

[DTG - Site principal \(https://www.discoverthegreentech.com/\)](https://www.discoverthegreentech.com/)

[Blog \(https://www.blog.discoverthegreentech.com/\)](https://www.blog.discoverthegreentech.com/)

[Agriculture \(https://www.agriculture.discoverthegreentech.com/\)](https://www.agriculture.discoverthegreentech.com/)

## Discover the Greentech - Hydrogène

[\(https://www.hydrogene.discoverthegreentech.com/\)](https://www.hydrogene.discoverthegreentech.com/)

[Molécule \(https://www.hydrogene.discoverthegreentech.com/atome/\)](https://www.hydrogene.discoverthegreentech.com/atome/)

[Production \(https://www.hydrogene.discoverthegreentech.com/production-hydrogene/\)](https://www.hydrogene.discoverthegreentech.com/production-hydrogene/)

[Stockage \(https://www.hydrogene.discoverthegreentech.com/stockage/\)](https://www.hydrogene.discoverthegreentech.com/stockage/)

[Utilisations \(https://www.hydrogene.discoverthegreentech.com/utilisations/\)](https://www.hydrogene.discoverthegreentech.com/utilisations/)

 [\(https://www.hydrogene.discoverthegreentech.com/stockage/hydrures-metalliques/\)](https://www.hydrogene.discoverthegreentech.com/stockage/hydrures-metalliques/)

 [\(https://www.hydrogene.discoverthegreentech.com/en/hydrogen-innovation-ecology/\)](https://www.hydrogene.discoverthegreentech.com/en/hydrogen-innovation-ecology/)




## Les hydrures métalliques: le stockage solide d'hydrogène

**Le stockage d'hydrogène sous forme d'hydrures métalliques (métaux capables d'absorber de l'hydrogène) permet des densités volumiques élevées, est stable et efficient. Toutefois, il en est encore à un stade expérimental et est handicapé par son poids**

L'une des voies les plus prometteuses pour le stockage d'hydrogène

[\(https://www.hydrogene.discoverthegreentech.com/stockage/\)](https://www.hydrogene.discoverthegreentech.com/stockage/) est de le stocker dans un solide qui pourra, ensuite, le rejeter. Cette réaction (hydruration / déhydruration) dépend des conditions de pression et de température. Le procédé pourrait avoir la plus grande efficacité : >95%.

Attention à ne pas les confondre avec l'hydrogène métallique

[\(https://www.hydrogene.discoverthegreentech.com/atome/hydrogene-metallique/\)](https://www.hydrogene.discoverthegreentech.com/atome/hydrogene-metallique/), qui est un état de l'hydrogène. 

*Les deux voies les plus prometteuses pour résoudre ces problèmes reposent sur la mise au point de systèmes à base de nouveaux matériaux à haute capacité de stockage : hydrures métalliques réversibles (alliages métalliques ou composés complexes fonction des conditions de l'application visée) et matériaux poreux (nanostructures, charbons activés etc.) qui permettent tous deux un stockage de l'hydrogène à des pressions réduites (<5 MPa (<https://fr.wikipedia.org/wiki/M%C3%A9gapascal>)).*

- Maxime Botzung, Conception et intégration d'un stockage d'hydrogène sur hydrures métalliques, thèse présentée le 29 Avril 2008 (<https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwj-ysqS2qjwAhW1CGMBHapfA4kQFjACegQIAhAD&url=https%3A%2F%2Ftel.archives-ouvertes.fr%2Ftel-00782271%2Fdocument&usg=AOvVaw32BHna1rWmEvJnmcriHZZ1>), p.17

## Que sont les hydrures métalliques ?

Les hydrures métalliques sont des métaux qui vont pouvoir absorber l'hydrogène ou le restituer selon les conditions de pression et de température.

*Un hydrure métallique est un composé intermétallique solide formé par action directe de l'hydrogène gazeux sur un métal ou un composé métallique M suivant la réaction réversible :*



- M.Botzung, présentation de sa thèse, « Développement de nouveaux Modules de stockage d'Hydrogène sur Hydrures Métalliques »

*« Les hydrures métalliques complexes sont des composés pour lesquels les atomes d'hydrogène établissent des liaisons covalentes ou ioniques avec les atomes métalliques voisins. »*

- L'hydrogène dans tous ses états: du solide au gaz en passant par le liquide (<https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwjUjOPc2KrwAhVc7OAKHQvNAk4QFjAAegQIBRAD&url=https%3A%2F%2Fwww.osti.gov%2Fetdweb%2Fservlets%2Fpurl%2F21156693&usg=AOvVaw0FbikOUJ4IXQVsZGtNAD0E>)

C'est un processus d'absorption (échange chimique) :

*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.*

- Crédits : AFHYAC, Stockage solide de l'hydrogène, fiche 4.4

Il se distingue de l'adsorption, où l'hydrogène se « pose » simplement sur le solide.

## Quelques exemples d'hydrures métalliques

Il y a une infinité de pistes étudiées (alanates de sodium NaAlH<sub>4</sub>; LiBH<sub>4</sub>; boranes NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub>; Li<sub>2</sub>NH ...).

On les distingue classiquement en 5 familles : AB, A<sub>2</sub>B, AB<sub>2</sub>, AB<sub>5</sub> et les BCC. A correspond à une terre

rare ou à un métal de transition et B à un métal de transition (et C je sais toujours pas XD). Voici quelques exemples présentés par M.Botzung :

Molécule	Famille	Capacité massique réversible	Temp(°C) à 1 bar	Cinétique	$\Delta H$ (kJ/mol)	Coût pour 200 kg
FeTi	AB	1.5	-8	Rapide	-28.1	936
LaNi5	AB5	1.28	12	Très rapide	-30.8	1974
Mg2Ni	A2B	3.3	255	Moyenne	-64.5	1252
Mg		7.6	279	Très lente	-74.5	850

Maxime Botzung, Conception et intégration d'un stockage d'hydrogène sur hydrures métalliques, thèse présentée le 29 Avril 2008 ([https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKewj\\_ysqS2qjwAhW1CGMBHapfA4kQFjACegQIAhAD&url=https%3A%2F%2Ftel.archives-ouvertes.fr%2Ftel-00782271%2Fdocument&usg=AOvVaw32BHna1rWmEvJnmcrIHZZ1](https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKewj_ysqS2qjwAhW1CGMBHapfA4kQFjACegQIAhAD&url=https%3A%2F%2Ftel.archives-ouvertes.fr%2Ftel-00782271%2Fdocument&usg=AOvVaw32BHna1rWmEvJnmcrIHZZ1)), p.28

## Un mode de stockage stable de l'hydrogène

L'hydrure n'a pas besoin d'être conservée à des pressions très élevées ou à des températures extrêmes. Elles peuvent souvent fonctionner à des conditions proches de la normale.

## Stocker efficacement l'hydrogène

Cette stabilité leur donne aussi une efficacité plus élevée : il n'y a pas besoin de comprimer ou liquéfier l'hydrogène.

Le CEA Grenoble annonce une efficacité de son système de stockage de 97%!

*La réalisation de réservoirs d'hydrure de magnésium est envisageable pour le stockage de quantité importante d'hydrogène. L'augmentation du rendement de stockage constitue la prochaine étape : actuellement, l'énergie dissipée lors de l'absorption d'hydrogène est perdue.*

*La récupération de cette énergie dans un matériau à changement de phase doit permettre de fournir l'énergie nécessaire à la désorption sans apport extérieur d'énergie. Le bilan énergétique de stockage serait ainsi très proche de 100 %.*

— [Albin Chaise, Etude expérimentale et numérique de réservoirs d'hydrure de magnésium, Thèse, Grenoble, 2008 \(https://hal.inria.fr/tel-00351465/\)](https://hal.inria.fr/tel-00351465/)

## Les contraintes des réservoirs d'hydrures



Les hydrures se dilatent et se rétractent selon qu'elles absorbent ou libèrent de l'hydrogène.

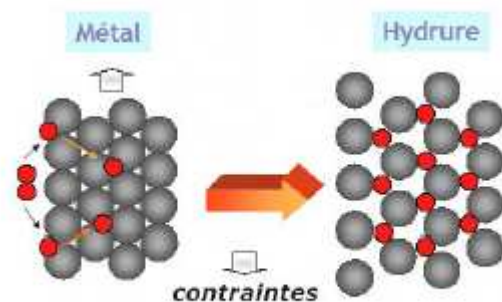


figure 14 : Phénomène d'hydruration qui engendre des contraintes. [8]

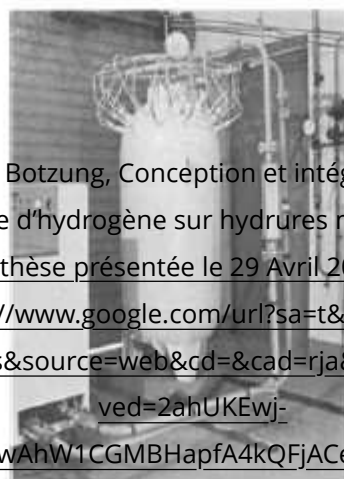
Maxime Botzung, Conception et intégration d'un stockage d'hydrogène sur hydrures métalliques, thèse présentée le 29 Avril 2008 (<https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwj-ysqS2qjwAhW1CGMBHapfA4kQFjACegQIAhAD&url=https%3A%2F%2Ftel.archives-ouvertes.fr%2Ftel-00782271%2Fdocument&usg=AOvVaw32BHna1rWmEvJnmcrIHZZ1>), p.36

Il faudrait donc prévoir un espace libre dans le réservoir de l'hydrure pour anticiper cette expansion.

## Développements pratiques d'hydrures métalliques

### Histoire des projets de stockage d'hydrogène en hydrures

**1974:** Le premier stockage d'hydrogène sous forme d'hydrures métalliques a lieu en 1974 au CEA Grenoble: 900kg de TiFe permettaient de contenir 14.5kg d'H<sub>2</sub>.



Maxime Botzung, Conception et intégration d'un stockage d'hydrogène sur hydrures métalliques, thèse présentée le 29 Avril 2008 (<https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwj-ysqS2qjwAhW1CGMBHapfA4kQFjACegQIAhAD&url=https%3A%2F%2Ftel.archives-ouvertes.fr%2Ftel-00782271%2Fdocument&usg=AOvVaw32BHna1rWmEvJnmcrIHZZ1>), p.53



figure 40 : Réservoir de stockage de 14,5 kg d'H<sub>2</sub>. [21]

**2000: HDW** imagine (a produit ?) en Allemagne un système de stockage d'hydrogène sous forme d'hydrures pour un sous-marin (le gaz comprimé étant à éviter dans ce contexte). Les hydrures sont particulièrement adaptées pour cet usage, le poids n'étant pas un problème. Le système comprenait 18 réservoirs pesant chacun 4.4 tonnes pour 1200 litres contenant 55kg de dihydrogène. Les hydrures étaient de type TiFe ou TiMn.

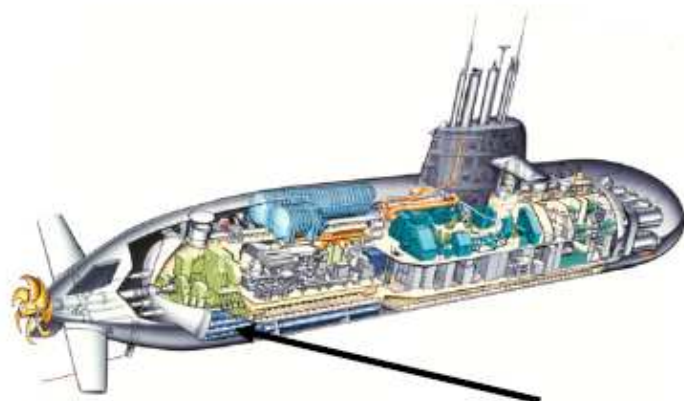


figure 45: Schéma du sous-marin avec les réservoirs hydrures( gauche) et photo d'un réservoir cylindrique (droite). [25]

Maxime Botzung, Conception et intégration d'un stockage d'hydrogène sur hydrures métalliques, thèse présentée le 29 Avril 2008 (<https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwj-ysqS2qjwAhW1CGMBHapfA4kQFjACegQIAhAD&url=https%3A%2F%2Ftel.archives-ouvertes.fr%2Ftel-00782271%2Fdocument&usq=AOVvaw32BHna1rWmEvJnmcrIHZZ1>), p.57

**2003: LabTech** développe en Bulgarie un stockage de 1.33kg d'H<sub>2</sub> sur des hydrures LaNi<sub>5</sub> dans le cadre du projet HELPS (Hydrogen based Electrical energy system for Local Power Storage). Le chargement durait 42 heures à une pression de 15 bars et une température d'au plus 25°C. Le déchargement durait 5 heures à une pression de 3 bars avec une température d'au plus 80°C.

**2003: Ovonic** développe aux Etats-Unis un système de stockage sur hydrures BCC pouvant stocker 10kg d'hydrogène. Il se chargeait en 13 heures.

**2005: Hera (Canada) et Caterpillar (US)** ont conçu un engin de chantier à hydrogène stockant 13.2kg d'H<sub>2</sub> dans des hydrures de type AB<sub>2</sub> se déchargeant à une température de 60 à 75°C et une pression de 1.8bar.

**2005: Treibacher**, un producteur de poudres métalliques, conçoit en Autriche un projet d'immeuble (« Glashusett ») équipé d'un système de production / consommation de H<sub>2</sub>. Ils ont développé un stockage sur hydrures métalliques (TiVCr) pouvant contenir 1.33kg d'H<sub>2</sub> dans 90 litres.

**2005: Toyota** a testé au Japon un 4x4 avec un réservoir d'hydrures de types Ti-Cr-V. La gestion de la chaleur (pour maintenir, puis désorber l'hydrogène) était très difficile.

**2005: Ovonix** a modifié aux US une prius pour la faire fonctionner avec un réservoir d'hydrures contenant 3.3 kg d'H<sub>2</sub> fonctionnant entre 20 et 35 bar. Elle avait une autonomie de 320 km.



figure 50: Gauche: Réservoir embarqué Ovonix de 3 Kg H<sub>2</sub> à 100 bar  
Droite: Réservoir Hydrogène comprimé Dynetek de 0,78 Kg H<sub>2</sub> à 350 bar

Maxime Botzung, Conception et intégration d'un stockage d'hydrogène sur hydrures métalliques, thèse présentée le 29 Avril 2008 (<https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwj-ysqS2qjwAhW1CGMBHapfA4kQFjACegQIAhAD&url=https%3A%2F%2Ftel.archives-ouvertes.fr%2Ftel-00782271%2Fdocument&usg=AOvVaw32BHna1rWmEvJnmcrIHZZ1>), p.60

## Hydrures LaNi<sub>5</sub>

Le projet PLUSPAC consistait à tester l'intérêt des hydrures métalliques pour le stockage d'énergies intermittentes et pour la mobilité. Le choix se porta sur l'hydrure LaNi<sub>5</sub>.

La poudre utilisée fonctionnerait à 75°C, absorberait l'hydrogène à 1.5bars et le désorberait à 1.5bars. La cinétique serait rapide et la poudre gonflerait de 12%. Le prototype, consistant en 10kg d'hydrures, pourrait absorber ou désorber 100g d'hydrogène en 2h à respectivement 80°C et 70°C. (Thèse de M. Botzung (<https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwj-ysqS2qjwAhW1CGMBHapfA4kQFjACegQIAhAD&url=https%3A%2F%2Ftel.archives-ouvertes.fr%2Ftel-00782271%2Fdocument&usg=AOvVaw32BHna1rWmEvJnmcrIHZZ1>))

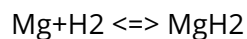
## Les hydrures de magnésium

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

— AFHYAC, Stockage solide de l'hydrogène, fiche 4.4

Le magnésium « représente un bon candidat potentiel pour le stockage de l'hydrogène » et est l'objet de beaucoup d'attentions : plus de 2000 publications depuis une quarantaine d'années ! (Thèse de Liv Pall (<https://hal.archives-ouvertes.fr/tel-00796217/>))

Il a une bonne capacité d'absorption massique (7.6%) et est abondant (et donc peu coûteux).



L'absorption d' $\text{H}_2$  libère de la chaleur : 75 kJ/mol. On dit que cette réaction est exothermique.

## Un procédé développé en France

Les travaux d'une équipe de l'Institut Néel du CNRS à Grenoble en collaboration avec la PME «MCP Technologies» dans le cadre des projets européens Hystory et Neshy auraient abouti à la mise au point d'un stockage d'hydrogène en hydrures de magnésium.

AFHYPAC nous décrit le procédé de production :

*Elle a mis au point un procédé de fabrication par microbroyage d'un mélange de poudres nanostructurées d'hydrure de magnésium et de métaux de transition présentant des cinétiques d'adsorption et de désorption suffisamment rapides pour une application au stockage de l'hydrogène avec une performance de 7,6% massique.*

*Ces poudres sont ensuite mélangées à du graphite expansé et l'ensemble est compacté sous forme de galettes (diamètre 50cm épaisseur 2 cm, contenant chacune 0,6 Nm<sup>3</sup>, soit 50g, d'hydrogène). Ces dernières sont empilées dans les cylindres de stockage thermiquement isolés.*

— AFHYPAC, Stockage solide de l'hydrogène, fiche 4.4

La réaction d'absorption/désorption se produirait idéalement entre 350 et 370°C pour des pressions allant de 1 à 10 bars.

La société McPhy, dont nous parlerons probablement beaucoup sur ce blog, a été créée à partir de ces brevets.

## Les hydrures de magnésium McPhy

McPhy a développé un système de stockage d'hydrogène sous forme d'hydrures de magnésium qui aurait le rendement énergétique extraordinaire de 97%. Le système absorberait ou rejèterait l'hydrogène selon que le système soit au dessus ou en dessous d'une pression d'équilibre (assez faible, entre 10 et 2 bars).

McPhy a conclu plusieurs partenariats importants:

- Avec Enel, 2e producteur d'électricité d'Europe, pour un stockage de 2kg d'hydrogène, pour réaliser des expérimentations en Italie.
- Avec Iwatani Corporation, premier producteur d'hydrogène japonais, pour un stockage de 4kg d'hydrogène.

McPhy Energy a déjà conclu des contrats avec de grands électriciens comme Enel en Italie et E.ON dans le nord-est de la France. La société a récemment racheté l'italien Piel qui dispose de près de 3 000

électrolyseurs en service dans le monde. Elle a d'autre part reçu une dotation de 5 millions d'euros du Fonds Écotecnologies, un fonds de la Caisse des dépôts à destination des PME innovantes dédiées aux technologies vertes.

## Les challenges des hydrures

Les principaux challenges des hydrures vont être leur poids, la vitesse d'absorbtion/ désorbtion et la gestion de la température / pression.

Voici les variables importantes:

- La capacité réversible de stockage d'hydrogène en fonction de la masse ou du volume
- La vitesse d'absorption et de désorption. On parle aussi de cinétique (= la réactivité du système).
- La conductivité thermique du matériau, pour évacuer la chaleur produite par la réaction d'hydruration (=absorbtion d'hydrogène).
- Peu chaleur à fournir pour désorber l'hydrogène (enthalpie de formation faible)
- Une température d'équilibre proche de la température ambiante
- Une pression d'équilibre adaptée à l'usage et aussi proche que possible de 1bar.
- Evidemment, le prix et l'abondance des matériaux utilisés.

	Gazeux	Liquide	Hydrure
Avantages	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ disponibilité (souplesse d'utilisation)</li> <li>✓ capacité massique</li> <li>✓ cinétique</li> <li>✓ coût (basse pression)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ commercial</li> <li>✓ capacité volumique</li> <li>✓ cinétique</li> <li>✓ infrastructure</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ sécurité (pressions faibles)</li> <li>✓ capacité volumique</li> <li>✓ flexibilité</li> </ul>
Inconvénients	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ sécurité</li> <li>✓ volume occupé</li> <li>✓ dépense d'énergie par compression</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ sécurité</li> <li>✓ phénomène de boil-off</li> <li>✓ dépenses d'énergie pour la liquéfaction</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ coût</li> <li>✓ poids</li> <li>✓ cinétiques</li> </ul>

M.Botzung, présentation de sa thèse, « Développement de nouveaux Modules de stockage d'Hydrogène sur Hydrures Métalliques »

---

### Pour aller plus loin

Cet article fait partie de notre dossier « [Hydrogène, autonomie et transition énergétique](https://www.discoverthegreentech.com/hydrogene-innovation-ecologie-environnement/) (<https://www.discoverthegreentech.com/hydrogene-innovation-ecologie-environnement/>)« .

Grand public :

- L'article [Wikipedia](https://fr.wikipedia.org/wiki/Stockage_de_l%27hydrog%C3%A8ne) ([https://fr.wikipedia.org/wiki/Stockage\\_de\\_l%27hydrog%C3%A8ne](https://fr.wikipedia.org/wiki/Stockage_de_l%27hydrog%C3%A8ne)) est très riche
- Maxime Botzung, Conception et intégration d'un stockage d'hydrogène sur hydrures métalliques, thèse présentée le 29 Avril 2008 (<https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwj-ysqS2qjwAhW1CGMBHapfA4kQFjACegQIAhAD&url=https>)

[%3A%2F%2Ftel.archives-ouvertes.fr%2Ftel-00782271%2Fdocument&](#)

[usg=AOvVaw32BHna1rWmEvJnmcrIHZZ1\)](#)

- Stockage solide de l'hydrogène, AFHYPAC, fiche 4.4

Quelques actualités:

- [De l'énergie stockée sous forme d'hydrogène solide \(https://www.connaissancedesenergies.org/de-lenergie-stockee-sous-forme-dhydrogene-solide-220218\)](https://www.connaissancedesenergies.org/de-lenergie-stockee-sous-forme-dhydrogene-solide-220218) de [connaissancedesenergies.org](https://www.connaissancedesenergies.org), 2013 sur l'innovation McPhy
- [Décollage du stockage de l'hydrogène sous forme solide \(https://www.techniques-ingenieur.fr/actualite/articles/decollage-du-stockage-de-lhydrogene-sous-forme-solide-3996/\)](https://www.techniques-ingenieur.fr/actualite/articles/decollage-du-stockage-de-lhydrogene-sous-forme-solide-3996/) de [techniques-ingenieur.fr](https://www.techniques-ingenieur.fr), 2011, sur l'innovation McPhy



De l'hydrogène stocké sous forme solide — Michel Latroche, directeur de recherche au CNRS

