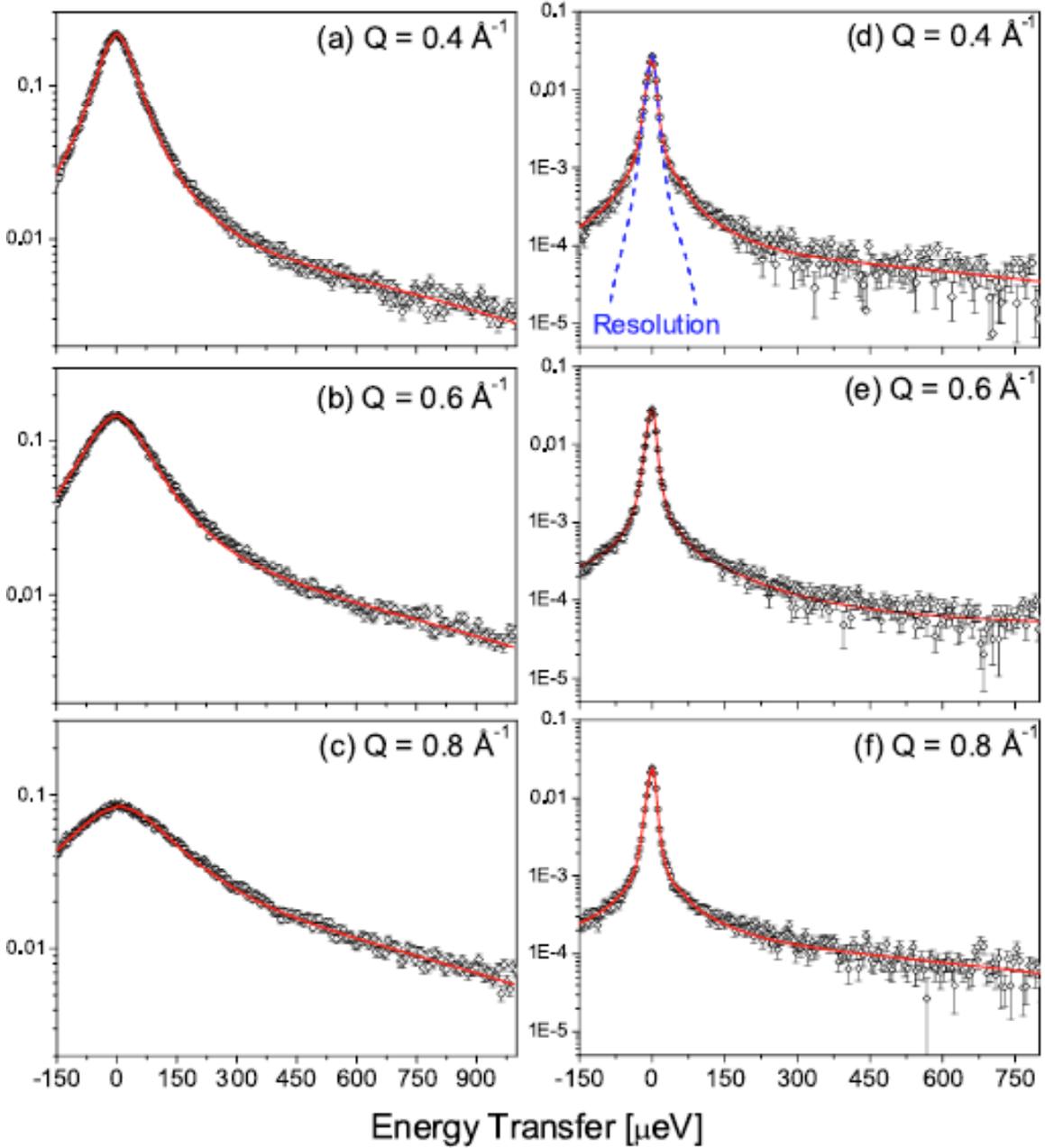


Fig. 5 : Spectre de diffusion quasi-élastique des neutrons de l'hydrogène massif (gauche) et de l'hydrogène adsorbé dans les SWNH (droite) à $T = 15 \text{ K}$.

Le spectre de diffusion quasi-élastique des neutrons pour l'hydrogène adsorbé dans les SWNH à $T = 15$ K diffère substantiellement de celui mesuré pour l'hydrogène à l'état liquide et non-adsorbé, ne serait-ce qu'en termes de forme et de largeur. (Figure 5) Cette différence essentielle provient de la présence d'une composante strictement élastique attribuable à des hydrogènes ayant une mobilité très réduite dans l'échantillon. Cela ne se produit qu'à des températures et pressions pour lesquelles l'hydrogène massif est liquide, ce qui montre bien qu'une fraction non négligeable des molécules d'hydrogène est bloquée grâce aux interactions avec les nanocornets.

Pour quantifier ces observations, les spectres QENS ont été analysés d'abord en utilisant un algorithme Bayésien qui fournit le nombre minimal de composantes nécessaires à la représentation des observations expérimentales. Les résultats montrent que les spectres pour l'hydrogène liquide et massif sont bien décrits à l'aide d'une seule fonction Lorentzienne alors que dans le cas de l'hydrogène adsorbé dans les SWNH une composante élastique supplémentaire est nécessaire. Les variations de l'intensité des composantes quasi-élastiques en fonction du carré du vecteur d'onde Q pour les deux systèmes sont présentées sur la Figure 6.

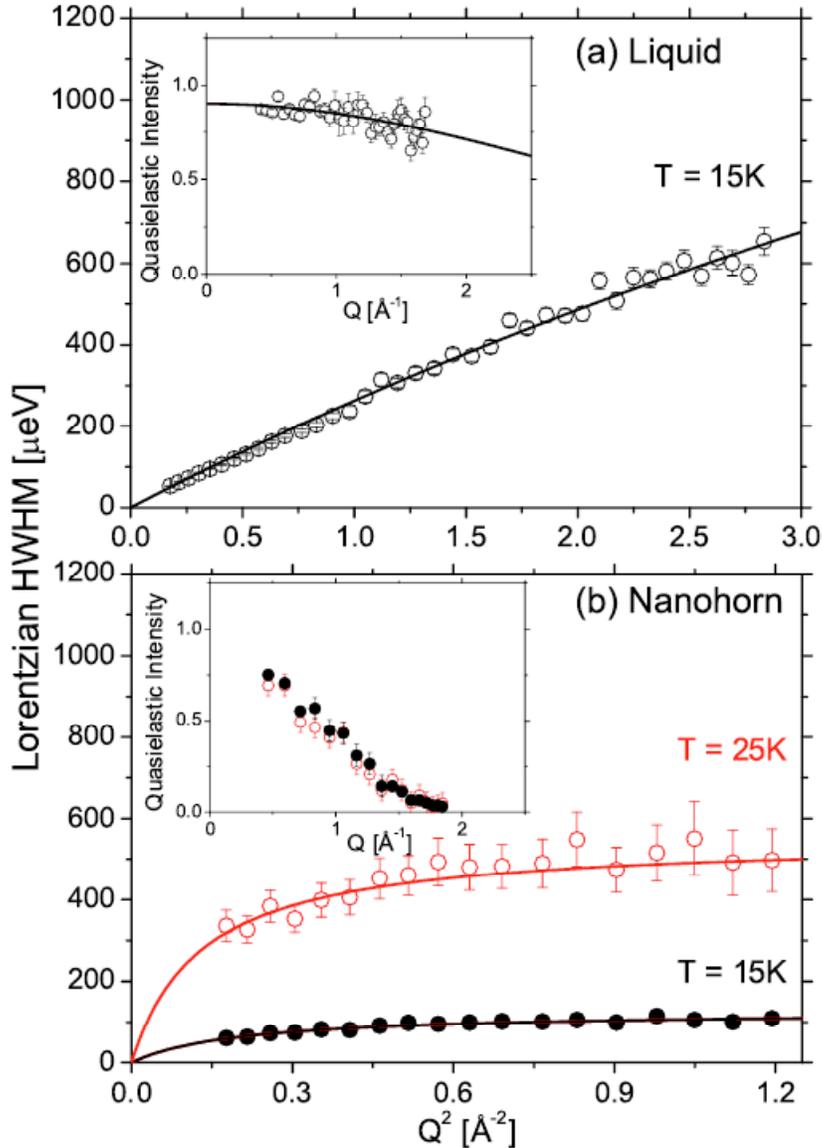


Fig. 6 : Largeurs de raies QENS (les amplitudes sont représentées dans les encadrés) pour l'hydrogène massif (haut) et dans les SWNH (bas) en fonction du carré du vecteur d'onde. Les lignes en trait plein correspondent aux ajustements expliqués dans le texte. Dans l'encart, les variations de l'intensité quasi-élastique en fonction du vecteur d'onde sont reproduites.

Des informations microscopiques sont déduites de la dépendance en Q des largeurs des pics. Dans ce but, les données QENS ont été analysées grâce à un modèle de diffusion par sauts qui traduit mathématiquement la diffusion de masse en termes d'une série de sauts stochastiques entre les différents sites d'un réseau [19]. Suivant ce modèle, la largeur d'énergie QENS s'écrit de la manière suivante :

$$\Delta E(Q) = \frac{\hbar D_T Q^2}{1 + D_T Q^2 \tau} \quad (5)$$

Le temps de résidence τ correspond au temps que chaque molécule passe, en moyenne, à l'intérieur d'un site. L'analyse de la dépendance en Q des intensités quasi-élastiques donne également des informations sur les *aspects géométriques* du mouvement des particules. Pour le liquide massif à $T = 15$ K, l'intensité du signal quasi-élastique décalé par effet Doppler est exprimée par une expression qui décrit une molécule de dihydrogène en libre rotation [23] :

$$I_{QENS}(Q) = j_0^2(QR_e/2) + 2j_2^2(QR_e/2) \quad (6)$$

où $R_e = 0,07416$ nm est la distance entre les deux atomes de la molécule dihydrogène, et j_n sont les fonctions de Bessel sphériques d'ordre n .

L'analyse des spectres correspondant à l'hydrogène dans les SWNH nécessite la prise en compte d'une contribution élastique supplémentaire 4 fois plus intense que celle de la composante Lorentzienne. Cette composante élastique résulte de l'importante fraction de molécules immobiles durant le laps de temps de la mesure (1-75 ps) alors que la ligne QENS décalée par effet Doppler peut être attribuée aux mouvements translationnels des molécules mobiles. Le fait que la largeur du signal QENS atteint une valeur presque constante en fonction du carré du vecteur d'onde à $T = 25$ K (Figure 6b) indique qu'à cette température qui dépasse de 5 K le point d'ébullition de l'hydrogène sous une pression de 1 bar, l'hydrogène se lie fermement à la matrice formée par les nanocornets. L'analyse des largeurs de pics permet de déterminer les valeurs des coefficients de diffusion translationnelle $D_T = 0,96 \pm 0,1 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ et $D_T = 6,5 \pm 1,7 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ pour des températures de 15 K et 25 K respectivement. Ces valeurs sont à comparer à celle de l'hydrogène liquide massif, soit $0,43 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Les valeurs de l'inverse du temps de résidence $E = 0,13 \pm 0,01$ meV et $E = 0,55 \pm 0,045$ meV, mesurées à 15 et 25 K respectivement, sont à comparer avec la valeur de $E = 3,38 \pm 0,27$ meV déterminée dans le cas du liquide massif à $T = 15$ K. Ces résultats montrent que la fraction mobile de

l'hydrogène à l'intérieur des SWNH évolue par sauts qui sont en moyenne 2,3 fois plus rapides que ceux connus dans le liquide massif à la même température. De plus, le temps de résidence augmente d'un facteur 25 à cause des interactions avec la matrice carbonée. A partir des valeurs du coefficient de diffusion et du temps de résidence il est possible d'évaluer la distance entre deux sites lors d'un phénomène de diffusion sachant que cette longueur s'exprime comme $l = \sqrt{6D_T\tau}$. Les valeurs obtenues à $T = 15$ K sont alors $l = 0,07 \pm 0,007$ nm et $0,544 \pm 0,041$ nm pour le liquide massif et l'hydrogène confiné dans les nanocornets respectivement, à compléter avec $l = 0,681 \pm 0,056$ nm pour l'hydrogène dans les nanocornets à $T = 25$ K.

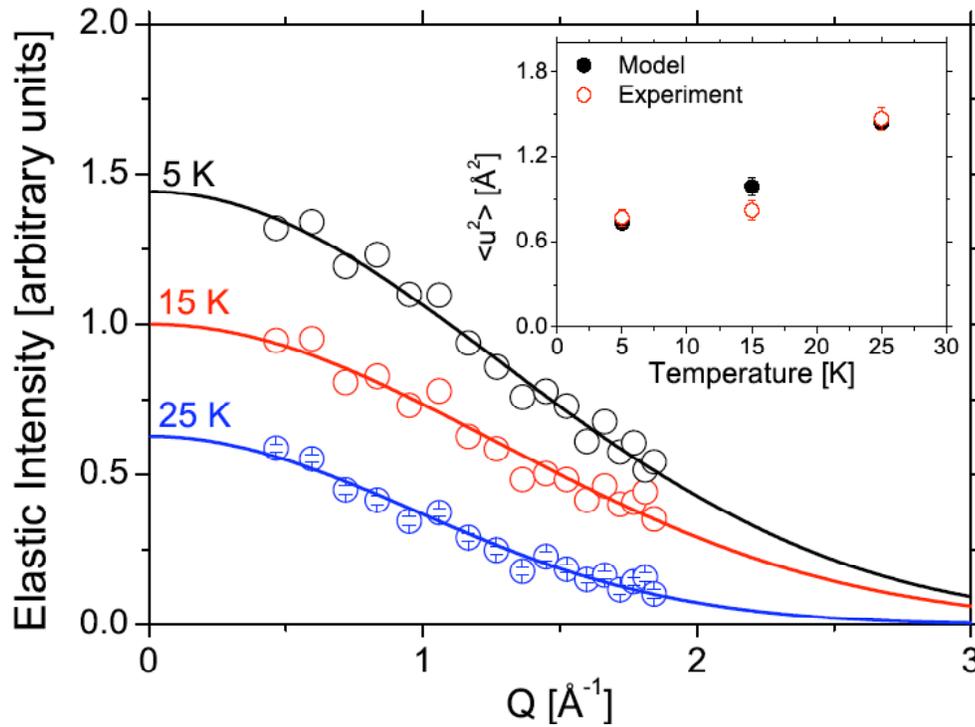


Fig. 7 : Intensité élastique due aux molécules de H₂ de faible mobilité dans SWNH en fonction du vecteur d'onde. Les lignes en trait plein sont les ajustements par l'équation (8). L'encadré montre les valeurs calculées et observées du carré de l'amplitude des vibrations en fonction de la température

Les facteurs de forme élastiques permettent d'obtenir des informations sur la fraction de H_2 liée à la matrice carbonée, comme montré sur la Figure 7. Les données peuvent être paramétrées par extension de l'équation (6) qui s'écrit alors :

$$I_{elast}(Q) = I_{rot}(Q)I_{com}(Q) \quad (7)$$

Ici le terme $I_{com} = e^{-\langle u^2 \rangle Q^2 / 3}$ permet d'obtenir l'amplitude du carré-moyen effectif de vibrations $\langle u^2 \rangle$ qui décrit les mouvements du centre de masse d'une molécule d'hydrogène et qui est le seul paramètre libre dans notre analyse des données. La méthode des moindres carrés appliquée aux données de l'intensité élastique met en évidence une augmentation avec la température de $\langle u^2 \rangle$, qui passe de $\langle u^2 \rangle = 0,77 \pm 0,06 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ à $T = 5 \text{ K}$ à $\langle u^2 \rangle = 1,47 \pm 0,08 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ à $T = 25 \text{ K}$. Il est donc possible de considérer une vision plus microscopique et d'étudier la dépendance en température de $\langle u^2 \rangle$ en s'appuyant sur des oscillateurs harmoniques avec des niveaux d'énergie $E_n = \hbar\omega_c(n + 1/2)$ et des facteurs de population de Bose $P_n(T) = \exp(-\beta E_n) \sum_n \exp(-\beta E_n)$. Ainsi, on aboutit à l'expression suivante :

$$I_{elast}(Q) = I_{rot}(Q) \sum_n P_n(T) \exp \langle u^2 \rangle Q^2 / 3 \quad (8)$$

avec $\langle u^2 \rangle = (n + 1/2)\hbar/M\omega_c$. Ici, M est la masse d'une molécule de H_2 et ω_c représente des fréquences caractéristiques mettant en jeu les mouvements du centre de masse. Aux températures expérimentales les plus basses on peut écrire $\hbar\omega_c = 1,36 \text{ meV}$ et, comme montré dans l'encadré de la Figure 7, nous pouvons remarquer qu'une telle approximation donne une description satisfaisante des données.

Il faut noter que, comme nous ne disposons d'aucune information sur le spectre de phonons de SWNH, l'assignation de l'énergie vibrationnelle $\omega_c = 1,3 \text{ meV}$ reste à préciser. Cette énergie, qui est inférieure à celle du spectre de phonons de l'hydrogène [20], devrait être reliée aux modes de basse énergie du substrat SWNH. Malgré sa pertinence pour expliquer quantitativement nos résultats expérimentaux, le rôle des

mouvements du substrat-carbone a été largement négligé dans les simulations numériques effectuées à ce jour [15,17]. De même, puisque $\hbar\omega_c \sim V_2$, le couplage entre le degré de liberté interne et le centre de masse doit jouer un rôle crucial dans la détermination de la nature des mouvements de H₂ dans le substrat SWNH.

Cette revue ne concerne que les SWNH qui n'ont été ni fonctionnalisés ni optimisés. Les recherches actuelles visent à améliorer les structures dans le but d'augmenter la capacité de stockage d'hydrogène. En particulier, par voie chimique il est possible de contrôler la taille des pores des SWNH ainsi que la surface spécifique et le nombre de défauts pentagonaux. L'addition de petites particules métalliques, telles que des nanoparticules de platine, permet d'augmenter l'énergie de liaison de H₂ aux SWNH. Néanmoins l'inconvénient est que les particules de Pt (ou de Pd) réagissent avec les molécules d'hydrogène à des températures supérieures à 150 K.

Remerciements

Les auteurs remercient chaleureusement M. José Teixeira du LLB et Gérald LELONG de Cornell University pour des discussions sur les résultats et Madame Fabienne Warmont pour la microscopie électronique de transmission. FFA est reconnaissant à l'UK Science and Technology Facilities Council et MLS à celle du CNRS (département du SPM) et de l'Université d'Orléans.

Bibliographie

- [1] Andreas Zuttel, *Naturwissenschaften* (2004) 91:157–172
- [2] H.W Kroto, J.R. Heath S.C. O'Brien, R.F. Curly, and R.E. Smalley, *Nature* 318, 162 (1985).
- [3] S. Iijima, *Nature* 354,56 (1991).
- [4] L.V. Radushkevich and V. M. Lukyanovich, *Zh.Fizicheskoi Khimii* 26, 88 (1952).
- [5] M. Felderhoff, C.Weidenthaler, R. von Helmolt and U. Eberle, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2007, 9, 2643–2653
- [6] N. Hamada, S.I. Sawada and A. Oshiyama, *Phys.Rev.Lett.* 68, 1579 (1992).
- [7] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus and M.S. Dresselhaus, *Phys.Rev.B* 46, 1804 (1992).
- [8] A.C. Dillon, K.M. Jones, T.A. Bekkedahl, C.H. King, D.S. Bethune and M.J. Heben, *Nature*, 386, 377 (1997).
- [9] P. Chen, X. Wu and K.L. Tan, *Science* 285, 91 (1999); R.T. Yang; *Carbon*, 38, 623 (2000); H.M. Cheng, Q.-H.Yang and C. Liu, *Carbon* 39, 1447 (2001); M. Hirscher, M. Becher; M. Haluska, F. von Zeppelin, X. Chen, U. Dettleff-Weglikowska and S. Roth, *J. Alloys & Comp.* 356-357, 433 (2003).
- [10] Y. Ren and D.L. Price, *Appl.Phys.Lett.*79, 3684 (2001); V. Leon, Ph.D. Thesis, Univ. Orleans 2006.
- [11] M. Ge and K. Sattler, *Chem.Phys.Lett.* 220, 192 (1994); A. Krishnan, E. Dujardin, M.M.J. Treacy, J. Higdahl, S. Lynum and T.W. Ebbesen, *Nature* 388, 451 (1997).
- [12] S. Berber, Y.-K. Kwon and D. Tomanek, *Phys.Rev.B* 62, R2291 (2000).
- [13] K. Urita et al., *Nano Lett.* 6, 1325 (2006).
- [14] K. Murata, K. Kaneko, H. Kanoh, M. Yudasaka, D. Kasuya, K. Takahashi, F. Kokai, M. Yudasaka and S. Iijima, *J. Phys. Chem. B* 106, 1132 (2002).

- [15] H. Tanaka, H. Kanoh, M. Yudasaka, S. Iijima and K. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.* 127, 7511 (2005).
- [16] D.B. Geohegan et al. , U.S. Department of Energy Project ID STP-6 Report, Oak Ridge Nat.Lab. , 2007.
- [17] A.V. A. Kumar et al., *J. Phys. Chem. B* 110, 16666 (2006); *Phys. Rev. Lett.* 95, 245901 (2005).
- [18] S.W. Lovesey, *Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter* (Oxford University, Oxford,1984), Vol. I, p. 89, 269.
- [19] P. A. Egelstaff, *An Introduction to the Liquid State*, (Oxford University, Oxford U.K., 1992) p. 229
- [20] V. G. Manzhelii and Y. A. Freiman, *Physics of Cryocrystals* (AIP, New York, 1997).
- [21] K.P. Huber and G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure IV. Constants of Diatomic Molecules* (Van Nostrand, New York, 1979).
- [22] S.W. Lovesey, *Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter*, vol I (OUP, Oxford, 1984) p. 24.
- [23] J. Dawidowski et al. *Phys. Rev. B* 73, 144203 (2006).