

# Caractérisation par RMN du solide des matrices de stockage solide de l'hydrogène

Marie-Anne Pilette<sup>1</sup>, Thibault Charpentier<sup>2</sup>, Patrick Berthault<sup>3</sup>

<sup>1, 2, 3</sup>Laboratoire de Structure et Dynamique par Résonance Magnétique Laboratoire Claude Fréjacques - CEA/CNRS URA 331 DSM/DRECAM/SCM - Bât 125 CEA Saclay  
91191 Gif-sur-Yvette cedex, FRANCE

<sup>1</sup> 0169085056, [marie-anne.pilette@cea.fr](mailto:marie-anne.pilette@cea.fr)

<sup>2</sup> 0169082356, [thibault.charpentier@cea.fr](mailto:thibault.charpentier@cea.fr)

<sup>3</sup> 0169084245, [patrick.berthault@cea.fr](mailto:patrick.berthault@cea.fr)

## 1- Introduction

On peut distinguer trois moyens de stockage de l'hydrogène à bord d'un véhicule : sous forme liquide (à 20K sous 10 bars), sous forme comprimée (350 bars), ou dans des matériaux solides sous forme physisorbée ou chimisorbée. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à l'étude de ces matériaux solides. Parmi ceux cités dans la littérature, nous avons choisi d'étudier deux systèmes qui se prêtent bien à une étude RMN : les alanates et les clathrates.

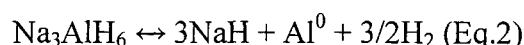
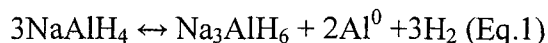
L'objectif de notre étude est le développement et la validation d'outils de caractérisation par spectroscopie et imagerie de résonance magnétique nucléaire (RMN) de la structure de matériaux pour le stockage de l'hydrogène, et de leur évolution au cours des cycles de charge/décharge. Les deux principaux volets de cette étude sont d'une part l'analyse de la structure locale des matériaux et la compréhension de ses éventuelles modifications, et d'autre part, l'analyse in-situ de la distribution et de la diffusion de l'hydrogène au sein du matériau de stockage.

## 2- Les alanates.

Les alanates (NaAlH<sub>4</sub>, LiAlH<sub>4</sub>,...) sont des hydrures capables d'adsorber et de désorber 5,5% en masse d'hydrogène. Ils peuvent être dopés à l'aide de certains métaux de transition (titane, fer, ...) afin d'améliorer les cinétiques d'adsorption - désorption, et d'obtenir un matériau dont la capacité de stockage de l'hydrogène est élevée durant un grand nombre de cycles de charge/décharge.<sup>1</sup>

### 2-1 Observations et caractéristiques

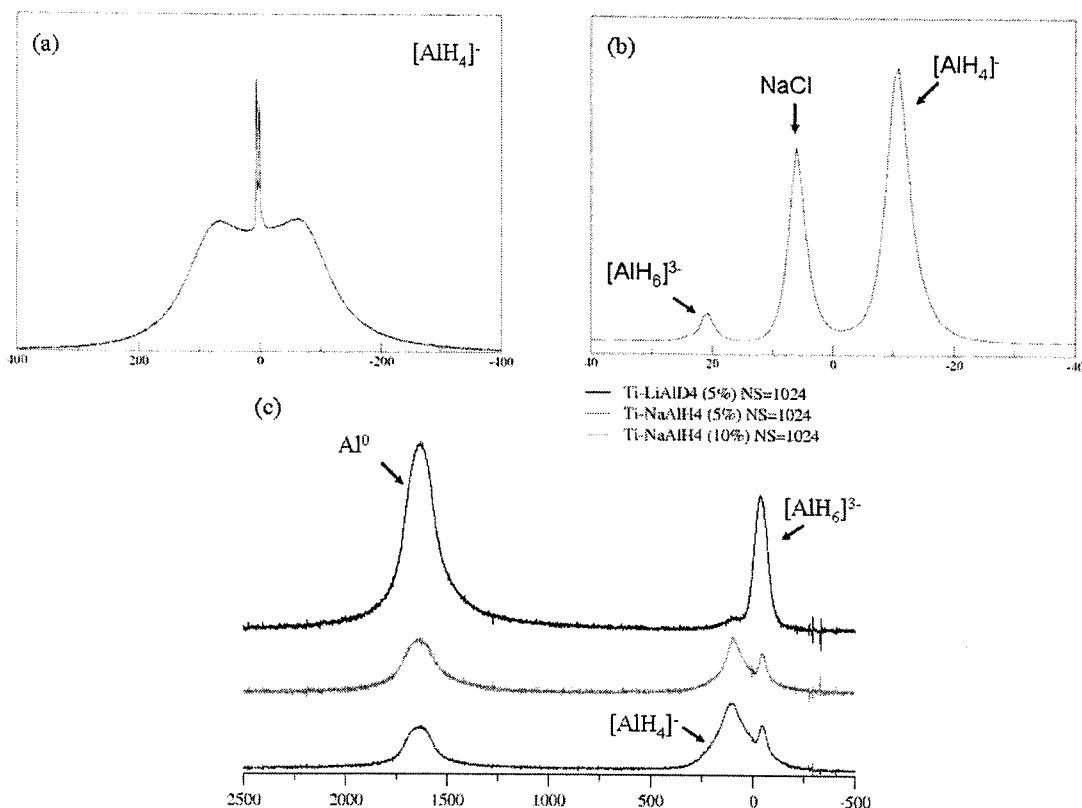
Lorsqu'on chauffe ce type de matériaux à pression constante, il subit une déshydrogénation. Celle-ci se fait en deux étapes, qui sont observables en RMN et en diffraction des rayons X sur poudre.<sup>2, 3, 4</sup> La première étape correspond à la décomposition de l'alanate NaAlH<sub>4</sub> en Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> (Eq.1), et la seconde correspond à la décomposition de Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> en NaH et Al<sup>0</sup> (Eq.2).



La réhydrogénation est réalisée à 100°C sous une pression de 100 bars.<sup>5</sup> Par contre au bout du second cycle de charge/ décharge cette régénération n'est plus totale dans le cas des alanates dopés au titane.<sup>5</sup> L'incomplète réhydrogénation de ceux-ci est liée à la formation de particules d'aluminium TiAl<sub>3</sub>, qui ont été mises en évidence par RMN de <sup>27</sup>Al (δ=664 ppm).<sup>5, 6, 7</sup>

Les alanates sont constitués de plusieurs noyaux observables en RMN tels que :  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^7\text{Li}$ ,  $^{11}\text{B}$ , et  $^1\text{H}$ , dont quelques uns de nos spectres sont représentés figure 1.

Figure 1 : (a) Spectre RMN  $^1\text{H}$  statique, (b) Spectre RMN MAS  $^{23}\text{Na}$  12.5kHz et (c) Spectre RMN  $^{27}\text{Al}$  statique



## 2-2 Résultats

Les études antérieures par diffraction des rayons X sur poudre ont montré que le dopage des alanates, en particulier avec du titane, permet d'augmenter leurs capacités de stockage de l'hydrogène et de diminuer les quantités d'énergie nécessaire aux réactions de déshydrogénation/ réhydrogénation.<sup>4</sup> Il a également été mis en évidence, notamment par RMN, que le mode de synthèse (en solution, ou par mécanosynthèse) modifie la réactivité du composé.<sup>6, 9, 10</sup>

Dans un premier temps, nous avons réalisé la purification et la recristallisation des alanates commerciaux, puis nous avons synthétisé en solution (THF anhydre) des alanates dopés avec différents éléments de transition ( $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ , ...). Les premières études RMN MAS des noyaux  $^{23}\text{Na}$  et  $^{27}\text{Al}$ , nous ont permis de distinguer aisément les principales phases présentes :  $[\text{AlH}_4]^-$ ,  $[\text{AlH}_6]^{3-}$ ,  $\text{Al}_{\text{met}}$  et  $\text{NaCl}$  (figures 1(b) et 2). Le spectre RMN MAS de l'alanate de sodium dopé à 10%mol en  $[\text{Ti}^{3+}]$  présente également des signaux correspondants à des oxydes d'aluminium. La formation de ces oxydes d'aluminium est proportionnelle au pourcentage d'agent dopant introduit (figure 2 et 3).<sup>9</sup> Nous pouvons observer sur la figure 1(c) que les spectres RMN  $^{27}\text{Al}$  statique (ie sans rotation de l'échantillon) permettent aussi de distinguer ces différentes phases. Cette conservation en RMN statique de la résolution entre les différents sites rend possible le suivi in situ de la déshydrogénation de ces composés (figure 4).

Figure 2 : Spectre RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  d'alanates dopés au titane (5et 10%) et non dopés.  
Les symboles \* indiquent les bandes de rotation.

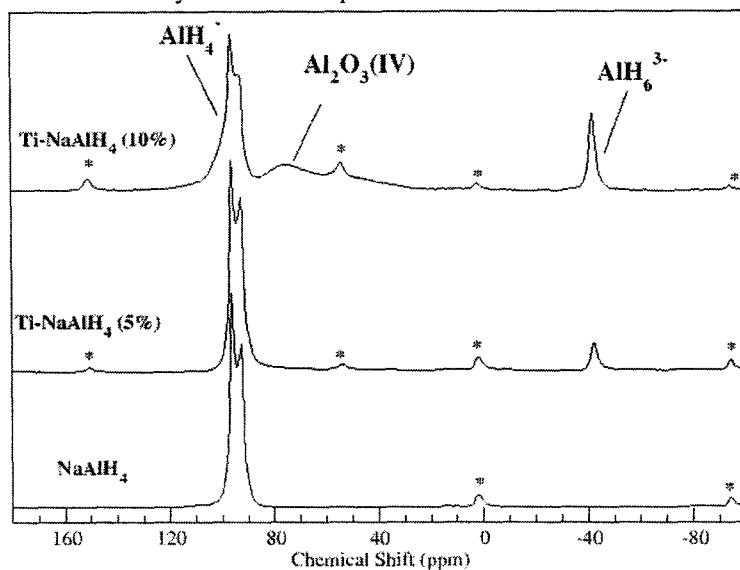


Figure 3 : Spectre MQMAS  $^{27}\text{Al}$  de l'alanate  $\text{NaAlH}_4$  dopé à 10% en  $[\text{Ti}]^{3+}$  (présence d'oxyde l'aluminium).

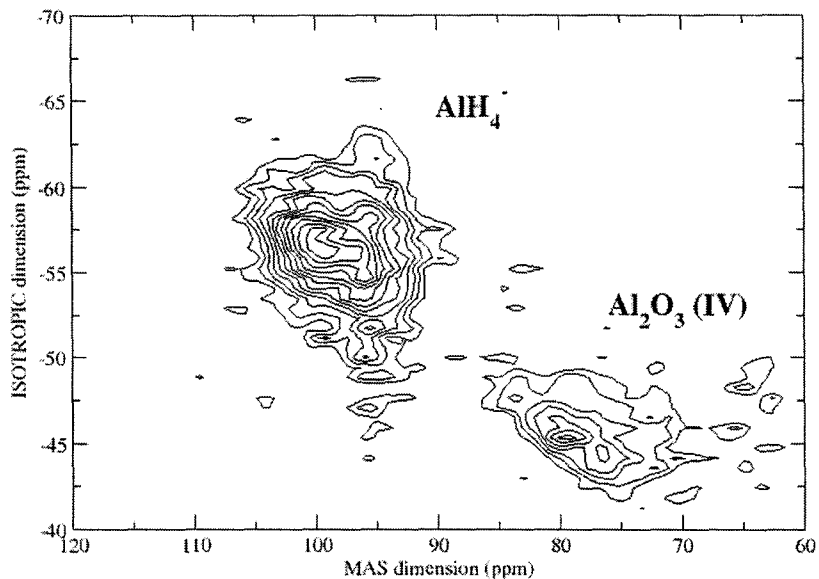
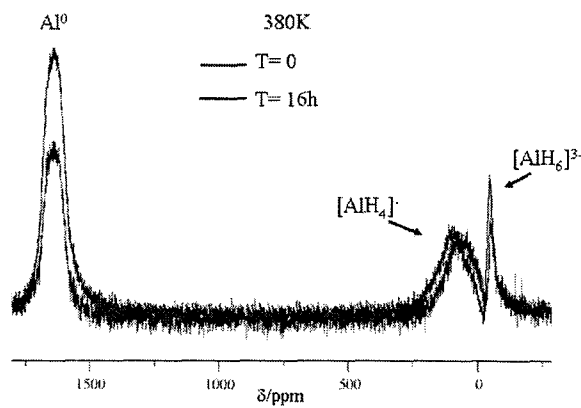


Figure 4 : Spectres RMN statique  $^{27}\text{Al}$  de l'évolution in situ des phases de l'alanate dopé à 5% en  $[\text{Ti}]^{3+}$  lors de sa décharge.



Dans le cadre de ces études in situ, le proton peut également être utilisé comme sonde RMN, car les différentes phases possèdent des signatures spectrales distinctes (figure 5). Nos premières études statiques en RMN  $^1\text{H}$  ont montré le rôle primordial du dopant vis-à-vis de la réduction des temps de relaxation. En effet, l'alanate  $\text{NaAlH}_4$  non dopé présente des temps de relaxation longitudinale très long ( $T_1 > 2000\text{s}$ ), qui diminuent considérablement en présence d'élément dopant ( $T_1 \approx 10\text{s}$ ). D'un système rigide on passe à un système plus mobile, et donc plus réactif. De plus, nos études en température ont montré que la réduction des temps de relaxation du proton est également liée à l'activation du système. Par contre les spectres RMN MAS  $^1\text{H}$  s'avèrent plus complexe à exploiter car ils présentent des signatures spectrales supplémentaires, non observées en statique (figure 6). Nous avons donc entrepris d'étudier ces systèmes à des fréquences de rotation très élevées, ainsi que d'utiliser des techniques avancées telles que la spectroscopie de corrélation homonucléaire et des mesures systématiques de temps de relaxations ( $T_1$ ,  $T_2$  et  $T_{1\rho}$ ) corrélés au déplacement chimique. Nous avons ainsi pu caractériser finement chacune des contributions, et déterminer les caractéristiques spectrales et dynamiques de chaque espèce (figure 7).

Figure 5 : Spectres statique  $^1\text{H}$  d'alanates non dopé et dopés en  $[\text{Ti}]^{3+}$  (5 et 10%).

$B_0 = 7.05\text{T}$  - room temperature - statique - 50mg (env.)

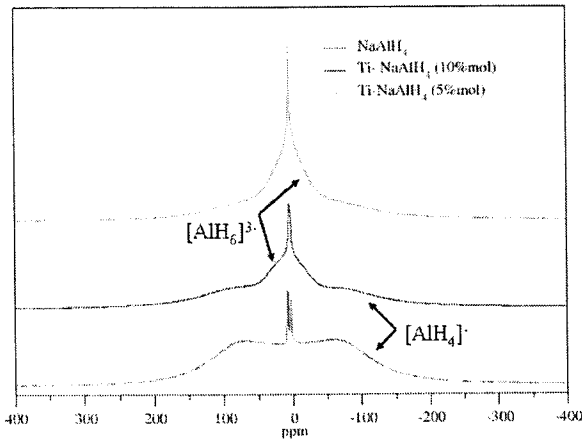


Figure 6 : Spectres MAS  $^1\text{H}$  de l'alanate dopé en  $[\text{Ti}]^{3+}$  à 5%.

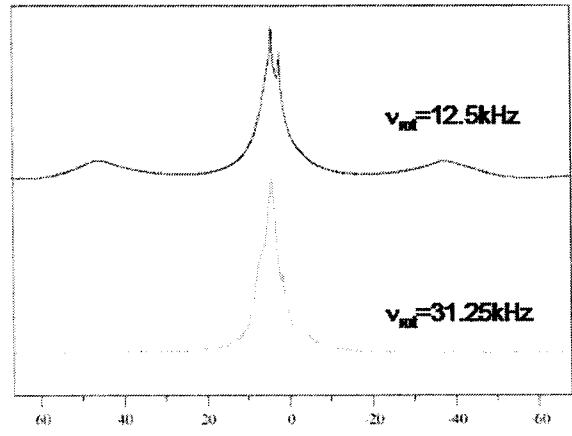
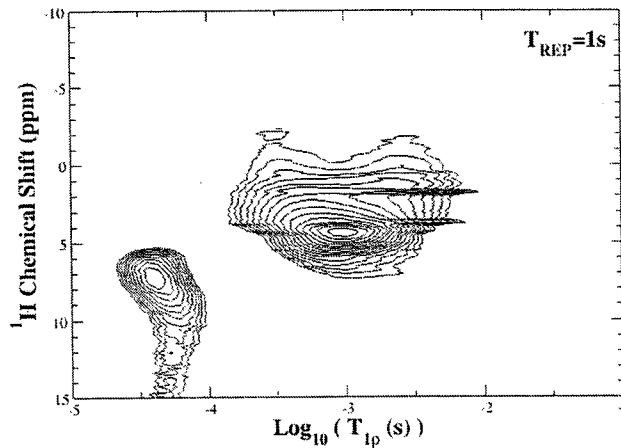


Figure 7 : Exemple de carte de corrélation entre le temps de relaxation  $T_{1\rho}$  (lié à la mobilité des espèces) et le déplacement chimique. Cette carte met en évidence très nettement des espèces chimiques mobiles dans la gamme 5-15 ppm.



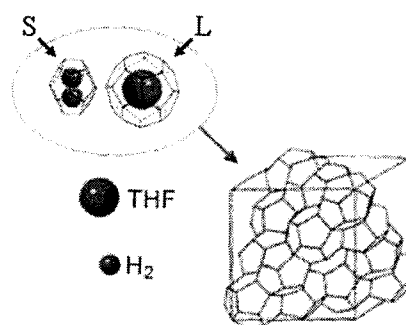
## 2-3 Perspectives

Nous envisageons par la suite d'approfondir notre étude sur la corrélation entre la variation des temps de relaxation du proton et le du pourcentage de dopant (5, 10, 20, 40% en mol de Ti), en fonction de la voie de synthèse utilisée (mécanosynthèse, ou en solution) pour différents alanates. L'ensemble de ces composés seront également étudié par RMN  $^{27}\text{Al}$ ,  $^7\text{Li}$ ,  $^{11}\text{B}$  et  $^{23}\text{Na}$  pour mettre en évidence les phases annexes qui se forment selon les conditions de synthèse, et afin de suivre in situ leur évolution au cours du temps en fonction de la température.

## 3- Les clathrates

Au-delà d'une certaine pression et à basse température, certains gaz peuvent former des clathrates (hydrates) dans l'eau. Ces clathrates sont des composés moléculaires cristallins constitués de petites molécules de gaz tel l'hydrogène.<sup>8</sup> Les deux systèmes les plus intéressants, pour l'utilisation de l'hydrogène dans les transports, sont les clathrates binaire hydrate-THF et hydrate-TBABr.<sup>9, 10</sup> Ces composés présentent une structure cubique de type (sII), composée de 24 cages : 16 petites (notées S) et 8 grandes (notées L), pouvant accueillir des molécules invitées (figure 8).<sup>11</sup>

Figure 8 : Représentation structurale d'un clathrate.



### 3-1 Caractéristiques

Le clathrate  $48\text{H}_2 \cdot 136\text{H}_2\text{O}$  stocke réversiblement 3,77% en masse d'hydrogène, mais nécessite à pression ambiante une température inférieure à 160 K pour sa formation et sa stabilisation.<sup>12, 13</sup> L'introduction d'une seconde molécule invitée, tel le tétrahydrofurane (THF) ou un sel de tétrabutyl ammonium  $\text{TBA}^+\text{X}^-$  ( $\text{X} = \text{Br}^-, \text{F}^-, \dots$ ), permet de stabiliser et de conserver le clathrate d'hydrogène dans des conditions de pression et de température plus accessibles que pour l'hydrate  $\text{H}_2$  pur. Dans le cas de l'hydrate binaire de THF, les molécules de THF sont localisées dans les cages L, et les molécules de  $\text{H}_2$  sont essentiellement dans les cages S (figure 9). En effet une étude par diffraction des neutrons a montré que les cages S présentent un taux d'occupation simple :  $1\text{H}_2 @ \text{S}$ .<sup>14</sup> D'autre part il a été mis en évidence que la capacité de stockage de l'hydrogène atteint un maximum de 4% en masse pour une concentration de 0,15 mol% en THF.<sup>15, 16</sup> Néanmoins ce clathrate binaire nécessite tout de même des conditions de formation un peu contraignantes ( $P = 120$  bar en  $\text{H}_2$  et  $T = 277,3\text{K}$ ).<sup>11, 17</sup> Par contre, la formation et la stabilité des hydrates binaires issus du sel de TBAX présentent des conditions beaucoup plus accessibles : 10 bar en  $\text{H}_2$  à 285 K pour le composé à base de TBABr, et 10 bars en  $\text{H}_2$  à 300K pour le composé à base de TBAF. Ce type de clathrate pourrait stocker jusqu'à 5% en masse d'hydrogène.<sup>12</sup> D'autre part, l'étude structurale de ce composé a révélé que le sel de tétrabutylammonium ne joue pas uniquement le rôle de molécule invité comme le cas du THF, mais qu'il participe également à la construction de l'édifice (figure 10).<sup>17</sup>

Figure 9 : Représentation structurale du clathrate  $H_2$ - $H_2O$ -THF

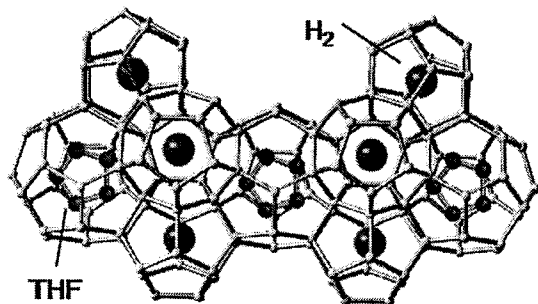
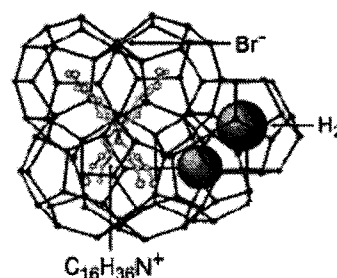


Figure 10 : Représentation structurale du clathrate  $H_2$ -TBABr- $H_2O$



### 3-2 Résultats

L'étude des semi clathrates ( $H_2O$ -THF,  $H_2O$ -TBAX) nécessite de se placer à pression ambiante à de basse température, entre 260 et 280K. Nous avons étudié ces composés en RMN  $^1H$  MAS afin d'obtenir des spectres haute résolution, car en RMN *statique* les contributions des différentes espèces sont moyennées (figure 11). D'autre part, l'étude par RMN MAS  $^1H$  du semi-clathrate [HDO-TBABr] met en évidence la présence de signaux fins, correspondant aux déplacements chimiques du tétrabutylammonium et de la glace, et d'un signal large dont l'attribution reste à établir (figure 12). Il est possible que l'augmentation de la fréquence de rotation donne plus d'informations.

Dans le cadre de nos études en haute pression sur les clathrates, nous avons développé un montage permettant d'introduire jusqu'à 10 bar de  $H_2$  dans un rotor contenant notre semi-clathrate (figure 13).

Figure 11 : Spectre RMN statique  $^1H$  du semi clathrate  $D_2O$ -TDF

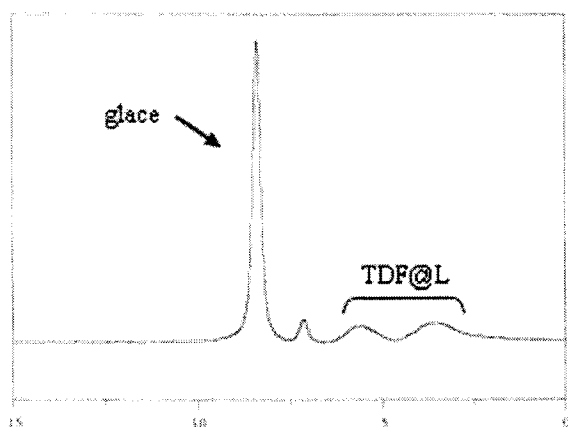
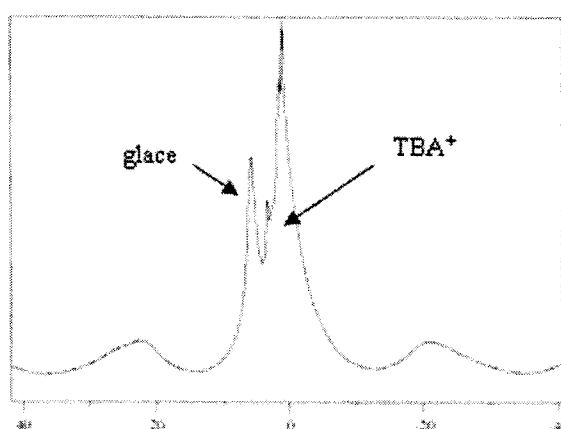


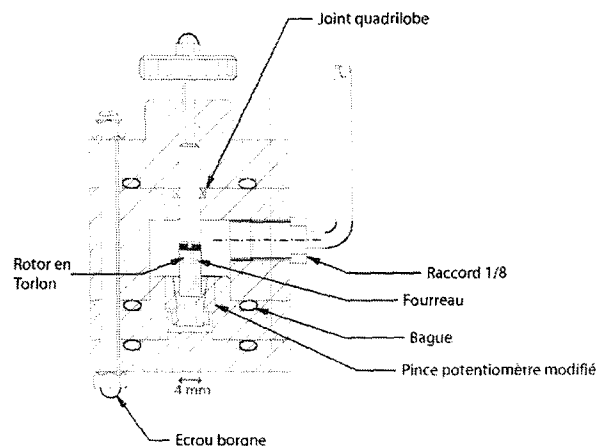
Figure 12 : Spectre RMN MAS ( $\nu_{rot}=6kHz$ ) du semi clathrate  $D_2O$ -TBABr.



### 3-3 Perspectives

Actuellement nous perfectionnons notre dispositif haute pression pour pouvoir remplir l'insert avec  $H_2$  (gaz) dans un semi clathrate (figure 13), et faire les études RMN MAS de ce clathrate dans les conditions de pression et température cités précédemment. Nous développerons une approche RMN MAS similaire à celle évoquée ci-dessus pour les alanates, afin de mieux appréhender la structure de ces matériaux : étude de type double quanta, et mesure des paramètres dynamiques de RMN. Nous sommes également en train d'observer par imagerie par résonance magnétique la formation des différents hydrates.

Figure 13 : Représentation du dispositif haute pression pour le remplissage de l'insert



- 
- [1] a) Bogdanovic B., Brand R.A., Marjanovic A., Schwickardi M., Tölle J., *J. Alloys Comp.*, **302**, 36, 2000.  
b) Sandrock G., Gross K.J., Thomas G.J., Jensen C.M., Meeker D., Takara S., *J. Alloys Comp.*, **330**, 696, 2002.
- [2] Bogdanovic B., Felerhoff M., Germann M., Pommerin A., Schüth F., Weidenthaler C., Zibrowius B., *J. Alloys Comp.*, **350**, 246, 2003.
- [3] Majer G., Stanik E., Valiente Banuet L.E., Grinberg F., Kircher O., Fichtner M., *J. Alloys Comp.*, **404**, 738, 2005.
- [4] Gross K.J., Guthrie S., Takara S., Thomas G., *J. Alloys Comp.*, **297**, 270, 2000.
- [5] Bogdanovic B., Schwickardi M., *J. Alloys Comp.*, **253**, 1, 1997.
- [6] Herberg J.L., Maxwell R.S., Majzoub E.H., *J. Alloys Comp.*, **417**, 39, 2006.
- [7] Majzoub E.H., Herberg J.L., Stumpf R., Spangler S., Maxwell R.S., *J. Alloys Comp.*, **394**, 265, 2005.
- [8] Mao W.L., Mao H.K., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **101**, 708, 2004.
- [9] Florusse L.J., Peters C.J., Schoonman J., Hester K.C., Koh C.A., Dec S.F., Marsch K.N., Sloan E.D., *Science*, **306**, 169, 2004.
- [10] Chapoy A., Anderson R., Tohidi B., *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 746, 2007.
- [11] Mak T.C.W., McMullan R.K., *J. Chem. Phys.*, **42**, 2732, 1965.
- [12] Lokshin K.A., Zhao Y., *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 131909, 2006.
- [13] Lokshin K.A., Zhao Y., He D., Mao H.K., Hemley R. J., Lobanov M.V., Greenblatt M., *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 125503, 2004.
- [14] Hester K.C., Strobel T.A., Sloan E.D., Koh C.A., Huq A., Schultz A.J., *J. Phys. Chem. B.*, **110**, 14025, 2006.
- [15] Lee H., Lee J.W., Kim D.Y., Park J., Seo Y.T., Zeng H., Moudrakovski I.L., Ratcliffe C.L., Ripmeester J.A., *Nature*, **434**, 743, 2005
- [16] Hu Y.H., Ruckenstein E., *Ang. Chem. Int. Ed.*, **45**, 2011, 2006.
- [17] Anderson R., Chapoy A., Arjmandi M., Tohidi B., Yang, *J. Int. Patent Appl. PCT/GB2006/002092*, 2006.