
STOCKAGE DANS UN SOLIDE OU DANS UN LIQUIDE (LOHC)

Sommaire

1. **Introduction**
2. **Le stockage par l'hydrogène retenu par la surface de certains matériaux: le stockage par adsorption**
3. **Le stockage de l'hydrogène par sa combinaison avec des métaux et alliages métalliques: le stockage par absorption**
4. **Le stockage de l'hydrogène par sa combinaison chimique avec des liquides**
5. **Conclusion**

1. Introduction

Ces termes consacrés de « stockage solide » et « stockage liquide » de l'hydrogène désignent le stockage dans un solide ou dans un liquide et non pas à l'état solide ou à l'état liquide comme cela pourrait être compris. Pour ce dernier est d'ailleurs utilisé le terme « hydrogène liquide » (cf. Fiche 4.3).

Grâce aux progrès réalisés, les réservoirs composites sont aujourd'hui 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, d'autres solutions sont devenues possibles comme retenir l'hydrogène dans la matière solide par piégeage physique ou combinaison chimique ou encore en le combinant chimiquement avec un liquide.

2. 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 cryostatique.

Utiliser ce phénomène de surface pour stocker un gaz ne peut se faire qu'avec un solide développant une grande surface d'interaction avec l'extérieur, c'est-à-dire un solide 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 m² par gramme de charbon¹. Néanmoins, l'adsorption de l'hydrogène dans les charbons actifs, qu'elle soit prédite par modélisation moléculaire ou déterminée expérimentalement, est, à la température ambiante de l'ordre de 2% massique, une quantité trop faible pour une application pratique².

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

² 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.

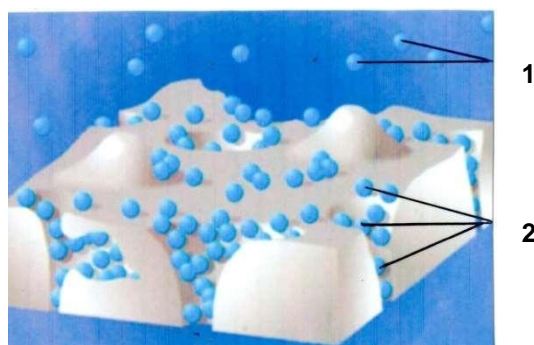


Figure 1 - Modélisation de la physisorption

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

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 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.

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 m²/g, et même des valeurs supérieures pour des carbones synthétisés avec des zéolithes β. 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 m²/g. Ces matériaux cristallins peuvent être obtenus avec un large choix de centres métalliques et de ligands organiques, ils 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 adsorptions à basses températures, 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 cette 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. La compression à partir de la cryoadsorption a été modélisée à l'Université de Lorraine⁴.

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 graphène⁵. 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. Ont été récemment mise au point des membranes nanoporeuses hiérarchiques (HNM), une classe de nanocomposites combinée à une sphère de carbone et à de l'oxyde de graphène⁶. Les HNM obtenus contiennent des micropores qui sont dominés par une

³ 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.

⁴ https://www.sft.asso.fr/DOleditions/CFT2020/PDF/60_doi.pdf

⁵ https://galilee.univ-paris13.fr/wp-content/uploads/gazette_14.pdf

⁶ *Science Advances* 07 octobre 2020, Vol. 6, n°. 41

combinaison d'ultramicropores et de mésopores, qui entraîne des capacités d'adsorption de l'hydrogène de 3,3% en poids (77 K et 1,2 bar).

3. Le 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, ce stockage qui, par un certain excès de langage comme il est dit plus haut, 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^3 d'hydrures peut doubler 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. Cette 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.

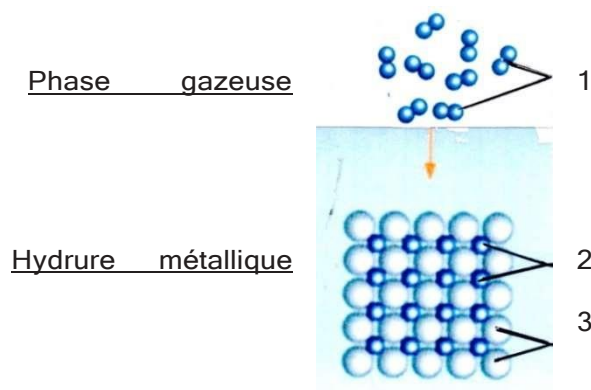


Figure 2 - Modélisation de la chimisorption

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

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, au début des années 2000, obtenu une certaine avancée sur l'hydruration. Fut en particulier mis au point un procédé de fabrication par microbroyage d'un mélange de poudres nanostructurées d'hydrures de magnésium et de métaux de transition. Les cinétiques d'adsorption et de désorption étaient suffisamment rapides pour une application au stockage de l'hydrogène avec une performance de 7,6% massique. Les poudres obtenues étaient ensuite mélangées à du graphite expansé et l'ensemble compacté sous forme de galettes (diamètre 50cm épaisseur 2 cm, contenant chacune $0,6\text{ Nm}^3$, soit 50g, d'hydrogène). Ces galettes étaient 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 avaient 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 était qu'il permettait de stocker des dizaines, voire des centaines de kg d'hydrogène sans le risque que présentent 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 » qui, après quelques années d'exploitation de ce stockage n'a pas poursuivi et s'est reconvertie vers la production d'électrolyseurs alcalins et de station de distribution.

Concernant toujours l'hydruration des métaux, plusieurs solutions ont été proposées en général pour de faibles quantités d'hydrogène stockées (destinées aux cycles ou à de petites utilisations) et des dispositifs à usage unique nécessitant le renvoi au fournisseur pour un nouveau remplissage. C'est par exemple le cas de la toute

récente « pâte d'hydrogène » proposée par l'institut allemand Fraunhofer⁷ pour alimenter en énergie des motos et autres véhicules légers.

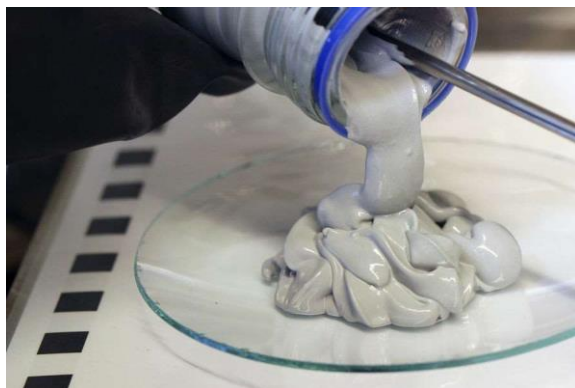


Figure 3 - Pâte d'hydrogène développée par l'Institut Fraunhofer

Parallèlement à la 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_4 . 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_4) ou d'ammoniacaux borures (borazanes NH_3BH_3) dans des carbones microporeux ou encore sur la préparation d'imidures de lithium (Li_2NH) absorbants l'hydrogène ($\text{Li}_2\text{NH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{LiNH}_2 + \text{LiH}$) 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_4) 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.

En vue de la conception de ces réservoirs à hydrures pour le stockage de l'hydrogène la décrépitation des alliages métalliques lors de l'adsorption d'hydrogène a été l'objet d'une étude détaillée⁸.

Des protocoles ont été proposés pour l'utilisation particulière du stockage par hydrures à bord de véhicules en se servant de la chaleur produite par le fonctionnement du moteur, ou de la pile à

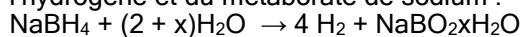
combustible pour la désorption de l'hydrogène: l'absorption devant, elle, être accompagnée du refroidissement du réservoir. Pour de telles applications mobiles ce sont plutôt les hydrures de magnésium et

⁷ <https://www.h2-mobile.fr/actus/pate-energetique-stocker-hydrogene/>

⁸ <https://cfm2019.sciencesconf.org/261506/document> (24ème Congrès Français de Mécanique Brest, 26 au 30 Août 2019)

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_4 , 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.

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.

4. Le stockage de l'hydrogène par sa combinaison chimique avec des liquides

Le principe est d'utiliser des substances qui, liquides dans les conditions normales, contiennent dans leur structure chimique un nombre important d'atomes d'hydrogène récupérables par une réaction chimique. Parmi les liquides inorganiques c'est par exemple le cas de l'ammoniaque et des silanes et pour les organiques celui des composés du toluène.

4.1 Liquides inorganiques

Concernant l'ammoniaque, ou sa forma gazeuse l'ammoniac, de nombreux travaux ont été engagés mais sa mise en œuvre pratique n'a pas été réalisée que ce soit par utilisation de sa combustion proprement dite en tant que carburant ou pour en extraire l'hydrogène par craquage thermique ou électrolyse.

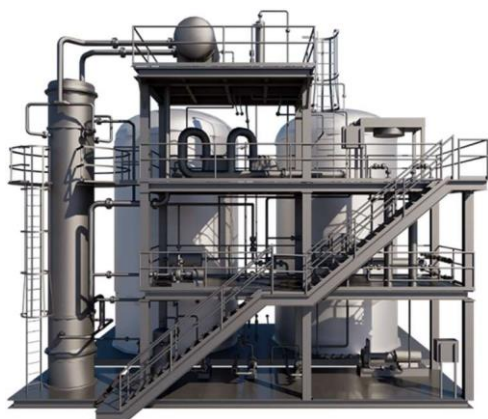
Un hydrure de silicium, le polysilane, obtenu par hydrolyse acide de siliciures, absorbe de l'hydrogène qui peut être restitué par action chimique de l'eau avec un catalyseur. Ce mode de stockage est proposé par la jeune entreprise française *Hysilabs* qui dénomme ce polysilane « HSL fuel ». Il s'agit d'un composé inerte et très stable à la température ambiante qui de ce fait présente un réel avantage au niveau de la facilité de manutention et de la sécurité tant pour ce qui concerne son transfert que son transport. Le rapport massique de stockage est de l'ordre de 7%. Ce stockage présente néanmoins l'inconvénient d'une première opération chimique pour retenir l'hydrogène et d'une seconde lors de sa récupération de l'hydrogène, une réaction qui de plus, un autre inconvénient, libère du sable de silice.



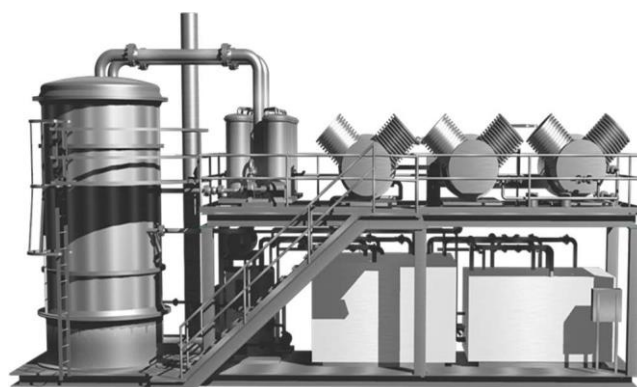
Figure 4 – HSL fuel d'Hysilabs en bouteille

4.2 Liquides organiques

Le dibenzyltoluène est susceptible de fixer des atomes supplémentaires d'hydrogène en une réaction exothermique à 250 °C et entre 25 à 50 bar en présence d'un catalyseur (Pt/Al₂O₃). Il y a alors rupture des doubles liaisons des trois cycles benzéniques et capture de 18 atomes d'hydrogène soit 9 molécules. On obtient un octa-déca-dibenzyltoluène, huile peu inflammable et non explosive. La libération de l'hydrogène, la déshydrogénation, elle, endothermique, s'opère à 300 °C et entre 1 et 3 bar. Il y a alors restitution des molécules d'hydrogène et récupération du dibenzyltoluène. Le rapport massique de ce stockage est de 6,6 %. Cette technologie est développée par l'entreprise allemande *Hydrogenius LOHC Technologies GmbH*. Comparé au processus précédent à base de polysilane il est à noter que ce processus avec LOCH fuel a l'avantage d'être cyclique puisque le composé récupéré est réutilisable pour un nouveau cycle de stockage- déstockage. Quant à la chaleur nécessaire à la récupération de l'hydrogène elle peut être celle que produit une pile à combustible PEM associée à l'unité de stockage comme le suggère une étude sur la « Gestion énergétique d'un ensemble réservoir d'hydrogène à hydrure et une pile à combustible » réalisée à l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard⁹.



Unité de stockage (hydruration), 210 à 500kgH₂/h



Unité de déstockage (déhydruration), 65kgH₂/h

Figure 5 - Mise en œuvre du LOCH fuel de Hydrogenius Technologies GmbH

5. Conclusion

L'avantage et pour ne pas dire l'un des buts du stockage de l'hydrogène par piégeage dans un solide ou un liquide est d'éviter les risques inhérents au stockage par le gaz comprimé même si ce dernier procédé s'est trouvé de beaucoup amélioré par la mise au point de réservoirs en matériaux composites. Un avantage du stockage solide ou liquide de l'hydrogène est notablement important pour ce qui concerne son transport. Toutefois, si ses performances en matière de rapport massique sont plutôt meilleures que dans le cas de la compression du gaz, les mises en œuvre du stockage- déstockage de l'hydrogène entraînent de nécessaires processus chimiques avec catalyseurs assortis d'échanges thermiques importants. Le procédé est cependant l'objet de nombreux travaux dont certains sont même en phase de développement.

⁹ Djafar Chabane Thèse, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, 07/2017.