

ADS DE CHIMIE

THÈME : STOCKAGE SOLIDE DE L'HYDROGÈNE

- Temps de préparation : 2 h
- Temps de présentation devant le jury : 15 min
- Entretien avec le jury : 25 min

DOCUMENTS FOURNIS

Article n°1 : « Des matériaux qui stockent de l'hydrogène sans effort », p 63 à 64, l'Actualité Chimique n°466, octobre 2021.

Article n°2 : « L'hydrogène, un vecteur énergétique inépuisable », p 64 à 67, Clefs du CEA - n° 61 - printemps 2013.

Article n°3 : « Stockage massif de l'hydrogène dans l'hydrure de magnésium », p 1 à 7, Techniques de l'ingénieur, novembre 2013.

ANNEXE

Une classification périodique des éléments est fournie.

TRAVAIL À EFFECTUER

Présenter un exposé d'une quinzaine de minutes sur « le stockage solide de l'hydrogène » en utilisant les textes fournis et en faisant appel à votre culture personnelle.

Des matériaux qui stockent de l'hydrogène sans effort

L'hydrogène est aujourd'hui un élément clé de la transition énergétique [1]. Il est très abondant dans l'Univers avec 75 % en masse. Sur Terre, il se trouve principalement sous forme atomique dans les hydrocarbures et surtout dans l'eau. Pour l'obtenir sous forme moléculaire, le dihydrogène (H_2) doit être produit par reformage du CH_4 ou, plus vertueusement pour l'environnement, par électrolyse de H_2O grâce aux énergies renouvelables. L'hydrogène possède l'énergie massique la plus élevée de tous les combustibles : 120 MJ/kg, trois fois celle de l'essence. Son utilisation dans une pile à combustible avec l'oxygène comme comburant ne forme que de l'eau, sans émission de polluants.

Malgré ces avantages, le déploiement massif de l'hydrogène comme vecteur énergétique est freiné entre autres par le développement de moyens de stockage efficaces et compacts. Dans les conditions standards de température et de pression (CSTP : 25 °C, 1 bar), l'hydrogène est un gaz très léger avec une masse volumique de 0,081 kg/m³, soit 9.10⁴ fois moins que l'essence (750 kg/m³). Pour atteindre des masses volumiques utiles, il faut rapprocher les molécules d'hydrogène éloignées de 3,45 nm dans les conditions CSTP par des méthodes physiques ou chimiques (voir *tableau*). Physiquement, on peut comprimer l'hydrogène jusqu'à 700 bar dans des réservoirs à haute résistance mécanique, ou encore le refroidir en dessous de -252 °C pour sa liquéfaction dans des réservoirs super-isolés thermiquement. Cependant, ces méthodes hyperbares et cryogéniques ont un coût énergétique important et posent des contraintes de sécurité.

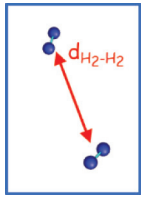
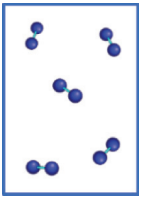
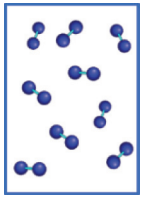
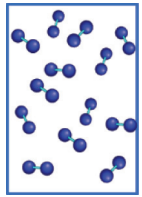
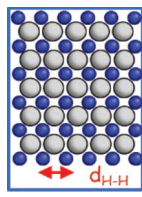
Une alternative intéressante à ces problématiques est de stocker l'hydrogène dans des matériaux, à l'état solide. Grâce au partage de son électron avec les atomes du matériau hôte, des distances interatomiques H-H très courtes (0,21 nm) sont accessibles, permettant théoriquement selon le critère de Switendick [2] d'atteindre des masses volumiques très

élevées (255 kg/m³). Ce critère résulte d'une compétition entre les forces répulsives H-H entre atomes d'hydrogène et les interactions attractives H-M avec des atomes métalliques. De plus, ce stockage solide dans les conditions CSTP constitue un avantage majeur en termes de sûreté par rapport aux stockages hyperbares et cryogéniques.

Des composés capables d'absorber l'hydrogène sans effort

De nombreux matériaux peuvent stocker l'hydrogène à l'état solide sous forme atomique. Ils ont la propriété de dissocier spontanément le dihydrogène à leur surface, puis d'insérer les atomes d'hydrogène au sein de leur volume pour former des composés hydrogénés communément appelés hydrures. En fonction du type de liaison, ces composés peuvent se classer en trois familles d'hydrures ayant des énergies de liaison et des propriétés de stockage très différentes : ioniques, iono-covalents et métalliques.

Les métaux alcalins et alcalino-terreux forment des liaisons ioniques de forte énergie avec l'hydrogène. Des réservoirs à base de MgH_2 ont été développés en France par l'Institut Néel de Grenoble (CNRS) et commercialisés par l'entreprise McPhy [3]. Toutefois, la décomposition de MgH_2 requiert une température élevée (300 °C), ce qui réduit l'efficacité énergétique du système. Les hydrures iono-covalents sont formés de cations alcalins ou alcalino-terreux dont la charge est compensée par un complexe de coordination au sein duquel l'hydrogène est associé par liaison covalente à des éléments *p* (Al, B ou N). Parmi ces composés, l'alanate du sodium $NaAlH_4$ reste le composé le plus intéressant grâce à des capacités réversibles massiques et volumiques notables ($\rho_m = 5,6$ m.% et 70 kg/m³, respectivement) proches des CSTP. L'utilisation d'hydrures iono-covalents dans des réservoirs de stockage reste toutefois limitée à des études de laboratoire en raison de la difficulté

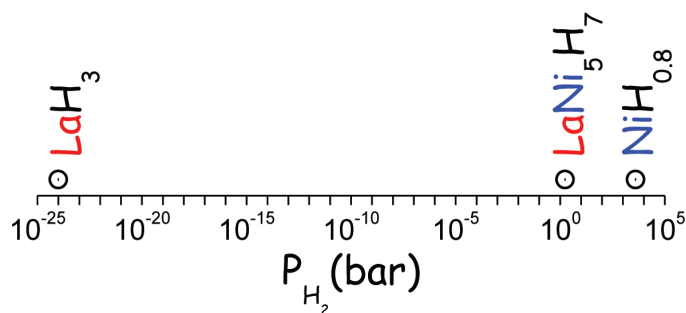
Méthodes	Gaz			Liquide	Solide**
Pression (bar)	1	350	700	1	1
Température (°C)	25	25	25	-253	25
Distance* (nm)	3,45	0,53	0,44	0,36	> 0,21
Masse volumique (kg/m ³)	0,08	23	39	71	< 255
Distribution qualitative des molécules et atomes d'hydrogène***					

Masse volumique et distance caractéristique de l'hydrogène aux pressions et températures d'opération de différentes méthodes de stockage.

*Distance intermoléculaire pour le stockage gaz et liquide ; distance interatomique pour le stockage solide.

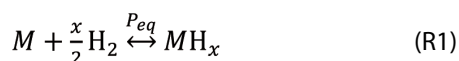
**Stockage réversible en conditions CSTP pour certains composés intermétalliques.

***Les sphères bleues et grises représentent respectivement les atomes d'hydrogène et de métal.



Pressions de formation des hydrides de lanthane, de nickel et de l'intermétallique LaNi₅ à 25 °C.

à adapter leurs propriétés thermodynamiques aux applications spécifiques [4]. Enfin, de très nombreux métaux de transition, les lanthanides ou encore les actinides, réagissent avec l'hydrogène pour former par réaction solide-gaz (R1) des hydrides métalliques MH_x [5] :



Lors de la formation de ces hydrides binaires, les atomes d'hydrogène occupent des sites interstitiels du métal et transfèrent une partie de leur charge électronique aux métaux pour contribuer à la liaison métallique. Ils sont souvent non stœchiométriques (*x* non entier) et on peut les voir comme une solution solide de l'hydrogène dans le métal. Toutefois, pour des applications pratiques, très peu de métaux purs répondent aux critères de réversibilité CSTP. Seuls le palladium et, dans une moindre mesure, le vanadium y répondent, mais ce sont des métaux chers et critiques, peu accessibles. Avantagusement, la chimie du solide permet de combiner les métaux sous forme d'intermétalliques ou d'alliages et d'adapter ainsi leurs propriétés physico-chimiques. Ce principe se vérifie particulièrement bien dans le cas des hydrides métalliques. Pris séparément, les hydrides de lanthane et de nickel ont des pressions d'équilibre (*P_{eq}*) très différentes à l'ambiante (~ 10⁻²⁴ et 4.10⁺³ bar, respectivement). En dessous du point de fusion congruente (1 622 °C), ils s'allient pour former l'intermétallique LaNi₅, dont la pression d'équilibre avec H₂ est alors de 1,7 bar à 25 °C. Ce résultat, bien que spectaculaire, s'explique facilement par une règle des leviers appliquée aux pressions relatives des éléments purs sur une échelle logarithmique (voir figure). De même, les quantités d'hydrogène absorbé par LaNi₅ (~ 7 H/mol) peuvent se déduire de la combinaison linéaire des capacités d'absorption des éléments purs (3 et 0,8 H/mol pour La et Ni, respectivement).

Ainsi, en variant les compositions des alliages, il est possible de former sans effort des hydrides métalliques offrant des propriétés thermodynamiques particulièrement bien adaptées aux conditions d'opération des applications visées [6].

Une méthode de choix pour la gestion des énergies renouvelables

Compte tenu de leur aptitude à réagir spontanément et rapidement avec H₂ pour former des hydrides de grande capacité, les intermétalliques sont très largement étudiés pour des applications de stockage [7]. S'ils présentent des capacités volumiques très élevées, $\rho_v \sim 120 \text{ kg/m}^3$, ils offrent des capacités massiques plus limitées, $\rho_m < 3 \text{ m.}\%$, en raison du poids de la charpente métallique. De ce fait, leur usage est mieux adapté pour des applications stationnaires.

Plusieurs démonstrateurs, mais aussi des systèmes commerciaux, ont permis de démontrer les avantages des hydrides métalliques pour la gestion du stockage de l'énergie. Au Japon, Toshiba a mis sur le marché le système H2One™ [8], un dispositif combinant un électrolyseur alimenté par des énergies renouvelables, un stockage solide d'H₂ et une pile à combustible produisant de l'électricité, de la chaleur et... de l'eau. L'unité permet de stocker 200 Nm³ d'H₂, d'alimenter une pile à combustible de 3,5 kW et un ballon d'eau chaude de 200 L. L'Europe n'est pas en reste et propose également ses démonstrateurs. Ainsi, le projet européen HyCARE [9] développe un système capable de stocker 50 kg/H₂ dans un réservoir d'hydride métallique. Le projet est basé sur un concept innovant associant le stockage d'H₂ et de chaleur pour améliorer l'efficacité énergétique et réduire l'empreinte du système complet. Ce démonstrateur sera mis en service en 2022 sur le site d'Engie Lab CRIGEN à Stains dans le nord francilien.

En conclusion, les hydrides métalliques permettent de développer des réservoirs très sûrs aux conditions ambiantes, fonctionnant sans apport d'énergie (au contraire de la compression ou la liquéfaction), et permettant de répondre à des besoins de stockage adaptés pour une gestion efficace des énergies renouvelables.

[1] F. Cuevas, J. Zhang, M. Latroche, *Engineering*, **2021**, 7, p. 715-718.

[2] A. Borgschulte, J. Terreni, E. Billeter, L. Daemen, Y. Cheng et al., *Proc. Natl Acad. Sci. USA*, **2020**, 117, p. 4021-26

[3] M. Jehan, D. Fruchart, *J. Alloys Compd.*, **2013**, 580, p. S343-S348.

[4] B.A. van Hassel, D. Mosher, J.M. Pasini, M.Gorbounov, J. Holowczak et al., *Int. J. Hydrog. Energy*, **2012**, 37, p. 2756-66.

[5] K. Sköld, M.H. Mueller, T.O. Brun, in *Treatise on Materials Science & Technology*, G. Kostorz (ed.), Elsevier, **1979**, p. 423-460.

[6] *Hydrogen Storage Materials, Landolt-Börnstein: Numerical Data And Functional Relationships In Science And Technology, New Series (8)*, E. Burzo (ed.), **2018**.

[7] G. Sandrock, *J. Alloys Compd.*, **1999**, 293-295, p. 877-888.

[8] « Hydrogen-based Autonomous Energy Supply System » (H2One™), www.toshiba-energy.com/en/hydrogen/product/h2one.htm

[9] « Hydrogen Carrier for Renewable Energy Storage » (HyCARE), **2019**, <https://hycare-project.eu/project>

Cette fiche a été réalisée par **Fermín CUEVAS** et **Michel LATROCHE**, directeurs de recherche, Université Paris Est Créteil, CNRS, ICMPE, Thiais (cuevas@icmpe.cnrs.fr ; michel.latroche@cnrs.fr).

Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par Jean-Pierre FOULON (jpfoulon@wanadoo.fr). Elles sont regroupées et en téléchargement libre sur www.lactualitechimique.org.



Avec la montée en puissance des énergies renouvelables appelées à prendre une place importante dans le mix énergétique, le vecteur hydrogène apparaît comme un outil «tampon» adapté pour compenser l'intermittence de sources d'énergie telles que le solaire et l'éolien. Les technologies de production propre et de stockage de l'hydrogène développées devenant de plus en plus matures, des premières expérimentations ont été lancées, avec notamment la plateforme MYRTE installée en Corse. Dans ce démonstrateur couplé au réseau, de l'hydrogène est fabriqué à partir d'électricité, stocké et reconverti en électricité selon les besoins, de façon à gérer les fluctuations de puissance de l'énergie photovoltaïque et, par conséquent, d'équilibrer l'offre et la demande. Cette expérimentation «grandeur nature» va permettre de tester différentes fonctions de stockage et de mettre au point des stratégies de gestion de l'énergie. **L'hydrogène constitue ainsi un vecteur énergétique alternatif pertinent susceptible de compléter efficacement le vecteur électricité. Plus qu'un simple vecteur, il peut aussi être utilisé comme moyen de stockage de l'énergie, ce qui donne une autre dimension à la filière hydrogène.**

L'hydrogène, un vecteur énergétique inépuisable

Le stockage de l'hydrogène

L'hydrogène, vecteur stockable de l'énergie, est envisagé pour deux types d'applications majeures : le stationnaire pour la valorisation des énergies renouvelables, et la fourniture d'énergie pour des systèmes embarqués. Le CEA développe différentes solutions de stockage de l'hydrogène, que ce soit sous sa forme gazeuse ou solide, répondant aux exigences de compacité, légèreté, sûreté et coûts. Si le stockage à basse pression et le stockage solide dans les hydrures semblent privilégiés pour le stationnaire, plusieurs technologies sont en concurrence pour les transports.

Réservoir de stockage de l'hydrogène dans un hydrure dit basse température TiFeMn. La désorption se fait grâce à la chaleur fournie par la pile à combustible. Ce réservoir a été développé par l'Institut Liten/DTBH pour une application agricole avec le groupe Massey Ferguson – AGCO. Un module comme celui présenté peut stocker 2 kg d'hydrogène en 30 minutes à seulement 30 bars. On atteint la même capacité volumique qu'un réservoir à 700 bars.



P. Avastiani/CEA

Il existe aujourd'hui trois technologies principales de stockage de l'hydrogène pur. L'objectif est d'obtenir une bonne compacité du système de stockage. Dans les conditions normales de température et de pression (CSTP: 1 bar, 20°C), l'hydrogène occupe un volume de 333 L/kWh, contre 0,1 L/kWh pour l'essence. Il est donc impératif de gagner en volume. Le premier moyen pour y parvenir est de *comprimer* le gaz. Cette technologie est préconisée pour l'automobile. À 700 bars, l'hydrogène occupe un volume de 0,47 L/kWh. Une autre manière de gagner en compacité est de le *liquéfier*, ce qui exige de le refroidir en-dessous de 20,3 K (-252,8°C). À ce moment, l'hydrogène occupe un volume de 0,38 L/kWh. Enfin, le troisième mode de stockage dit «*stockage solide*» consiste à se servir d'un matériau qui **absorbe** l'hydrogène. Les atomes d'hydrogène qui pénètrent la maille cristalline d'un matériau «s'hydrurant» se trouvent plus proches que sous sa forme gazeuse ou même liquide. Par exemple, pour certains matériaux absorbant l'hydrogène, le volume occupé peut se réduire à 0,25 L/kWh dans les conditions normales. D'où l'intérêt de ce mode de stockage qui bénéficie d'une très bonne capacité volumique, avec cependant des capacités massiques faibles, puisque la masse du

matériau stockant l'hydrogène est nettement plus élevée que celle de l'hydrogène stocké (figure 1). Le Département des technologies biomasse et hydrogène (DTBH) de l'Institut Liten (Laboratoire d'innovation pour les technologies des énergies nouvelles et les nanomatériaux) du CEA travaille sur deux types d'applications : stationnaire, pour pallier l'intermittence des énergies renouvelables, et embarqué. Pour le stationnaire, un système très peu cher par rapport au kilogramme d'hydrogène stocké, avec un rendement énergétique⁽¹⁾ élevé, sera tout d'abord recherché. Les solutions actuelles s'orientent vers un stockage à basse pression ou vers un stockage mettant en œuvre des hydrures. Concernant les systèmes embarqués, les impératifs de volume et de poids sont prépondérants. Une cinétique de remplissage rapide sera également visée, la consommation étant généralement plus étalée dans le temps.

Le stockage en pression

Le stockage de l'hydrogène à l'état gazeux met en œuvre des réservoirs dits **hyperbares** classés en quatre catégories. Les « types I » sont entièrement métalliques, les « types II » sont métalliques avec un enroulement filamentaire (généralement en fibre de verre), les « types III » comportent un enroulement filamentaire complet et incluent un **liner** (revêtement interne servant de barrière à l'hydrogène) en métal. Les « types IV » contiennent, quant à eux, un **liner** en **polymère** (essentiellement **thermoplastique** de type polyéthylène ou polyamide). Les fibres utilisées pour les types III et IV sont des **fibres de carbone**. Cette évolution a été gouvernée par la recherche d'un allègement de la structure, la technologie de type I ne convenant pas pour l'application automobile. C'est par contre une solution qui est encore choisie pour le stockage stationnaire, spécialement à basse pression, afin de limiter le coût énergétique de compression du gaz qui peut atteindre 25 % dans le cas des réservoirs à 700 bars. Dans ce cas, la fibre de verre, moins coûteuse, est employée.

Actuellement, la seule solution qui se dégage pour la voiture est l'utilisation de réservoirs de type III ou IV à 350 bars en nominal, en se dirigeant vers 700 bars. Plusieurs dizaines de voitures à hydrogène roulent en ce moment aux États-Unis, où se développent des « autoroutes de l'hydrogène ». Des projets semblables voient le jour en Allemagne ou au Japon, où des stations-service sont déjà mises en fonctionnement. En France, la question réglementaire constitue encore un frein pour faire rouler des véhicules à hydrogène commerciaux sur la voie publique. Il faut espérer que le travail de normalisation entrepris, notamment par l'**Association française pour l'hydrogène et les piles à combustible (AFHYPAC)** permettra de faire émerger rapidement les voitures à hydrogène en France.

Le stockage liquide

Plusieurs constructeurs automobiles se sont intéressés au stockage **cryogénique** de l'hydrogène sous forme liquide, cette technologie offrant aujourd'hui les meilleures performances en termes de masse et de volume. En contrepartie, la liquéfaction est très gourmande en énergie, laquelle correspond généralement à 30 % du **pouvoir calorifique inférieur (PCI)** de l'hydrogène stocké. Le constructeur automobile

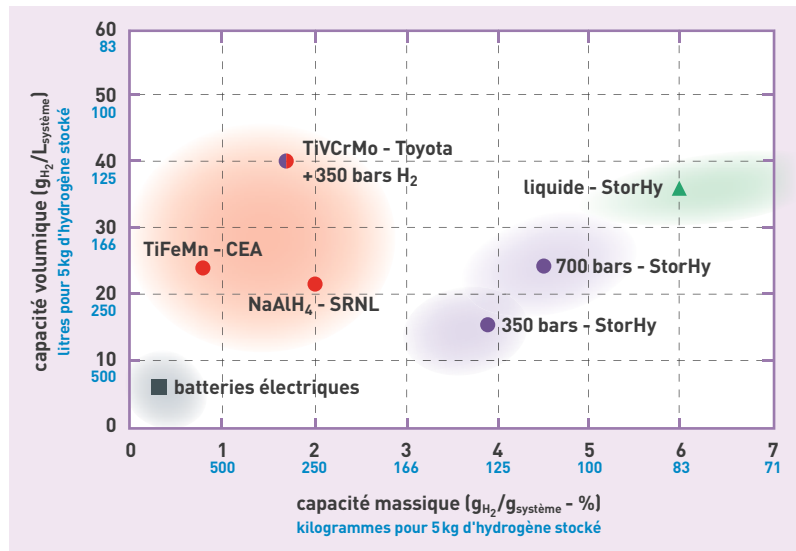


Figure 1. Capacités massique et volumique de stockage pour les trois modes de stockage possibles dans une optique de transport automobile. La capacité de stockage en gramme d'hydrogène est rapportée au volume et à la masse du système complet de stockage. Il apparaît clairement que le stockage hydrure (en rouge), même s'il permet de générer les applications les moins volumineuses, dispose d'une capacité massique bien moindre que les deux autres modes de stockage : à l'état gazeux en pression (en violet) et sous forme liquide (en vert). À titre de comparaison, l'essence a un PCI de 42 700 kJ/kg et une densité de 0,75 kg/L donne un équivalent énergétique de 36 g_{H₂}/g_{système} et 270 g_{H₂}/L_{système}. Les données sur le stockage en pression et le stockage liquide sont issues des études réalisées dans le cadre du projet européen StorHy et celles sur l'hydrure NaAlH₄ proviennent des travaux menés au Savannah River National Laboratory (SRNL, États-Unis).

BMW a longtemps misé sur ce type de stockage pour l'automobile. Cependant, les problèmes de sécurité liés au phénomène de vaporisation et à la fragilité des réservoirs devraient avoir raison de ce mode de stockage pour cette application.

Le stockage solide

Le stockage solide met en œuvre des hydrures, le terme hydrure englobant une grande variété de matériaux. En règle générale, il est question d'hydrure lorsque se forme une liaison métal-hydrogène. Pour ces matériaux qui servent au stockage de l'hydrogène par absorption ou **adsorption**, de bonnes capacités de stockage réversibles⁽²⁾ dans des conditions proches des conditions normales de température et de pression sont recherchées. Les caractéristiques de cinétique, d'activation, de stabilité en cyclage (**absorption/désorption**) et de coût sont aussi très importantes. Ces matériaux se classent en plusieurs familles.

Les hydrures métalliques interstitiels

La première famille regroupe les hydrures métalliques et intermétalliques⁽³⁾ dans lesquels l'hydrogène se place en interstitiel entre les positions atomiques normales de la maille cristalline du matériau, ceci par

(1) Rendement énergétique : rapport entre l'énergie qui sera fournie par l'hydrogène et celle nécessaire à son stockage.

(2) Capacité de stockage réversible : elle correspond à la quantité maximale d'hydrogène que peut décharger (désorber) le matériau de stockage une fois qu'il a été chargé, c'est-à-dire que l'hydrogène a été absorbé. Elle s'exprime souvent en pourcentage massique.

(3) Intermétallique : composé métallique avec une cristallographie spécifique et formé par l'association de plusieurs atomes métalliques.



liaison métallique. Beaucoup ont la capacité d'absorber de l'hydrogène, certains plus que d'autres dans les conditions normales de température et de pression. Par exemple, les métaux **alcalins** ou **alcalino-terreux** (lithium Li, calcium Ca ou magnésium Mg), les **métaux de transition** des quatrième ou cinquième colonnes du tableau périodique des éléments (zirconium Zr, titane Ti), ou les **terres rares** métalliques (lanthane La, cérium Ce) créent des hydrures très stables dans les conditions normales. Ils sont symbolisés par un « A ». D'autres éléments, les « B », constituent des hydrures instables dans les conditions normales. Ils sont stables seulement sous des conditions de fortes pressions. Ce sont, par exemple, la plupart des métaux de transition (chrome Cr, cobalt Co, nickel Ni ou fer Fe). La combinaison des éléments A et B produit souvent des hydrures qui sont réversibles dans des conditions proches des normales. Le plus connu est LaNi_5 , qui se forme à une pression d'hydrogène de 1,8 bar à température ambiante (tableau).

Jusqu'à présent, aucun hydrure métallique connu ne combine une capacité réversible supérieure à 2,5 % massique dans les conditions proches des normales. Il faut noter que l'hybridation stockage en pression-hydrure semble une piste intéressante comme le montre le résultat obtenu sur un prototype développé par Toyota (figure 1). Cela permet d'améliorer à la fois les capacités volumique et massique, la disponibilité de l'hydrogène, même à basse température, et la cinétique de chargement. L'avantage en termes de sécurité est par contre amoindri.

Les hydrures complexes

Une deuxième famille regroupe les hydrures dits complexes, appelés aussi hydrures chimiques, pour lesquels l'hydrogène établit des **liaisons covalentes** ou **ioniques** avec les atomes métalliques du matériau de stockage. Dans cette famille se trouvent les hydrures à base d'éléments légers (lithium Li, bore B, sodium Na) qui sont à même de donner des hydrures dotés de meilleures capacités massiques. Le LiBH_4 , par exemple, a théoriquement une capacité massique de 18,5 %, mais les conditions extrêmes de

la désorption ($> 300^\circ\text{C}$ pour 1 bar) et de l'absorption ($> 680^\circ\text{C}$, > 150 bars) éliminent ce matériau pour le stockage réversible de l'hydrogène. Les alanates, qui résultent de la combinaison d'un anion complexe $[\text{AlH}_4]^-$ ou $[\text{BH}_4]^-$ avec un cation de la classe des alcalins ou alcalino-terreux (Li, Na, Mg, Ca) posent à peu près le même problème. Cependant, récemment, une **catalyse** adaptée a pu rendre l'alanate de sodium (NaAlH_4) régénérable dans les conditions proches des normales. NaAlH_4 est pour l'instant le seul hydrure complexe réversible dans des conditions raisonnables de température et de pression (tableau). Sa tenue au cyclage n'est pas très bonne, le matériau est sujet à des phénomènes de **démixtion**. Par ailleurs, sa grande pyrophoricité, c'est-à-dire sa facilité à s'enflammer spontanément à l'air ambiant, rend son utilisation délicate.

Une autre manière d'utiliser les hydrures est l'**hydrolyse**. En effet, lorsque du borohydrure de sodium (NaBH_4) est mis en contact avec de l'eau, et à condition de catalyser la réaction avec un catalyseur à base de Co ou de Ni (brevet CEA - FR 2 892 111), de l'hydrogène est libéré. Toutefois, cette réaction n'est malheureusement pas facilement réversible, la solution obtenue *in fine* devant être traitée dans un système externe pour revenir au borohydrure de sodium.

Les matériaux adsorbants

Le stockage de l'hydrogène peut aussi avoir lieu par physisorption, ou adsorption de l'hydrogène en surface des matériaux. Les **liaisons** créées, de type **van der Waals**, sont des liaisons faibles. L'avantage réside dans le fait que ce phénomène est facilement réversible. Cependant, l'adsorption n'est en mesure de se produire que pour une faible agitation de l'hydrogène, c'est-à-dire pour des basses températures ou des pressions élevées. Les meilleurs résultats sont acquis à la température de l'azote liquide (77 K, $-196,1^\circ\text{C}$). La capacité dépend très fortement de la **surface spécifique** développée dans le matériau. Les matériaux présentant des **nano**structurations sont des candidats intéressants. Parmi eux, il faut citer les charbons actifs, les nanotubes de carbone, les zéolites et les MOF (*Metal Oxide Framework*), dont la structure est constituée d'oxydes métalliques reliés par des groupements organiques conduisant à la formation de tunnels de près de quelques nanomètres carrés de section. Jusqu'à aujourd'hui, certains de ces matériaux ont révélé de bonnes caractéristiques massiques de stockage, de l'ordre de 6 %, mais à basse température (77 K). À température ambiante, les meilleurs atteignent difficilement 1 % massique. Ces matériaux souffrent par ailleurs d'une faible capacité volumique.

Le stockage par hydrure : une machine thermodynamique

Le mécanisme d'hydruration, qui peut se résumer à une transition de phase entre une phase pauvre en hydrogène et une plus riche, est exothermique (dégagement de chaleur) dans le sens de l'absorption de l'hydrogène et endothermique (apport de chaleur nécessaire) dans le sens de la désorption de l'hydrogène. Pour une température donnée, la réaction a lieu à une pression constante, appelée pression d'équilibre. Pour une température de l'hydrure maintenue constante, si une pression d'hydrogène supérieure à

hydrure	capacité réversible (% massique)	pression de désorption à 25 °C (bar)	température pour 1 bar (°C)	activation	cinétique
MgH_2 (broyage)	5,6	$\sim 10^{-6}$	279	-	-
$\text{MgH}_2 + 5\% \text{V}$ (co-broyage à billes)	4,9	$\sim 10^{-6}$	279	-	++
TiFe	1,65	4,1	-8	--	+
TiFeMn	1,65	2,6	2	+	+
LaNi_5	1,28	1,8	12	++	++
LaNi_5Sn	1,24	0,27	55	++	++
TiVCrMo	1,8	101	-76	+	+
NaAlH_4 (deux plateaux)	5,5	0,7 0,015	33 110	++	-

Tableau.
Quelques exemples d'hydrures métalliques interstitiels ou complexes dont les conditions d'absorption/désorption se situent autour des conditions normales de température et de pression.

la pression d'équilibre est appliquée, il y aura absorption. Si au contraire la pression est inférieure, il y aura désorption. Par ailleurs, si la température croît, la pression d'équilibre augmente.

La connaissance des pressions d'équilibre en fonction de la température est une donnée importante pour le choix d'un hydrure pour une application particulière (figure 2). Ces pressions sont comparées à une fenêtre de conditions proches des normales allant de 10°C à 80°C – température de couplage à une **pile à combustible** à membrane échangeuse de protons H⁺ (*Proton Exchange Membrane PEM*) – et de 1 à 30 bars en pression. Par exemple, l'hydrure LaNi₅ passe bien dans cette fenêtre alors que l'hydrure de type TiVCrMo passe au-dessus en pression. Ce dernier sera donc plutôt réservé à des applications de stockage hybride pression-hydrure, qui voient le jour actuellement. Un avantage de l'hybridation avec TiVCrMo est la disponibilité de l'hydrogène même à basse température (2,5 bars à -30°C).

La simple existence des courbes d'équilibre dans un domaine proche des conditions normales de température et de pression ne suffit pas à en faire un bon matériau de stockage. Les aspects cinétiques de réaction sont aussi très importants. La réaction d'hydruration n'est pas instantanée, elle peut durer de quelques secondes à quelques heures.

La mise en œuvre des hydrures nécessite la maîtrise de deux phénomènes particulièrement contraignants. D'une part, la quantité d'énergie calorifique générée pendant la réaction n'est pas négligeable. Pour un hydrure de type TiFe, elle correspond à 12 % de l'énergie contenue dans l'hydrogène stocké. Pour charger rapidement une grande quantité d'hydrure, il faut évacuer la chaleur produite. Par exemple, pour remplir un réservoir de TiFe avec 1 kg d'hydrogène en 15 minutes, une énergie de 3,9 kWh devra être évacuée en 15 minutes, soit une puissance thermique de 15,5 kW. D'autre part, un hydrure peut croître de

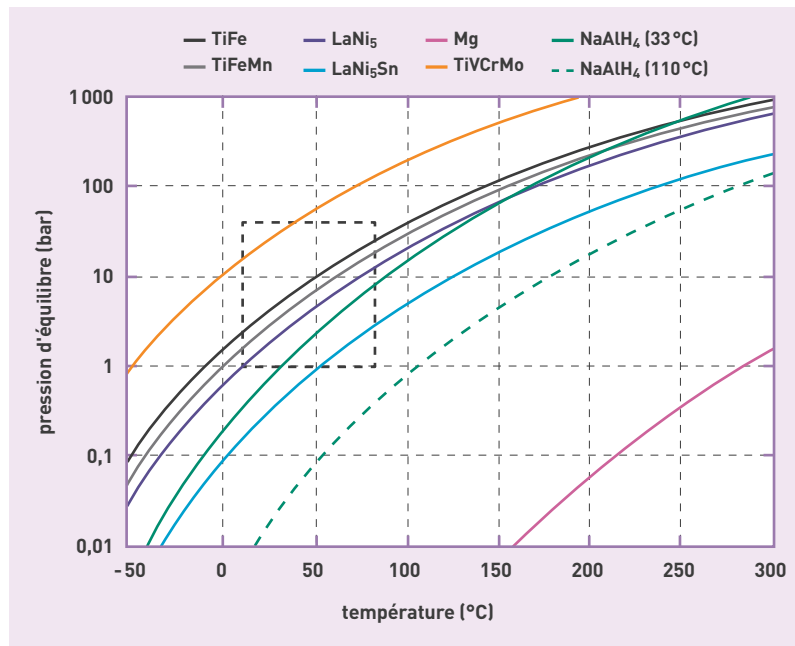


Figure 2. Comparaison des courbes d'équilibre des hydrures les plus intéressants pour le stockage de l'hydrogène autour des conditions normales de température et de pression.

10 à 30 % en volume lors de l'absorption d'hydrogène. Ce phénomène est susceptible de créer de très fortes contraintes dans le réservoir qui le contient, celles-ci augmentant au cours des cycles absorption/désorption de l'hydrogène.

Des réservoirs à hydrures

Pour le stationnaire, le DTBH travaille avec la société McPhy Energy sur l'hydrure de magnésium (MgH₂), un matériau séduisant du fait de sa capacité massique importante et de son abondance sur Terre. L'hydrogène est stocké dans un matériau MgH₂ nanocatalysé, ce qui améliore la cinétique de sorption, et compacté en pastilles avec du graphite, ce qui améliore aussi la cinétique en optimisant l'échange thermique. Le fonctionnement de l'hydrure de magnésium à plus de 300°C n'est pas gênant pour ce type d'application, en particulier s'il devient possible de stocker l'énergie d'hydruration. C'est ce qui est réalisé avec McPhy Energy qui développe des réservoirs dits **adiabatiques**. Ceux-ci conservent l'énergie d'hydruration dans des matériaux à changement de phase et la restituent lors de la désorption.

Concernant les applications embarquées, même si l'automobile reste pour l'instant hors de portée des hydrures existant actuellement, le DTBH met au point des réservoirs pour des applications dites lourdes, là où le poids n'est pas forcément rédhibitoire, comme les applications agricoles ou maritimes. Ainsi, un prototype de réservoir de 2 kg d'hydrogène a été conçu, réalisé et testé avec succès. Sa conception, optimisée sur le plan thermique notamment, a permis d'atteindre une cinétique de remplissage rapide, 80 % du réservoir étant rempli en 30 minutes, pour une cible initiale à 50 % en 30 minutes.

► Olivier Gillia

Institut Liten (Laboratoire d'innovation pour les technologies des énergies nouvelles et les nanomatériaux)
Direction de la recherche technologique
CEA Centre de Grenoble



Trois réservoirs de stockage de l'hydrogène, de technologie McPhy Energy, en test à l'Institut Liten/DTBH. Ces réservoirs stockent l'hydrogène dans un hydrure de magnésium (MgH₂). Leur particularité réside dans le fait que la chaleur d'hydruration est stockée dans un matériau à changement de phase puis restituée lors de la désorption. Ils permettent chacun de stocker 5 kg d'hydrogène à la pression maximale de 10 bars.

Stockage massif de l'hydrogène dans l'hydrure de magnésium

par **Patricia DE RANGO**

*Directeur de recherche
Institut Néel et CRETA, CNRS, Grenoble, France*

Daniel FRUCHART

*Directeur de recherche
Institut Néel et CRETA, CNRS, Grenoble, France*

et **Philippe MARTY**

*Professeur à l'université Joseph Fourier
Laboratoire des Écoulements Géophysiques et Industriels, UJF, Grenoble, France*

Note de l'éditeur

Cet article décrit un ensemble de travaux qui ont valu à leurs auteurs l'attribution du prix Yves Rocard de la Société française de physique en octobre 2012. Ce prix est destiné à récompenser une innovation ayant entraîné un transfert technologique

Résumé : Le stockage solide de l'hydrogène sous forme d'hydrure de magnésium (MgH_2) permet la conversion à grande échelle de l'énergie électrique, notamment d'origine renouvelable. Des poudres nanostructurées très réactives sont obtenues par cobroyage de MgH_2 avec des métaux de transition. Après compaction avec du graphite expansé, ces poudres conduisent à des matériaux composites performants en termes de capacité de stockage et de cinétique de sorption de l'hydrogène. Les réactions d'hydruration (déshydruration) étant fortement exothermiques (endothermiques), le développement de réservoirs performants impose une gestion thermique pointue. Des outils numériques et analytiques ont été développés afin d'aider à la conception de ces systèmes de stockage.

Abstract : *Solid state hydrogen storage under magnesium hydride (MgH_2) allows large-scale conversion of electrical energy, including renewable sources. Very reactive nanostructured powders are obtained by co-milling of MgH_2 with transition metals. After compaction with Expanded Graphite, these powders lead to composite materials with high storage capacity and very good kinetics of hydrogen sorption. Since hydrogenation (deshydrogenation) reactions are strongly exothermic (endothermic), the conception of tanks requires a very accurate thermal management. Both analytical and numerical tools have been developed for helping the design of these storage units.*

Mots-clés : Stockage d'énergie, hydrogène, hydrures métalliques, magnésium, absorption, transferts de chaleur

Keywords : *Energy storage, hydrogen, metal hydrides, magnesium, absorption, heat transfers*

Points clés

Domaine : Stockage de l'énergie

Degré de diffusion de la technologie : Émergence | **Croissance** | Maturité

Technologies impliquées : Stockage solide de l'hydrogène dans des hydrures métalliques

Domaines d'application : Stockage des énergies renouvelables

Principaux acteurs français :

CNRS-Institut Néel & CRETA, Grenoble

Université Joseph Fourier-Laboratoire des Écoulements Géophysiques et Industriels, Grenoble

CNRS-Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, Pessac

CNRS-Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, Thiais

CEA-LITEN, Grenoble

Université de Picardie-Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides

Pôles de compétitivité : Tenerrdis, Alpea

Industriels : McPhy Energy

Autres acteurs dans le monde :

Université de Québec à Trois-Rivières, Canada

Université de Padoue, Italie

NIMCR, Tsukuba, Japon

Contact : patricia.derango@grenoble.cnrs.fr ; daniel.fruchart@grenoble.cnrs.fr ; philippe.marty@legi.grenoble-inp.fr

1. Contexte

L'intégration des énergies photovoltaïque ou éolienne dans les réseaux électriques nécessite de développer des solutions de stockage de ces énergies intermittentes. L'hydrogène, dont le pouvoir énergétique par unité de masse est trois fois plus élevé que celui du pétrole, constitue un vecteur énergétique prometteur : l'énergie électrique générée à partir d'énergies renouvelables pourrait ainsi être stockée sous forme d'hydrogène produit par électrolyse avant d'être restitué au réseau par une pile à combustible ou *via* une turbine à gaz. Chacune des phases de production, de stockage ou de consommation de ce gaz sont exemptes de production de CO₂ de sorte que cette filière énergétique est particulièrement propre.

L'hydrogène est un gaz très léger et inflammable de sorte que son stockage est un point délicat dans le développement de cette filière. Le mode de **stockage gazeux** à haute pression est actuellement le plus répandu. Des réservoirs dits « hyperbares » fonctionnant jusqu'à 700 bars ont été récemment développés. À cette pression, la densité volumique du système « gaz + enveloppe » est de 42 kg/m³. Cette solution est tout à fait envisageable pour le stockage de quelques kilogrammes d'hydrogène bien que son acceptabilité par le grand public reste à améliorer. Pour des quantités plus importantes, d'autres solutions, plus sûres, doivent être recherchées.

Le **stockage cryogénique** de l'hydrogène liquide permet une augmentation notable de la densité de stockage mais la liquéfaction à 20 K et le maintien d'une température aussi basse génèrent des coûts énergétiques d'au moins 20 % du pouvoir calorifique de l'hydrogène. Cela réduit considérablement la rentabilité et donc l'intérêt d'un tel mode de stockage.

Entre autres solutions, signalons aussi l'**adsorption ou physisorption**, qui est un mode de stockage dans lequel les molécules de gaz se fixent sur un matériau poreux sous l'effet de forces interatomiques faibles, dites « de Van der Waals ». Il s'agit donc d'un stockage en surface, pour lequel des composés nanocarbonés de grande surface spécifique (surface développée de l'ensemble des pores du matériau rapportée à la masse ou au volume) ont été développés. Toutefois, à température ambiante, la densité massique de stockage de l'hydrogène, rapport de la masse de gaz stockée à la masse du matériau de stockage, reste modeste, typiquement de l'ordre de 1 %, et impose d'avoir recours à la cryogénie à 77 K.

Une autre solution consiste à **stocker l'hydrogène sous forme solide** en mettant à profit la propriété qu'ont certains matériaux d'absorber l'hydrogène de manière réversible lorsqu'ils sont mis au contact de ce gaz. Le composé métallique ainsi formé, dénommé « hydrure métallique », possède une densité volumique de stockage supérieure à celle de l'hydrogène liquide. Les hydrures métalliques sont formés par réaction solide/gaz, à partir de certains métaux ou composés intermétalliques susceptibles de former des liaisons chimiques réversibles avec l'atome d'hydrogène. La figure 1 présente de manière schématique le processus réactionnel, qui fait intervenir une première étape de dissociation des molécules d'hydrogène en surface, puis une seconde étape de diffusion des atomes d'hydrogène dans le métal.

L'absorption de l'hydrogène, lors de la phase de stockage, est réalisée à pression modérée (de l'ordre de la dizaine de bars), ce qui est un atout. De plus, la réaction de désorption endothermique fait que la température du réservoir chute rapidement en cas de fuite accidentelle, interrompant ainsi le dégagement d'hydrogène. Les hydrures apportent donc plus de sécurité et un encombrement réduit.

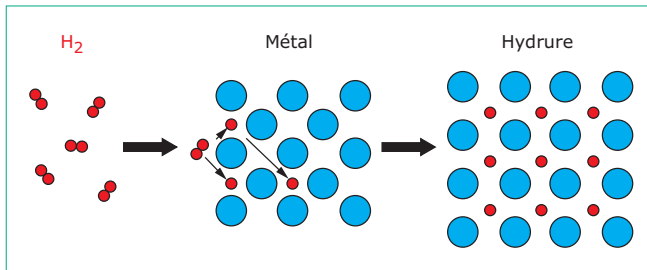


Figure 1 – Dissociation du dihydrogène en surface, diffusion d’atomes H dans le métal et formation de l’hydrure métallique M-H

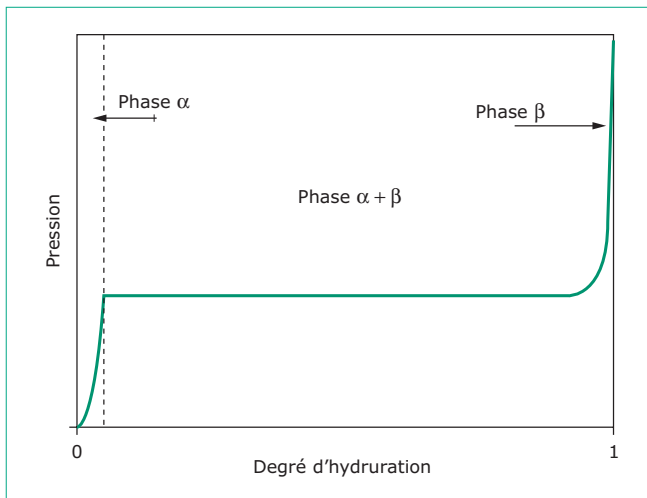


Figure 2 – Courbes isothermes de pression $\ln(P_{H_2})$ – composition en hydrogène $x(H/M)$, x étant le taux d’hydruration en nombre d’atomes d’hydrogène H par formule unité M

Les conditions d’équilibre thermodynamique entre un métal et son hydrure dépendent de la température, de la pression et de la composition en hydrogène du système [1]. À une température donnée, ces conditions d’équilibre peuvent être présentées dans un diagramme isotherme pression-composition. La figure 2 correspond au cas idéal d’un système mono-hydrure. À faible pression d’hydrogène se forme une solution solide, la phase α , dont la pression d’équilibre augmente avec le taux d’hydruration. Lorsque le taux de saturation de la phase α est atteint, une transition structurale conduit à la formation d’un hydrure de composition définie, la phase β . Cette transition se fait à pression constante : il y a coexistence des phases α et β sur un plateau d’équilibre. Au-delà, l’augmentation de pression conduit à la saturation de la seule phase β .

Bien que l’on observe généralement un phénomène d’hystérésis entre les isothermes d’absorption et de désorption, la formation d’un hydrure métallique est une réaction réversible : en théorie, il suffit d’abaisser la pression d’hydrogène à une valeur inférieure à la pression d’équilibre pour désorber l’hydrure.

La pression de plateau augmente avec la température. La détermination de la pression d’équilibre en fonction de la température permet de représenter dans un diagramme

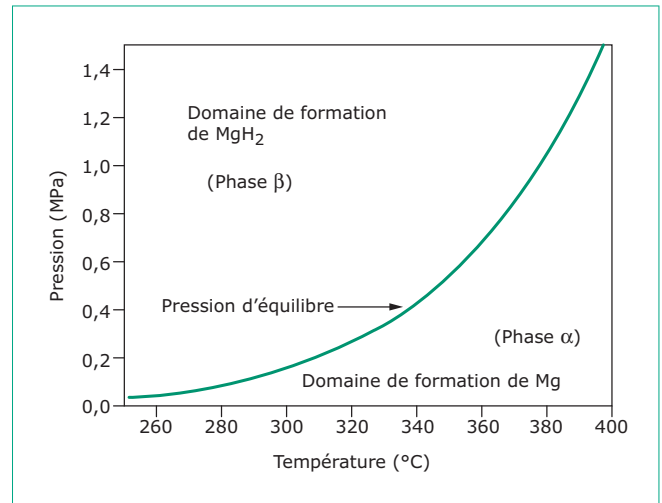


Figure 3 – Diagramme d’équilibre pression – température du système Mg-MgH₂

pression-température les domaines d’absorption et de désorption. La figure 3 présente le diagramme d’équilibre thermodynamique du système magnésium – hydrure de magnésium.

À l’aide de la loi de Van’t Hoff qui décrit la relation entre la température et l’enthalpie libre de réaction, on calcule ensuite l’enthalpie et l’entropie standard de réaction, dont les valeurs caractérisent la stabilité de l’hydrure :

$$P = P_0 e^{\left(\frac{\Delta H^0}{RT} - \frac{\Delta S^0}{R} \right)} \quad (1)$$

L’usage des hydrures métalliques est déjà courant dans l’industrie des batteries nickel-hydrure. L’utilisation de ces matériaux pour le stockage réversible de l’hydrogène n’en est encore qu’au stade de la recherche et développement et de nombreux centres de recherche de par le monde travaillent à la mise au point de nouveaux hydrures, plus performants en termes de capacité massique d’absorption. Les travaux menés dans les laboratoires grenoblois reposent sur une approche pluridisciplinaire complète allant de la synthèse de matériaux nanostructurés jusqu’à la conception de réservoirs pour des applications stationnaires ou mobiles, tout en intégrant la compréhension des mécanismes d’hydruration. Le tableau 1 présente les performances de quelques hydrures métalliques comparées au stockage gazeux ou liquide. L’hydrure $LaNi_5H_6$ et ceux du type $TiVCrH_x$ sont déjà considérés pour les applications proches de la température ambiante [2]. Ces hydrures, comme l’hydrure de magnésium, permettent d’atteindre des densités volumiques d’hydrogène supérieures à celle de l’hydrogène liquide. Par contre, le poids du métal induit une réduction importante de la capacité massique des hydrures et constitue actuellement la principale objection qui leur soit opposée, notamment pour l’application automobile. Néanmoins, les densités énergétiques atteintes avec les hydrures restent très élevées (2,4 kWh/kg pour l’hydrure de magnésium). Les hydrures complexes tels que $LiBH_4$ présentent des capacités massiques plus élevées et suscitent beaucoup d’intérêt, mais ils posent des problèmes de cinétique et de réversibilité du fait de réactions chimiques successives en plusieurs étapes.

Tableau 1 – Performances de stockage de l'hydrogène comprimé, liquide ou sous forme d'hydrures métalliques

Forme de stockage	Densité volumique (kgH ₂ /m ³)	Densité gravimétrique (% massique)	Densité énergétique (kWh/kg)
H ₂ gaz (700 bars)	62	100	33,3
H ₂ liquide	71	100	33,3
LaNi ₅ H ₆	123	1,4	0,47
TiVCrH _x	205	3,5	1,16
MgH ₂	106	7,6	2,4
LiBH ₄	122	18,3	6,1

2. Description technique de l'innovation

2.1 Hydrure de magnésium nanostructuré

L'hydrure de magnésium MgH₂, de structure quadratique type rutile [3], figure parmi les hydrures réversibles les plus légers, avec une capacité massique de 7,6 %, correspondant à une densité énergétique de 2,4 kWh/kg. Le magnésium est par ailleurs un élément abondant, bon marché, recyclable et biocompatible. Il constitue donc un matériau de choix pour le stockage réversible de l'hydrogène à pression modérée. Le magnésium présente néanmoins deux inconvénients auxquels nous avons dû remédier : les cinétiques d'absorption et de désorption de l'hydrogène sont très lentes (plusieurs heures) [3] et la thermodynamique impose de travailler au-dessus de 300 °C et aussi de savoir gérer les échanges thermiques liés à une forte enthalpie de réaction [4] [5].

La cinétique de sorption de l'hydrogène est une propriété extrinsèque, très fortement dépendante de la microstructure du matériau. De nombreuses investigations du procédé de cobroyage de poudres de MgH₂ avec des métaux de transition (vanadium, niobium...) ou des composés de métaux de transition (alliages, oxydes, fluorures) ont été menées dans le but d'en améliorer les cinétiques de réaction [6] [7] [8] [9] [10] [11] [12] [13] [14] [15]. À l'Institut Néel, l'optimisation du procédé a permis de développer des poudres composites très réactives, capables d'absorber l'hydrogène dès 150 °C, et en quelques minutes à 300 °C [16] [17]. À l'issue du cobroyage, les particules de poudre sont constituées d'une multitude de cristallites nanométriques favorisant une diffusion rapide de l'hydrogène (figure 4). Les particules d'additif se trouvent réparties à la surface des grains d'hydrure. Les cinétiques d'absorption mesurées à 240 °C, après cobroyage et pour différents taux de vanadium confirment l'efficacité des additifs introduits en faible proportion (figure 5).

Le rôle initiateur des métaux de transition a été directement mis en évidence *in situ* à l'Institut Laue Langevin (ILL) par diffraction neutronique [16]. Une poudre d'hydrure de magnésium cobroyée avec 5 % atomique de niobium a été préalablement désorbée, puis des diagrammes de diffraction ont été enregistrés successivement au cours d'une réaction d'absorption sous 20 bars de deutérium (l'isotope deutérium est employé en substitution de l'hydrogène dont la très forte diffusion incohérente est rédhibitoire en neutronique). Les enregistrements présentés

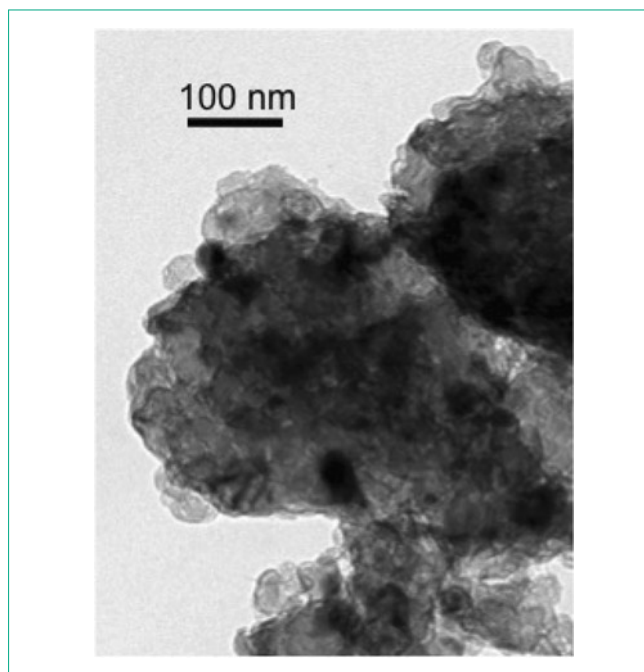


Figure 4 – Microstructure nanostructurée observée en microscopie électronique à transmission à l'issue du cobroyage d'une poudre d'hydrure de magnésium

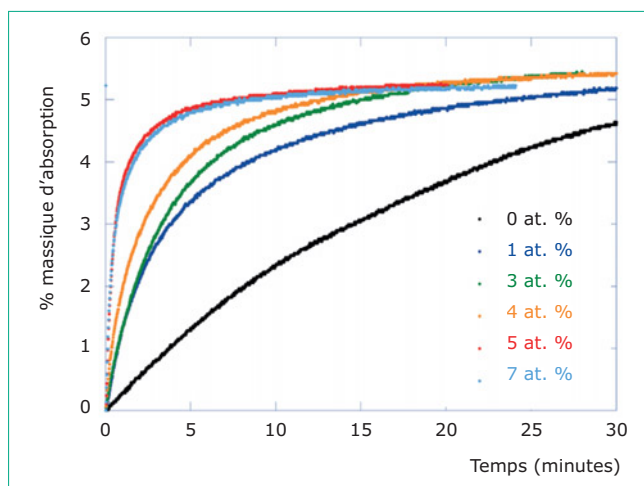
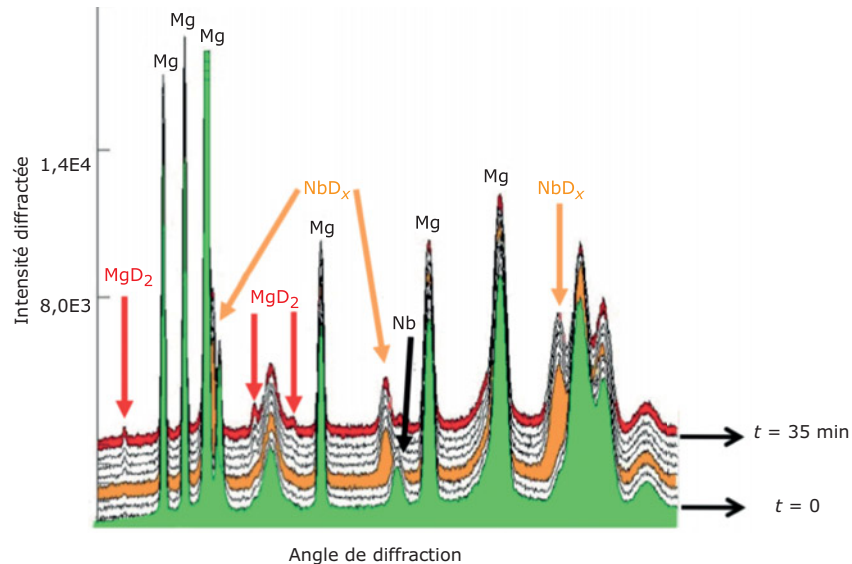


Figure 5 – Cinétiques d'absorption de l'hydrogène mesurées après cobroyage, pour des taux de vanadium incorporé compris entre 0 et 7 % atomique (la capacité maximale de stockage est réduite par l'addition du métal de transition)

dans la figure 6 montrent que le niobium forme très rapidement un deutéride NbD_{0,75}, tandis que le magnésium métallique reste la phase majoritaire. Le deutéride de magnésium MgD₂ commence tout juste à se former en fin d'enregistrement et n'apparaît donc que dans une seconde étape. L'additif favorise la dissociation puis la diffusion de l'hydrogène à l'intérieur des grains de magnésium (figure 7).



Un intervalle de 5 minutes sépare chaque diagramme. Le diagramme initial, matérialisé en vert, montre la présence des pics associés au magnésium et au niobium. Durant l'intervalle de temps matérialisé en orange, on observe l'apparition des pics de diffraction associés à un deutéride de niobium, tandis que le magnésium métallique demeure la phase majoritaire. Les pics de diffraction associés à l'hydrure (deutéride) de magnésium commencent à apparaître en fin d'enregistrement.

Figure 6 – Diagrammes de diffraction neutronique enregistrés successivement au cours de l'hydruration (deutération) d'une poudre cobroyée avec 5 % atomique de niobium

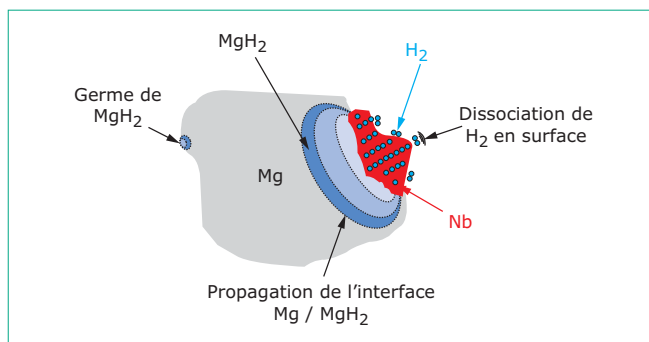


Figure 7 – Schéma illustrant la dissociation de l'hydrogène à la surface des particules d'additif, puis sa diffusion au sein de l'hydrure de magnésium

L'analyse fondamentale du procédé de cobroyage nous a conduit à rechercher de nouveaux additifs parmi les alliages présentant une forte affinité avec l'hydrogène, et en particulier à tester des alliages de type Ti-V-Cr, étudiés par ailleurs en tant que matériaux de stockage à température ambiante [18].

2.2 Composite MgH₂-GNE

Outre les cinétiques de réaction, la forte exothermicité de la réaction d'hydruration du magnésium constitue un second facteur contribuant à limiter le temps de chargement d'un

réservoir. L'enthalpie de réaction $\Delta H = -74 \text{ kJ/mol H}_2$ représente en effet 30 % du pouvoir calorifique de l'hydrogène. Dans la pratique, lorsqu'on impose une pression d'hydrogène, le dégagement de chaleur induit une augmentation brutale de température jusqu'à atteindre les conditions d'équilibre pour lesquelles la réaction devient très lente (figure 8). Pour que l'absorption se poursuive, il est alors impératif d'évacuer la chaleur de réaction. Cela s'avère d'autant plus délicat que les poudres d'hydrure de magnésium nanostructurées possèdent une très mauvaise conductivité thermique, de l'ordre de $0,3 \text{ W/m} \cdot \text{K}$, alors qu'elle est de $156 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ pour le magnésium métallique.

Afin d'améliorer les échanges thermiques, un procédé de mise en forme de matériaux composites contenant du **graphite naturel expansé** (GNE) a été développé en collaboration avec le laboratoire PROMES/CNRS de Perpignan [19]. Les composites sont préparés par compression uniaxiale d'un mélange de poudres activées de MgH₂ et de GNE. L'alignement des feuillets de graphite dans le plan perpendiculaire à l'axe de compaction (figure 9) permet d'augmenter très fortement la conductivité thermique radiale. Avec 10 % de GNE, un gain d'un facteur 30 est obtenu par rapport à la conductivité thermique de la poudre libre. De plus, l'augmentation de la conductivité radiale est proportionnelle à la quantité de GNE introduite, de sorte qu'il est possible d'ajuster cette valeur en fonction des spécificités requises par l'application en termes de temps de chargement et de déchargement.

Outre la gestion thermique, la conception des réservoirs d'hydrures métalliques pose des problèmes d'ordre mécanique. En effet, la différence de densité volumique entre un

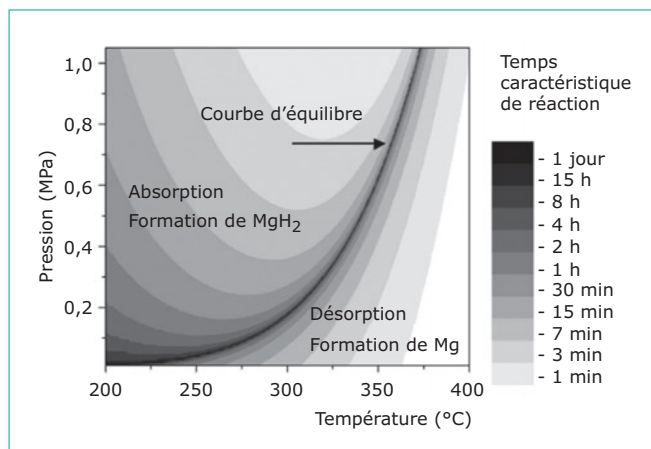


Figure 8 – Iso-contours des temps caractéristiques de réaction dans un diagramme P.T montrant la diminution de la vitesse de réaction à l’approche de la courbe d’équilibre

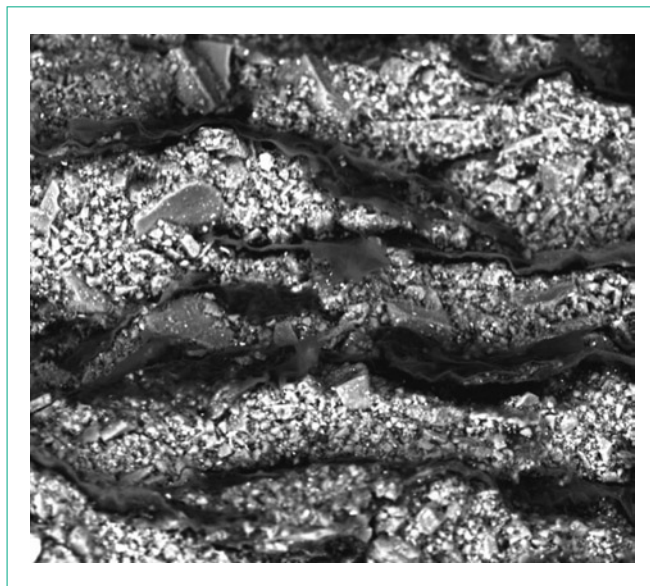


Figure 9 – Observation de l’alignement des feuillets de GE perpendiculairement à l’axe vertical de compression

métal et son hydrure conduit à une expansion des matériaux lors de l’hydruration. En théorie, ce phénomène est réversible. Dans la pratique, au fur et à mesure des cycles, des contraintes mécaniques importantes peuvent être générées sur les parois des réservoirs, et remettre en cause leur intégrité, notamment lorsqu’il y a accumulation des particules les plus fines dans le bas des réservoirs. Dans le cas du magnésium, la formation de l’hydrure s’accompagne d’une augmentation du volume de la maille cristallographique égale à 31 %. Cette dilatation est en partie compensée dans nos matériaux composites par une réduction de la porosité, de sorte que l’expansion macroscopique reste très inférieure à 31 %. Néanmoins, une dilatation irréversible apparaît progressivement au fur et à mesure des cycles, du fait de mécanismes de recr-

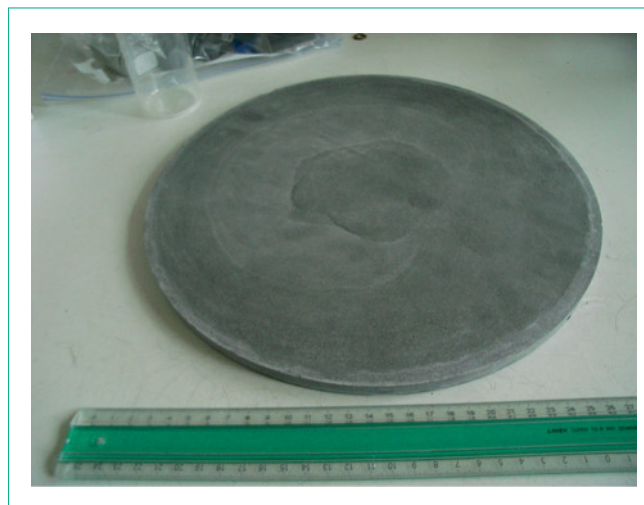


Figure 10 – Disque composite de 30 cm de diamètre et 12 mm d’épaisseur, contenant l’équivalent de 600 NL d’hydrogène

tallisation et de réarrangements microstructuraux. La mesure des contraintes mécaniques engendrées sur une paroi montre que cette contrainte se stabilise après quelques cycles d’hydruration, et surtout que **le GNE limite fortement l’expansion volumique en jouant le rôle de matrice** [20]. Le procédé de compaction permet également d’optimiser la densité volumique de stockage. Ainsi, un disque de 30 cm de diamètre et de 12 mm d’épaisseur contient l’équivalent de 600 litres d’hydrogène à pression atmosphérique et à température ambiante (figure 10). Enfin, la réactivité particulièrement faible du matériau limite les risques liés au caractère très pyrophorique de ces poudres, ce qui a été certifié par l’INERIS.

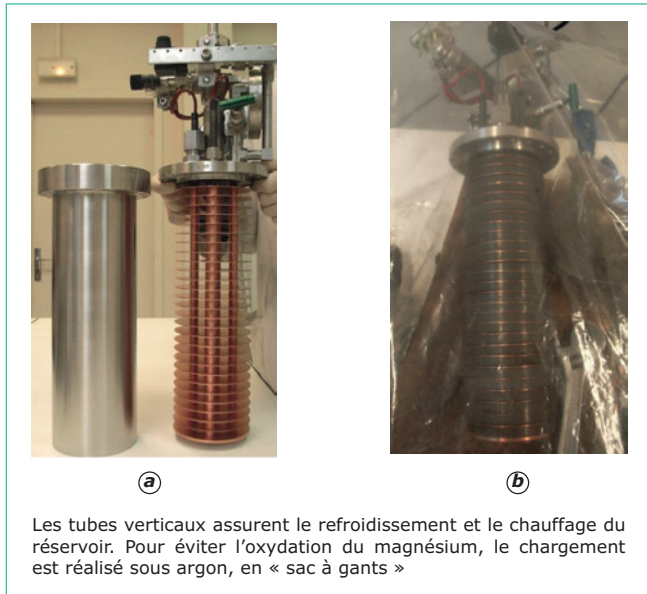
Nota : un volume exprimé en normo-litres (NL) correspond au volume ramené aux conditions normatives de 0 °C et 1 bar absolu.

3. Applications et mise en œuvre

3.1 Optimisation des échangeurs thermiques au sein des réservoirs

L’absorption et la désorption de 1 kg d’hydrogène nécessitent respectivement d’évacuer ou de fournir au système 10,4 kWh. La gestion des flux thermiques constitue donc la principale difficulté à surmonter pour développer des réservoirs d’hydrure de magnésium performants en termes de temps de chargement et de débit d’hydrogène. Plusieurs prototypes de réservoirs instrumentés ont été conçus de manière à mieux en appréhender le comportement et à valider les codes de simulation numérique des échanges thermiques et des flux gazeux [21] [22] [23].

Ces réservoirs sont constitués d’un **empilement de disques composites compactés avec du graphite naturel expansé. Des ailettes de cuivre sont insérées entre les disques de manière à favoriser les transferts thermiques** (figure 11). Lors du chargement, la chaleur dégagée par la réaction conduit à une augmentation brutale de température jusqu’à la température d’équilibre correspondant à la pression appliquée (figure 12). Lorsque l’hydruration est achevée, le dégagement



Les tubes verticaux assurent le refroidissement et le chauffage du réservoir. Pour éviter l'oxydation du magnésium, le chargement est réalisé sous argon, en « sac à gants »

Figure 11 – (a) Enveloppe externe et partie interne du réservoir, (b) assemblage des disques d'hydrures de magnésium compactés et des ailettes de cuivre

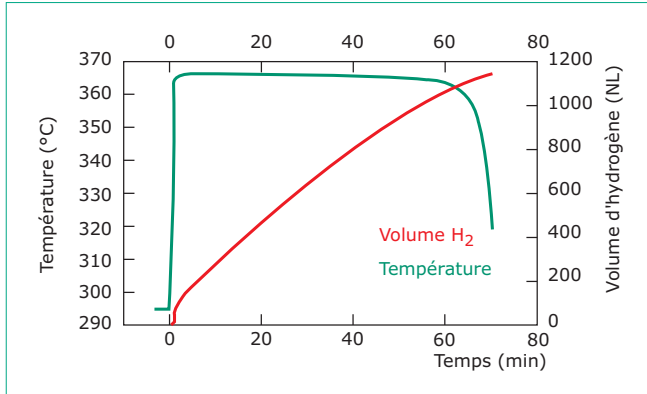


Figure 12 – Évolution du volume d'hydrogène absorbé et de la température mesurée dans le réservoir de la figure 11 au cours d'un chargement réalisé sous 10 bars d'hydrogène

de chaleur est interrompu et la température redescend à la température de consigne. Le temps de chargement/déchargement est directement corrélé à l'efficacité des échanges thermiques, qui constituent le facteur limitant l'opération. La densité volumique de stockage est équivalente à une pression gazeuse de 480 bars.

Dans le cadre du projet européen NessHy, un prototype a été couplé à un régulateur thermique par le biais d'un fluide caloporteur (huile synthétique) [24]. Cette conception permet de simuler le couplage du réservoir à différentes sources chaudes telles qu'une pile à combustible de type SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*) fonctionnant à 800 °C, ou un système de cogénération de chaleur et d'électricité. D'une capacité de 7 000 NL

d'hydrogène (10 kg de MgH₂), ce réservoir permet de stocker l'équivalent de 20 kWh, et de délivrer un débit d'hydrogène de 40 NL/min, ce qui est suffisant pour alimenter une pile à combustible de 3 kW pendant plus de 3 h. La densité énergétique calculée en prenant en compte le poids du réservoir et des auxiliaires est de 360 Wh/kg. À titre de comparaison, les batteries Li-ion les plus performantes possèdent une densité énergétique de l'ordre de 250 Wh/kg. **Ce réservoir a été couplé avec succès à une pile à combustible et a montré son aptitude à adapter immédiatement le débit d'hydrogène aux variations de puissance.**

La désorption de l'hydrogène par le magnésium étant fortement endothermique, elle nécessite un apport de chaleur important, représentant 30 % de l'énergie stockée. Avec le support de l'Institut Carnot « Energies du Futur » et afin d'améliorer le rendement de stockage, nous avons étudié la possibilité de stocker la chaleur dégagée par la réaction d'absorption sous forme de chaleur latente de fusion, pour la restituer lors de l'étape de désorption [25]. Le matériau à changement de phase (MCP) retenu est un **alliage à base de magnésium et de zinc** de composition eutectique Mg_{0,72}Zn_{0,28}. Différentes compositions ternaires et quaternaires ont été testées dans le but d'augmenter la capacité du matériau à stocker la chaleur. Un réservoir comportant une enceinte externe contenant l'alliage eutectique a été testé avec succès. Ce type de réservoir nécessite évidemment une isolation thermique très performante pour limiter les pertes vers l'extérieur et augmenter le rendement de stockage. À l'échelle de cycles jour/nuit, et pour des installations de grande capacité, un rendement de stockage de l'ordre de 90 % semble tout à fait réaliste.

Les applications stationnaires envisagées imposent une durée de vie des réservoirs de plusieurs milliers de cycles. À terme, la fiabilité de nos réservoirs sera testée sur un grand nombre de cycles grâce à un dispositif de récupération et de recompression de l'hydrogène. Déjà, un réservoir de petite capacité a subi plus de 600 cycles, sans que la capacité massive de stockage ne soit significativement affectée. La société McPhy Energy a également procédé de façon très satisfaisante au cyclage de composites sur plus de 4 000 cycles. Au cours des premiers cycles, un mécanisme de recristallisation des grains de MgH₂ induit une augmentation de la conductivité thermique et un gonflement des composites améliorant l'efficacité des échanges thermiques, de sorte qu'on observe une réduction des temps de chargement lors des premiers cycles.

3.2 Simulation numérique du comportement d'un réservoir

Les logiciels les plus récents permettent la résolution de problèmes couplés dans lesquels un écoulement interagit avec des milieux réactifs qui sont le siège de transferts thermiques. Lors du stockage d'hydrogène dans un hydrure métallique, une résolution parfaite nécessiterait de résoudre l'écoulement d'hydrogène dans l'ensemble du réservoir, de calculer le champ de température en tout point de l'hydrure ou du gaz, et de calculer le niveau d'avancement de la réaction d'absorption, et cela à tout instant de la réaction. Cette résolution doit être réalisée dans des géométries tridimensionnelles et en régime instationnaire, ce qui entraîne des temps de calcul très importants. Heureusement, la perméabilité du matériau poreux constitué par la compaction de l'hydrure de magnésium est généralement suffisante pour faire l'hypothèse d'une pression gazeuse d'hydrogène homogène dans tout le réservoir. La référence [26] permet de définir la limite entre les situations dans lesquelles le détail de l'écoulement peut

Classification Périodique

légende

masse atomique en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (1)

numéro atomique

nom

symbole (2)

notes : (1) basé sur le ^{12}C

(2) état physique du corps pur simple à 25°C et 1,013 bar :

Fe = solide ; O = gaz ; Br = liquide ; Te = préparé par synthèse

période	Classification Périodique																																														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18																													
I	1 1,0 H Hydrogène																	2 4,0 He Hélium																													
II	3 6,9 Li Lithium	4 9,0 Be Béryllium											5 10,8 B Bore	6 12,0 C Carbone	7 14,0 N Azote	8 16,0 O Oxygène	9 19,0 F Fluor	10 20,2 Ne Néon																													
III	11 23,0 Na Sodium	12 24,3 Mg Magnésium											13 27,0 Al Aluminium	14 28,1 Si Silicium	15 31,0 P Phosphore	16 32,1 S Soufre	17 35,5 Cl Chlore	18 39,9 Ar Argon																													
IV	19 39,1 K Potassium	20 40,1 Ca Calcium	21 45,0 Sc Scandium	22 47,9 Ti Titane	23 50,9 V Vanadium	24 52,0 Cr Chrome	25 54,9 Mn Manganèse	26 55,8 Fe Fer	27 58,9 Co Cobalt	28 58,7 Ni Nickel	29 63,5 Cu Cuivre	30 65,4 Zn Zinc	31 69,7 Ga Gallium	32 72,6 Ge Germanium	33 74,9 As Arsenic	34 79,0 Se Sélénium	35 79,9 Br Brome	36 83,8 Kr Krypton																													
V	37 85,5 Rb Rubidium	38 87,6 Sr Strontium	39 88,9 Y Yttrium	40 91,2 Zr Zirconium	41 92,9 Nb Niobium	42 95,9 Mo Molybdène	43 99 Tc Technétium	44 101,1 Ru Ruthénium	45 102,9 Rh Rhodium	46 106,4 Pd Palladium	47 107,9 Ag Argent	48 112,4 Cd Cadmium	49 114,8 In Indium	50 118,7 Sn Étain	51 121,8 Sb Antimoine	52 127,6 Te Tellure	53 126,9 I Iode	54 131,3 Xe Xénon																													
VI	55 132,9 Cs Césium	56 137,3 Ba Baryum	57 138,9 La Lanthane	72 178,5 Hf Hafnium	73 180,9 Ta Tantale	74 183,9 W Tungstène	75 186,2 Re Rhénium	76 190,2 Os Osmium	77 192,2 Ir Iridium	78 195,1 Pt Platine	79 197,0 Au Or	80 200,6 Hg Mercure	81 204,4 Tl Thallium	82 207,2 Pb Plomb	83 209,0 Bi Bismuth	84 210 Po Polonium	85 210 At Astaté	86 222 Rn Radon																													
VII	87 223 Fr Francium	88 226 Ra Radium	89 227 Ac Actinium	<table border="1"> <tr> <td>58 140,1 Ce Cérium</td> <td>59 140,9 Pr Praséodyme</td> <td>60 144,2 Nd Néodyme</td> <td>61 145 Pm Prométhium</td> <td>62 150,4 Sm Samarium</td> <td>63 152,0 Eu Europium</td> <td>64 157,3 Gd Gadolinium</td> <td>65 158,9 Tb Terbium</td> <td>66 162,5 Dy Dysprosium</td> <td>67 164,9 Ho Holmium</td> <td>68 167,3 Er Erbium</td> <td>69 168,9 Tm Thulium</td> <td>70 173,0 Yb Ytterbium</td> <td>71 175,0 Lu Lutétium</td> </tr> <tr> <td>90 232,0 Th Thorium</td> <td>91 231,0 Pa Protactinium</td> <td>92 238,0 U Uranium</td> <td>93 237,0 Np Neptunium</td> <td>94 242 Pu Plutonium</td> <td>95 243 Am Américium</td> <td>96 247 Cm Curium</td> <td>97 247 Bk Berkélium</td> <td>98 251 Cf Californium</td> <td>99 254 Es Einsteinium</td> <td>100 253 Fm Fermium</td> <td>101 256 Md Mendélévium</td> <td>102 254 No Nobélium</td> <td>103 257 Lr Lawrencium</td> </tr> </table>																58 140,1 Ce Cérium	59 140,9 Pr Praséodyme	60 144,2 Nd Néodyme	61 145 Pm Prométhium	62 150,4 Sm Samarium	63 152,0 Eu Europium	64 157,3 Gd Gadolinium	65 158,9 Tb Terbium	66 162,5 Dy Dysprosium	67 164,9 Ho Holmium	68 167,3 Er Erbium	69 168,9 Tm Thulium	70 173,0 Yb Ytterbium	71 175,0 Lu Lutétium	90 232,0 Th Thorium	91 231,0 Pa Protactinium	92 238,0 U Uranium	93 237,0 Np Neptunium	94 242 Pu Plutonium	95 243 Am Américium	96 247 Cm Curium	97 247 Bk Berkélium	98 251 Cf Californium	99 254 Es Einsteinium	100 253 Fm Fermium	101 256 Md Mendélévium	102 254 No Nobélium	103 257 Lr Lawrencium
58 140,1 Ce Cérium	59 140,9 Pr Praséodyme	60 144,2 Nd Néodyme	61 145 Pm Prométhium	62 150,4 Sm Samarium	63 152,0 Eu Europium	64 157,3 Gd Gadolinium	65 158,9 Tb Terbium	66 162,5 Dy Dysprosium	67 164,9 Ho Holmium	68 167,3 Er Erbium	69 168,9 Tm Thulium	70 173,0 Yb Ytterbium	71 175,0 Lu Lutétium																																		
90 232,0 Th Thorium	91 231,0 Pa Protactinium	92 238,0 U Uranium	93 237,0 Np Neptunium	94 242 Pu Plutonium	95 243 Am Américium	96 247 Cm Curium	97 247 Bk Berkélium	98 251 Cf Californium	99 254 Es Einsteinium	100 253 Fm Fermium	101 256 Md Mendélévium	102 254 No Nobélium	103 257 Lr Lawrencium																																		

(H Bépa, chimie PCSI)