

## STOCKAGE SOLIDE DE L'HYDROGENE<sup>1</sup>

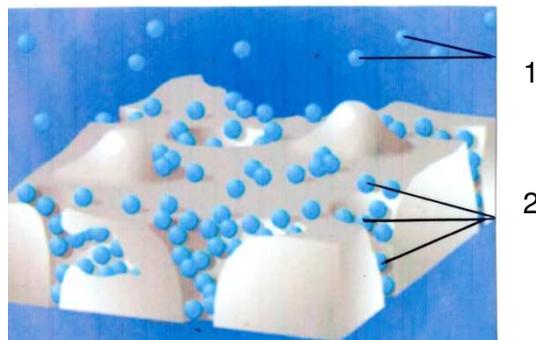
### Sommaire

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 par absorption

Les réservoirs composites, grâce aux progrès réalisés, sont maintenant capables de résister à 350 et 700 bars 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 5.1.2). Et pour les stockages intermédiaires, 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, est 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 que la surface d'interaction avec le solide est plus grande. Étant purement physique, la physisorption est parfaitement réversible : elle diminue lorsqu'on abaisse la pression et/ou que la température augmente. Elle permet de stocker significativement du gaz à basse température (typiquement à la température de l'azote liquide) à la condition d'y adjoindre une technologie cryogénique.



**Figure 1 - Modélisation de la physisorption**

- 1, molécules libres (phase gazeuse) ;
- 2 molécules adsorbées en surface et dans les pores (phase adsorbée)

Utiliser ce phénomène de surface pour stocker un gaz ne peut se faire qu'avec un solide développant une grande surface d'interaction avec le gaz, c'est à dire à la fois très poreux et très divisé. Ainsi les charbons actifs constitués par des micros-cristaux enchevêtrés de graphite, 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 m<sup>2</sup> par gramme de charbon<sup>2</sup>. Néanmoins, l'adsorption de l'hydrogène dans les charbons actifs, qu'elle soit prédite par modélisation

<sup>1</sup> Ce terme consacré de « stockage solide » désigne le stockage de l'hydrogène dans un solide et non pas à l'état solide comme cela pourrait être compris.

<sup>2</sup> Plus précisément cette surface active ou surface spécifique correspond à la surface plane recouverte d'une monocouche de gaz équivalente à l'adsorption mesurée.

moléculaire ou déterminée expérimentalement, de l'ordre de 2% massique, est, à la température ambiante, une quantité trop faible pour une application pratique<sup>3</sup>.

Les nanotubes de carbone, ces structures tubulaires nanométriques composées d'enroulements cylindriques de plans de graphite, 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. A 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 des adsorbants. Si l'opération n'est guère possible avec les charbons actifs conventionnels composés de très fins grains de poudres<sup>4</sup>, 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. Avec des matériaux nanostructurés, les recherches en cours montrent que ces résultats peuvent encore être améliorés. Pour les carbones 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 m<sup>2</sup>/g, et même des valeurs supérieures pour des carbones synthétisés avec des zéolithes  $\beta$ . Plus récemment, les matériaux organométalliques du type MOF (Metal Organic Framework) ont également permis de développer de très grandes surfaces spécifiques de l'ordre de plusieurs milliers de m<sup>2</sup>/g. Ces matériaux cristallins peuvent être obtenus avec un large choix de centres métalliques et de ligands organiques et peuvent atteindre, à basses températures, des capacités d'adsorption massique de plus de 8%. Ayant une faible densité ces matériaux doivent être compactés pour que leur capacité d'adsorption en volume atteigne également des valeurs intéressantes pour le stockage.

Il est possible d'envisager ces cryoadsorptions 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 directement être 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'isolement thermique) permet d'obtenir directement de l'hydrogène comprimé. Un ensemble combinant le stockage par liquéfaction, par adsorption et sous forme de gaz comprimé.

De nouvelles simulations moléculaires de stockage d'hydrogène sur des graphènes fonctionnalisés (graphanes) toujours par cryoadsorption laissent prévoir une capacité de stockage massique doublée dont environ une moitié physisorbée et l'autre liée de manière covalente au graphène<sup>5</sup>. Cela est possible en couplant des conditions thermodynamiques favorables au stockage combinant basse température et haute pression avec une combinaison 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.

## **2 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 pour former des hydrures métalliques ou complexes hydrogène-métal. 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 souvent tel que la quantité d'hydrogène présente dans 1cm<sup>3</sup> d'hydrure peut doubler celle présente dans 1cm<sup>3</sup> 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

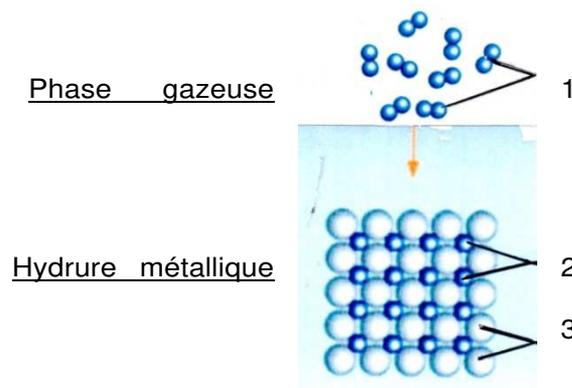
---

<sup>3</sup> Aux Etats Unis, le DOE fixe à 6% massique la quantité minimum à partir de laquelle une utilisation pratique est envisageable, une cible assez difficile à atteindre car les annexes indispensables peuvent augmenter notablement le poids total des systèmes.

<sup>4</sup> Le procédé de mise en forme par compaction des poudres peut permettre une augmentation du stockage volumique mais lorsqu'elle se fait avec l'ajout d'un liant il y a diminution de la porosité donc de l'accessibilité des pores et par suite du pouvoir de stockage massique.

<sup>5</sup> [https://galilee.univ-paris13.fr/wp-content/uploads/gazette\\_14.pdf](https://galilee.univ-paris13.fr/wp-content/uploads/gazette_14.pdf)

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.



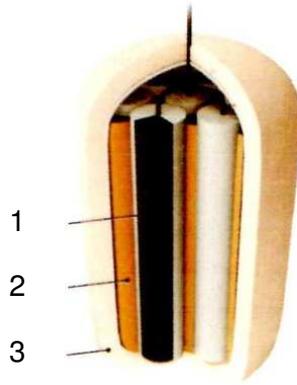
**Figure 2 - Modélisation de la chimisorption**

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

Il y a une décennie, 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'hydruire 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 expansé et l'ensemble est compacté sous forme de galettes (diamètre 50cm épaisseur 2 cm, contenant chacune 0,6 Nm<sup>3</sup>, 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 5), 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 1 MPa. 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 - Galette à base d'hydruire de magnésium**



**Figure 4 - 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



**Figure 5 - Unité autonome (adiabatique) de stockage à hydrure de magnésium**

Ensemble de colonnes à empilement de galettes,  
capacité 70 kg d'hydrogène soit un stockage d'énergie de 2,3 MWh



**Figure 6 - Stockage d'hydrogène McPhy avec échangeur de chaleur extérieur**

(pouvant être utilisé en cogénération avec un fluide caloporteur,  
capacité 700 kg d'hydrogène correspondant à une énergie de 23 MWh).

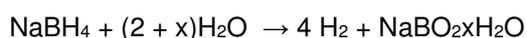
Parallèlement à cette technique de microbroyage avec des additifs améliorant les conditions de l'absorption et de la désorption, d'autres recherches sont menées sur la chimisorption de l'hydrogène par des nanostructures. Les unes portent sur le confinement de nanoparticules dans des matrices hôtes, technique « bottom → up », ce qui conduit à des cinétiques de désorption plus rapides et à l'amélioration de la réversibilité comme dans le cas d'hydrures complexes comme NaAlH<sub>4</sub>. 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, des cinétiques rapides, une réversibilité totale et des températures de désorption voisines de 85°C. Des approches différentes portent sur la nucléation d'hydrures (LiBH<sub>4</sub>) ou d'ammoniacaux borures (borazanes NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub>) dans des carbones microporeux ou encore sur la préparation d'imidures de lithium (Li<sub>2</sub>NH) absorbants l'hydrogène (Li<sub>2</sub>NH + H<sub>2</sub> → LiNH<sub>2</sub> + LiH) avec, dans tous les cas, la perspective d'un stockage voisinant les 6% massiques à des températures voisines de la température ambiante. À ce jour, ces résultats obtenus en laboratoire relèvent d'une recherche encore très en amont de possibles applications pratiques.

D'après les travaux réalisés à l'Institut de Chimie et des Matériaux de Paris Est, l'hydrogénation réversible d'alliages Fer-Titane pourrait avoir, à la température ambiante, une application intéressante pour ce type de stockage solide de l'hydrogène par chimisorption.

Les alanates de sodium (NaAlH<sub>4</sub>) cités ci-dessus 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. Néanmoins, par dopage, on peut améliorer les conditions d'utilisation de ces alanates; ainsi par exemple, un dopage au titane permet d'hydrogéner à seulement 100°C sous 10 MPa et de désorber à 150°C sous 0.05 MPa tout en conservant une capacité de stockage massique d'au moins 4%. Il a également été montré que d'autres composés à base d'aluminium et de bore ont des capacités d'absorption d'hydrogène significatives mais la désorption exige des températures d'au moins 100°C au-dessus de 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, ou de la pile à combustible pour la désorption de l'hydrogène : l'absorption devant, elle, être accompagnée du refroidissement du réservoir. Pour de telles applications mobiles ce sont plutôt les hydrures de magnésium et les alanates qui sont retenus alors que pour les applications stationnaires on utilise les hydrures à base d'alliages (lanthane-nickel, calcium-nickel, zirconium-manganèse, fer-titane).

Un cas particulier qui se distingue des hydrures à liaisons métalliques est celui du borohydrure de sodium, NaBH<sub>4</sub>, 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. Bien que simple dans son principe et, a priori, adapté à l'automobile ce mode de stockage n'est pas encore développé en raison du coût élevé du catalyseur et de la technologie délicate du recyclage du borate de sodium. En fait, la société Millenium Cell aux USA a tenté une commercialisation avec ce procédé et en Europe, deux prototypes ont été construits autour de ce même principe : l'un chez Daimler (avec la Natrium en 2001) et l'autre, peu après, chez PSA. Ces deux expérimentations n'ont pas connu de suite.

Jusqu'à ce jour, c'est l'utilisation d'hydrures de magnésium sous forme de nanomatériaux qui s'est avéré être le procédé le plus abouti et industriellement 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, sous-marin...) et dans des conditions où les contraintes de coûts demeurent marginales.

En parallèle avec les nombreuses recherches en cours sur la chimisorption de l'hydrogène (simulations numériques, élaborations de nanomatériaux, expériences fondamentales et appliquées) des travaux sur les codes de calculs numériques dit ab-initio permettent l'approche de nouveaux matériaux avec des performances d'absorption améliorées en calculant les propriétés structurales (structure

électronique, propriétés optiques et magnétique, enthalpie de formation) à partir des constantes atomiques.

***Pour en savoir plus***

• [www.nesshy.net](http://www.nesshy.net)

• [www.mcphy.com](http://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

• B. Sakintuna, F. Lamari-Darkrim and M. Hirscher, "Metal Hydride Materials for Solid Hydrogen Storage A Re-view," International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 32, No. 9, 2007, pp. 1121-1140.

• <http://www.lspm.cnrs.fr/spip.php?article275>

• Y. Bouhadda & A. Rabehi , « Stockage de l'Hydrogène par les Nouveaux Matériaux » , Bulletin des Energies Renouvelables , N°10 Décembre 2006 pp 20-21.