

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

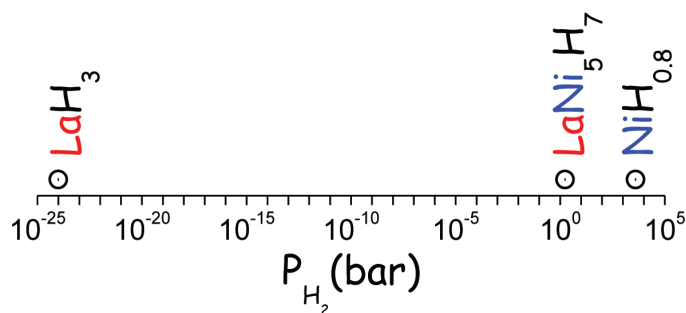
Méthodes	Gaz			Liquide	Solide**
Pression (bar)	1	350	700	1	1
Température (°C)	25	25	25	-253	25
Distance* (nm)	3,45	0,53	0,44	0,36	> 0,21
Masse volumique (kg/m ³)	0,08	23	39	71	< 255
Distribution qualitative des molécules et atomes d'hydrogène***					

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.

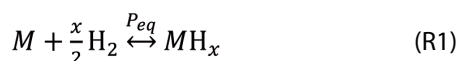
**Stockage réversible en conditions CSTP pour certains composés intermétalliques.

***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.