



CONFÉDÉRATION SUISSE
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

Int. Cl.³: C 01 B 6/04

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein



FASCICULE DU BREVET A5

11

634 015

21 Numéro de la demande: 11673/78

73 Titulaire(s):
Battelle Memorial Institute, Carouge GE

22 Date de dépôt: 14.11.1978

72 Inventeur(s):
Olivier de Pous, Chêne-Bougeries

24 Brevet délivré le: 14.01.1983

45 Fascicule du brevet
publié le: 14.01.1983

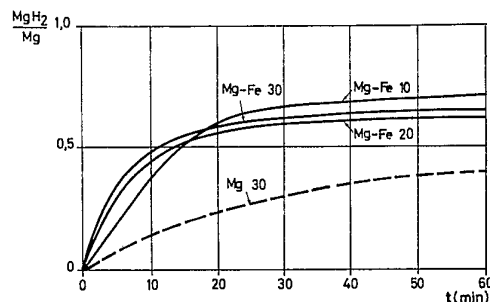
74 Mandataire:
Blasco Dousse, Carouge GE

54 Composition à base de magnésium pour le stockage de l'hydrogène et procédé de préparation de cette composition.

57 Une poudre de magnésium destinée au stockage d'hydrogène est mélangée intimement avec une poudre qui est stable et inerte dans les conditions de formation et de décomposition de l'hydruure de magnésium, afin d'empêcher une agglomération du magnésium et de maintenir ainsi sa capacité de stockage lorsqu'il est soumis à des cycles successifs d'absorption et de désorption.

La poudre stable inerte consiste notamment en Mn, Fe, Co, Ni, Cu, un alliage Fe-Zn, un oxyde, carbure ou nitrure de Mg, Ca, B, Al, Si, Ti, Zr, V, Cr, Mn, Fe.

Le mélange intime s'obtient par cobroyage de la poudre de magnésium et de la poudre stable, inerte.



REVENDEICATIONS

1. Composition à base de magnésium pour le stockage de l'hydrogène sous forme d'hydrure de magnésium, caractérisée par le fait qu'elle est constituée par un mélange pulvérulent intime de poudres de magnésium et d'un agent séparateur qui est réparti uniformément dans ce mélange, est inerte vis-à-vis du magnésium et de l'hydrogène dans les conditions nécessaires à la formation et à la décomposition de l'hydrure de magnésium, est physiquement stable, et empêche ainsi une agglomération de la poudre de magnésium lorsque ledit mélange est soumis à des cycles successifs d'absorption et de désorption pour le stockage et la restitution de l'hydrogène.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que la poudre constituant ledit agent séparateur constitue 1 à 20% en volume de la poudre de magnésium dans ledit mélange pulvérulent.

3. Composition selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée par le fait que ledit agent séparateur est formé d'au moins l'un des métaux: manganèse, fer, cobalt, nickel et cuivre, ou leurs alliages.

4. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que ledit agent séparateur est formé d'un alliage binaire de l'un desdits métaux.

5. Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que ledit agent séparateur est formé d'un alliage de fer et de zinc.

6. Composition selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée par le fait que ledit agent séparateur est formé d'au moins un oxyde, carbure ou nitrure de magnésium, calcium, bore, aluminium, silicium, titane, zircon, vanadium, chrome, manganèse et fer, ou leurs combinaisons.

7. Procédé de préparation de la composition suivant la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on soumet à un cobroyage une poudre de magnésium avec un agent séparateur formé d'une poudre qui est inerte vis-à-vis de l'hydrogène et du magnésium, et est physiquement stable dans les conditions de température et de pression nécessaires à la formation et à la décomposition de l'hydrure de magnésium, de manière à produire la composition sous la forme d'un mélange pulvérulent intime dans lequel la poudre stable inerte formant l'agent séparateur est répartie uniformément afin d'empêcher l'agglomération de la poudre de magnésium lorsque ledit mélange est soumis à des cycles successifs d'absorption et de désorption pour le stockage et la restitution d'hydrogène.

La présente invention concerne le stockage d'hydrogène sous forme d'hydrure de magnésium. La décomposition thermique de cet hydrure (MgH_2) permet la restitution de l'hydrogène sous forme gazeuse. Ce système de stockage est donc réversible dans la mesure où l'hydrure peut être obtenu par réaction directe du gaz avec le métal.

Parmi les nombreux matériaux proposés jusqu'ici pour le stockage d'hydrogène sous forme d'hydrure, le magnésium présente un intérêt particulier en raison de son prix relativement bas et de son faible poids dont résulte une grande capacité théorique de stockage qui correspond à 7,6% d'hydrogène en poids de métal (Mg).

Le stockage d'hydrogène sous forme d'hydrure de magnésium est décrit par exemple dans le brevet français N° 1529371 et le brevet correspondant britannique N° 1171364.

Toutefois, l'utilisation du magnésium comme matériau de stockage d'hydrogène à une échelle industrielle pose divers problèmes pratiques:

a) Le magnésium devrait être utilisé sous la forme d'une poudre afin de pouvoir assurer une surface de contact suffisante pour effectuer l'absorption d'hydrogène et, par conséquent, la conversion de Mg en MgH_2 dans des conditions acceptables.

La poudre de magnésium fabriquée par décomposition thermique de MgH_2 permet par exemple d'atteindre un rapport de reconversion

MgH_2/Mg supérieur à 0,9, par absorption d'hydrogène à 327°C, sous une pression de 2,3 bar, pendant 6 h.

Toutefois, le prix de revient de MgH_2 préparé de façon indirecte semble trop élevé pour justifier son utilisation de la manière décrite et pour permettre ainsi le stockage d'hydrogène sous forme d'hydrure, de façon économique.

b) Il y a donc un intérêt certain à utiliser comme matériau de départ une poudre de magnésium fabriquée par d'autres procédés que la décomposition thermique de MgH_2 .

Ainsi, la fine tournure de magnésium vient notamment en ligne de compte comme matériau pulvérulent pour le stockage de l'hydrogène. Toutefois, il convient de maintenir ce matériau plusieurs jours à 400-450°C sous 70 bar pour pouvoir atteindre un rapport de conversion molaire MgH_2/Mg de 0,9. Ces conditions d'absorption sont difficiles à réaliser en pratique et semblent prohibitives pour le stockage d'hydrogène à échelle industrielle.

c) En effet, il est requis, pour le stockage industriel d'hydrogène de manière économique, d'atteindre un rapport de conversion MgH_2/Mg aussi élevé que possible pour assurer une bonne utilisation du magnésium, et cela sans qu'il soit nécessaire de faire appel soit à des températures très élevées, soit à des pressions très élevées, soit enfin à des durées d'absorption excessivement longues.

Ainsi, afin de réduire la température, la pression et la durée nécessaires à la complète hydrogénation, on a proposé divers alliages de magnésium contenant notamment du cuivre ou du nickel sous la forme du composé Mg_2Cu ou Mg_2Ni . De tels matériaux permettent, par exemple, une transformation du magnésium en MgH_2 à une température réduite comprise entre 200 et 300°C et sous une pression de 15 bar.

L'état de la technique relative au stockage d'hydrogène dans des alliages de magnésium peut être illustré par:

— La publication intitulée: «The Storage and Release of Hydrogen from Magnesium Alloy Hydrides for Vehicular Applications» par D.L. Douglas, International Symposium on Hydrides for Energy Storage, Norvège, août 1977.

— L'article intitulé: «Preparation of Magnesium Hydride» et publié dans le «Russian Journal of Inorganic Chemistry», avril 1961, pp. 389 à 395.

— L'article intitulé: «The reaction of Hydrogen with Alloys of Magnesium and Copper», publié dans le journal américain «Inorganic Chemistry», vol. 6, N° 12, décembre 1967, et l'article publié dans ce même journal, vol. 7, N° 11, novembre 1967, et intitulé: «The Reaction of Hydrogen with Alloys of Magnesium and Nickel and the Formation of Mg_2NiH_4 ».

Le prix de revient d'un matériau de stockage formé à partir de tels alliages de magnésium est cependant relativement élevé, étant donné qu'ils doivent être d'abord préparés par un procédé de fusion, l'alliage massif devant être ensuite réduit en une poudre fine capable d'absorber rapidement l'hydrogène. Par conséquent, le coût de tels alliages peut également être prohibitif pour des applications industrielles nécessitant le stockage d'hydrogène.

On a également utilisé des catalyseurs pour augmenter la vitesse de réaction entre l'hydrogène et la poudre de magnésium. Ces catalyseurs sont soit des composés organiques, soit des composés halogènes, soit enfin des métaux ou alliages, notamment Ti, V, $LaNi_5$ et TiFe qui sont connus pour réagir facilement avec l'hydrogène et former eux-mêmes un hydrure, tels que décrits dans le brevet français N° 75.28646.

De tels catalyseurs constituent toutefois des additifs relativement onéreux dont l'utilisation est incompatible avec un développement industriel de matériaux à base de magnésium pour le stockage de l'hydrogène et ne se justifient généralement pas pour des applications industrielles du stockage d'hydrogène telles que requises actuellement.

Par conséquent, la présente invention, qui vise à obvier aux inconvénients susmentionnés, a pour but de fournir un matériau peu onéreux sous forme de poudre à base de magnésium pour le stockage de l'hydrogène, qui est capable d'absorber l'hydrogène rapidement

sans nécessiter une élévation excessive de température et de pression, d'atteindre rapidement une capacité élevée de stockage d'hydrogène sous forme d'hydrure de magnésium formant une partie prépondérante de ce matériau, de restituer l'hydrogène ainsi stocké, et de maintenir cette capacité de stockage élevée dans des cycles successifs d'absorption et de restitution d'hydrogène.

A cette fin, l'invention a pour objet une composition à base de magnésium pour le stockage de l'hydrogène sous forme d'hydrure de magnésium, caractérisée par le fait qu'elle est constituée par un mélange pulvérulent intime de poudres de magnésium et d'un agent séparateur qui est réparti uniformément dans ce mélange, est inerte vis-à-vis du magnésium et de l'hydrogène dans les conditions nécessaires à la formation et à la décomposition de l'hydrure de magnésium, est physiquement stable, et empêche ainsi une agglomération de la poudre de magnésium lorsque ledit mélange est soumis à des cycles successifs d'absorption et de désorption pour le stockage et la restitution de l'hydrogène.

L'invention a également un procédé de préparation de la composition pulvérulente pour le stockage d'hydrogène sous forme d'hydrure de magnésium, caractérisé par le fait que l'on soumet à un cobroyage une poudre de magnésium avec un agent séparateur formé d'une poudre qui est inerte vis-à-vis de l'hydrogène et du magnésium, et est physiquement stable dans les conditions de température et de pression nécessaires à la formation et à la décomposition de l'hydrure de magnésium, de manière à produire la composition sous la forme d'un mélange pulvérulent intime dans lequel la poudre stable inerte formant l'agent séparateur est répartie uniformément afin d'empêcher l'agglomération de la poudre de magnésium lorsque ledit mélange est soumis à des cycles successifs d'absorption et de désorption pour le stockage et la restitution d'hydrogène.

L'agent séparateur utilisé conformément à l'invention peut être choisi à partir d'une grande gamme de matériaux essentiellement inertes au magnésium et à l'hydrogène, ne formant donc pas d'hydrures dans les conditions requises pour la formation et la composition de MgH_2 , et notamment parmi les matériaux suivants:

- les métaux manganèse, fer, cobalt, nickel et cuivre, ou les alliages contenant au moins l'un de ces éléments;
- un alliage fer-zinc;
- les oxydes, carbures ou nitrures de magnésium, calcium, bore, aluminium, silicium, titane, zircone, vanadium, chrome, manganèse et fer, ou leurs combinaisons.

On peut cependant choisir tout autre agent séparateur inerte approprié pour la mise en œuvre de l'invention.

Etant donné que cet agent séparateur est utilisé conformément à la présente invention sous la forme d'une poudre essentiellement inerte vis-à-vis de l'hydrogène et ne participe donc pas en soi au stockage d'hydrogène, il est évidemment préférable de réduire sa proportion dans ledit mélange autant que possible, c'est-à-dire d'en utiliser une quantité relativement faible, juste suffisante pour empêcher l'agglomération de la poudre de magnésium à laquelle il est mélangé.

Ainsi, cet agent séparateur devrait constituer de préférence au moins environ 1 et au plus 20% en volume de la poudre de magnésium contenue dans ledit mélange pulvérulent lors de la mise en œuvre de l'invention, c'est-à-dire qu'une partie prépondérante de ce mélange devrait être constituée par de la poudre de magnésium, afin d'assurer une capacité de stockage d'hydrogène aussi élevée que possible.

La présente invention peut être expliquée à l'aide de certaines observations résultant d'une étude expérimentale effectuée dans le cadre de cette invention.

Lors de cette étude, on a pu constater que la vitesse d'hydrogénation du magnésium seul (sans catalyseur quelconque) augmentait lorsqu'il se trouve dans un état écroui. Ainsi par exemple, de la fine tournure de magnésium écroui obtenue par usinage d'un rondin peut être hydrogénée à 400°C sous 30 bar et ainsi transformée complètement en MgH_2 en moins de 15 h. La quantité d'hydrogène absorbée dans ce cas correspond à 7,4% d'hydrogène en poids de magnésium.

Pour restituer l'hydrogène ainsi absorbé, il convient alors de maintenir l'hydrure de magnésium à une température supérieure à 300°C, afin de permettre sa décomposition.

On a pu constater, en outre, que la décomposition thermique du MgH_2 réduisait considérablement le degré d'écrouissage du magnésium et conduisait en même temps à un frittage partiel de la poudre de magnésium, réduisant ainsi considérablement, lors des cycles ultérieurs, sa capacité de stockage jusqu'à 3 à 4%, soit environ la moitié de sa capacité initiale de 7,4%, indiquée ci-dessus pour la première hydrogénation de la tournure de magnésium écroui.

La préparation dudit mélange pulvérulent par l'opération de cobroyage susmentionnée est donc avantageuse pour la mise en œuvre de l'invention, étant donné qu'elle permet, d'une part, d'obtenir facilement un mélange très intime et, d'autre part, d'assurer un degré d'écrouissage élevé du magnésium contenu dans ce mélange, ce qui facilite notablement la première hydrogénation et la transformation en MgH_2 .

De plus, bien que ledit agent séparateur soit essentiellement inerte vis-à-vis de l'hydrogène, sa présence en quantités relativement faibles dans ledit mélange pulvérulent ne fait pas baisser la capacité de stockage d'hydrogène de ce mélange par rapport à celle du magnésium seul, comme on aurait pu logiquement s'y attendre, mais au contraire, permet de maintenir une capacité de stockage relativement élevée.

En effet, il s'est avéré que l'addition dudit agent séparateur inerte au magnésium dans ledit mélange pulvérulent, conformément à l'invention, permet d'éviter l'agglomération de la poudre de magnésium par frittage, de retenir ainsi son état pulvérulent permettant d'assurer un contact maximal entre l'hydrogène et l'ensemble du magnésium disponible et, par conséquent, des hydrogénations et des déshydrogénations aussi rapides et complètes que possible.

En d'autres termes, il devient possible, grâce à la présente invention, d'utiliser la poudre de magnésium plus efficacement, de façon répétée, pour le stockage et la restitution réversible d'hydrogène à grande échelle, dans des cycles successifs d'absorption et désorption.

La présente invention et ses avantages peuvent être illustrés à l'aide des exemples ci-dessous et du dessin annexé, dans lequel les fig. 1 à 6 illustrent des courbes expérimentales qui correspondent respectivement aux exemples 1 à 6 décrits ci-dessous.

Exemple 1:

On a préparé un mélange intime pulvérulent de magnésium et de fer (mélange Mg-Fe) par cobroyage de 25 g de poudre de magnésium, sous forme de fine tournure de magnésium (marque Fluka 63040, granulométrie 200-50 μm), en même temps que 2,5 g de poudre de fer (granulométrie moyenne 10 μm). Ce cobroyage ou broyage simultané a été effectué dans un moulin à billes en métal dur, pendant 72 h, et a fourni un mélange pulvérulent Mg-Fe très uniforme.

On a ensuite soumis ce mélange Mg-Fe à une activation dans un autoclave permettant de fournir les conditions de pression et de température requises pour l'absorption et la désorption d'hydrogène.

A cette fin, l'autoclave renfermant le mélange Mg-Fe a été d'abord dégazé en le maintenant pendant 30 min à 350°C sous vide primaire (10^{-2} Torr).

Une phase d'absorption d'hydrogène a été alors effectuée en introduisant de l'hydrogène sous une pression de 30 bar dans l'autoclave, dont on a maintenu la température entre 350 et 400°C.

On a effectué ainsi, en 15 h d'absorption d'hydrogène, dans les conditions sus-décrites, une transformation initiale complète, en MgH_2 , du Mg contenu dans ledit mélange Mg-Fe. Une mesure précise du poids de ce mélange Mg-Fe permettait d'établir que sa teneur en hydrogène correspondait en fait à un rapport molaire de conversion MgH_2/Mg égal à 0,974, après cette absorption d'hydrogène pendant 15 h.

Une phase de désorption de l'hydrogène ainsi absorbé sous forme de l'hydrure MgH_2 a été ensuite effectuée en réduisant de 30 à 1 bar

la pression régnant dans l'autoclave et en maintenant sa température à 350° C, jusqu'à ce que le MgH_2 soit complètement décomposé. Le temps de désorption nécessaire à la transformation complète du MgH_2 en magnésium métallique était égal à 60 min dans ce cas. Ce temps de désorption nécessaire pour la décomposition complète du MgH_2 pouvait par ailleurs être réduit à 30 min lorsqu'on augmentait la température à 400° C lors de la désorption.

Après cette activation du magnésium, on a soumis ledit mélange Mg-Fe à trois séries d'essais comprenant chacune 10 cycles d'absorption et de désorption effectués de la manière décrite ci-dessus. On a en outre déterminé la valeur du rapport molaire de conversion MgH_2/Mg en fonction de la durée d'absorption d'hydrogène lors de chaque cycle.

Dans lesdites trois séries de cycles, le mélange Mg-Fe a été soumis respectivement à des pressions de 30 bar, 20 bar et 10 bar lors de l'absorption d'hydrogène dans les conditions décrites (350-400° C), la désorption étant effectuée dans chaque cas à 350° C, sous 1 bar.

On a identifié ces trois séries d'essais respectivement par Mg-Fe 30, Mg-Fe 20 et Mg-Fe 10, les chiffres 30, 20 et 10 correspondant à la pression appliquée lors de l'absorption dans chaque série.

Comme base de comparaison pour les trois séries susmentionnées, on a en outre effectué une quatrième série d'essais, dans laquelle on a soumis une quantité équivalente de la même poudre de magnésium, sans addition de fer, c'est-à-dire 27,5 g de poudre de magnésium identique à celle utilisée dans ledit mélange Mg-Fe, à une activation telle que décrite, puis à des cycles d'absorption sous 30 bar (à 350° C) et de désorption (sous 1 bar, à 350-400° C), de la manière déjà décrite. On a identifié cette quatrième série par Mg 30 en conséquence.

La fig. 1 montre des courbes expérimentales correspondant aux quatre séries d'essais susmentionnées et montrant chacune la valeur dudit rapport molaire de conversion MgH_2/Mg qui a été déterminé en fonction du temps au cours de l'absorption d'hydrogène dans 10 cycles successifs d'absorption-désorption de chaque série d'essais.

Ces courbes de la fig. 1 montrent ce qui suit:

— Selon la courbe Mg 30, la poudre de magnésium seul (sans addition) soumis à 10 cycles atteint un rapport de conversion MgH_2/Mg d'une valeur de 0,3 en 30 min et 0,4 en 60 min d'absorption d'hydrogène, la capacité de stockage correspondant alors respectivement à 2,3% et 3,04% d'hydrogène absorbé en poids de magnésium.

— Selon la courbe Mg-Fe 30, le mélange Mg-Fe comprenant une addition de fer peut par contre absorber l'hydrogène beaucoup plus rapidement et complètement, étant donné qu'il atteint un rapport de conversion MgH_2/Mg d'une valeur de 0,6 en 30 min et de 0,65 en 60 min, la capacité de stockage correspondante après 1 h d'absorption sous 30 bar étant alors égale à 4,5% d'hydrogène absorbé en poids du mélange Mg-Fe.

— La courbe Mg-Fe 10 montre en outre qu'une pression d'hydrogène réduite de 10 bar lors de l'absorption permet à ce mélange d'atteindre un rapport de conversion encore plus élevé, ayant une valeur de 0,65 en 30 min et de 0,73 en 60 min, la capacité de stockage correspondante après 1 h d'absorption sous 10 bar étant alors égale à 5% d'hydrogène absorbé en poids du mélange Mg-Fe.

Exemple 2:

On a préparé et traité de la manière décrite dans l'exemple 1 un mélange pulvérulent de magnésium et de cobalt, qui a été obtenu par cobroyage de 25 g de la même poudre de magnésium avec 2,5 g de poudre de cobalt (granulométrie moyenne 100 μm).

Après avoir effectué une activation de la manière décrite dans l'exemple 1, on a soumis ce mélange Mg-Co à trois séries de 10 cycles d'absorption-désorption dans lesquels l'absorption d'hydrogène a été également effectuée à 350-400° C, la pression d'hydrogène étant maintenue respectivement à 30, 20 et 10 bar lors de l'absorption dans ces trois séries. Le rapport de conversion MgH_2/Mg a été en outre déterminé chaque fois au cours de 1 h d'absorption dans chaque cycle.

La fig. 2 illustre les trois courbes expérimentales correspondantes Mg-Co 30, Mg-Co 20 et Mg-Co 10, ainsi que la courbe Mg 30 déjà décrite dans l'exemple, et ces courbes montrent ce qui suit:

— Selon la courbe Mg-Co 30, le rapport de conversion MgH_2/Mg atteint respectivement les valeurs de 0,70 et 0,78 après 30 et 60 min. La capacité de stockage après 1 h d'absorption sous 30 bar correspond alors à 5,4% d'hydrogène en poids du mélange Mg-Co soumis à au moins 10 cycles d'absorption-désorption, c'est-à-dire à presque le double de la capacité correspondante sur la courbe Mg 30 pour la poudre de magnésium seul (sans addition).

— L'absorption d'hydrogène peut être effectuée à une pression comprise entre 30 et 10 bar sans réduire notablement la capacité de stockage du mélange Mg-Co, ce qui permet d'utiliser ce mélange très efficacement à une pression relativement réduite.

— Une autre série d'essais comparatifs a en outre permis d'établir que l'absorption d'hydrogène sous 30 bar, mais à une température réduite de 300° C, permettait à ce même mélange Mg-Co d'atteindre déjà en 20 min un rapport de conversion MgH_2/Mg de 0,76 correspondant à une capacité de stockage de 5,2% d'hydrogène absorbé en poids de ce mélange Mg-Co.

Par conséquent, ce mélange Mg-Co pourrait être utilisé pour absorber l'hydrogène à une température de seulement 300° C et/ou sous une pression relativement basse de 10 bar, tout en assurant les avantages sus-décrits relatifs à l'absorption accélérée et plus complète d'hydrogène dans le magnésium.

Exemple 3:

On a préparé et traité de la manière décrite dans l'exemple 1 un mélange pulvérulent de magnésium et de nickel qui a été obtenu par cobroyage de 25 g de la même poudre de magnésium avec 2,5 g de poudre de nickel (granulométrie moyenne 5 μm).

Après l'activation de la matière décrite dans l'exemple, on a soumis ce mélange à une série d'essais qui ont fourni la courbe Mg-Ni 30 représentée sur la fig. 3, dont il ressort ce qui suit:

— Le mélange Mg-Ni atteint un rapport de conversion MgH_2/Mg d'environ 0,5 déjà en 2 min, de 0,55 en 10 min et augmente ensuite très peu au cours de 1 h.

— Ce mélange de poudre Mg-Ni peut ainsi atteindre déjà en 10 min une capacité de stockage de 4% d'hydrogène en poids de ce mélange, et cette capacité reste constante au cours d'au moins 10 cycles successifs d'absorption-désorption.

— En revanche, selon la courbe comparative Mg 30, la poudre de magnésium seul (sans addition quelconque) absorbe l'hydrogène beaucoup plus lentement et en quantité beaucoup plus faible, à savoir 3% d'hydrogène en poids de magnésium en 1 h, par rapport à 4% d'hydrogène en poids du mélange de poudre Mg-Ni en 10 min.

— Le mélange Mg-Ni ainsi obtenu conformément à la présente invention peut donc absorber l'hydrogène plus rapidement que le mélange Mg-Fe selon l'exemple 1, mais moins complètement que le mélange Mg-Co selon l'exemple 2.

Exemple 4:

On a préparé et traité de la manière décrite dans l'exemple 1 un mélange pulvérulent de magnésium et de cuivre obtenu par cobroyage de 25 g de la même poudre de magnésium avec 2,5 g de poudre de cuivre (granulométrie moyenne 25 μm).

La fig. 4 illustre quatre courbes correspondantes qui montrent ce qui suit:

— Selon la courbe Mg-Cu 30, le rapport de conversion molaire MgH_2/Mg atteint (sous 30 bar) des valeurs d'environ 0,5 en 4 min, 0,75 en 30 min et 0,78 en 60 min.

— La capacité de stockage atteinte en 1 h d'absorption d'hydrogène (sous 30 bar) par ce mélange Mg-Cu correspond ainsi à 5,3% et reste par ailleurs constante dans au moins 10 cycles successifs d'absorption-désorption.

— L'absorption d'hydrogène est donc également beaucoup plus rapide et complète dans ce mélange Mg-Cu que dans la poudre de Mg seul (courbe Mg 30, fig. 4).

— Selon les courbes Mg-Cu 20 et Mg-Cu 30, un abaissement de la pression à 20 et 10 bar correspond également à une absorption d'hydrogène beaucoup plus rapide et complète dans ce mélange Mg-Cu que dans la poudre de Mg seul sous 30 bar (courbe Mg 30, fig. 4).

On a en outre soumis ledit mélange Mg-Cu à des essais de cyclage similaires, dans lesquels l'absorption a été effectuée sous 30 bar, mais sous une pression réduite de 300° C. Ces essais ont permis de stocker réversiblement 5% d'hydrogène en poids du mélange Mg-Cu, c'est-à-dire la capacité de stockage a baissé relativement peu, de 5,3 à 5%.

Ce mélange Mg-Cu peut ainsi être utilisé pour l'absorption d'hydrogène sous une pression notablement réduite, comprise entre 30 et 10 bar (ou encore moins), et/ou à une température comprise entre 350 et 300° C, tout en permettant une absorption plus rapide et plus complète que dans le cas du Mg seul.

Exemple 5 :

On a préparé et traité de la manière décrite dans l'exemple 1 un mélange pulvérulent de magnésium, de fer et de zinc. Ce mélange a été obtenu par cobroyage de 25 g de la même poudre de magnésium avec 2,5 g de poudre d'un alliage équitannique Zn-Fe, ayant la composition Zn-Fe.

Ce mélange Mg-ZnFe a été soumis à une activation telle que décrite dans l'exemple 1, puis à des absorptions répétées (sous 3 bar, à 350° C) dans une série de 10 cycles d'absorption-désorption.

La fig. 5 montre la courbe correspondante Mg-ZnFe 30 et la courbe Mg 30 déjà décrite, qui montrent ce qui suit :

— Selon la courbe Mg-ZnFe 30, le rapport de conversion molaire MgH_2/Mg atteint des valeurs de 0,5 en 30 min et de 0,66 en 60 min.

— La capacité de stockage atteinte en 1 h d'absorption d'hydrogène (sous 30 bar, à 350° C) par ce mélange Mg-ZnFe correspondant ainsi à 5%, et reste par ailleurs constante dans au moins 10 cycles successifs d'absorption-désorption.

— L'absorption d'hydrogène est donc également beaucoup plus rapide et complète dans le cas de ce mélange Mg-ZnFe que dans le cas du Mg seul (courbe Mg 30, fig. 5).

Exemple 6 :

On a préparé et traité de la manière décrite dans l'exemple 1 un mélange pulvérulent de magnésium et de carbure de silicium qui a été

obtenu par cobroyage de 25 g de la même poudre de magnésium avec 2,5 g de poudre de carbure de silicium (granulométrie moyenne 200 μm).

Après avoir effectué une activation de la manière décrite dans l'exemple 1, on a soumis ledit mélange Mg-SiC à deux séries de 10 cycles d'absorption-désorption, dans lesquels l'absorption d'hydrogène a été effectuée à 350-400° C, la pression d'hydrogène lors de l'absorption a été maintenue à 50 bar dans une série de cycles et à 30 bar dans l'autre série, et le rapport MgH_2/Mg a été déterminé au cours de 1 h d'absorption.

La fig. 6 illustre les deux courbes expérimentales correspondantes, Mg-SiC 50 et Mg-SiC 30, ainsi que la courbe Mg 30 déjà décrite, et ces courbes montrent ce qui suit :

— Selon la courbe Mg-SiC 30, le rapport MgH_2/Mg monte à 0,58 en 30 min et à 0,61 en 1 h d'absorption (sous 30 bar, à 350° C).

— La capacité de stockage qui est ainsi atteinte en 1 h correspond alors à 4,2% d'hydrogène en poids de ce mélange Mg-SiC, et reste par ailleurs constante au cours de 10 cycles de cette série sous 30 bar.

— Les résultats représentés par la courbe Mg-SiC 50 montrent que l'absorption d'hydrogène est encore plus rapide et plus complète sous 50 bar que sous 30 bar (courbe Mg-SiC 30).

— L'absorption d'hydrogène lors des cycles effectués sur ce mélange Mg-SiC est donc beaucoup plus rapide et complète que dans le cas de la poudre de magnésium seul.

Les exemples décrits ci-dessus permettent d'illustrer les avantages que l'on peut obtenir grâce à la présente invention, à savoir :

— La composition à base de magnésium peut être préparée par une simple opération de cobroyage assurant un mélange très intime, sans nécessiter d'autres opérations de fabrication onéreuses, telle que la fusion.

— Le remplacement d'une quantité relativement faible du magnésium utilisé pour le stockage d'hydrogène par un agent séparateur inerte approprié qui s'obtient facilement sous la forme d'une poudre d'un métal, alliage, oxyde, carbure ou siliciure, permet d'assurer une conversion très rapide du magnésium en l'hydrure de magnésium, et vice versa.

— Ces avantages peuvent être assurés par de faibles quantités d'additifs à bas prix, tels que le fer, le cuivre et le carbure de silicium par exemple.

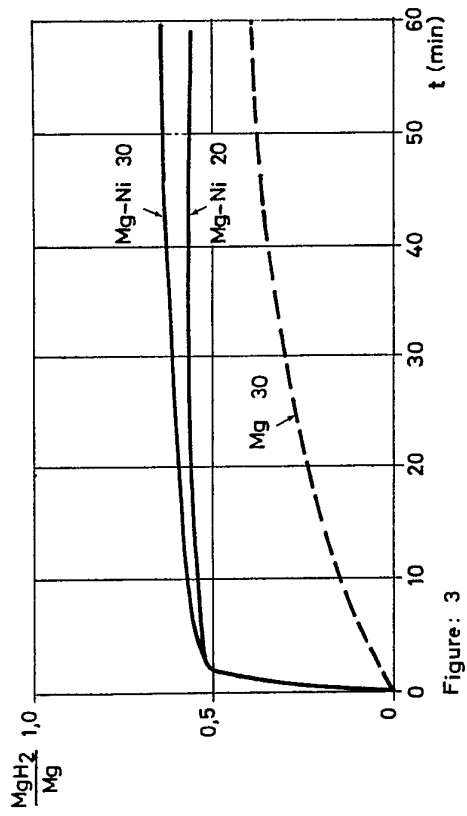


Figure : 3

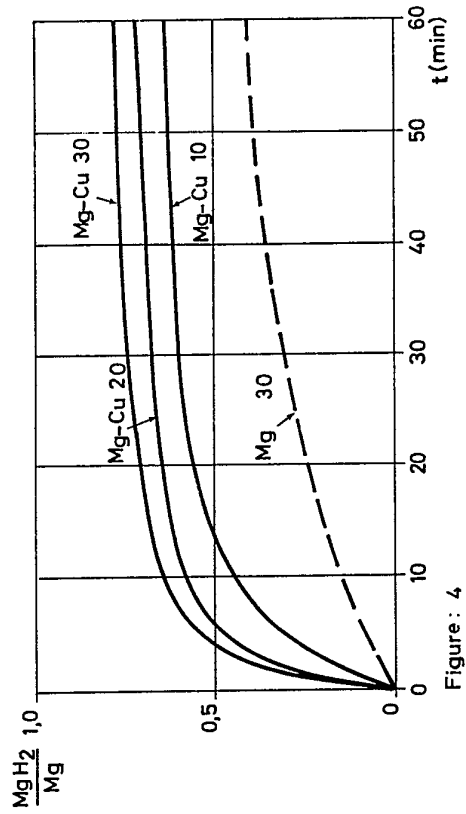


Figure : 4

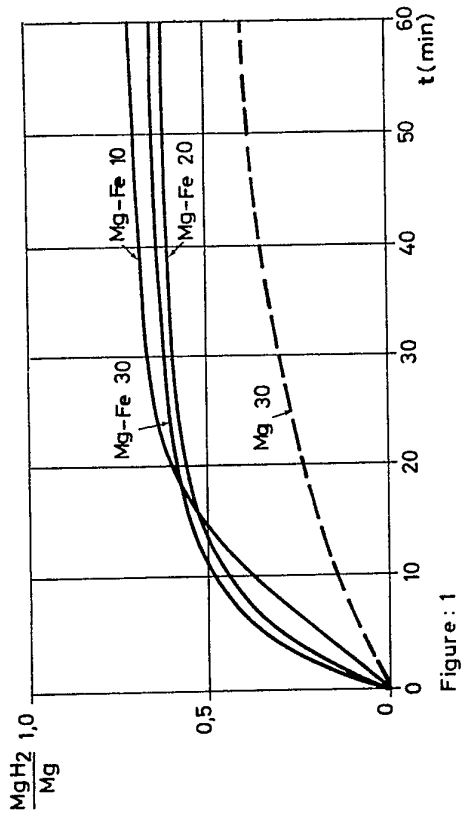


Figure : 1

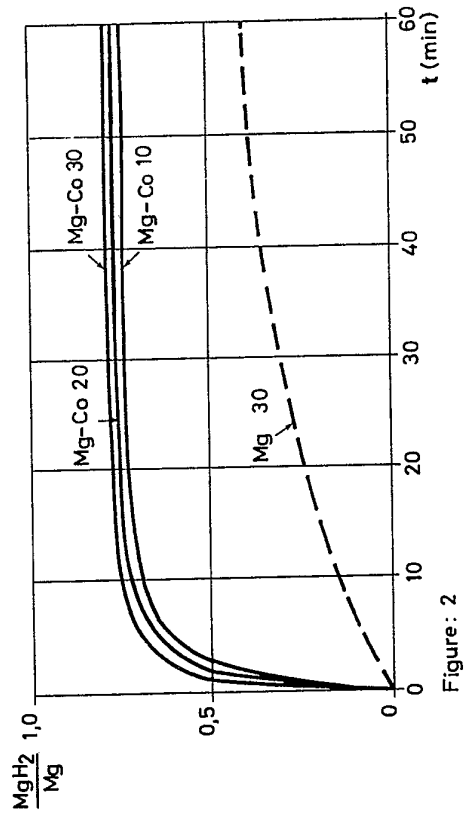


Figure : 2

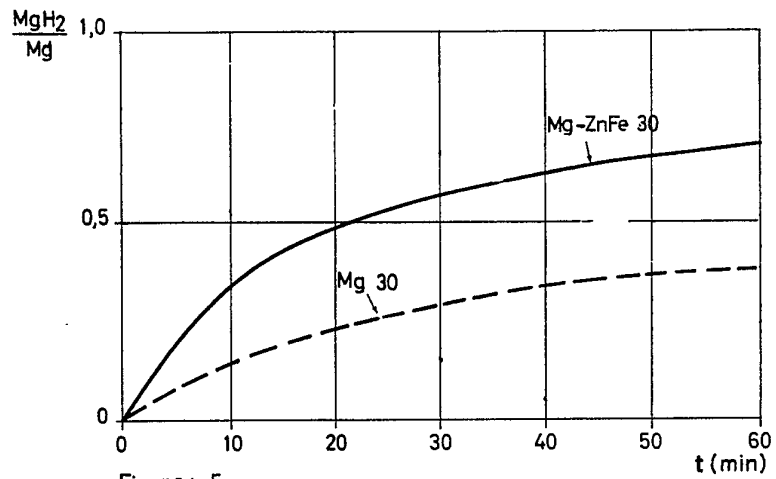


Figure : 5

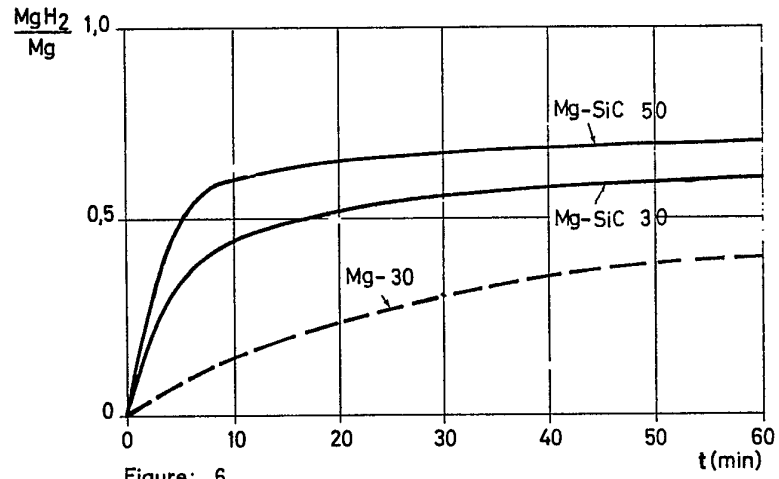


Figure : 6