

STOCKAGE DE L'HYDROGENE DANS LES SOLIDES

Sommaire

1. *L'hydrogène retenu par la surface de certains matériaux: le stockage par adsorption*
2. *L'hydrogène combiné aux métaux et alliages métalliques : le stockage dans les hydrures ou le stockage par absorption*

Les réservoirs composites, grâce aux progrès réalisés, sont maintenant utilisés jusqu'à une pression de 700 bars avec un coefficient de sécurité de 2,5, rendant ainsi la compression comme un mode de stockage bien adapté aux quelques kg d'hydrogène nécessaires aux applications mobiles (cf. Fiche 4.2). Pour les stockages très importants, la liquéfaction, malgré les contraintes de sa mise en œuvre et son coût élevé, est la seule possible comme le montre son utilisation en aérospatial (cf. Fiche 4.3). Pour les stockages de taille intermédiaire, une autre solution est devenue possible: retenir l'hydrogène dans la matière solide soit par piégeage physique soit par combinaison chimique.

1. L'hydrogène retenu par la surface de certains matériaux: le stockage par adsorption

L'adsorption d'un gaz comme l'hydrogène par un solide, ou physisorption, correspond à l'augmentation de la densité de ce gaz à la surface du solide par l'effet des forces intermoléculaires. Cette adsorption augmente avec la pression du gaz et est d'autant plus importante que la température est plus basse et, étant purement physique, elle est entièrement réversible: elle diminue lorsqu'on abaisse la pression et/ou que la température augmente.

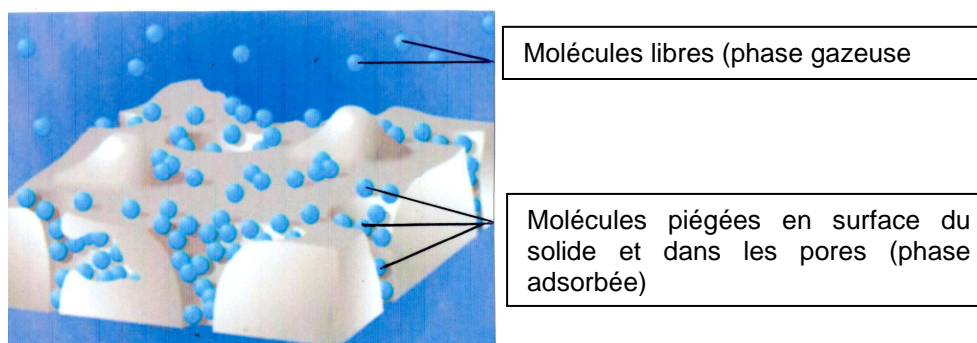


Figure 1 - Modélisation de la physisorption

Utiliser ce phénomène de surface pour stocker un gaz ne peut se faire qu'avec un solide à grande surface c'est à dire à la fois très poreux et très divisé sous forme de fine poudre. Ainsi les charbons actifs constitués par des micro-cristaux présentant des plans de graphite enchevêtrés, forment un réseau de pores ayant des diamètres de l'ordre du nanomètre. Lorsqu'elles sont cumulées, les surfaces de ces pores représentent une surface active pouvant atteindre plusieurs milliers de m² par gramme de charbon¹. Néanmoins, l'adsorption de l'hydrogène dans les charbons actifs qu'elle soit prédite par modélisation/simulation moléculaire ou déterminée expérimentalement est, à la

¹ Plus précisément cette surface active ou surface spécifique correspond à une surface plane qui serait recouverte d'une monocouche de gaz équivalente à l'adsorption mesurée.

température ambiante, seulement de l'ordre de 2% massique, une quantité trop faible pour une application pratique²

Les nanotubes de carbone, ces structures tubulaires nanométriques composées d'enroulements cylindriques de plans de graphite mono ou multi tubes concentriques, semblaient aptes à une meilleure adsorption mais les simulations, comme les expériences, n'ont pas démontré une amélioration substantielle par rapport à ce qu'adsorbent les charbons actifs. Il est à noter que si ce stockage par adsorption exige de grandes surfaces spécifiques, il nécessite également une densité apparente des adsorbants la plus élevée possible afin que soit emmagasiné un maximum de gaz dans un volume donné. Cela peut s'obtenir par le compactage physique des adsorbants. Si l'opération n'est guère possible avec les charbons actifs conventionnels composés de très fins grains de poudres³, d'après l'expérience, elle l'est avec des nanotubes dont la structure filandreuse est très aérée: un intérêt pour ce matériau lorsqu'il sera disponible en quantités suffisantes.

A la température de l'azote liquide, le pouvoir adsorbant augmentant, le stockage par adsorption, dit alors « cryoadsorption », s'améliore de l'ordre de 100 % mais avec l'inconvénient de nécessiter une technologie cryogénique. Avec des matériaux nanostructurés, les recherches en cours montrent que ces résultats peuvent encore être améliorés. Pour les charbons activés la nanostructuration est obtenue par « nanocasting » dans des structures de zéolithes servant de moule. Elle conduit à une capacité maximum d'adsorption de 6% massique avec des surfaces spécifiques dépassant 3 000 m²/g, et même des valeurs supérieures pour des matériaux carbonés synthétisés avec des templates de zéolithes β . Dans le cas des organométalliques qui sont des matériaux cristallins avec un large choix de centres métalliques et de ligands organiques on pourrait atteindre des capacités d'adsorption de 9% massique pour des surfaces spécifiques qui avoisineraient les 6 000 m²/g.

Si la cryoadsorption n'est guère envisageable pour des applications courantes, elle peut être utile comme complément au stockage par liquéfaction. En effet, dans ce cas, la nécessaire évaporation du liquide produit en permanence de l'hydrogène gazeux à basse température qui peut ainsi être directement récupéré par cryoadsorption. Et plus encore, si les réservoirs assurant cette adsorption sont prévus pour résister à la pression, leur réchauffement à la température ambiante (par exemple en supprimant l'isolation thermique) permet d'obtenir directement de l'hydrogène comprimé. Les trois voies possible (solide, liquide et par compression) de stockage cohabiteraient ainsi au sein d'un même procédé.

Récemment de nouvelles simulations moléculaires de stockage d'hydrogène sur des graphènes fonctionnalisés - graphanes - toujours en cryoadsorption, mises en œuvre par deux équipes du CNRS, laissent prévoir une capacité massique de stockage de 15%. Cela est possible en couplant d'une part des conditions thermodynamiques favorables au stockage combinant basse température et haute pression avec d'autre part une adsorption atomique par fonctionnalisation du graphène par des atomes d'hydrogène et une adsorption moléculaire du gaz à la surface des plans de graphane ainsi formé.

Des chercheurs de la Brown University (E.U.) et des universités chinoises de Shanxi et Tsinghua ont pour perspective de stocker l'hydrogène en le piégeant dans des nanosphères, des « buckyballs » (aspect d'un ballon de football) constituées de quarante atomes de bore comme l'étaient les fullerènes avec 60 atomes de carbone.

2 L'hydrogène combiné aux métaux et alliages métalliques : le stockage dans les hydrures ou stockage par absorption

L'absorption ou chimisorption, est la combinaison chimique réversible de l'hydrogène avec les atomes d'une large variété de métaux ou d'alliages métalliques pour former des hydrures. Ce processus permet de stocker l'hydrogène, un stockage qui, par un certain excès de langage, est souvent dénommé « stockage solide ».

Certains métaux purs, V, Pd et Mg ou certains composés intermétalliques, AB_n (avec A correspondant à Y, Zr ou un lanthanide et B un métal de transition), sont connus pour leurs capacités à absorber de façon réversible de grandes quantités d'hydrogène. Leur pouvoir de stockage est

² Aux Etats Unis, le DOE fixe à 6% massique la quantité minimum à partir de laquelle une utilisation pratique est envisageable, un chiffre assez difficile à atteindre car les annexes indispensables peuvent augmenter notablement le poids total de l'adsorbant.

³ Compacter des poudres peut se faire avec un liant mais avec l'inconvénient de diminuer la porosité et l'accessibilité des pores donc de réduire le pouvoir adsorbant.

souvent tel que la quantité d'hydrogène présente dans 1cm^3 d'hydrure peut dépasser celle présente dans 1cm^3 d'hydrogène liquide, mais la masse d'hydrogène absorbé par rapport à celle du métal ou de l'alliage métallique absorbant demeure inférieure à 10%. Quant à l'hydrogène, il doit être très pur si l'on veut conserver la capacité d'absorption et ne pas dégrader l'absorbant lors de la répétition des cycles absorption-désorption. Si la chimisorption est depuis longtemps une voie d'études pour le stockage de l'hydrogène, là encore, de très importants progrès ont été réalisés et sont en cours depuis l'avènement des nanotechnologies.

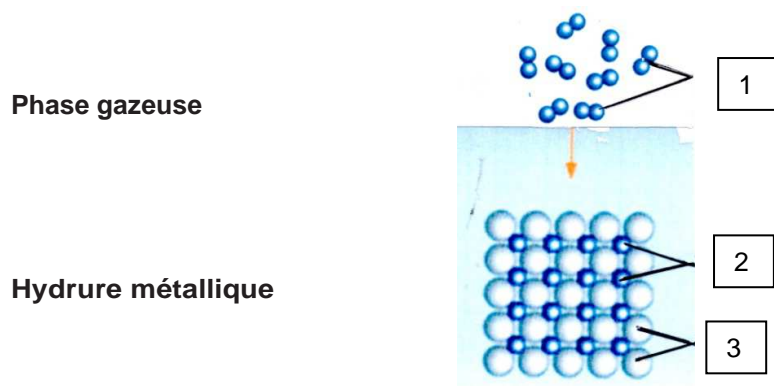


Figure 2 - Modélisation de la chimisorption

1- molécules d'hydrogène; 2-atomes d'hydrogène liés aux atomes du métal; 3-atomes du métal

Il y a quelques années, une équipe de l'Institut Néel du CNRS à Grenoble en collaboration avec la PME «MCP Technologies» et dans le cadre des projets européens successifs, «HYSTORY» et «NESHY», a permis de réaliser des progrès décisifs. Elle a mis au point un procédé de fabrication par microbroyage d'un mélange de poudres nanostructurées d'hydrure de magnésium et de métaux de transition présentant des cinétiques d'adsorption et de désorption suffisamment rapides pour une application au stockage de l'hydrogène avec une performance de 7,6% massique.

Ces poudres sont ensuite mélangées à du graphite et l'ensemble est compacté sous forme de galettes (diamètre 50cm épaisseur 2 cm, contenant chacune $0,6\text{Nm}^3$, soit 50g, d'hydrogène). Ces dernières sont empilées dans les cylindres de stockage thermiquement isolés. De plus, grâce à l'énergie de changement de phase solide-liquide d'un mélange eutectique intégré au module de stockage (Figure 3), ont pu être pris en compte les effets thermiques liés à l'absorption et à la désorption. L'hydruration est en effet fortement exothermique et la chaleur produite nécessite d'être évacuée. A l'inverse, la déhydruration est endothermique et nécessite un apport de chaleur. Les températures optimales de la réaction d'hydruration se situent entre 350 et 370°C pour des pressions allant de $0,1$ à 1MPa .

L'un des intérêts de ce procédé est qu'il permet de stocker des dizaines, voire des centaines de kg d'hydrogène sans le risque que présenteraient ces mêmes quantités sous forme d'hydrogène gazeux à haute pression. L'ensemble de ces travaux a donné lieu à des prises de brevets et en 2008 à la création de la Société « McPhy Energy» devenue depuis l'une des spécialistes mondiales de ce type de stockage solide de l'hydrogène.

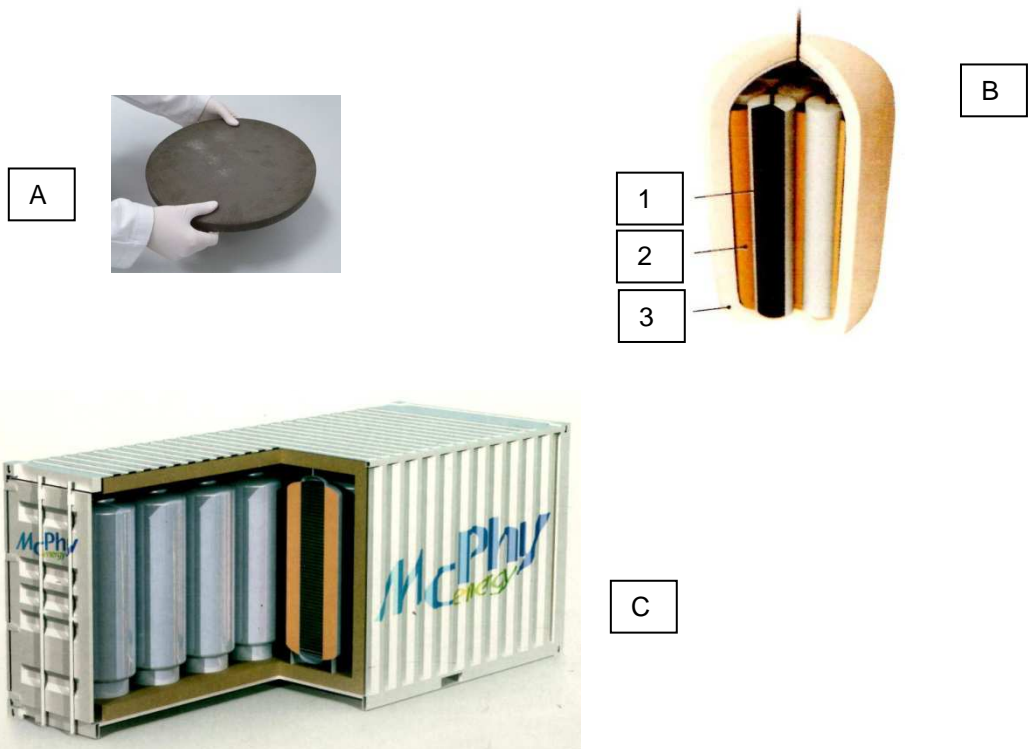


Figure 3 *Stockage d'hydrogène par le procédé McPhy Energy en unité autonome*
A, galette à base d'hydrure de magnésium; **B**, colonne de stockage (1, empilement de galettes; 2, module à changement de phase régulant les échanges thermiques lors de l'absorption et de la désorption de l'hydrogène; 3, isolation thermique) ; **C**, unité autonome (adiabatique) de stockage composée d'un ensemble de colonnes, capacité 70 kg d'hydrogène (2,3 MWh).



Figure 4 *Stockage d'hydrogène par le procédé McPhy Energy avec échangeur de chaleur extérieur (pouvant être utilisé en cogénération avec un fluide caloporteur) capacité 700 kg d'hydrogène (23 MWh).*

Sur ce même principe, fonctionnant à de plus basses températures – quelques dizaines de °C – mais avec de plus faibles capacités d'absorption ont été mis au point des modules de stockage d'hydrogène aujourd'hui commercialisés (cf. Fiche 9.0). Les hydrures utilisés sont à base soit d'aluminium ou d'alliages métalliques comme La-Ni, CaNi, Fe-Ti, Zn-Mn, Ti-Cr-Fe etc.

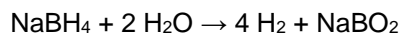
Parallèlement aux techniques de microbroyage avec des additifs améliorant les conditions de l'absorption et de la désorption, d'autres recherches sont menées sur la chimisorption de l'hydrogène par des nanostructures. Les unes portent sur le confinement de nanoparticules dans des matrices hôtes, technique « bottom → up », ce qui conduit à des cinétiques de désorption plus rapides et dans le cas d'hydrures complexes (comme NaAlH₄) à l'amélioration de la réversibilité. En ajoutant d'autres exemples d'hydrures de métaux nobles dans diverses matrices on aboutit à la conclusion que, pour la chimisorption, cette nanostructuration peut donner des hydrures performants avec une capacité de stockage importante (pouvant atteindre ou dépasser 10% massique), des cinétiques rapides, une réversibilité totale et des températures de désorption voisines de 85°C. Des approches différentes portent sur la nucléation d'hydrures (LiBH₄) ou des d'ammoniacaux-borures (NH₃BH₃) dans des charbons microporeux ou encore sur la préparation d'imidures de lithium (Li₂NH) absorbants l'hydrogène (Li₂NH + H₂ → LiNH₂ + LiH) avec, dans tous les cas, la perspective d'un stockage avoisinant les 6% massiques à des températures proches de la température ambiante. Mais à ce jour, ces résultats, obtenus en laboratoire, relèvent d'une recherche encore très en amont de possibles applications pratiques.

Les alanates de sodium (NaAlH₄) offrent également des capacités de stockage massique intéressantes, 5% voire plus, mais ne désorbent qu'à 220°C et demandent des conditions de réhydrogénation un peu sévères: 150°C à 17 MPa. Il semble néanmoins que par dopage on puisse espérer améliorer les conditions d'utilisation de ces alanates; ainsi par exemple, un dopage au titane permettrait d'hydrogéner à 100°C sous 10 MPa et de désorber à 150°C sous 0.05 MPa tout en conservant une capacité de stockage d'au moins 4% massique.

D'autres hydrures complexes à base de Li, de Mg, de B et de ZnCo ont été mis au point dans le cadre du projet européen SSH2S coordonné par l'Université de Turin. Ils permettent d'absorber 4,5 % massique à 180 °C avec une bonne réversibilité et la poursuite du programme a pour objectif d'atteindre 6 à 10% massique à la température ambiante.

Des protocoles ont été proposés pour l'utilisation particulière du stockage par hydrures à bord de véhicules où on se sert de la chaleur produite par le fonctionnement du moteur pour la désorption. L'absorption devant, elle, s'accompagner d'un refroidissement du réservoir. Pour de telles applications mobiles ce sont plutôt les hydrures de magnésium et les alanates qui sont retenus.

Un cas particulier qui se distingue des hydrures à liaisons métalliques est celui du borohydrure de sodium, NaBH₄, qui, en présence d'un catalyseur (à base de cobalt, ou de ruthénium), réagit avec l'eau pour produire de l'hydrogène et du métaborate de sodium :



Ce processus d'hydrolyse est réversible. Cela revient à dire que, dans la pratique, on peut obtenir de l'hydrogène à partir d'une solution de borate de sodium dans l'eau en mettant celle-ci en présence d'un catalyseur avec des capacités de stockage pouvant atteindre 7 à 9% massique. Simple dans son principe et, a priori, adapté à l'automobile, ce mode de stockage a été expérimenté par les constructeurs Daimler et PSA pour ensuite être abandonné, probablement en raison du coût élevé du catalyseur et de la technologie délicate du recyclage du borate de sodium.

Jusqu'à ce jour, c'est l'utilisation d'hydrures de magnésium sous forme de nanomatériaux qui s'avère être le procédé le plus abouti et applicable au stockage statique dans une large gamme allant de dizaines à des centaines de kg d'hydrogène. Il est même envisageable d'appliquer ce procédé à des unités mobiles lorsque le poids n'est pas primordial (gros véhicule, train, navire...) et dans des conditions où les contraintes de coûts demeurent marginales.

Pour en savoir plus

www.nesshy.net

www.mcphy.com

[Magnesium-based hydrides as promising candidates for competitive hydrogen storage *Highly cited paper* IJHE DOI: 10.1016/j.ijhydene.2006.11.022](#)