

Étude de l'effet catalytique du LiBH_4 sur les propriétés de stockage d'hydrogène du composé $2\text{MgH}_2\text{-Fe}$.

Catherine Gosselin*, Stefano Deledda†, Jacques Huot*

*Université du Québec à Trois-Rivières, † Institutt For Energiteknikk, Norvège

Résumé

Nos besoins en énergie ne cessent d'augmenter. Celle-ci provient principalement des combustibles fossiles, polluants et non-renouvelables. L'hydrogène gazeux constitue un vecteur énergétique alternatif de choix puisqu'il est renouvelable et non-polluant. Cependant, sa faible densité volumétrique pose problème pour son usage. L'utilisation des hydrures métalliques peut être une alternative pour son stockage. Cette recherche vise à augmenter sa densité de stockage volumétrique en utilisant les hydrures métalliques, en particulier l'utilisation du LiBH_4 comme catalyseur qui rendra la formation du Mg_2FeH_6 plus complète et aidera à sa réversibilité. Nos résultats démontrent que le LiBH_4 accélère la formation du MgH_2 , mais l'utilisation du catalyseur rend difficile l'atteinte de la valeur théorique, puisque nous avons découvert que le LiBH_4 bloque la formation du Mg_2FeH_6 .

Caractérisation

Toutes les manipulations ont été faites sous atmosphère d'argon afin de prévenir l'oxydation. La structure cristalline des composés est analysée en utilisant la diffraction X avec un appareil Bruker D8 Focus. Les propriétés d'absorption et de désorption d'hydrogène ont été mesurées avec un appareil de titration d'hydrogène de type Sievert construit dans nos laboratoire. Ce type d'appareil basé sur l'approche volumétrique nous permet de déterminer la quantité d'hydrogène qu'un échantillon peut absorber.



Le protocole utilisé consiste à :

- mettre sous pression d'hydrogène de 3 bars l'échantillon,
- chauffage de l'échantillon jusqu'à 350 °C,
- désorption de l'échantillon à 1 bar,
- absorption de l'échantillon à 20 bars.

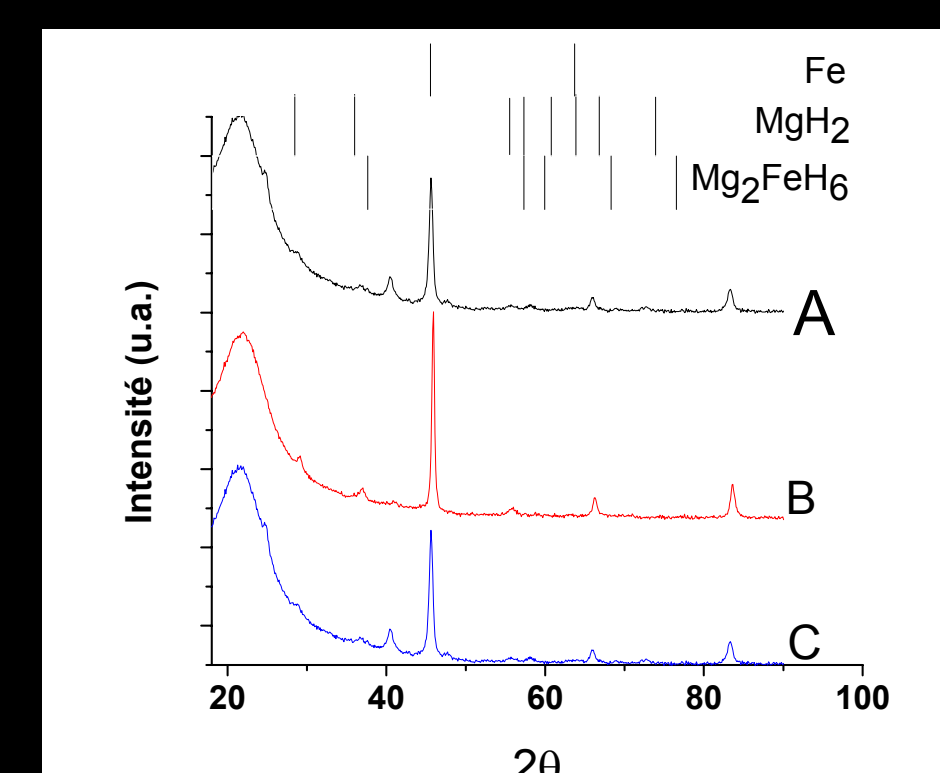
L'efficacité du catalyseur a été étudiée en procédant de la façon suivante :

- Absorption de 5 heures et 10 heures
- Absorption sous 5,5 bars d'hydrogène
- 3 cycles d'absorption/désorption

Résultats et discussion

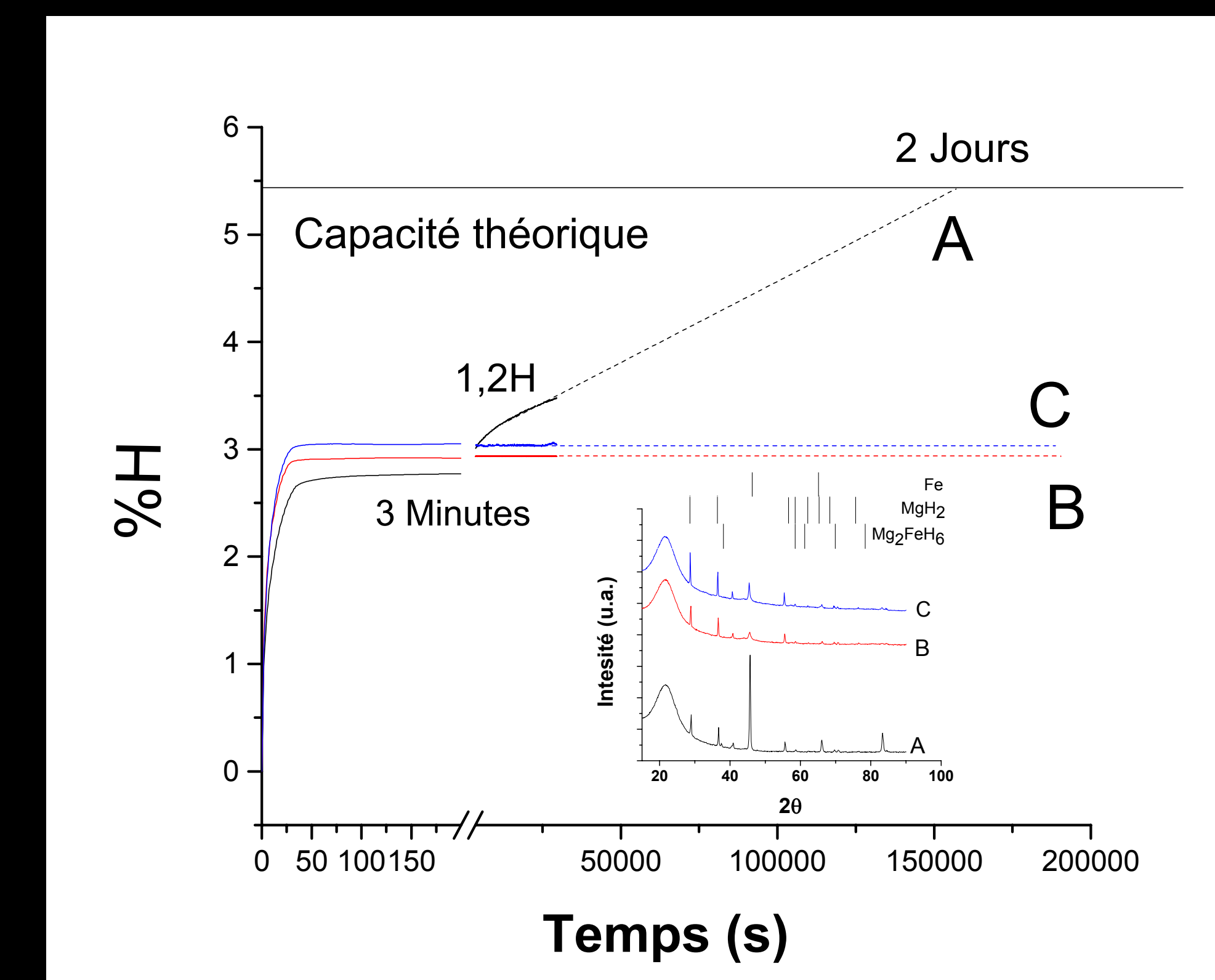
Avant cyclage

L'analyse du patron de diffraction X des trois composés permet de constater qu'après broyage, les seuls éléments présents sont le fer et l'hydrure de magnésium. Ceux-ci étant présents à 66% massique pour le Fe et 34% massique pour le MgH_2 .



Patron de diffraction X des composés A, B et C après broyage.

Absorption de 10 heures



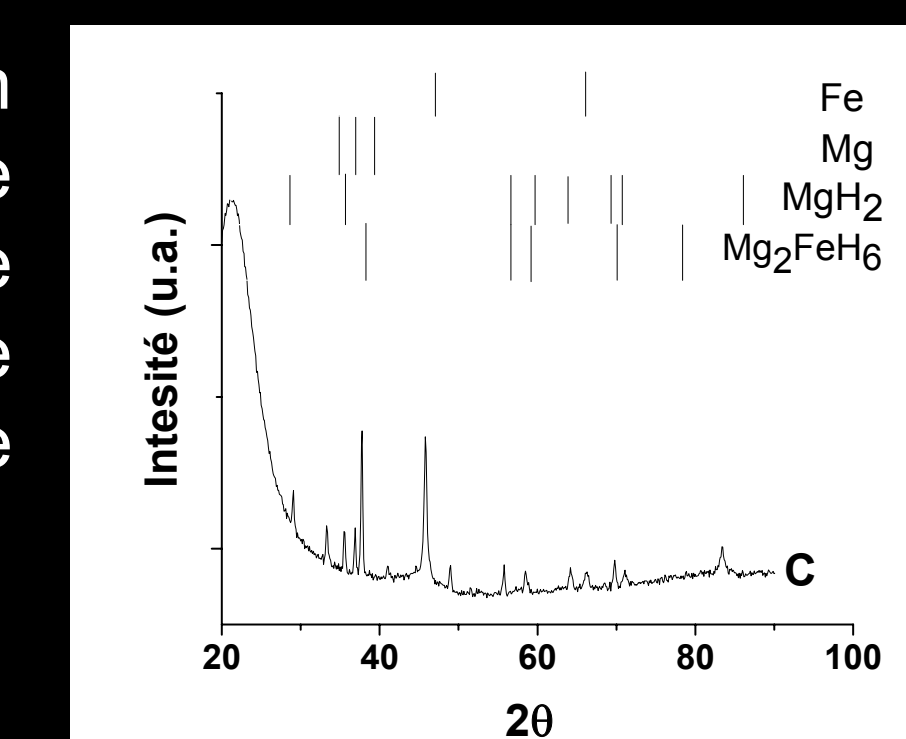
Le graphique d'absorption ci-haut montre que les composés avec catalyseur (B et C) atteignent, dès la première minute, un état de saturation à 3,1% qui est en-deçà de la capacité théorique du Mg_2FeH_6 (5,4%). Tandis que le composé sans catalyseur (A) n'atteint que 2,5% et l'étude de la cinétique de la réaction suggère qu'il n'atteindra la valeur théorique de 5,4 % que deux jours plus tard.

Pour expliquer la saturation prématurée nous avons analysé les patrons de diffraction X. Nous avons remarqué que, pour le composé avec catalyseur, celui-ci ne contenait pas de Mg_2FeH_6 , ce qui explique la saturation prématurée et la perte de capacité. Le même phénomène a été observé⁴ pour un composé similaire. D'un autre côté, le patron de diffraction X du composé sans catalyseur nous montre les deux phases de l'hydrure. Il serait intéressant d'étudier d'autres catalyseurs qui évitent la formation de la phase MgH_2 , des catalyseurs tel que LiAlH_4 et NaAlH_4 .

Absorption à 5,5 bars

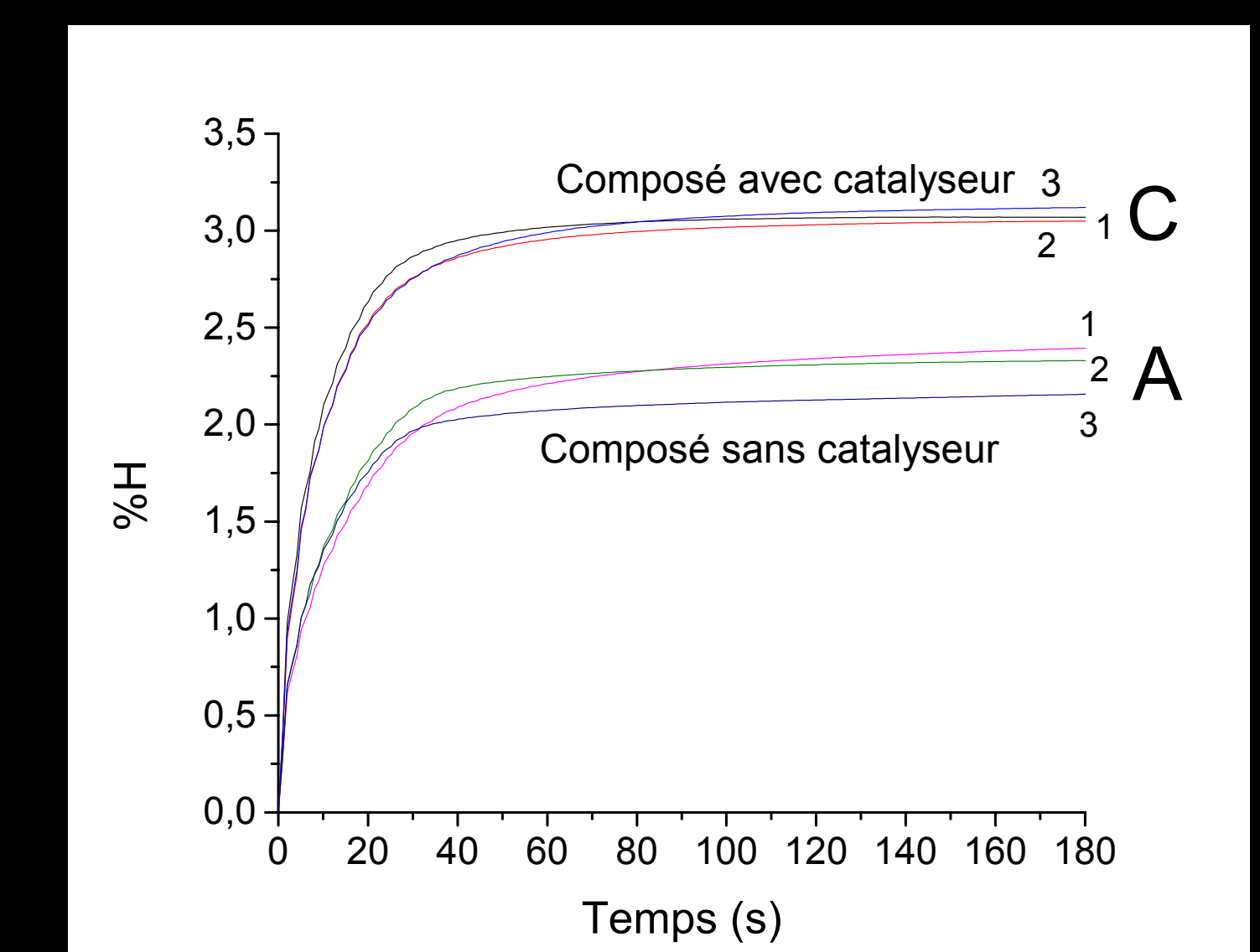
Pour contrevenir les résultats de l'absence de la phase Mg_2FeH_6 des rayons X, nous avons hydrogéné le composé C durant 10 heures à une pression de 5,5 bars, qui est en-deçà de la pression d'équilibre du MgH_2 mais supérieur à la pression d'équilibre du Mg_2FeH_6 .

Son patron de diffraction (figure à droite) montre que le composé ne contient pas de Mg_2FeH_6 , il ne contient que du Fe, du Mg et une trace de MgH_2 .



Cyclage

Le vieillissement des composés a été vérifié en faisant des cycles successifs d'absorption et de désorption. La figure ci-dessous nous montre la capacité des composés A et C après trois cycles. La capacité du composé sans catalyseur (A) a progressivement diminué de 2,4 à $2,2 \pm 0,1\%$ en trois cycles. Tandis que la capacité des échantillons avec catalyseur est demeurée constante à $3,0 \pm 0,1\%$.



Conclusion

Les résultats obtenus nous permettent quand même de considérer le LiBH_4 comme catalyseur pour certaines applications impliquant le MgH_2 . En effet, le LiBH_4 accélère la formation du MgH_2 . Cette caractéristique peut être d'avantage intéressante pour les applications mobiles. Un remplissage d'une durée de 2 jours n'est pas très efficace. Le LiBH_4 a également permis d'éliminer le vieillissement dû au cyclage.

Par contre, l'absorption faite à 5,5 bars démontre qu'en favorisant la formation du MgH_2 , le LiBH_4 bloque la formation du Mg_2FeH_6 , ce qui ne permet pas d'atteindre la capacité théorique de ce composé. C'est pourquoi on devrait envisager d'autres catalyseurs pour ce système, tel que le LiAlH_4 et le NaAlH_4 et ainsi permettre une meilleure efficacité du stockage d'hydrogène dans cet hydrure.

Introduction

À notre époque, les besoins en énergie ne cessent d'augmenter. Il est impératif de trouver une alternative aux combustibles fossiles non-renouvelables et polluants. Une solution envisagée est l'utilisation de l'hydrogène¹ comme vecteur énergétique de remplacement, puisque celui-ci est produit sans émission polluante et est renouvelable. Son utilisation pose cependant un problème puisque l'hydrogène sous forme gazeuse n'a qu'une densité de 42 Kg/m^3 et, sous forme liquéfiée, elle n'est que de 70 Kg/m^3 .

L'utilisation des hydrures complexes² tel le Mg_2FeH_6 est donc envisagée puisque sa capacité de stockage est de 150 Kg/m^3 . Par contre, celui-ci a un vieillissement prématuré. Cette recherche vise à trouver un moyen pour le stabiliser. Une étude antérieure visant à augmenter la cinétique d'un autre hydrure à base de magnésium, MgH_2 , par l'ajout du LiBH_4 comme catalyseur³ constitue l'élément déclencheur de cette recherche.

Méthodologie expérimentale

Synthèse des composés

Le composé $2\text{MgH}_2\text{-Fe}$ a été synthétisé avec et sans l'ajout de 10% poids total de LiBH_4 par broyage mécanique pendant 10 heures. Le broyage a été effectué à l'aide du SPEX 8000 et d'un creuset à billes d'acier.



Les trois composés suivants ont été étudiés:

- A) $2\text{MgH}_2\text{-Fe}$ broyé pour une période de 10 heures
- B) Composé A avec ajout de LiBH_4 broyé pour une heure additionnelle
- C) $2\text{MgH}_2\text{-Fe}$ avec LiBH_4 broyé 10 heures

Références

- 1-Brenda Johnston, Michael C. Mayo, Anshuman Khare, Technovation, 25, 2005, 569-585
- 2-Juodkazis et al, Applied Surface Science, 258, 2011, 743-747
- 3-A. Fernandez, E. Deprez, O. Friedrichs Int. J. Hydrogen Energy, 36, 2011, 3932-3940
- 4-Henrietta Langmi, G.S. McGrady, R. Newhouse, E. Rönnebro Int. J. Hydrogen Energy, 37, 2012, 6694-6699

Remerciements

À la fondation de l'Université du Québec à Trois-Rivières pour la bourse d'initiation à la recherche d'Hydro-Québec et au département de Chimie et Physique pour le soutien financier pour l'impression de l'affiche.