

Hydrure de magnésium nano-structuré pour le stockage de l'hydrogène

P. de Rango, D. Fruchart, S. Miraglia, A. Chaise,
S. Garrier, Ph. Marty, M. Jehan



MCPHY Energy SAS
La Motte Fanjas (Drôme)



Stockage ?

Hydrogène = peu dense, inflammable et explosif

Réservoir embarqué :



Stockage hyperbare (700 bar)

Coût énergétique $\approx 15\%$

Viellissement, Acceptabilité ?



Stockage cryogénique

Coût énergétique $\approx 35\%$

Evaporation : 3% / jour

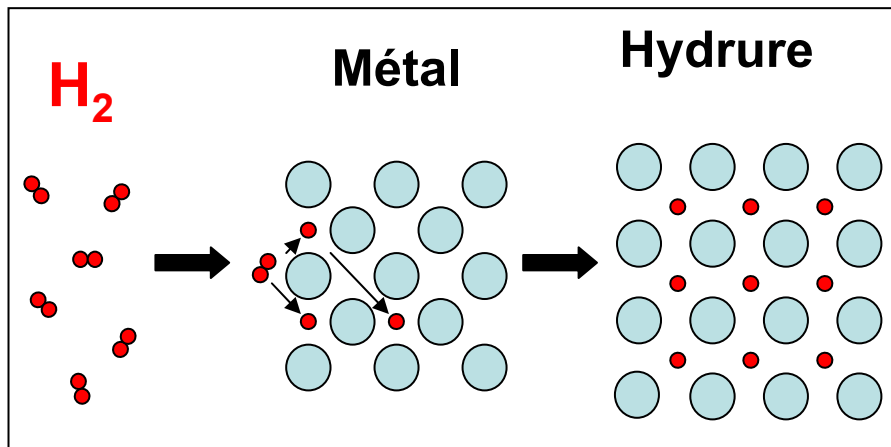


Magna Steyr (BMW)



Hydrures métalliques réversibles

Absorption / désorption d'hydrogène par un métal

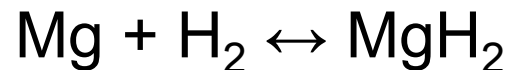


- **Solution de stockage sûr**
Faible pression, désorption endothermique
- **Densité volumique élevée**
- **Hydrogène pur**

MgH₂

- Capacité gravimétrique élevée
7,6 % massique – 2,4 kWh / kg

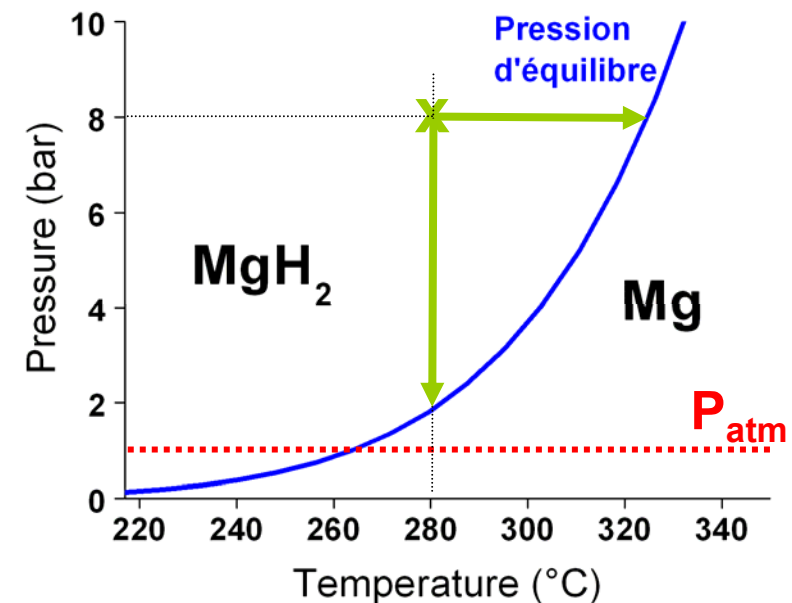
- Stockage réversible :



Absorption : 8 bars H₂ – 280°C

Désorption : > P atm. - 300°C

- Grande stabilité au cyclage
- Abondant
- Peu coûteux



MgH₂

- **Cinétiques d'absorption / désorption très lentes**

Broyage mécanique → MgH₂ nano-structuré

Diffusion intergranulaire de l'hydrogène

Co-broyage avec un métal de transition (Ti, V, Nb...)

Augmentation spectaculaire des cinétiques

- **Forte stabilité thermodynamique**

Température de désorption élevée (> 300°C)

Gestion des flux thermiques (absorption exothermique)

Objectifs de l'étude

1. **Analyse et optimisation du procédé de co-broyage,
Etude des mécanismes mis en jeu,...**
2. **Transfert de la production en milieu industriel**
3. **Réalisation de réservoirs prototypes**

Co-broyage MgH_2 / métaux de transition M

Broyeur planétaire Fritsch

Bols acier trempé : 250 cc

Vitesse de rotation : 300 t/min

Ratio de masse : 1 / 50

Co-broyage à partir de MgH_2
(Mg trop ductile)

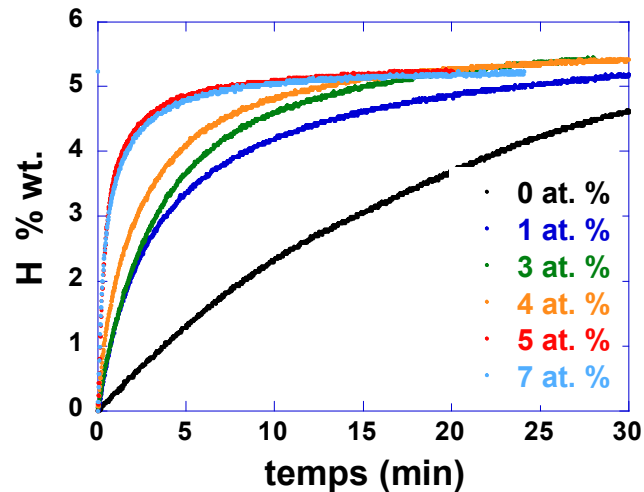
M = Ti, Nb and V
(poudres $\approx 40 \mu\text{m}$)



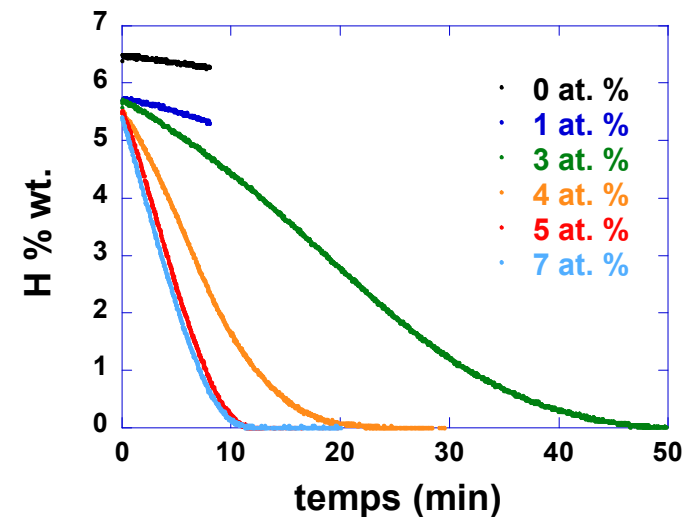
Influence des additifs

MgH₂ + Vanadium (40 μm) - Fritsch Miller - 10 h

Absorption 240°C - 10 bars



Désorption 300°C - 0,15 bars



Optimum ≈ 5 %

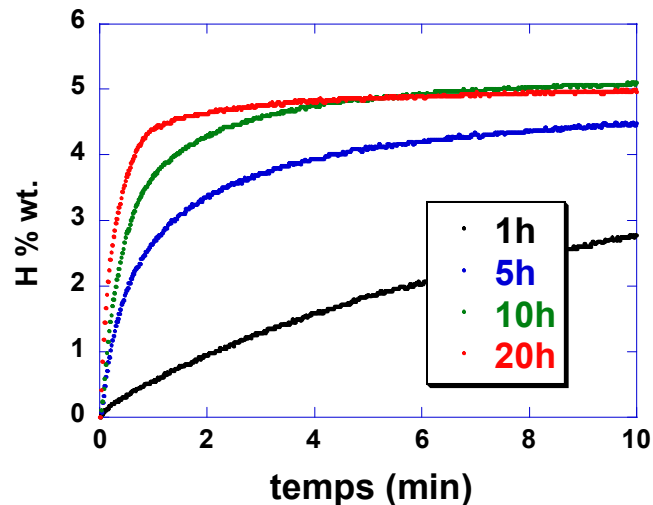
Effet catalytique très marqué :

- à températures modérées (activation thermique moindre)
- à la désorption (réaction endothermique)

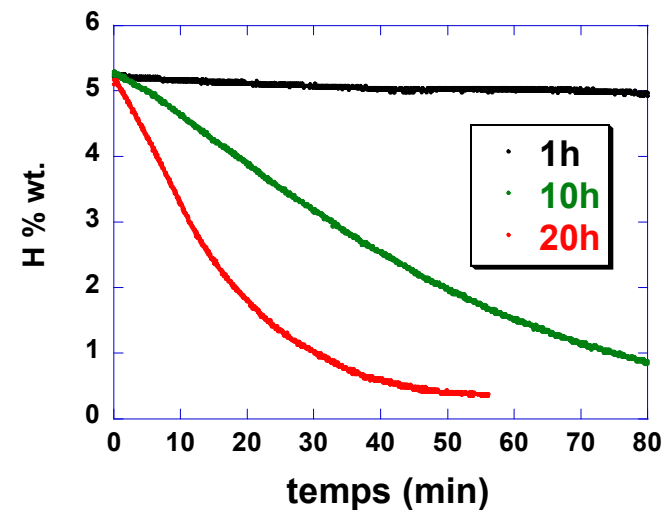
Influence du temps de broyage

MgH₂ + 5 % at. V (40 μm)- Fritsch Miller

Absorption 240°C - 10 bars



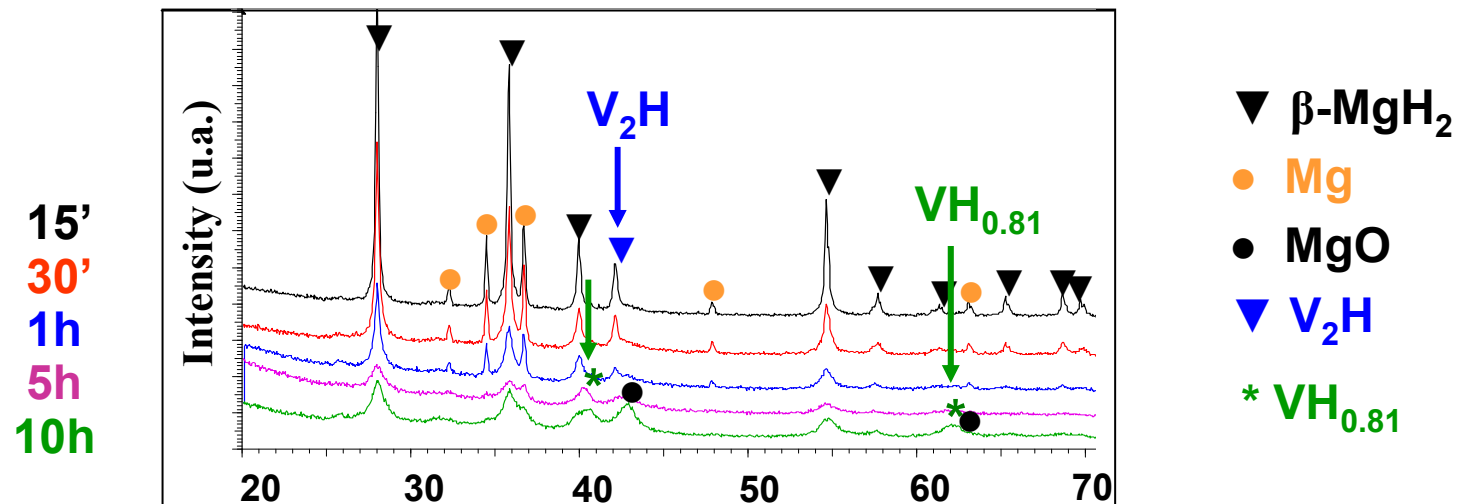
Désorption 240°C - 0,15 bars



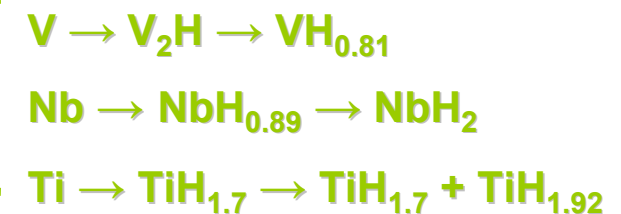
Optimum ≈ 20 h de broyage

Temps de broyage = paramètre critique
en particulier à la désorption

Transformations structurales induites au cours du broyage



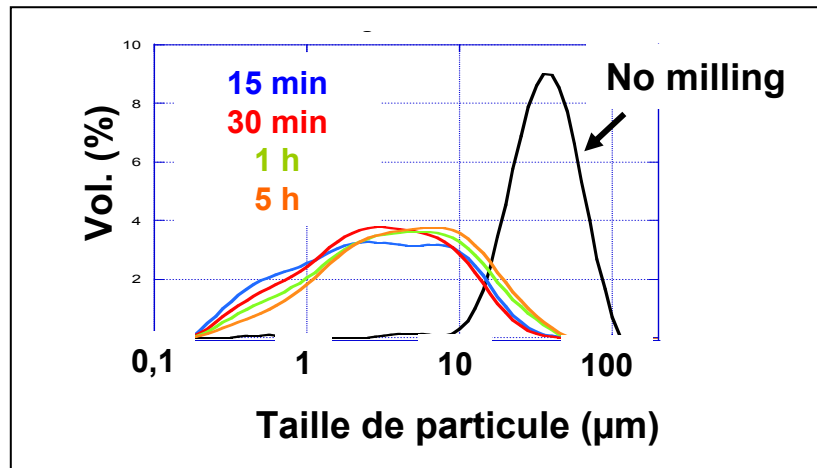
- Forte densité de défauts structuraux
- Réduction de taille des cristallites MgH_2
- Formation de MH_x à partir de MgH_2



Contact mécanique entre particules de MgH_2 et M

Evolutions microstructurales induites au cours du broyage

Granulométrie



Taille initiale : 20 – 80 µm
 15 min. de broyage : 1 – 10 µm
Pas d'évolution t > 15 min.

Taille de cristallites β -MgH₂

15 min. de broyage : 30 nm

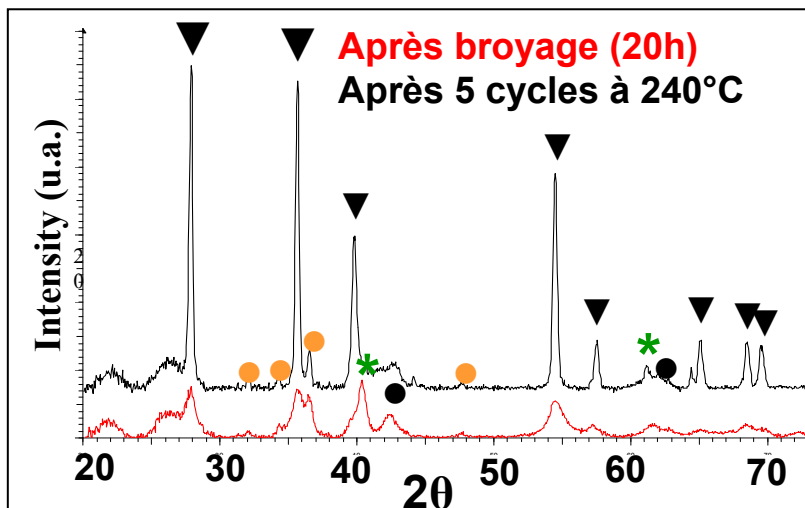
La taille de cristallites continue à décroître avec le temps de broyage

Temps de broyage	Taille de cristallite (nm)
15 min	29,(3)
30 min	14,(2)
1 h	12,(2)
5 h	10,(9)

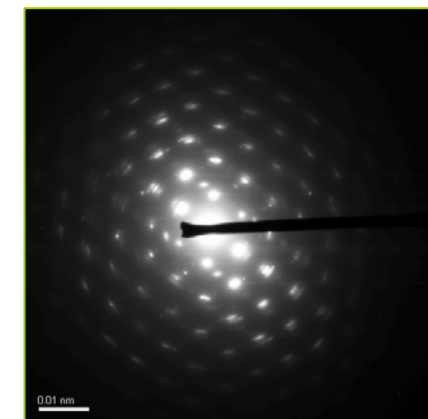
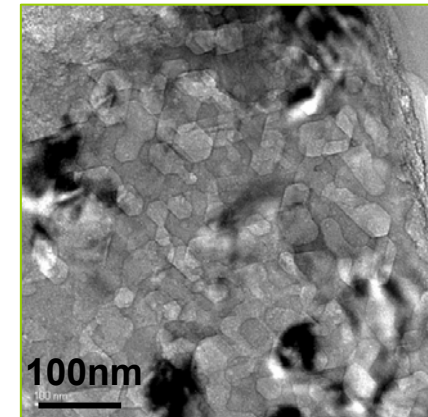
Les cinétiques d'absorption ne sont pas corrélées à la taille des grains mais à la taille des cristallites

Evolution microstructurale au cours du cyclage sous hydrogène

- Les défauts structuraux disparaissent après qq cycles
- Recristallisation de monocristaux hexagonaux de Mg



- ▼ β -MgH₂
- Mg
- MgO
- * VH_{0.81}

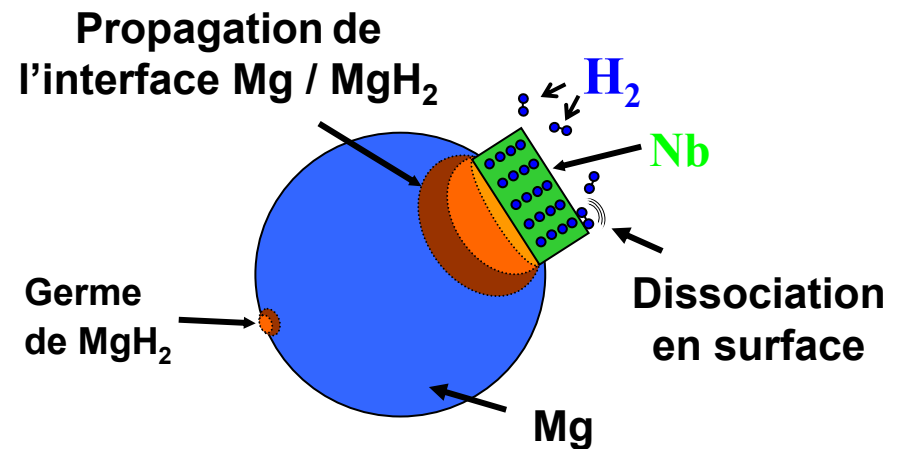
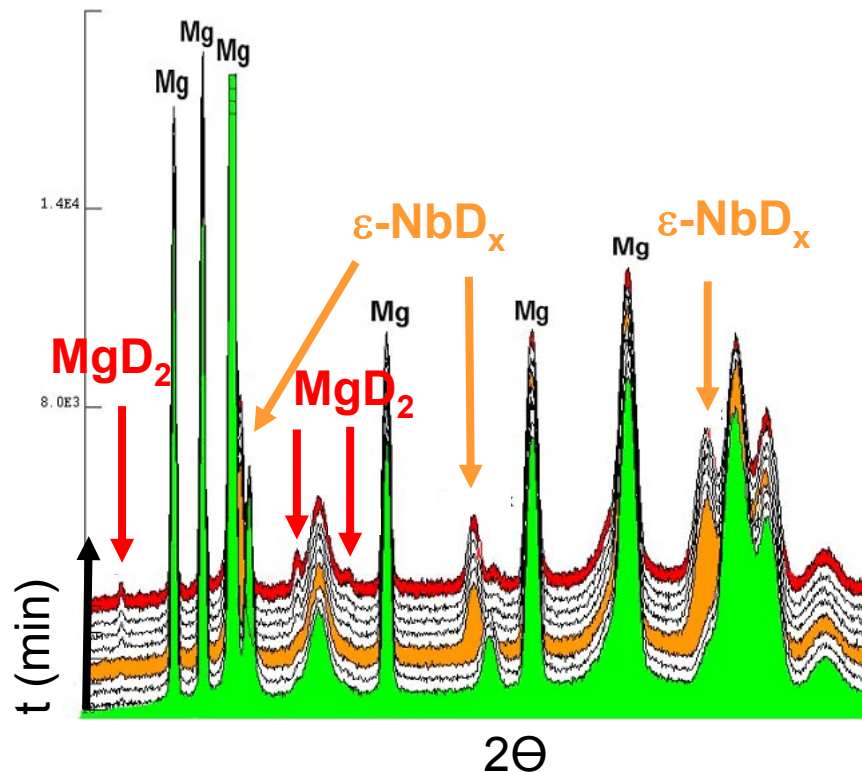


Diffusion rapide de l'hydrogène favorisée
par la très grande densité de joints
entre cristallites de taille nanométrique

Diffraction neutronique in-situ

Hydruration ($T \sim 280^\circ\text{C}$, $P = 20$ bars), ILL - D20

Formation de $\epsilon\text{-NbH}_{0.75}$ préalable à celle de MgH_2



L'additif joue le rôle de « porte » favorisant la dissociation puis la diffusion de l'hydrogène

Recherche de nouveaux additifs

– Carbures et nitrures (TiN, TiC,...)

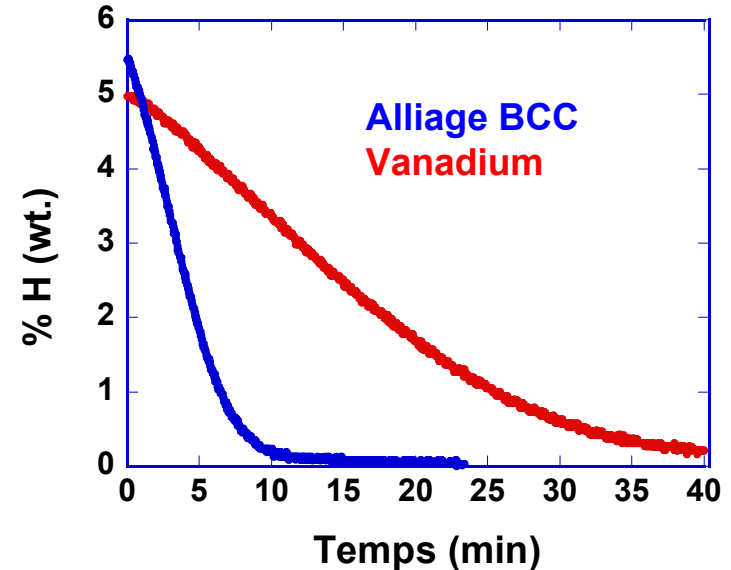
Rôle abrasif renforcé,
Pas d'effet « catalytique »

– Alliages BCC (Ti – V – Cr)



**Brevet MCP T - CNRS
WO 2007125253**

Désorption 260°C - 0,15 bars



Transfert technologique MCP - Technologies

- Synthèse préalable des poudres de MgH_2
- Co-broyage MgH_2 / métaux de transition



Broyeur à billes de grande capacité
Co-broyage par lots de quelques kg (25 l)

Poudres très réactives à l'air :

Broyage sous atmosphère contrôlée (Ar hydrogéné)

Déchargement et conditionnement en boîte à gants



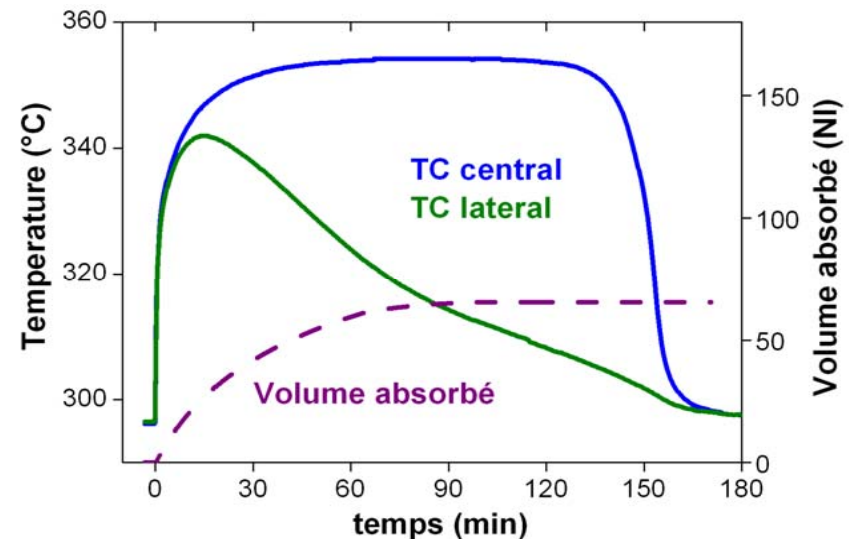
Développement de réservoirs MgH_2

Principale difficulté = Gestion des flux thermiques

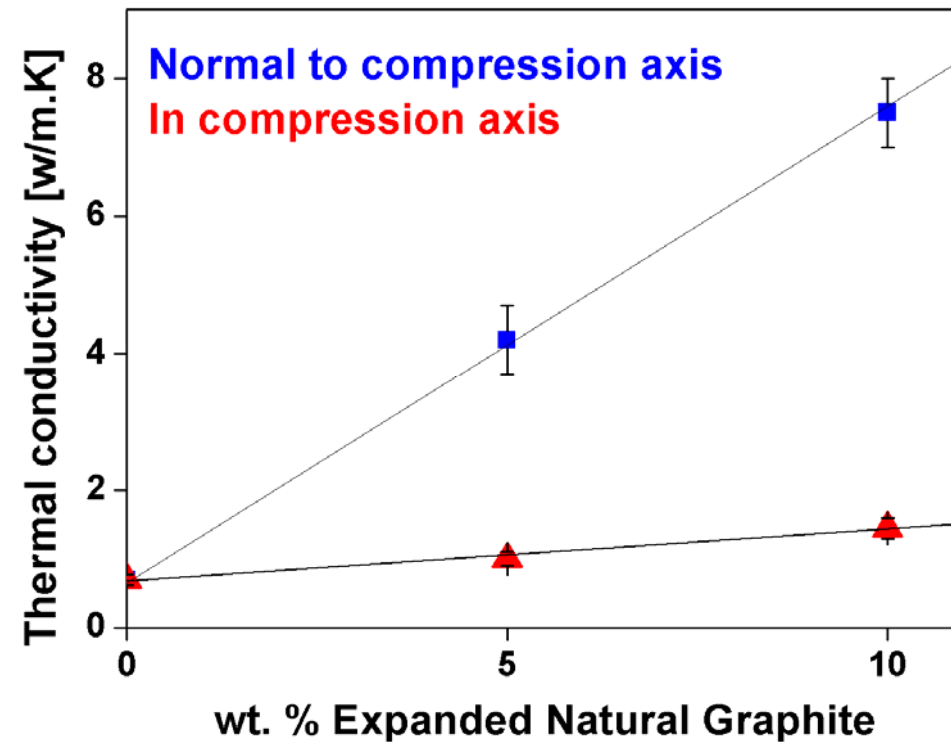
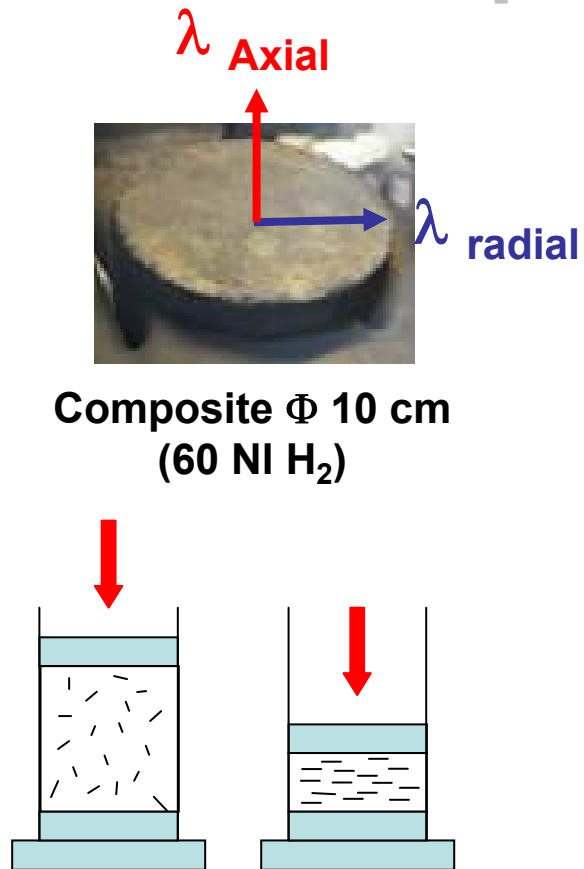
- Absorption fortement exothermique
- Faible conductivité thermique de la poudre MgH_2 (0,25 W/m.K)
⇒ Les échanges thermiques limitent la vitesse de chargement
- Désorption endothermique :
Apport de chaleur pour maintenir l'hydrure à 300°C (25 % énergie stockée)

V = 250 cc

Concept
Soudure



Composites MgH₂ + GNE

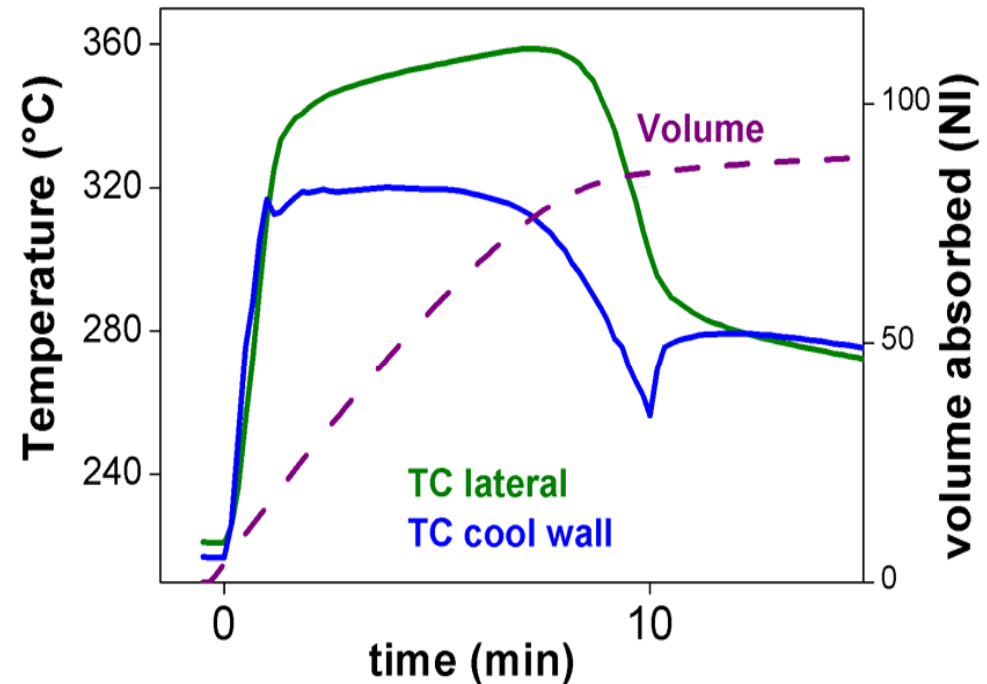


- Solide, utilisable
- Conductivité thermique radiale X 30 / poudre
- Densité MgH₂ X 3
- Non réactif à l'air

Brevet CNRS F 0759689

Réservoir optimisé

- Echangeur thermique refroidit par air comprimé
- Composites avec 5 wt% GNE

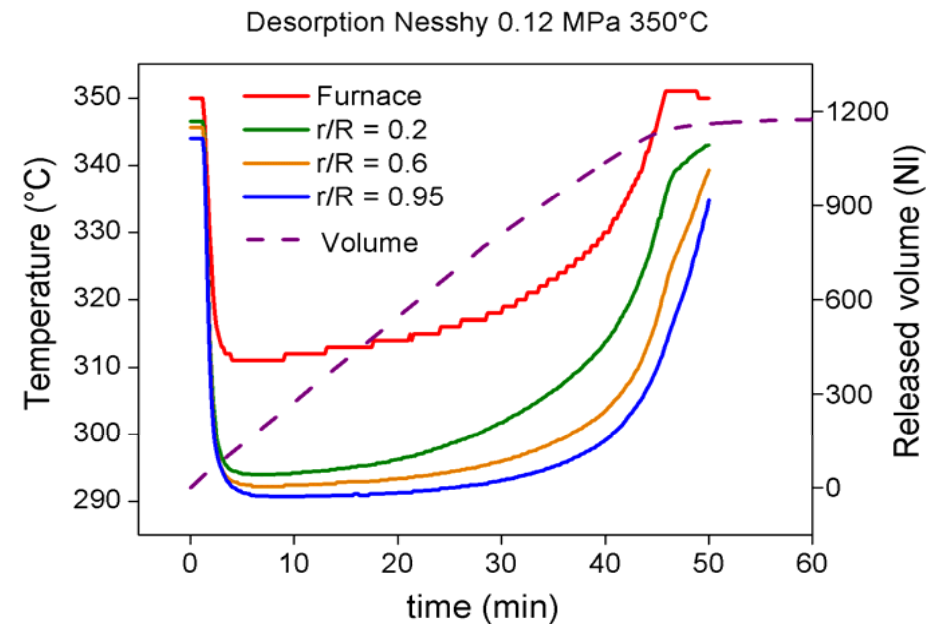


Brevet CNRS F 0759690

Réservoir 1200 NI - 104.5 gr H₂



Désorption (1,2 bars) : Débit 25 NI/mn



Capacité volumique : 42 gr / l \approx 480 bars

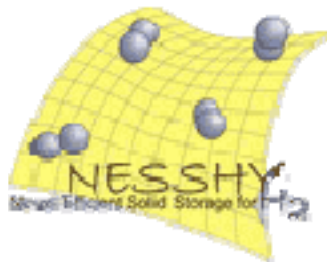
Capacité gravimétrique système : 0,87 % wt

Capacité énergétique système : 270 W/kg

Supports Financiers

HYSTORY

Hydrogen Storage in Hydrides for Safe Energy Systems
FP5 ENK6-CT-2002-00600 (2002-2005)



NESSHY

Novel Efficient Solid Storage for H₂
FP6 Integrated Project SES6-518271 (2006-2011)

CLUSTERS
DE RECHERCHE
RHÔNE-ALPES
ENERGIES



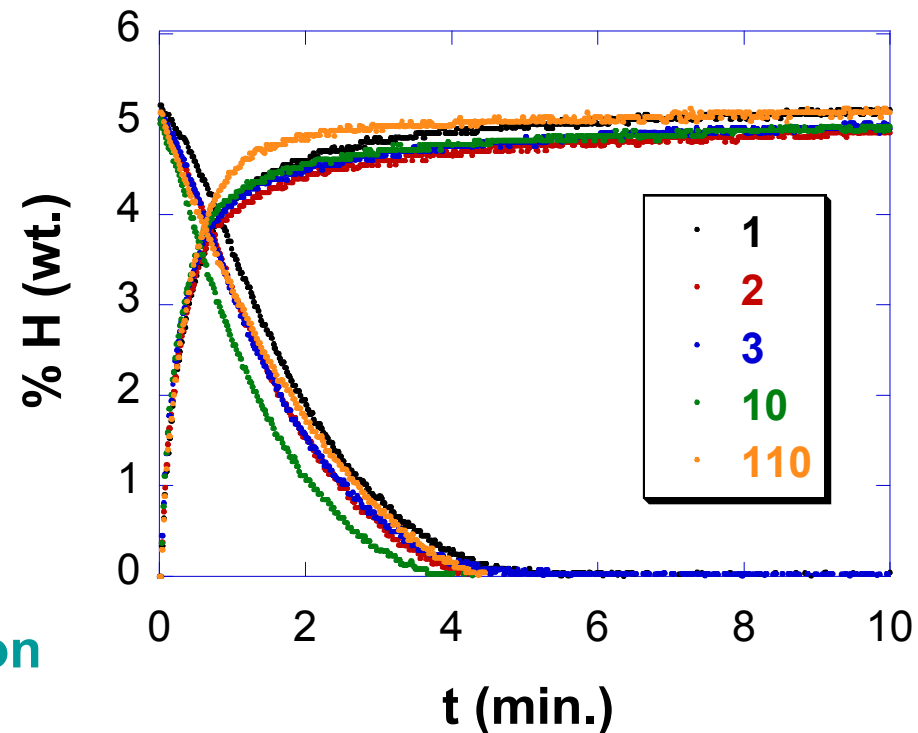
Programme Interdisciplinaire
Energie 2006-2009

Veillissement des poudres de MgH_2 nano-structurées au cyclage sous H_2

Cyclages à $300^\circ C$
(> 100 cycles)

Stabilité :

- des cinétiques
- des capacités d'absorption



Mg = élément pur → Pas de décomposition sous H_2