

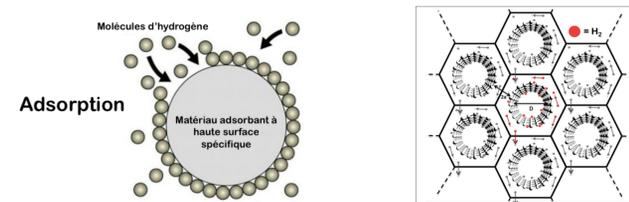
Résumé

L'hydrogène est un vecteur énergétique propre et dû à sa faible densité, il est difficile de le stocker à des conditions normales. Ce projet de recherche présente, par l'entremise de simulations numériques, l'étude du stockage d'hydrogène à faibles températures, par physisorption sur des nanotubes de carbone monofeuillets. Notre approche fournit un outil de modélisation efficace pour de futurs développements de systèmes de stockage mieux adaptés aux applications de transports.

Problématique

L'utilisation de carburants fossiles amène une pollution croissante et une augmentation alarmante d'émissions de gaz à effets de serre. Le développement de carburants de substitution, tels que l'hydrogène, est nécessaire afin d'assurer la réduction de ces émissions surtout dans le domaine du transport. Cependant, la faible densité volumétrique de l'hydrogène pose plusieurs défis au niveau de son stockage. En effet, **1 kg d'hydrogène, à conditions ambiantes, occupe un volume de 11 000 L.** Il existe diverses solutions au problème de stockage telles que :

- Compresser l'hydrogène à 700 bars.
- Liquéfier l'hydrogène à 77 K.
- Absorber l'hydrogène à l'aide d'hydrures métalliques.
- **Adsorber** l'hydrogène par des matériaux à haute surface spécifique.



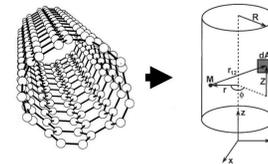
L'adsorption est un processus physico-chimique par lequel les molécules adsorbées se fixent à la surface d'un matériau par les forces intermoléculaires. Ce phénomène est présentement limité à de faibles températures.

L'objectif de ce projet est de bâtir un modèle efficace permettant de simuler l'adsorption d'hydrogène dans divers matériaux. Afin d'établir les bases de notre modèle et nous assurer de sa validité, nous étudions les nanotubes de carbone. Ces nanomatériaux à forte microporosité ont été grandement étudiés à cause de leur simplicité et de leur grande surface spécifique.

Modélisation

Approche

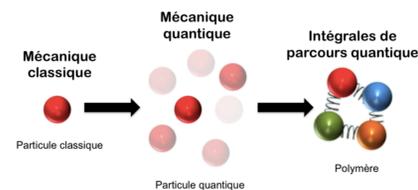
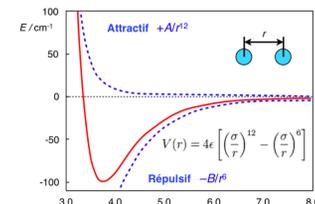
L'adsorption de l'hydrogène moléculaire dans ces nanostructures carbonées est généralement traitée de manière discrète ; atome par atome.



Selon notre approche, afin de réduire le temps de calcul des simulations, les nanotubes sont traités de façon continue, c'est-à-dire les atomes de carbone sont distribués uniformément sur une surface parfaitement cylindrique.

Interactions

Afin de simuler les interactions entre les molécules d'hydrogène et les atomes de carbone composant ces nanotubes, le potentiel Lennard-Jones est utilisé. La partie répulsive de ce potentiel découle des répulsions de Pauli et la partie attractive des forces de van der Waals.



Dues aux faibles masses des particules adsorbées et aux faibles températures simulées, des corrections quantiques doivent être prises en compte.

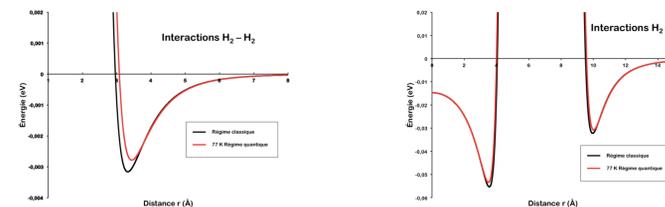
En régime quantique, la position et l'impulsion d'une particule ne peuvent être déterminées simultanément. Il est alors probable qu'une particule quantique soit à plusieurs endroits en un temps donné. Afin de simuler ces effets, nous représentons les molécules d'hydrogènes par l'évolution de polymères [5]; le potentiel effectif Feynman-Hibbs est donc utilisé [6].

Méthode numérique

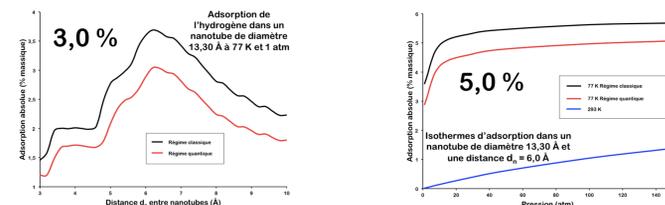
L'adsorption de l'hydrogène sur les nanostructures est calculée à l'aide de la méthode Monte Carlo Grand Canonique (MCGC). Après avoir stabilisé et calculé le potentiel chimique du système, nous fluctuons des millions de fois, selon certaines probabilités, le nombre de particules d'hydrogène à température et volume constants. Finalement, le nombre de molécules d'hydrogène adsorbées à la surface des nanotubes est calculé.

Résultats

Les simulations ont été effectuées sur un nanotube de diamètre 13,30 angströms et à 77 K. De plus, l'adsorption est exprimée en terme gravimétrique, c'est-à-dire en prenant le ratio entre la masse d'hydrogène adsorbée et la masse du nanotube.

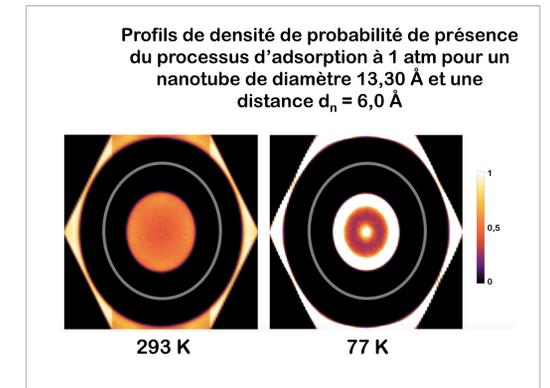


Les corrections quantiques apportées par le potentiel Feynman-Hiibs sont justifiées. Leurs effets sont présents dans les cuves du minimum de potentiel. Nous constatons qu'à faibles températures, le régime classique a pour effet de surestimer les interactions intermoléculaires.



En fixant la pression à condition normale, nous obtenons un maximum d'adsorption de **3,0 %** massique, à une distance d_n de 6,0 Å entre les nanotubes, à l'intérieur des conditions aux frontières périodiques. Nous pouvons stocker **1 kg d'hydrogène dans 300 L.**

En faisant varier la pression jusqu'à 150 atm, nous obtenons un maximum d'adsorption de 5,0 %. Cependant, à température ambiante, le stockage d'hydrogène dans les nanotubes s'affaiblit drastiquement.



L'échelle de couleur nous indique en quelques sortes la concentration d'hydrogène à l'intérieur et l'extérieur du nanotube. L'hydrogène se concentre près de la surface du matériau et est plus enclin à adsorber à de faibles températures qu'à température ambiante.

Conclusion

Notre modèle d'adsorption est valide avec la littérature[5][6] et réduit considérablement le temps de simulation comparativement à certaines études utilisant des nanotubes discrets et les intégrales de parcours en régime quantique ; **10 à 15 fois plus rapide.** Les résultats d'adsorption d'hydrogène sur les nanotubes n'atteignent par les objectifs fixés par le US Department of Energy[7], soit 9,0 % massique et 81 g/L. Les bases établies par notre modèle aideront à développer de futurs travaux sur le stockage d'hydrogène à des conditions ambiantes sur de nouveaux matériaux, par exemple les matériaux métallo-organiques et à jumeler les interactions quadripolaires aux potentiels d'interaction.

Références

- [1] <http://www.daviddarling.info/images/adsorption.jpg>
- [2] Melaçon E. (2003). Mémoire de maîtrise
- [3] <http://www.cmbi.ru.nl/redock/images/LennardJones.png>
- [4] <http://web.stanford.edu/group/markland/research.html>
- [5] Durette D. (2012). Mémoire de maîtrise
- [6] Levesque D, Gicquel A, Darkrim F. L. J. Phys. Condens. Matter., vol. 14, (2002).
- [7] Zhao, D., Yuan, D., & Zhou, H. C. (2008). Energy & Environmental Science, 1(2)

Remerciements

Au conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada (CRSNG) pour le financement du projet.