

# Stockage de l'hydrogène

- 1) EXTRAIT DU TESTE DE SÛRETÉ DES DISPOSITIFS DE STOCKAGE DE L'HYDROGÈNE SOUS HAUTE PRESSION ÉQUIPANT DES VÉHICULES ROUTIERS RÉALISÉE EN 2000
  - a) COMPORTEMENT À L'IMPACT D'UNE BALLE DE FUSIL
  - b) Essai de « crash »
  
- 2) STOCKAGE SOUS FORME LIQUIDE À TRÈS BASSES TEMPÉRATURES.
  - a) External tank
  - b) Réservoir d'hydrogène liquide pour véhicule terrestre
  - c) Réservoirs d'hydrogène liquide à -253°C AIR LIQUIDE
  - d) Réservoirs d'hydrogène liquide à -253°C LINDE
  - e) Réservoirs d'hydrogène liquide à -253°C BMW
  - f) Réservoirs d'hydrogène liquide à -253°C pour moteur thermique rotatif
  - g) Stockage d'hydrogène liquide en station service, dans une cuve de 17 600 litres
  - h) Cuves de stockage industriel d'hydrogène liquide du producteur messer
  
- 3) STOCKAGE D'HYDROGÈNE DANS DES CADRES ORGANOMÉTALLIQUES
  - a) MOF (Metal-Organic Frameworks)
  - b) COF-108
  - c) Le MIL-53
  
- 4) STOCKAGE DE L'HYDROGÈNE SOUS HYDRATES DE GAZ
  - a) l'hydrogène stocker avec des molécules organiques
  
- 5) STOCKAGE DE L'HYDROGÈNE DANS DES HYDRURES
  - a) Stockage d'hydrogène dans du charbon actif
  - b) Stockage d'hydrogène dans des nanocornets de carbone
  - c) L'hydrogène Stocker dans l'hydrure de magnésium
  - d) Hydrure d'azote
  
- 6) STOCKAGE HAUTE PRESSION EN MICRO-SPHÈRES DE VERRE
  - a) l'hydrogène stocker dans des micro-bulles de sable
  
- 7) STOCKAGE À L'ÉTAT GAZEUX
  - a) Stockage de l'hydrogène à 75 bars pour les particuliers
  - b) en bouteille à 700 bars

## 1) EXTRAIT DU TESTE DE SÛRETÉ DES DISPOSITIFS DE STOCKAGE DE L'HYDROGÈNE SOUS HAUTE PRESSION ÉQUIPANT DES VÉHICULES ROUTIERS RÉALISÉE EN 2000

### a) COMPORTEMENT À L'IMPACT D'UNE BALLE DE FUSIL

La bouteille a été préalablement remplie d'hydrogène sous 600 bar, cette pression est inférieure de 100 bar à la pression de service de la bouteille, car il s'agissait de la pression maximale de refoulement du poste de compression utilisé pour le remplissage.

Le point d'impact a été choisi sur le fond hémisphérique de la bouteille, de façon que l'axe de tir fasse un angle de 45° avec l'axe de la bouteille (photo 14).



Photo 14 : Vue de la bouteille dans la zone d'impact (le point d'impact a été repéré par 1 cm<sup>2</sup> d'adhésif jaune et noir)

L'arme a été disposée à l'extérieur de la cage, de façon que l'extrémité du canon soit dans le plan d'une des faces (ainsi, la distance entre l'extrémité du canon et la bouteille était voisine de 2 m) et que l'arme soit protégée des effets d'un éclatement éventuel par une tôle (photo 15).



Photo 15 : Vue de l'arme disposée à l'extérieur de la cage derrière une tôle

Au cours de l'essai dont le déroulement a été filmé au moyen d'une caméra vidéo, il a été disposé différents capteurs permettant de mesurer :

- l'évolution de la pression dans la bouteille.
- la pression de crête de l'onde aérienne produite à 10 m de la bouteille, en cas de détente de l'hydrogène consécutivement à un éclatement de la bouteille ou à une perforation de sa paroi (capteur lenticulaire de la photo n°16),
- le flux rayonné par la flamme à 10 m de la bouteille, en cas d'inflammation de l'hydrogène déchargé

Le tir a été télécommandé depuis le poste de tir situé à 80 m.

### 3 / Résultats

La balle a traversé de part en part la paroi de la bouteille, mais la bouteille n'a pas éclaté (les photos n°17 à 20 montrent les orifices par lesquels la balle a pénétré dans la bouteille (photos 17) ou en est sortie (photos 19).

Photos 17 : Vues de l'orifice de pénétration de la balle



Photos 19 : Vues de l'orifice de sortie de la balle



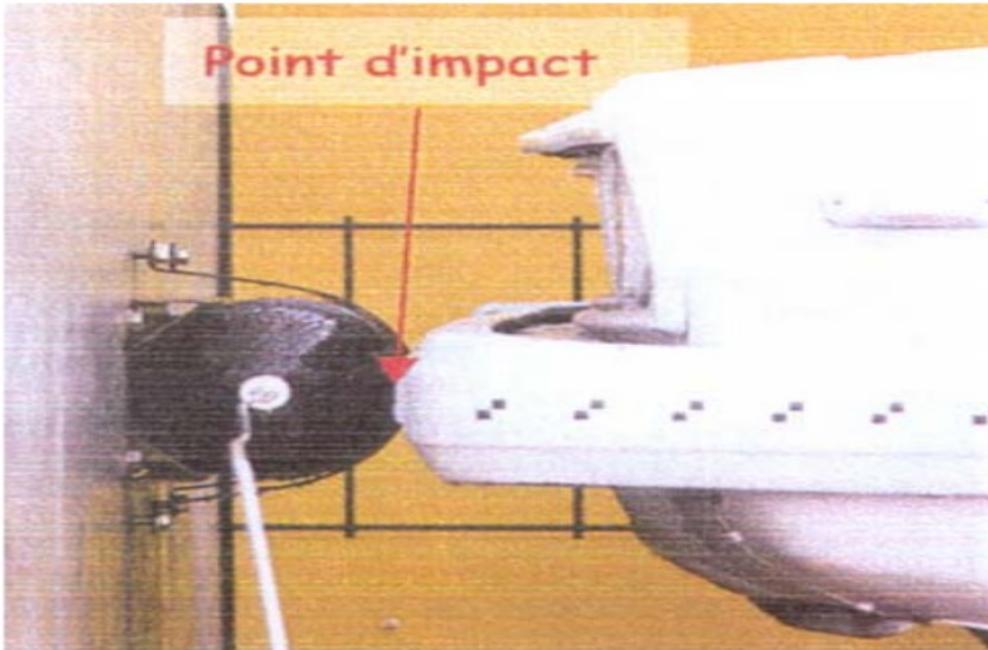
L'hydrogène s'est déchargé par ces 2 orifices, sous forme de 2 jets qui ont été rendus visibles par le phénomène suivant : la détente a refroidi l'hydrogène déchargé et cet hydrogène a entraîné l'air ambiant dont l'humidité s'est condensée sous forme de brouillard.

Il ne s'est pas produit d'inflammation des jets d'hydrogène, malgré la formation d'un mélange hydrogène-air explosif (cf. § 3.3.3) et malgré l'énergie mécanique mise en jeu lors de la perforation de la bouteille.

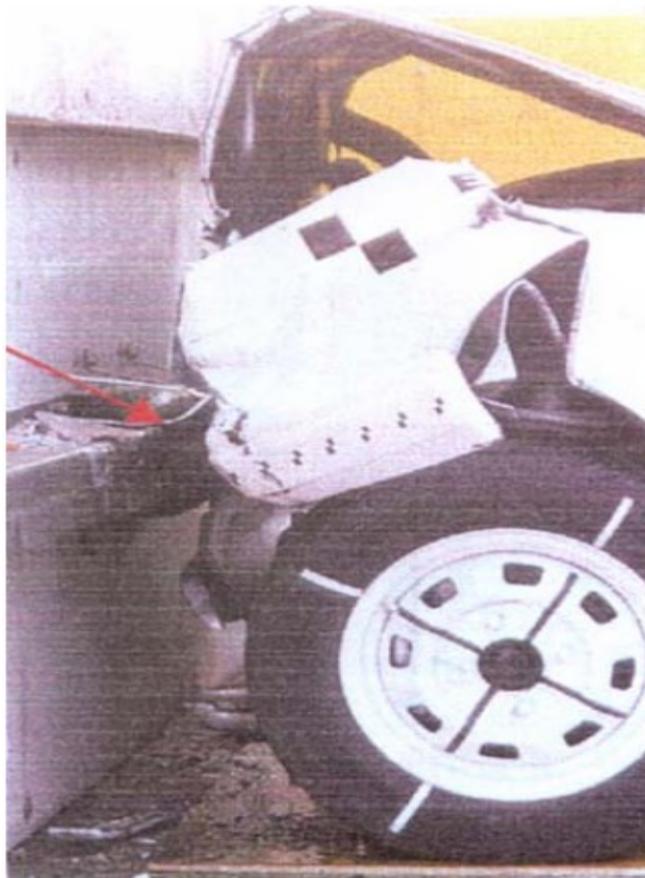
Enfin, la décharge d'hydrogène a été accompagnée d'une onde aérienne caractérisée par une pression de crête à 10 m de la bouteille qui a atteint 10 à 20 mbar selon l'emplacement du point de mesure par rapport à l'axe des jets de décharge. Cette pression est nettement inférieure à celles mesurées au cours de l'essai 3.

## b) Essai de « crash »

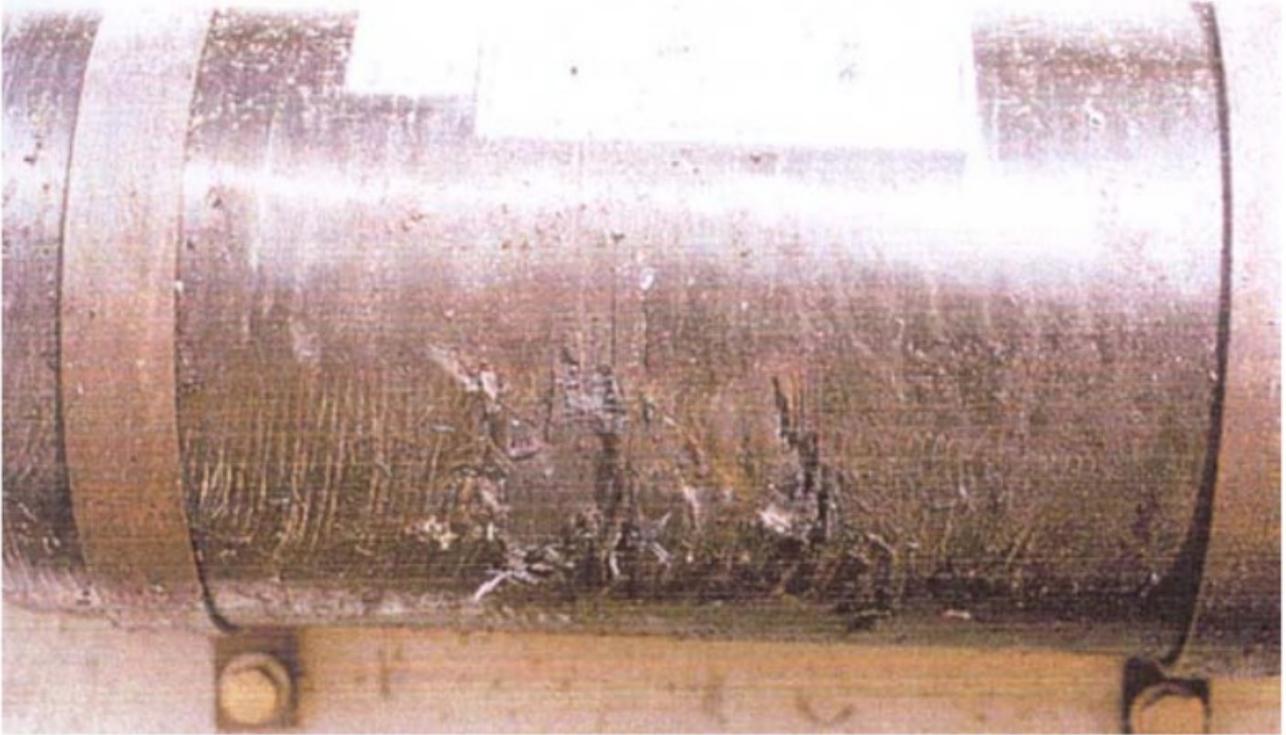
L'essai n°6 avait pour objectif de simuler une situation accidentelle de type endommagement d'un réservoir après choc à 60 km/h entre 2 véhicules. Cet essai ne fait pas référence à une norme ou à un règlement. L'interprétation des résultats est purement qualitative sans pouvoir être extrapolable à d'autres situations accidentelles. Les résultats ne donneront pas lieu à des recommandations.



Réglage du point d'impact



Vue après impact



Vue du réservoir après impact

### **résultats de l'essai de crash**

La vitesse d'impact du véhicule sur le réservoir a été mesurée à 18 m/s soit 65 km/h et l'énergie cinétique à l'impact était de 144 kJ (à comparer à l'énergie potentielle de 488 J exigées par la norme ISO11439).

Comme pour l'essai de chute, on note également la rupture et le délaminage des couches superficielles de composite au niveau de la zone d'impact.

**SÛRETÉ DES DISPOSITIFS DE STOCKAGE DE L'HYDROGÈNE SOUS HAUTE ...**

[www.ineris.fr](http://www.ineris.fr)

## 2) stockage sous forme liquide à très basses températures.

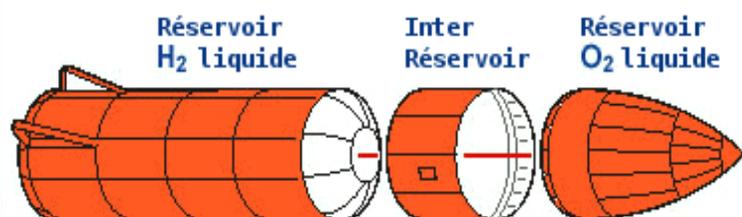
A volume égal, il faut compresser l'hydrogène gazeux à 1820 bars pour obtenir une quantité équivalente à celle d'un réservoir d'hydrogène liquide. Beaucoup de grandes entreprises industrielles ont développé des réservoirs pour stocker l'hydrogène sous sa forme liquide à  $-253^{\circ}\text{C}$ .

La liquéfaction de l'hydrogène est obtenu par plusieurs cycles de compressions-détentes et de refroidissement pouvant utiliser de l'azote, de l'hélium mélangé à du néon et de l'électricité avec des matériaux conducteurs ayant des propriétés magnétothermiques et thermoélectrique.

L'hydrogène liquides à basse température est dit hydrogène liquide cryogénique. La conservation cryogénique de L'hydrogène est organisé dans des contenants formés de plusieurs couches d'isolation thermique assuré par le vide maintenu dans des doubles parois et par des feuilletages de matériaux isolants et métalliques qui réfléchissent les rayonnements de chaleur. Le tout est protégé par une enveloppe en acier inoxydable ou en matériaux composites. Mais l'isolation thermique qui n'est pas total, entraîne un réchauffement de l'hydrogène liquide à  $-253^{\circ}\text{C}$ , qui en se détendant pourrait exercerait une pression de 1820 bars. Soit, L'hydrogène en surpression est rejeté dans l'air, entraînant des pertes de 1% par jour pour les petits réservoirs supportant des pressions de 5 à 8 bars utilisé dans l'automobile et de 0,03% par jour pour les cuves et les citernes. L'évacuation de l'hydrogène en surpression pose problème pour laisser des véhicules dans un lieu confiné. Pour les installations fixes, l'hydrogène en surpression peut être récupéré et utilisé de bien des façons, mais ce n'est apparemment et visiblement pas la préoccupation des fournisseurs de carburant.



### a) External Tank



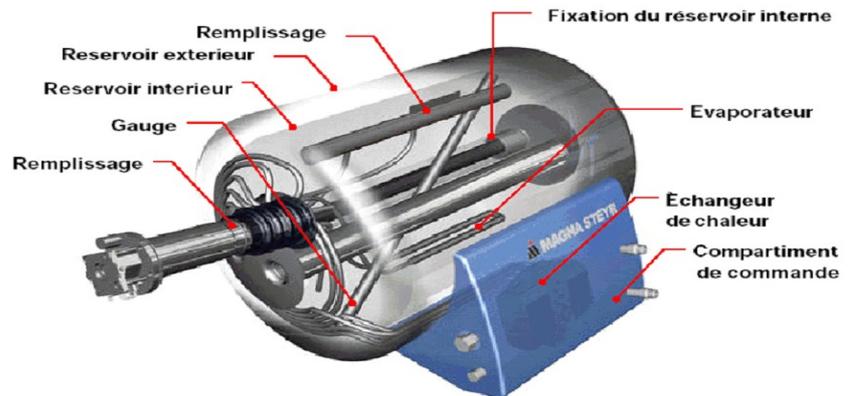
Le réservoir extérieur "External Tank " de la navette spatiale Américaine contient  $1\,155,6\text{ m}^3$  d'hydrogène liquide et  $543\text{ m}^3$  d'oxygène liquide.

## b) RÉSERVOIR D'HYDROGÈNE LIQUIDE POUR VÉHICULE TERRESTRE



FIZ  
BMW CleanEnergy  
27.01.2005  
12

### Réservoir pour l'hydrogène liquide. Kréservoir cryogénique - concept.



Source: MAGNA STEYR

AIR LIQUIDE

## c) RÉSERVOIRS D'HYDROGÈNE LIQUIDE À -253°C



Les techniciens du Groupe ont développé un réservoir pour stocker l'hydrogène liquide à -253°C, qui ne pèse que 66 kg et peut embarquer jusqu'à 12 kg d'hydrogène liquide, soit 15% en masse.

Ce réservoir peut permettre à une voiture alimentée par une pile à combustible de parcourir plus de 1000 km.

THE LINDE GROUP

Linde

## d) RÉSERVOIRS D'HYDROGÈNE LIQUIDE À -253°C

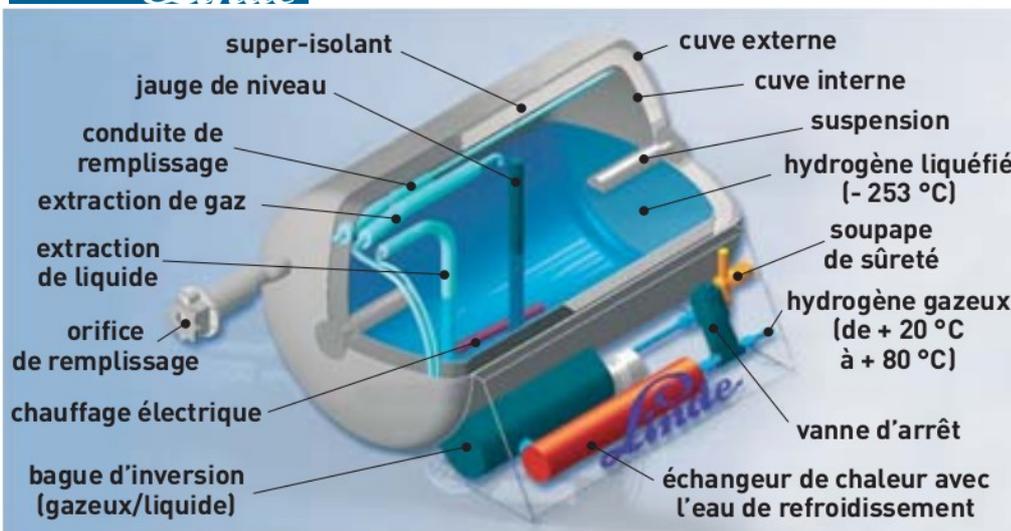
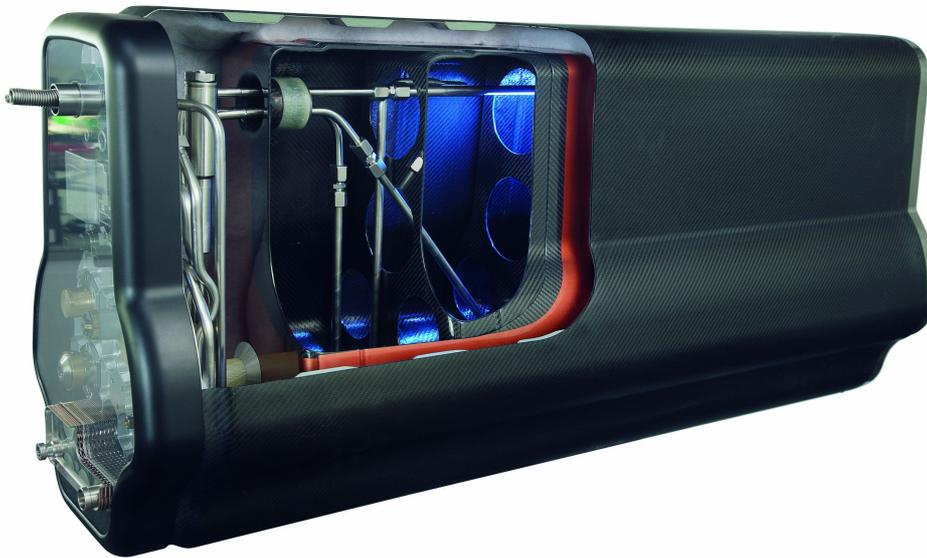


Schéma de structure d'un réservoir d'hydrogène liquide LINDE.



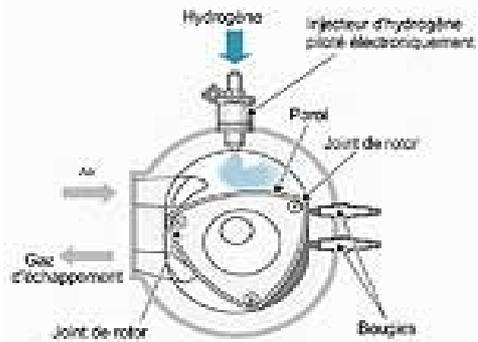
### e) RÉSERVOIRS D'HYDROGÈNE LIQUIDE À -253°C



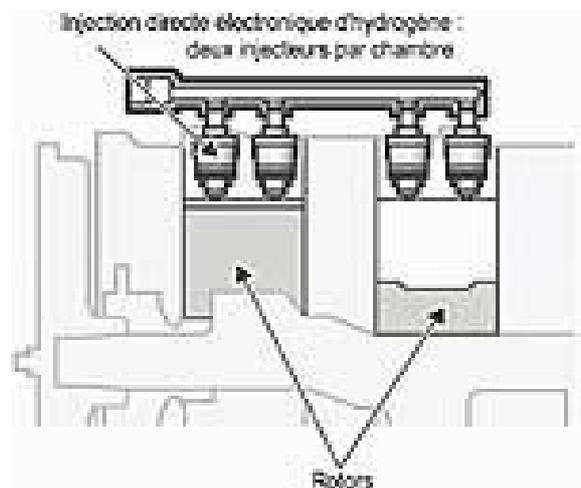
LH2 Leichtbau-Formtank mit integrierten Nebensystemen (Schnittmodell)  
 LH2 lightweight formtank with integrated auxiliary systems (cross-sectional model)  
 P0044079 BMW Group PressClub: www.press.bmwgroup.com  
 © BMW AG Nur für Presse Zwecke / For press purposes only 06/2008



### f) RÉSERVOIRS D'HYDROGÈNE LIQUIDE À -253°C pour moteur thermique rotatif

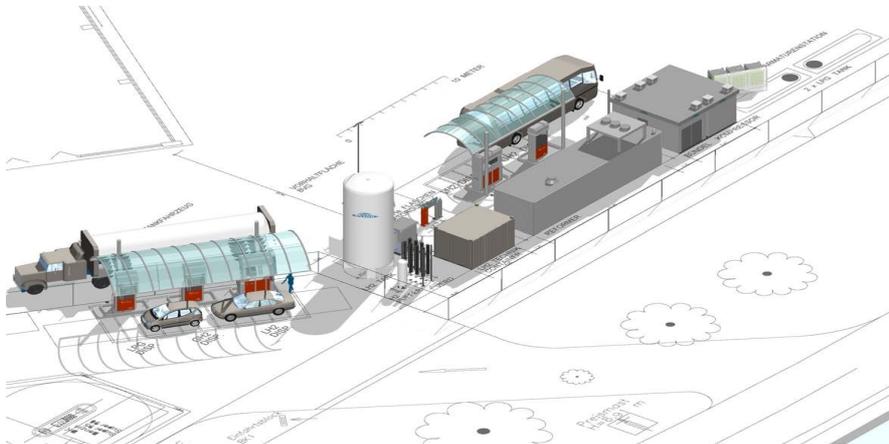


Moteur rotatif avec réservoir d'hydrogène liquide



## g) Stockage d'hydrogène liquide en station service, dans une cuve de 17 600 litres

Total a ouvert sa première station hydrogène en Allemagne à BERLIN en 2002. Elle fut remplacée en 2006 par une nouvelle station hydrogène intégrée dans une station-service conventionnelle.



Elle est capable de distribuer de l'hydrogène sous forme liquide (-253°C) ou comprimée (350 ou 700 bars), ce qui lui permet de ravitailler tous types de véhicules hydrogène, de la voiture particulière aux véhicules de transport en commun.



L'hydrogène est amené sous forme liquide à la station et stocké dans un réservoir de 17 600 litres. Il est également produit directement à la station par un réformeur de GPL. L'hydrogène gazeux est comprimé à 415 ou 850 bars



A Berlin, une citerne de station service d'hydrogène LINDE, ravitailler en hydrogène liquide par un camion citerne d'hydrogène.

## h) Cuves de stockage industriel d'hydrogène liquide du producteur MESSER



[www.messergroup.com](http://www.messergroup.com)

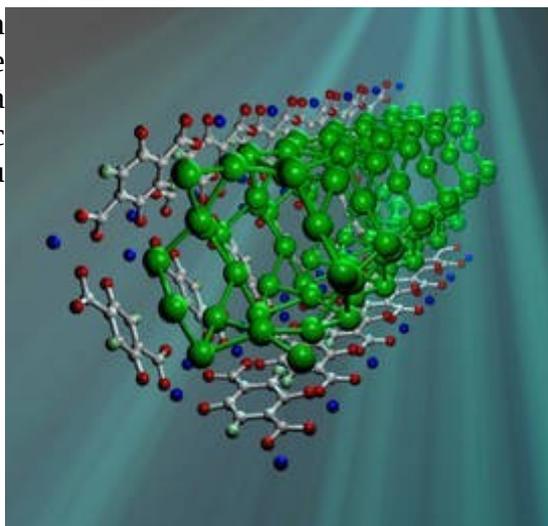
### 3) Stockage d'hydrogène dans des cadres organométalliques

## a) MOF (Metal-Organic Frameworks)



Au Center for Reticular Chemistry de l'UCLA's California NanoSystems Institute, une équipe dirigée par le professeur Omar YAGHI a réalisé les premiers matériaux très légers d'un nouveau genre, associant des atomes organiques et des atomes métalliques se présentant sous une forme de poudre cristalline et suffisamment poreux pour stocker des gaz. Ce sont les MOF, Metal-Organic Frameworks, ou en français, Structure organométallique.

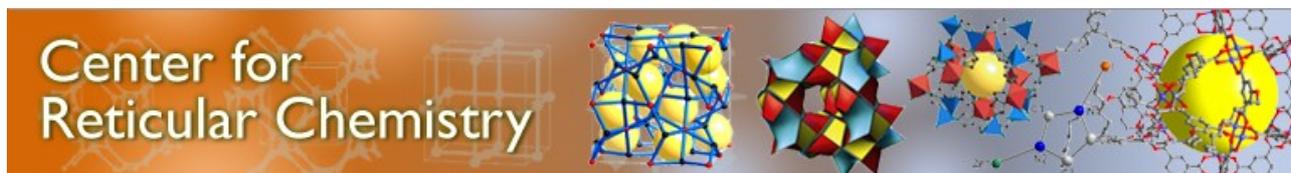
Les chercheurs du National Institute of Standards and Technology's Center for Neutron Research (NCNR, Etats-Unis) ont démontrés que la poudre cristalline MOF 74, composée d'atomes de carbone (en blanc sur la figure) et de zinc (en bleu), possède une surface effective de deux terrains de basket-ball, soit plus de 700 mètres carrés dans un seul gramme, pouvant ainsi absorber plus d'hydrogène que tous les autres matériaux en l'absence de pression, à une température de  $-196^{\circ}\text{C}$  et cette interaction avec l'hydrogène serait grâce à la liaison particulière au niveau des atomes de zinc.



Molécules d'hydrogène (en vert) stockées dans du MOF-74. (NIST)

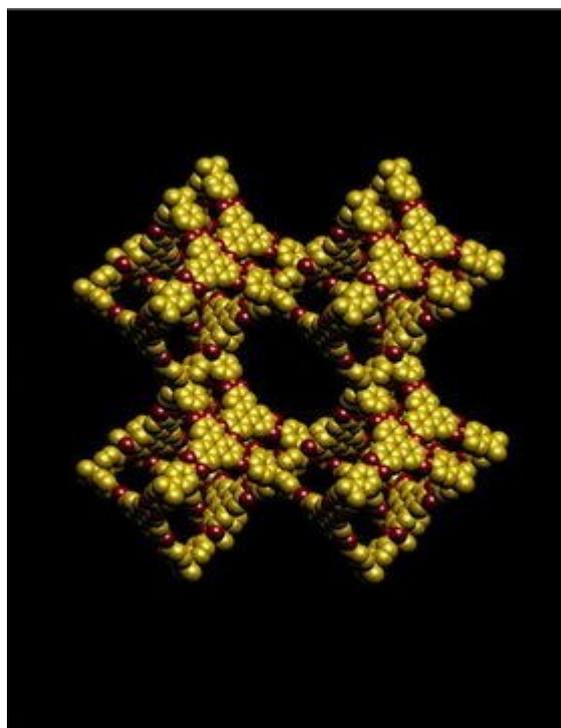
Le groupe international Allemand, BASF, a déposé un brevet sur les MOF, dans un but commercial.

## b) COF-108



Le professeur Omar YAGHI et son équipe, du Center for Reticular Chemistry de l'UCLA's California NanoSystems Institute, spécialiste de la chimie et la biochimie, ont développé à partir de la technologie des MOF, des nouveaux matériaux, qui d'après le professeur YAGHI et ses collègues sont encore plus prometteurs en raison de leur faible densité. Ce sont les COF, pour Covalent Organic Framework, pouvant se traduire par "charpente moléculaire covalente". Ils sont entièrement construits à partir de liaisons covalentes fortes, ont une stabilité thermique élevée et des densités extrêmement faibles. Les COF sont ultra-légers et sont composés d'éléments comme le carbone (C), l'hydrogène (H), l'oxygène (O) et le bore (B), pour former à volonté des réseaux cristallins poreux reposant sur des blocs de molécules organiques.

La poudre cristalline poreuse nommée COF 108, synthétisée à partir d'éléments légers (H, B, C, O) est le cristal à la plus faible densité connue, dont un gramme possède une surface de 4.500 m<sup>2</sup>, ce qui représente 30 terrains de tennis, avec un poids de 0,17 g/cm<sup>3</sup>.



structure cristalline du COF-108

Le professeur YAGHI et ses collègues pensent qu'en raison de leur faible densité, les COF sont encore plus prometteurs, avec un potentiel de stockage dense de l'énergie à la température ambiante, à de faible pression et largement supérieur au stockage liquide de l'hydrogène.

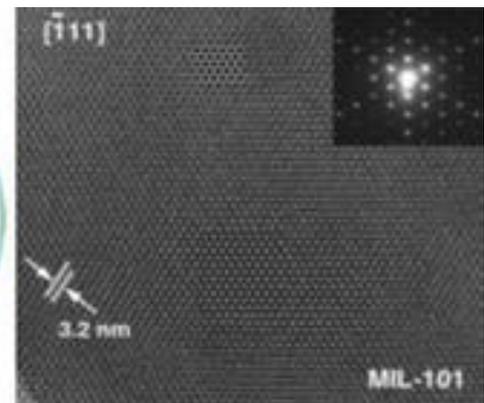
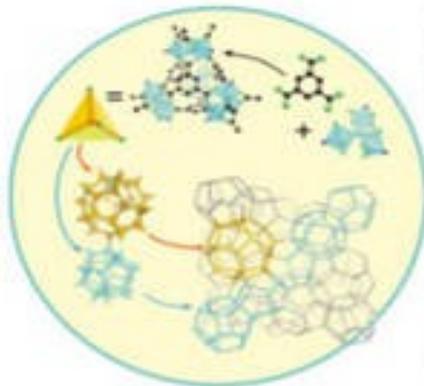
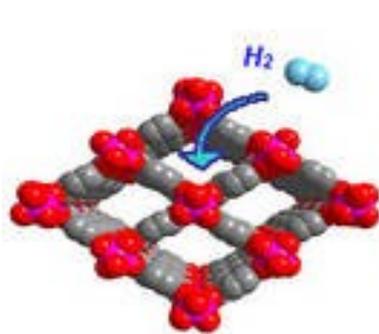
## c) Le MIL-53



INSTITUT LAVOISIER DE VERSAILLES



L'institut Lavoisier de l' Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yveline (UVSQ), à Versailles, sous l'impulsion de son fondateur, le chimiste Gérard Férey (membre de l'Académie des sciences), spécialisé dans les solides poreux, a réalisé des poudres cristallines de structure organométallique, les MOF à la française, pouvant contenir de grande quantité de molécules de gaz. Ces matériaux organométalliques de forme cristallins sont dénommés les MIL, «Matériaux de l'Institut Lavoisier».



A droite, le MIL-101, dont les cages atteignent 32 angströms, observée au microscope électronique, dont il est à remarquer l'alignement des cavités. Il retient quatre cents fois son volume de gaz carbonique ( $\text{CO}_2$ ) à température ambiante, soit une efficacité deux fois supérieure à celle des matériaux connus.

Au milieu, le MIL-100, dont les octaèdres, constitués de chromates ( $\text{CrO}_6$ ), s'organisent en tétraèdres et forment des cavités de 20 à 30 angströms.

A gauche, le MIL-53, un téréphtalate métallique comportant de l'aluminium, du chrome, du fer ou du vanadium, est très prometteur pour le stockage de l'hydrogène, grâce à sa structure qui ménage des cavités en forme de tunnels dans lesquels peuvent s'engager les molécules d'hydrogène et à sa forte capacité de stockage obtenue à température ambiante.

L'entreprise allemande BASF le commercialise aujourd'hui sous le nom de Basolite, avec trois métaux (aluminium, cuivre ou zinc).

## 4) Stockage de l'hydrogène sous hydrates de gaz

### a) l'hydrogène stocker avec des molécules organiques

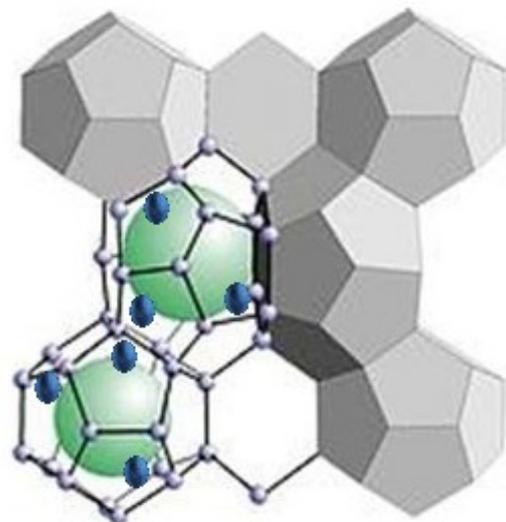


University of New Brunswick, Fredericton



Le professeur Lee HUEN de l'Institut avancé de science et technologie de Corée, KAIST, avec les professeurs canadiens Gyan JOHARI de l'Université Mc MASTER et Sean Mc GRADY du Department of Chemistry de l'University of NEW BRUNSWICK, FREDERICTON, ont découvert une méthode simple et peu coûteuse pour stocker 4% d'hydrogène dans des solides appelés chlathrates ou hydrates de gaz, se présentant sous forme de structures solides formées d'eau et de gaz à pression modérée. Habituellement pour maintenir la très petite molécule d'hydrogène dans les structures presque sphériques des chlathrates, il faut appliquer une pression de 2 000 bars.

Les équipes ont réussi à stocker de grandes quantités d'hydrogène dans ces chlathrates de façon simple, en ajoutant une molécule organique appelée tétrahydrofurane (THF). La technologie consiste à refroidir à 4 °C, sous une pression de 120 bars, les chlathrates associés à un mélange d'eau et le tétrahydrofurane (THF), enfin d'y ajouter de l'hydrogène. Il en résulte un solide contenant 4g d'hydrogène pour 100g. Pour libérer l'hydrogène, il suffit de revenir à la pression atmosphérique normale.



Il est envisageable que d'autres molécules organiques que le THF associées aux chlathrates permettent encore un meilleur stockage de l'hydrogène.

C'est une méthode de stockage peu coûteuse, sans risque pour l'environnement, recyclable et ne requérant peu d'énergie, mais l'absorption reste lente. Alors que la désorption lente d'hydrogène du solide est adaptée aux piles à combustible et peut être accélérée en chauffant. Cette méthode peut fournir de l'hydrogène à nos véhicules.

Le seul défaut majeur, est qu'il faut garder le solide au-dessous de la température ambiante, à une température de 4 °C.

# 5) Stockage de l'hydrogène dans des hydrures

Des métaux comme le nickel, le titane, le magnésium et des minéraux comme les charbons actifs ou le salpêtre sous forme d'azote pour faire de l'ammoniac, peuvent absorber les atomes du dihydrogène gazeux. Les matériaux ayant la capacité d'absorber les atomes du dihydrogène gazeux sont appelés des hydrures.

Le stockage dans les hydrures est efficace, car réalisable à basse pression et à température ambiante.

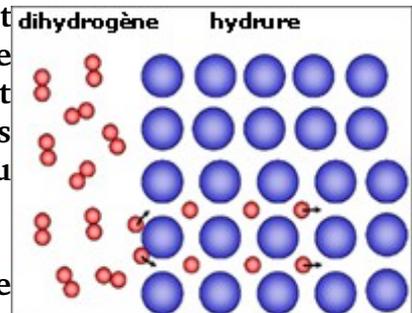


schéma de principe du stockage de l'hydrogène dans un matériau hydrure.

Il faut tenir compte des effets thermiques lors des différentes phases.

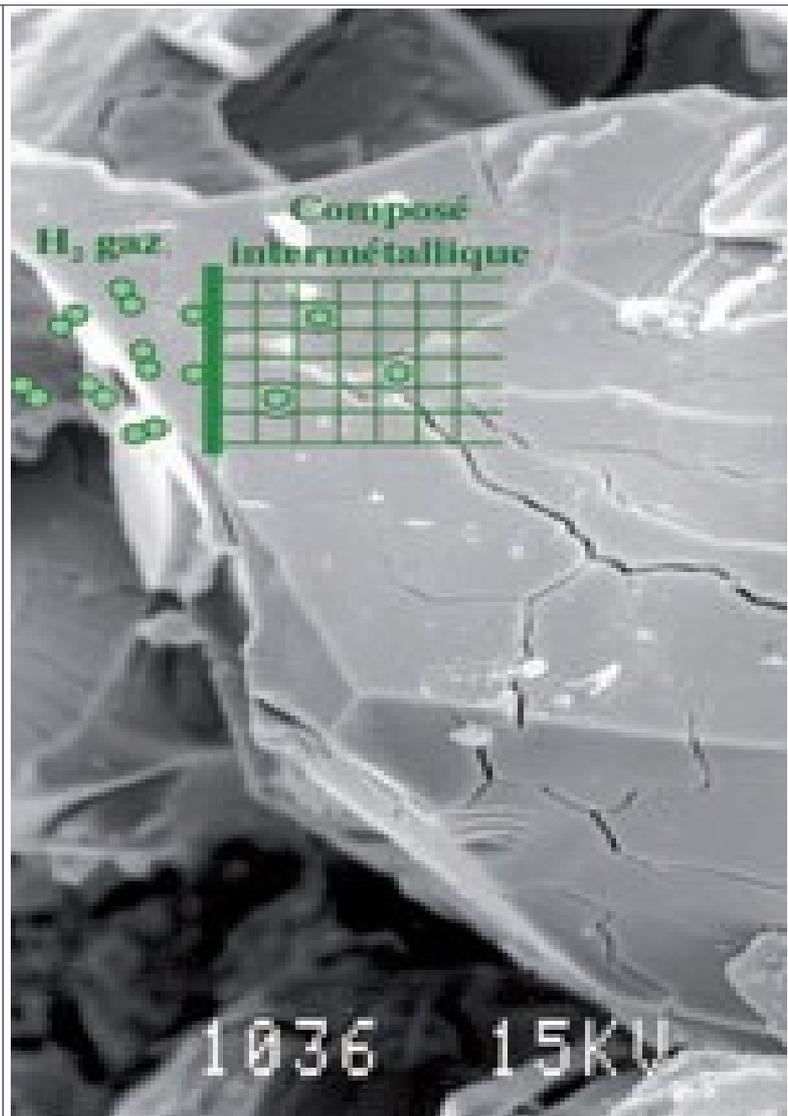
Pour l'hydruration, l'adsorption ou le remplissage et à la déhydruration, la désorption ou le vidage.

L'hydruration est fortement exothermique ( $\sim 150$  kJ/kg) et la chaleur produite nécessite d'être évacuée.

A l'inverse la déhydruration est endothermique et demande un apport de chaleur.

Les températures pour la réaction d'hydruration sont situées entre  $-196$  et  $150$  °C, à des pressions de 0,1 à 60 bars.

Des protocoles ont été proposés pour l'utilisation des hydrures à bord de véhicules où la chaleur produite par le fonctionnement du moteur thermique traditionnel ou de la pile à combustible, sert pour le vidage, alors que le remplissage doit s'accompagner d'un refroidissement du réservoir.

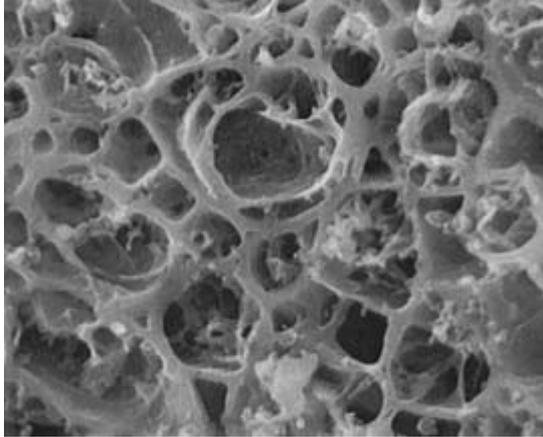


## a) Stockage d'hydrogène dans du charbon actif



Le stockage de l'hydrogène dans du charbon actif est connue depuis longtemps. Les charbons actifs sont des matériaux poreux constitués par des microcristaux de graphite qui s'enchevêtrent et forment des cavités de diamètre nanométrique.

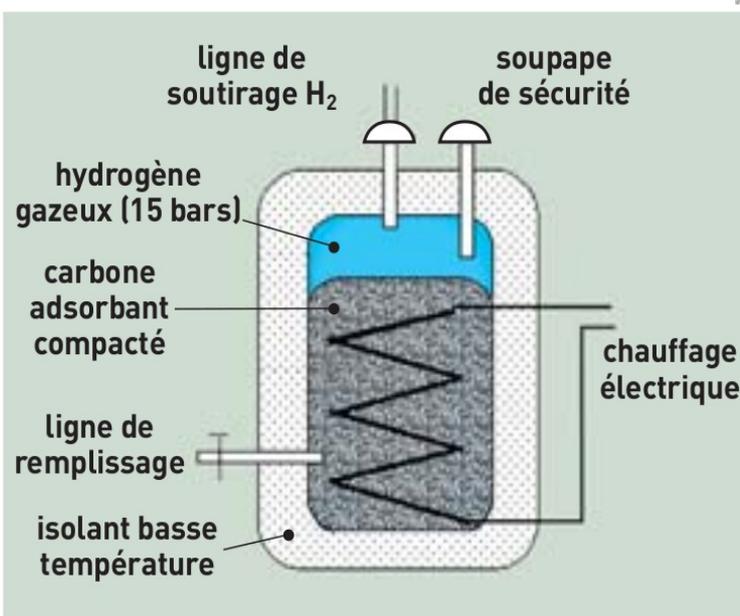
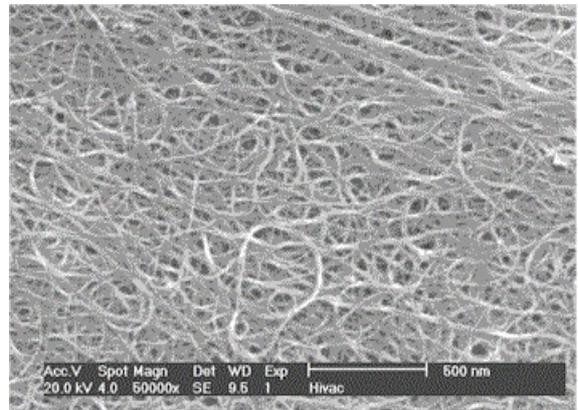
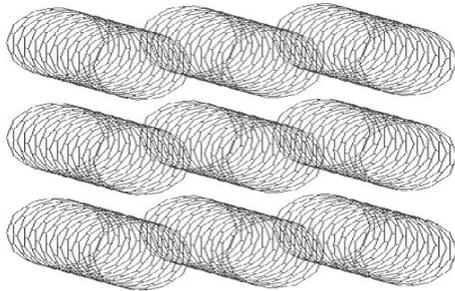
A température et pression ambiante l'adsorption d'hydrogène peut atteindre 0,5% de la masse.



Structure d'un charbon actif observée par microscopie électronique à balayage.

Les nanotubes de charbons actifs à une températures très basses de  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ , avec une pression de 60 bars, atteignent une adsorption d'hydrogène 8% de la masse.

Les nanotubes sont des cylindres de graphite.



Les nanotubes de charbons actifs utilisés pour des produits semi-industriels permettent leur application dans des réservoirs cryogéniques.

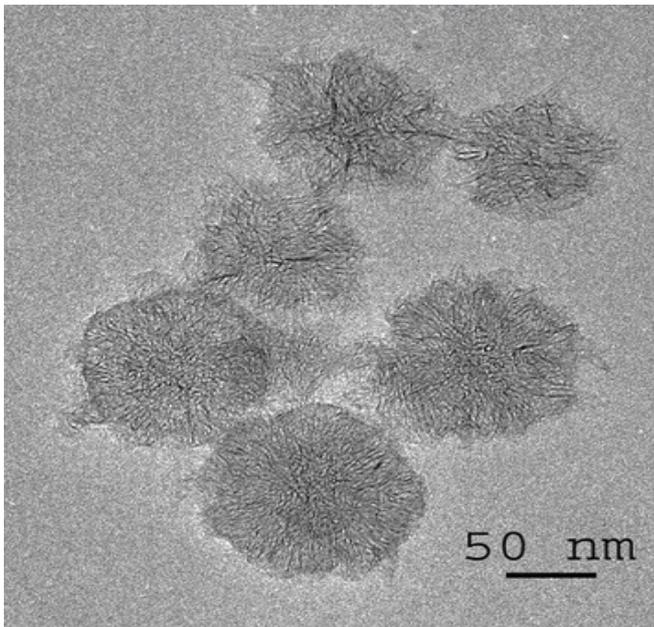
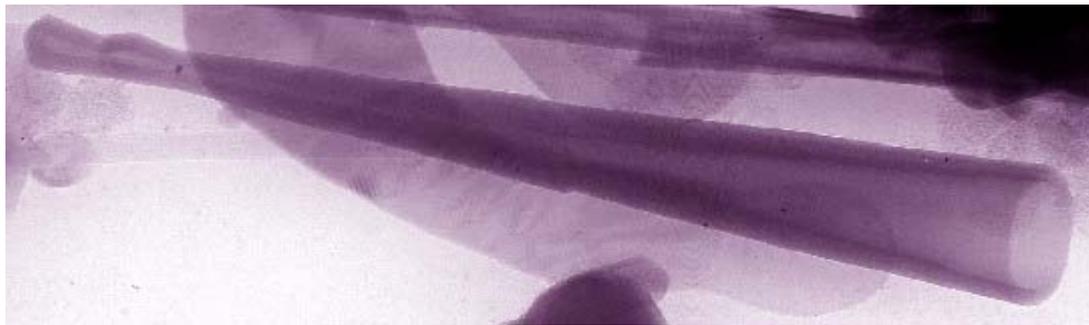
L'équipe CEA du RIPAULT a réalisé le projet CASH (Charbons actifs pour le stockage de l'hydrogène), en partenariat avec la société PICA (fabricant de charbons actifs, filiale de VEOLIA WATER) et l'École des mines de Nantes. Le projet est labellisé par le réseau PACO et soutenu par le ministère de la Recherche.

Réservoir cryogénique à charbon actif pour le stockage de l'hydrogène

## b) Stockage d'hydrogène dans des nanocornets de carbone



Un groupe de chercheurs du Centre de Recherche sur la Matière Divisée, organisé par le CNRS et l'Université d'Orléans, en collaboration avec le Rutherford Appleton Laboratory (RAL) du Royaume-Uni de Grande-Bretagne et d'Irlande du Nord, de l'Université du Pays Basque à Bilbao et du Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) d'Espagne, ont étudié les liens entre l'hydrogène et les nanocornets de carbone mono-feuillets (SWNH), qui sont des matériaux longs de deux à trois nanomètres. De forme conique, ceux-ci s'agrègent pour former des structures en forme de dahlia de 80 à 100 nanomètres de diamètre et ne contiennent aucune impureté métallique.



Nanocornets de carbone mono-feuillets (SWNH) qui s'assemblent pour former des structures en forme de dahlia, de 80 à 100 nanomètres de diamètre

L'hydrogène est libéré des nanocornets à température ambiante, alors que l'absorption se fait en abaissant la température. Les valeurs d'absorption et de désorption peuvent être encore modifiées en ajustant la pression ou en ajoutant des catalyseurs métalliques. Les cycles d'absorption et de désorption de l'hydrogène des nanocornets de carbone sont réversible.

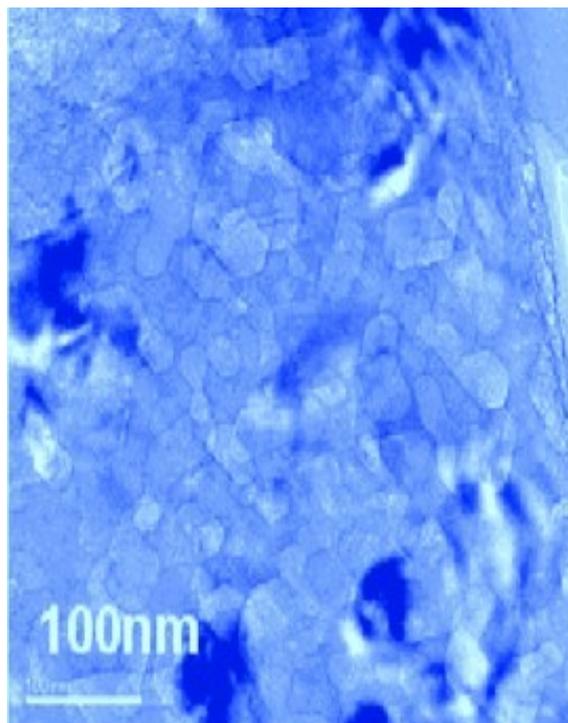
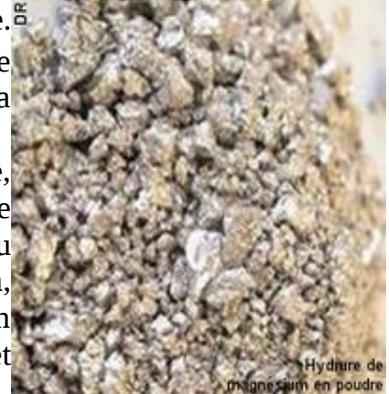
## c) L'hydrogène Stocker dans l'hydrure de magnésium



L'hydrure de magnésium ( $MgH_2$ ) réagit violemment avec l'eau et le méthanol en libérant de l'hydrogène ( $H_2$ ) et s'enflamme spontanément au contact de l'air. Le stockage de l'hydrogène ( $H_2$ ) sous forme d'hydrure métallique de magnésium ( $MgH_2$ ) est réversible.

Le remplissage est réalisé sous une pression d'hydrogène modérée de 10 bars. L'hydrogène ( $H_2$ ) est extrait par chauffage ou réduction de la pression, la réaction de désorption est endothermique.

Le magnésium (Mg) est abondant, bon marché, léger, recyclable, inoffensif, non polluant et présente une capacité de stockage d'hydrogène élevée. La masse atomique du magnésium est de 24,3 u et celle de l'hydrogène est de 1. Dans 26,3 kg d'hydrure de magnésium, il peut être stocké 2 kg d'hydrogène, soit 7,6 % de la masse. En poudres standards le magnésium (Mg) a des cinétiques d'absorption et de désorption très lentes.



Les chercheurs, comme Daniel FRUCHART, du CNRS de l'institut NÉEL à Grenoble ont développé depuis plusieurs années, des formes nanostructurées d'hydrures de magnésium, susceptibles de stocker et de restituer immédiatement, en quelques secondes, à pression presque atmosphérique, de l'hydrogène.

Bernard Maître, président du directoire EMERTEC GESTION avec leur filiale EMERTEC 4, associé à la société de la DRÔME Mc PHY ont industrialisé l'augmentation des cinétiques d'absorption et de désorption de l'hydrure de magnésium ( $MgH_2$ ) par cobroyage de  $MgH_2$  avec des éléments de transition ayant le rôle de catalyseurs, comme le titane (Ti), le vanadium (V), le manganèse (Mn),....

Le co-broyage de  $MgH_2$  avec des éléments tels que (Ti), (V), (Mn),..., montre que les métaux de transition se combinent avec  $MgH_2$ , pour former des hydrures et une microstructure nanostructurée, favorisant la diffusion de l'hydrogène entre les cristallites.

**Nanocristaux de magnésium, observés après co-broyage puis déshydruration**

2 brevets sont déposés pour les réservoirs à base d'hydrure de magnésium nanostructuré, où il a été réalisé un échangeur thermique pour diviser par 4 le temps de la gestion thermique du aux phases d'hydrogénisation du magnésium, fortement exothermique. Le premier réservoir développé permet d'absorber 170 litres d'hydrogène, avec une densité volumique comparable à l'hydrogène liquide.

Le projet Européen NessHy.té transféré à la société MCP MAGNÉSIUM SERBIEN, PME de la Drôme, spécialisée dans la granulation du magnésium, produit à l'échelle semi-industrielle des poudres nanostructurées, hautement réactives et parfaitement stables aux cycles du stockage d'hydrogène sous hydrure, pour réaliser des réservoirs de plus grande capacité, optimisés en termes d'échanges thermiques, de flux gazeux et de densité gravimétrique.

## d) Hydrure d'azote



Une méthode de stockage de l'hydrogène réversible, compacte et sans danger a été inventé par des chercheurs de l'Université Technique du Danemark (DTU). Le matériau de stockage à la forme de pastilles d'un cm<sup>3</sup>. Pour commercialiser leur technologie, l'Université Technique du Danemark et le fond d'entrepreneurs SeeD Capital Denmark ont fondé la société AMMINEX.



Le chercheur DANOIS, Tue JOHANNESSEN, démontre l'inflammabilité de l'hydrogène stocké dans une pastille réalisée par son équipe.

L'azote (N) est idéal pour stocker l'hydrogène (H<sub>2</sub>), car cela forme de l'ammoniac (NH<sub>3</sub>) ou hydrures d'azote (NH<sub>3</sub>). La synthèse et la décomposition de l'ammoniac en hydrogène et en azote, sont connus depuis longtemps et s'effectuent à des températures qui ne sont pas excessivement élevées, de 326 °C à 376 °C. Mais l'ammoniac est un gaz toxique, ce qui ne rend pas son stockage comprimé sous forme liquide sans risque.

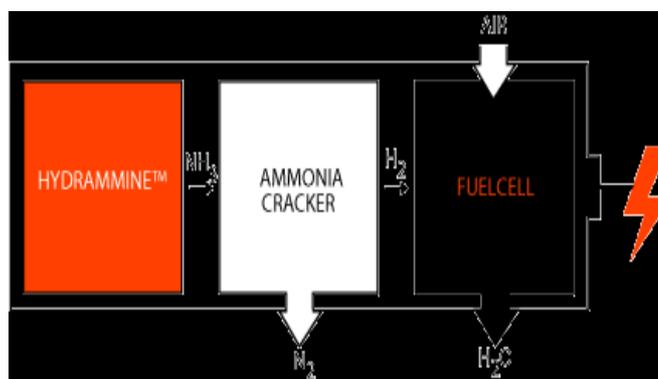
AMMINEX propose le stockage de l'hydrogène sous forme de pastilles solides, à une pression de l'ammoniaque très faible de 0,002 bar à température ambiante, permettant une manipulation facile et sans danger. Les pastilles contiennent près de 10 % d'hydrogène. Il est utilisé un cristal de sel de magnésium pour stocker de l'ammoniac, dont il résulte un solide blanchâtre stable à température ambiante et facilement transportable.



Comparatif d'encombrement du stockage d'une même quantité d'hydrogène par différent système et HYDRAMMINE d'AMMINEX.

L'hydrogène est produit en désorbant l'ammoniaque du cristal de sel de magnésium, puis par la décomposition de l'ammoniaque en le passant dans un catalyseur. Ces étapes sont réalisées en utilisant la chaleur perdue d'un moteur thermique ou d'une pile à combustible. Le système est réversible en réutilisant l'ammoniac.

TOPSOE FUEL CELL ([www.topsoefuelcell.com](http://www.topsoefuelcell.com)) et RISO ([www.risoe.dk](http://www.risoe.dk)) participent au projet en ayant mis au point des piles à combustion température basse, température intermédiaire (DAFC) de 300 à 400 °C et haute température (SOFC) supérieure à 600 °C utilisant directement l'ammoniac comme combustible, tout en restant un système réversible non polluant.



Cellule de pile à combustible basse température à l'ammoniac

[www.amminex.net](http://www.amminex.net)

[www.amminex.com](http://www.amminex.com)

## 6) stockage haute pression en micro-sphères de verre

### a) l'hydrogène stocker dans des micro-bulles de sable

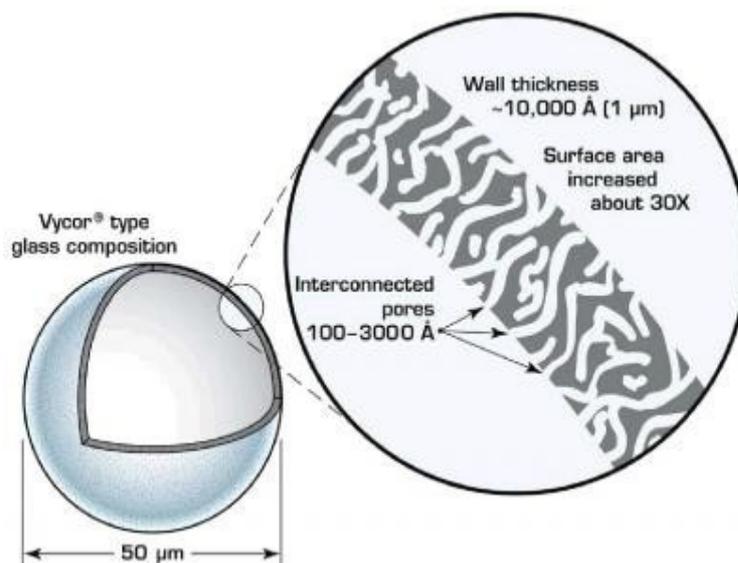


*Le verre normal est poreux à l'hydrogène à partir de 500 °C. Cela peut être changé avec des sphères de verre de moins de 100 microns diamètres pouvant supporter des pressions allant jusqu'à 10 000 bars, permettant une grande densité de stockage.*

L'équipe du SAVANNAH RIVER NATIONAL LABORATORY (SRNL), composée de G.G. WICKS, L.K. HEUNG, et R.F. SCHUMACHER, a réalisé des micro-sphères faites d'un verre poreux capables de stocker toutes sortes de substances. La poudre de micro-bulles obtenu peut servir à bien des utilisations, car leur taille et leur structure peuvent être modifiées. Les micro-sphères permettent ainsi de transporter des médicaments, des gaz, des produits dangereux, peuvent également servir de filtre, de surface murale ou au sol et à bien d'autres choses encore. De plus, elles sont réutilisables.

Les micro-bulles de verre varient d'un diamètre de 2 à 100 microns. Elles sont fabriquées en exposant des grains vitreux riche en silice de 20 à 40 microns à une flamme contrôlée précisément. Dans la pâte de verre est ajouté un produit qui se vaporise sous l'effet de la chaleur et gonfle les petites particules vitreuses comme des ballons. Le processus est arrêté avant leur éclatement. Les ballons formés sont trempés dans l'eau et collectés par flottaison, ce qui permet les séparer des perles de verre pleine qui coule. Les micro-bulles sont appelés des Hollow Glass Microspheres (HGM), micro-sphères creuses de verre.

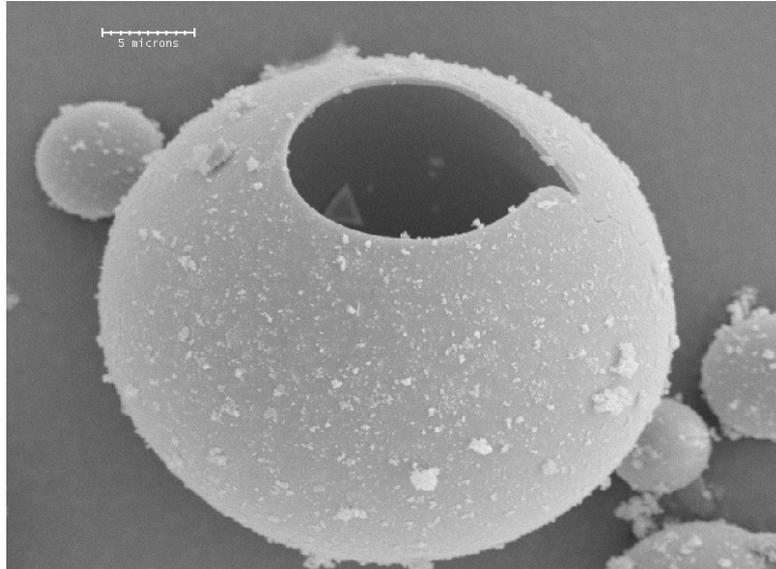
Un second type de micro-bulles de verre à été réalisé en ajoutant à la silice du borate de sodium, c'est un verre très résistant connu sous le nom commercial Vycor. Ensuite, une attaque acide perfore la paroi des sphères en de multiples pores, formant des anfractuosités très nombreuses, d'un diamètre de 100 à 3.000 angströms et qui s'interconnectent pour traverser complètement la paroi. Les HGM sont devenues des Porous Wall-Hollow Glass Microspheres (PW-HGM), des HGM à paroi poreuse.



Micro-sphère Constituée d'un verre contenant du borate de sodium

## Application médicale

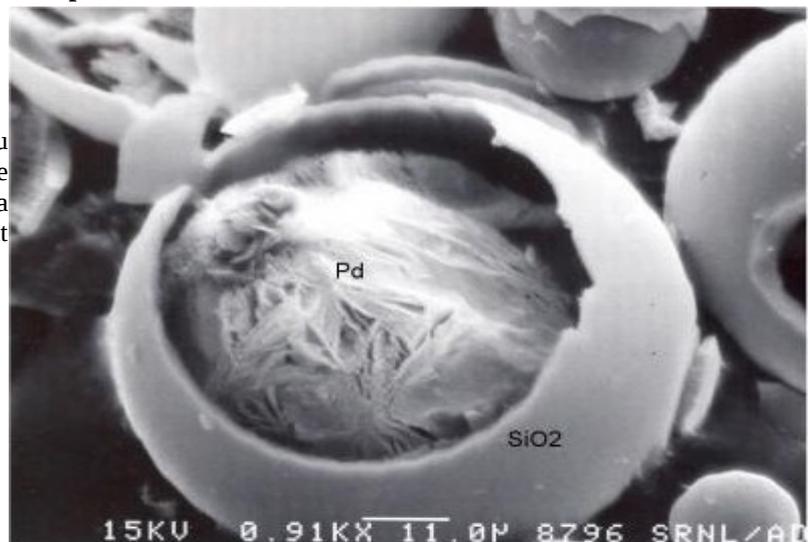
La surface extérieure des micro-sphères est capable de fixer des molécules diverses. Ce qui donne déjà lieu à des applications médicales en collaboration avec une université de médecine, en accrochant des protéines ou des molécules fluorescentes pour réaliser une nouvelle génération de marqueurs pour les examens en imagerie par résonance magnétique (IRM).



## Un système de stockage de l'hydrogène utilisable dans les stations essences conventionnelles

Du palladium, utilisé pour stocker les isotopes radioactifs de l'hydrogène, deutérium (eau lourde) et tritium, a déjà été installé dans les micro-sphères. En partenariat avec TOYOTA, ils mettent maintenant au point les catalyseurs qui sous certaines conditions de pression et températures, adsorbent et désorbent l'hydrogène des micro-sphères.

Une microsphère PW-HGM brisée vue au microscope électronique à balayage dévoile le matériau installé à l'intérieur. Derrière la mince paroi de verre ( $\text{SiO}_2$ ) est abrité un petit morceau de palladium (Pd).



La forme des micro-bulles peut être modifiée pour faire en sorte que cette fine poudre s'écoule facilement, presque comme un liquide. De manière qu'elles prennent la place du carburant dans les infrastructures existantes de distribution. L'automobiliste ferait alors le plein de son réservoir en hydrogène, comme il le fait aujourd'hui, avec les mêmes pompes à essences.

# 7) Stockage à l'état gazeux

## a) Stockage de l'hydrogène à 75 bars pour les particuliers

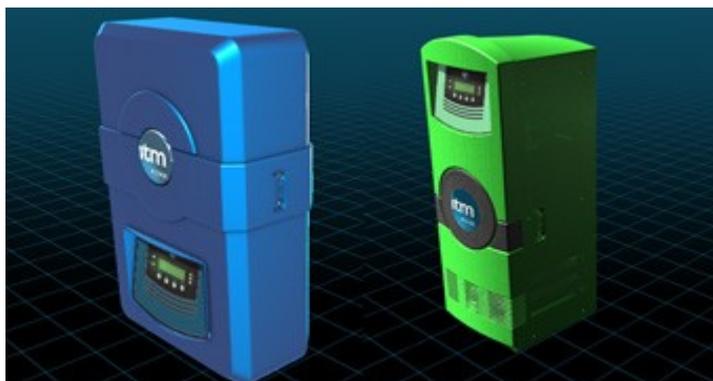
Imperial College  
London



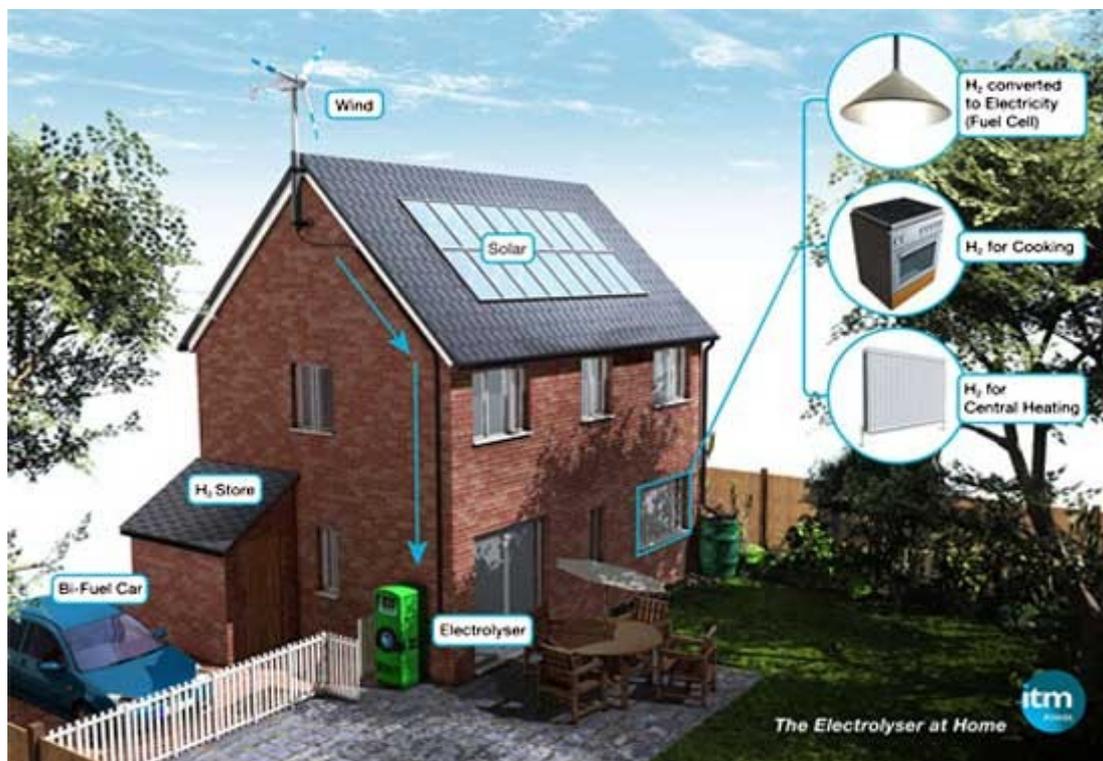
La compagnie britannique ITM Power propose un électrolyseur pour la production, la consommation et le stockage d'hydrogène installable dans toutes les habitations et pouvant utiliser toute électricité provenant d'énergies renouvelables, comme les miroirs à concentration solaire, les modules générateurs thermoélectriques, la géothermie profonde, les moulins à eau, les panneaux photovoltaïques, l'éolien...



La Green Box : production d'énergie renouvelable à domicile



L'hydrogène stocké peut être utilisé pour alimenter des chaudières de chauffage central, des appareils de cuisson, fournir de l'électricité par groupe électrogène au gaz ou pile à combustible, faire le plein des véhicules et le tout de façon renouvelable, sans aucune émission de CO<sub>2</sub>. Avec la technologie ITM Power, l'hydrogène est stocké à 75 bars.



Pour ces testes automobiles, ITM Power à utilisé une Ford Focus 2 litres essence classique, à laquelle à été ajouté un réservoir d'hydrogène et une légère adaptation à l'admission pour pouvoir fonctionner directement à l'hydrogène. Pendant les essais, l'automobile à put parcourir une distance d'un peu plus de 40 km à l'hydrogène avant de devoir passer à l'essence. ITM Power veut maintenant démontrer qu'avec cette technologie simple, les 160 km d'autonomie en hydrogène sont aussi bien accessible et toujours sans rejeter de CO<sub>2</sub>.

ITM Power à mit au point une nouvelle membrane à base de polymère d'hydrocarbure pour les piles à combustible, la PEMFC (Proton Exchange Membrane fuel Cell), à un coût de 3,19 euros/m<sup>2</sup>, au lieu des 400 euros par mètre carré précédemment. Cela permet aussi de remplacer le platine par du palladium en tant que catalyseur du côté du combustible, ce qui entraîne une diminution du prix d'encore 25%.

Le chercheur David HART de l'Imperial College London, souligne premièrement, pour que ce système de production d'hydrogène soit à zéro émission de CO<sub>2</sub>, les futurs acheteurs ne devront utiliser qu'une électricité d'origine renouvelable. Ensuite, il reste selon lui, à franchir la barrière de l'acceptation par le public d'un tel système dans une maison.

[www.itm-power.com](http://www.itm-power.com)

[www.itm-power.com](http://www.itm-power.com)

## b) EN BOUTEILLE À 700 BARS



Bouteilles d'hydrogène aux normes standard à 700 bars de pression.

Les bouteilles d'hydrogène peuvent être remplies par détente d'hydrogène liquide, soit par compresseur haute pression.