



Stockage de l'Hydrogène dans les matériaux organométalliques

BAKOURI Yasmina
Attachée de Recherche
Division Hydrogène-Énergies Renouvelables - CDER
E-mail : y.bakouri@cder.dz

Avec les années, la société a développé une dépendance aux combustibles fossiles, créant des problèmes environnementaux majeurs comme le réchauffement de la planète et la pollution, tous deux causés en partie par les gaz à effet de serre. L'énergie est maintenant un des sujets les plus chauds de la décennie, et de plus en plus de groupes de recherches et de compagnies se pressent de trouver des solutions pour freiner, ou du moins ralentir les effets indésirables de l'utilisation des combustibles fossiles. Une des solutions les plus prometteuses est sans équivoque l'utilisation de l'hydrogène dans les piles à combustible pour les véhicules. L'unique sous-produit de réaction de combustion de l'hydrogène est tout simplement de l'eau, ce qui fait de cette technologie la solution de rechange par excellence au problème. Pour qu'un véhicule propulsé à l'hydrogène puisse être économiquement viable, il est évident que son autonomie doit être comparable à celle des véhicules à essence. C'est là que réside toujours le principal défi de cette technologie : réussir à stocker plus de cinq kilogrammes d'hydrogène dans un seul véhicule.

A cause de sa faible densité énergétique, le stockage de l'hydrogène est maintenant identifié comme étant l'obstacle final à la commercialisation d'un dispositif d'énergie fonctionnant à l'hydrogène.

Les hydrures organométalliques

La nécessité de stocker de grandes quantités d'hydrogène dans des réservoirs compacts et légers a engendré de nombreuses recherches pour le développement de nouveaux matériaux adsorbants. L'une des catégories de matériaux la plus prometteuse pour le stockage de l'hydrogène est celle des Metal-Organic Frameworks (MOFs) qui sont des réseaux organométalliques composés d'agrégats atomiques de métaux et d'oxydes de métaux, interreliés par des ligands organiques. Les particularités de ces matériaux sont leur importante surface spécifique, l'absence de volume mort, la modulation des paramètres variée, leur flexibilité, leur robustesse et leur faible densité (1).

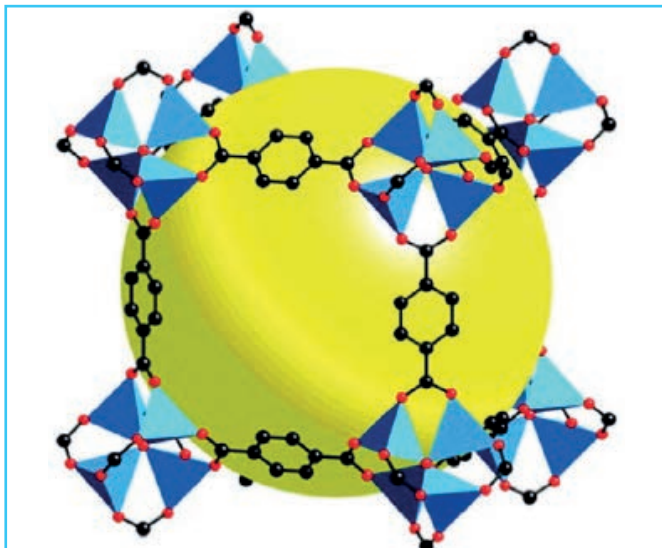


Figure 1: Structure de MOF-5 (1)

La première MOF a été synthétisée en 1999 par M.Omar Yaghi et ses collaborateurs à l'University of California Los Angeles (UCLA), et nommée la MOF-5 : $[(Zn_4O(BDC)_3)]$, BDC- 1,4-benzènedicarboxylique], la figure 1 illustre la maille de base de ce MOF, la sphère jaune représente le volume maximal utilisable du micropore et les tétraèdres bleus représentent la surface spécifique correspondant aux complexes d'oxyde de zinc, Zn_4O (2).

R.Campesi a montré dans son étude sur l'adsorption de H_2 sur le MOF-5 que les isothermes d'adsorption d'hydrogène obtenues à une pression entre 0.001 et 3.5 MPa présentent des capacités massiques maximums environ 4,5 % à 2MPa à 77 K et 0.3% à 8 MPa à 298K (3).

Les sites métalliques sont très importants pour le stockage de l'hydrogène comme dans le cas de $Mn_3[(Mn_4Cl)_3(BTT)_8(CH_3OH)_{10}]_2$, l'analyse par diffractions de neutrons a montré qu'il a été possible de déterminer que les molécules d'hydrogène s'adsorbent à quatre endroits: à la jonction des tétraèdres, sur leurs faces, près des atomes d'oxygène, et finalement sur les ligands organiques. Les interactions sont plus importantes au niveau des trois premiers sites à cause des atomes de zinc. Les différentes contributions énergétiques proviennent des interactions de Van der Waals, charge-quadrupôle et d'induction. Contrairement aux autres matériaux, les MOFs permettent d'obtenir les forces de liaison les plus grandes grâce aux atomes métalliques. Bien qu'elles offrent des interactions beaucoup plus faibles, les molécules organiques dans la structure ont une capacité d'adsorption plus grande que les zones près des atomes métalliques (1).

Les capacités massiques de stockage obtenues sont de l'ordre de 4 à 8%, pour une température de stockage de $-195.79^\circ C$ (77K). Cependant, à température ambiante, la capacité de stockage massique de ces matériaux n'excède pas les 1%.

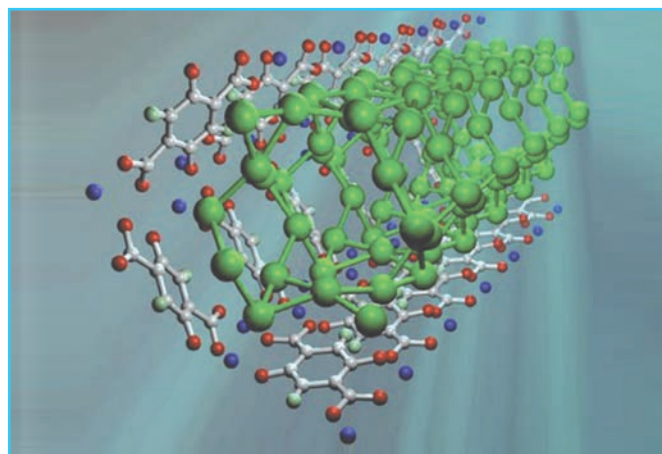


Figure 2: Molécules d'hydrogène (vert) stockées dans du MOF-74 (4)

Les chercheurs du National Institute of Standards and Technology's Center for Neutron Research (NCNR, Etats-Unis) ont démontré que la poudre cristalline MOF-74 : $(Zn_2(C_8H_2O_6))$ telle qu'elle est présentée sur la figure 3, 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 (les molécules en vert présentées dans la figure 2) que tous les autres matériaux en l'absence de pression, à une température de 77K et cette interaction avec l'hydrogène serait grâce à la liaison particulière au niveau des atomes de zinc (4).

Une étude réalisée par T.Grant Glover et coll sur plusieurs analogues du MOFs-74 à savoir les Mg-MOF-74, Co-MOF-74 et Ni-MOF-74 (figure 3), a montré que les surfaces spécifiques BET et le volume des pores sont très importants et peuvent permettre une grande absorption d'hydrogène comme illustré sur le tableau 1 (5).

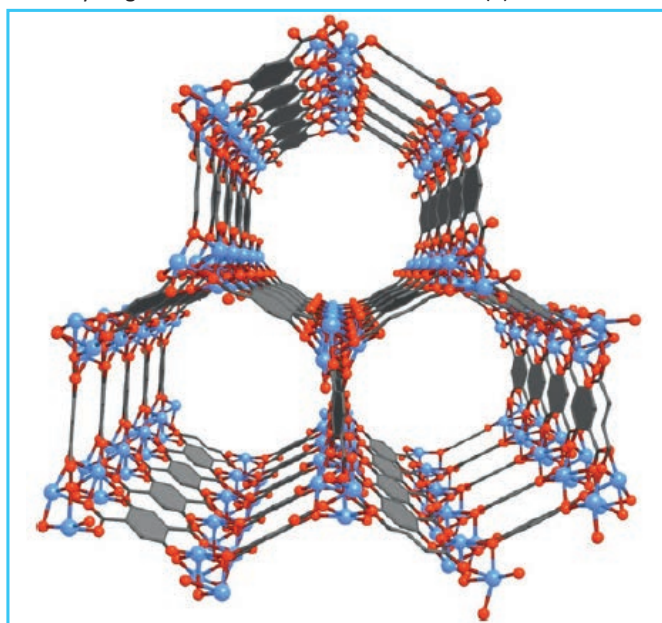


Figure 3: M-MOF-74 (M: Zn, Co, Ni, Mg) (5)

Tableau 1: Surfaces BET et volumes des pores obtenus pour les analogues du MOF-74

Semi-conducteur	Energie de la bande interdite (eV)	Semi-conducteur	Energie de la bande interdite (eV)
TiO ₂ (rutile)	3,0	ZnS	3,7
TiO ₂ (anatase)	3,2	ZnO	3,2
WO ₃	2,8	CdS	2,4
BiVO ₄	2,4	CdSe	1,7

Conclusion

Dans cet article nous avons résumé quelques travaux récents portés sur le stockage de l'hydrogène dans les matériaux organométalliques qui permettent d'obtenir un processus d'absorption qui pourraient coopérer pour obtenir une capacité de stockage d'hydrogène en adéquation avec les besoins des applications.

Références

1. E. Gagnon-Thibault.2012 : Synthèse et caractérisation de matériaux polymères poreux Pour le stockage d'hydrogène, thèse pour l'obtention du grade Maître en sciences à l'Université Laval Québec.
2. M. De Toni. 2013 : Simulation moléculaire de l'interaction de molécules polaires avec des matériaux de la famille des MOFs, thèse pour obtenir le grade de docteur à l'université Pierre et Marie Curie.
3. R. Campesi, 2008 : Synthèse, caractérisation et étude des propriétés thermodynamiques d'hydrogénation de nanocomposites matériaux poreux / métaux-alliages, thèse pour obtenir le grade de docteur à l'université de Paris.
4. www.chem.ucla.edu. Stockage de l'hydrogène.
5. T. Grant Glover, G.W. Peterson, B.J. Schindler, D. Britt et O. Yaghi, 2011: MOF-74 building unit has a direct impact on toxic gas adsorption, Journal of Chemical Engineering Science, vol. 66, pp 163–170.