

GAT 4 PRODUCTION ET STOCKAGE DE L'HYDROGENE

Rapport juillet 2004

Le GAT Production et Stockage de l'Hydrogène rassemble une vingtaine d'équipes concernées par ces deux aspects de la technologie Hydrogène, les procédés de stockage devant s'adapter aux conditions de production (débit, température, pression, pureté du gaz...). L'hydrogène peut devenir l'un des vecteurs d'énergie majeur dans l'avenir. Les applications de l'hydrogène dans le domaine de l'énergie sont en effet nombreuses et sont d'un intérêt évident pour répondre à la demande de la société en terme de développement durable. Cela nécessite cependant que plusieurs verrous technologiques soient dépassés. De plus cette technologie se trouvera confrontée lors de son déploiement à des questions socioéconomiques (acceptabilité sociale des innovations envisagées, faisabilité économique...), il est donc paru intéressant d'associer à notre démarche une équipe de sciences sociales.

Les laboratoires concernés sont les suivants :

6 pour la Production :

- Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique (Poitiers)
- Laboratoire IMP (Odeillo)
- Laboratoire de Réactivité de Surface (Jussieu)
- Institut de Recherche sur la Catalyse (Villeurbanne)
- Laboratoire d'Application de la Chimie à l'Environnement (Villeurbanne)
- Laboratoire CRTT (Nantes)

12 pour le Stockage :

- Matériaux Carbonés

- Centre de Recherche sur la Matière Divisée (Orléans)
- Institut des Matériaux et Procédés CNRS (Perpignan)
- Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux et des Hautes Pressions (LIMHP) (Villetaneuse)
- Groupe de Dynamique des Phases Condensées (Montpellier)
- Institut de Chimie des Surfaces et Interfaces (ICSI) (Mulhouse)

- Hydrures et réservoir hybride

- Institut de Chimie de la Matière Condensée (Bordeaux)
- Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces (Villeurbanne)
- Laboratoire de Chimie et Métallurgie des Terres Rares (Thiais)
- Université Paris Sud (Orsay)
- Laboratoire de Cristallographie (Grenoble)
- Laboratoire de Mécanique Appliquée (Besançon)
- Laboratoire IMP (Odeillo)

5 pour la Modélisation

- Centre de Thermique de Lyon (CETHIL)
- Laboratoire de Physique Théorique (Orsay)
- Laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée (Nancy)
- LEGI-Greth, CEA (Grenoble)
- LIMSI (Orsay)

PRODUCTION DE L'HYDROGENE

1- Enjeux

L'approvisionnement futur en énergie est confronté au triple problème de l'épuisement et/ou du renchérissement des hydrocarbures fossiles, de l'environnement et des problèmes de sécurité d'approvisionnement. L'hydrogène apparaît comme un bon candidat-vecteur car adapté i) en amont à la plupart des sources d'énergie primaire pour sa production (des hydrocarbures fossiles jusqu'aux sources renouvelables et nucléaires pour le long terme) et ii) en aval comme source d'énergie chimique idéale pour les piles à combustibles, les moteurs thermiques et dans le domaine de la dépollution.

2- Attraits

Les marchés de l'hydrogène sont en pleine croissance du fait de la demande du secteur raffinage (normes anti-pollution). L'hydrogène, à moyen ou long terme, présentera une alternative "propre" aux sources d'énergie conventionnelles pour des applications transports, stationnaires centralisées ou délocalisées, transportable, systèmes de secours, etc. La production industrielle actuelle (500 Mds de m³) augmentera considérablement dans les domaines de l'énergie (pétroliers, gaziers, électriciens), des gaz industriels et des services.

3- Verrous

La production d'hydrogène à bas coût existe actuellement. Les verrous sont de plusieurs sortes :

1- à court terme, améliorer et innover sur les technologies existantes (reformage d'hydrocarbures), du fait de la demande pour les applications décentralisées et embarquées de reformeurs de petit débit, compacts, à cinétique performante et à bas coûts à partir de plusieurs combustibles. En effet, l'investissement est prohibitif lorsque la quantité d'hydrogène à produire est peu importante (< 500 Nm³/h), cas des piles à combustible et applications sur site (gamme 0-300 Nm³/h).

2- à moyen et long terme, développer de nouvelles solutions et technologies de production d'hydrogène en grandes quantités, centralisées ou en délocalisées et peu polluantes vis à vis des gaz à effet de serre.

4- Etat de l'art

Le développement de l'hydrogène en tant que vecteur d'énergie du futur nécessitera une forte évolution vers des modes de *production* durables et une augmentation considérable de cette production en terme de volume. Les principaux modes de production actuels de l'hydrogène sont basés sur le reformage catalytique d'hydrocarbures d'origine fossile comme le gaz naturel (méthane et alcanes légers) et les gaz issus du pétrole (GPL) ou du charbon. Ces technologies éprouvées pour des applications stationnaires à large échelle (ex : production d'hydrogène pour la synthèse de l'ammoniac) requièrent aujourd'hui un nouvel effort de recherche lié à l'émergence de nouvelles applications et/ou contraintes. Ainsi en est-il de la conversion du gaz naturel en gaz de synthèse (CO et H₂) sur les sites d'extraction (ex : plates-formes offshore) ou la génération d'hydrogène comme carburant de pile à combustible pour des applications embarquées (ex: véhicules électriques, alimentation d'ordinateurs portables) ou domestiques (ex: groupes électrogènes). Ces applications envisageables sur le court et moyen terme induisent des axes de recherche novateurs et des ruptures technologiques comme la miniaturisation des procédés (nouvelle technologie des mini- et micro-réacteurs/échangeurs, co-générateurs de chaleur et d'énergie électrique) ou l'ultra purification de l'hydrogène avant admission dans la pile à combustible ou des réacteurs de stockage (teneur requise inférieure à 10 ppm de CO). Comme alternative au reformage d'hydrocarbures d'origine fossile qui contribuent nécessairement à l'accroissement des taux de CO₂ atmosphérique, le reformage catalytique de ressources issues de la bio-masse (bio-gaz, bio-éthanol, bio-huiles) limite par définition un accroissement global du carbone atmosphérique mais requiert également un large effort de recherche pour développer à moyen et long terme de nouveaux procédés compétitifs avec les procédés actuels. La production d'hydrogène par électrolyse de l'eau, très marginale au plan mondial, apparaît en premier abord comme un procédé non polluant mais en fait pose le problème de l'origine de l'électricité requise : hormis le cas de la Norvège par exemple qui dispose d'électricité "renouvelable" par ses ressources hydroélectriques, l'essentiel de l'électricité sera d'origine thermique- donc pollution par le CO₂- ou nucléaire - donc problème de gestion des déchets. D'autres voies alternatives sont également l'objet de recherches actives comme

l'utilisation de l'énergie solaire concentrée comme source de chaleur à haute température et la bio-décomposition de l'eau par des algues et bactéries. Les difficultés technologiques (énergie solaire) ou des rendements extrêmement faibles (procédés biologiques) confinent cependant ces nouvelles voies de synthèse à des perspectives d'applications marginales et à long terme.

5- Les actions engagées au CNRS

Depuis 2002 deux projets ont été financés par le programme Energie du CNRS et l'ACI du Ministère de la Recherche pour la production d'hydrogène. Il faut remarquer que ces deux projets permettent de produire de l'hydrogène sans formation de CO₂ mais sont encore au niveau fondamental et il faut s'attendre à de longues années de recherche avant de voir ces procédés appliqués à l'échelle industrielle. Ils sont décrits succinctement dans ce qui suit :

Production d'hydrogène par des énergies renouvelables

L'objectif de ce projet est d'étudier et de développer les méthodes de production d'hydrogène basées sur des énergies renouvelables et, si possible, sans dégagement parallèle de gaz à effet de serre, afin de mettre en œuvre à plus long terme des procédés totalement propres. Dans ce contexte, l'utilisation de l'eau comme source première de l'hydrogène est à privilégier, et les études décrites dans ce projet se proposent de travailler sur cette base commune. Les solutions envisagées dans ce projet s'inspirent à la fois des capacités naturelles de certains microorganismes à décomposer l'eau, et donc produire de l'hydrogène, grâce à une enzyme de type hydrogénase et aussi par des voies synthétiques mettant en œuvre des modèles biomimétiques. Trois études ont pour cela été proposées. La première utilise les microorganismes eux-mêmes en les mettant en conditions de production d'hydrogène, les seconde et troisième études étant basées sur des approches visant à reproduire artificiellement les mécanismes biologiques menant à la décomposition de l'eau. L'étude n°3 se base sur les processus biologiques pour chercher à élaborer artificiellement des modèles biomimétiques reproduisant l'action des enzymes hydrogénases dans l'appareil photosynthétique, tandis que l'étude n°2 se focalise sur l'élaboration d'électrocatalyseurs/photocatalyseurs spécifiques et efficaces inspirés de l'analyse structurale des enzymes hydrogénases

Production d'hydrogène par énergie solaire

Ce projet vise à répondre à la question : le solaire thermique, source de chaleur à moyenne et haute température (500 à 1300°C et plus) peut-il concurrencer, à terme, la filière : conversion thermodynamique/électrolyse pour la production d'hydrogène et représenter une alternative aux combustibles fossiles non renouvelables générateurs de gaz à effet de serre ? Les conséquences des spécificités de la source d'énergie (rayonnement, haute température, intermittence) pour les procédés seront particulièrement étudiées.

Les voies proposées sont : le craquage d'hydrocarbures, le reformage non catalytique à haute température et la décomposition de l'eau par cycles thermochimiques. Malgré un positionnement du projet sur des perspectives à long terme, des résultats significatifs sont attendus à court terme : dimensionnement d'un pilote de craquage ; résultats préliminaires pour le reformage ; recommandations, outils de sélection et simulateur de systèmes solaires à concentration pour les cycles thermochimiques. On doit noter des résultats très intéressants sur le craquage du méthane à haute température produisant seulement de l'hydrogène et du noir de carbone facile à récupérer et directement utilisable à l'échelle industrielle.

6- Les actions proposées en 2004

Purification de l'hydrogène issu du reformage d'hydrocarbures en vue d'alimenter une pile à combustible (PAC).

Le projet entend se concentrer sur l'étape déterminante de purification ultime de l'hydrogène qui conditionne la durée de vie et l'efficacité de fonctionnement de la PAC : l'oxydation préférentielle du CO résiduel en sortie des réacteurs de gaz shift pour l'amener à la teneur cible finale inférieure à 10 ppm. Une seconde option de purification par méthanation du CO résiduel sera également considérée comme appoint possible lors des phases transitoires susceptibles de provoquer des pics de CO difficiles à gérer.

En terme d'ingénierie, la cible envisagée concerne le développement de systèmes adaptés à une gamme de puissance PAC de quelques watts à 5 kW.

Développement de phases actives et sélectives pour la réaction d'oxydation préférentielle du CO dans l'hydrogène

Les catalyseurs à base d'or supportés sur supports réductibles sont connus pour catalyser la réaction d'oxydation du CO à température ambiante ou sub-ambiante et un certain nombre de travaux sont en cours dans la communauté internationale pour adapter ces catalyseurs à cette réaction en présence d'excès d'hydrogène. Des catalyseurs (monométalliques ou associés à un autre métal) seront préparés sur différents oxydes à l'aide de méthodes qui permettent de contrôler la taille des particules métalliques et la teneur en or sur ces supports. Ils seront ensuite testés, les meilleurs catalyseurs seront sélectionnés. On pourra tenter d'éliminer les éventuelles traces résiduelles de CO par méthanation à l'aide de catalyseurs à base de nickel supporté sur silice.

Dépôt des phases actives sur supports structurés et étude mécanistique

A l'issue de la sélection d'une ou plusieurs formulations catalytiques optimisées, une étude du dépôt en couches minces et stables (wash-coating) de ces phases actives sur des supports structurés (monolithes cordiérites et métalliques, mousses, micro-structures) sera conduite et une étude mécanistique sera engagée sur les éléments sélectionnés (par méthodes cinétiques non stationnaires utilisant les molécules marquées pour le traçage du carbone, ^{13}C , de l'oxygène, ^{18}O , et de l'hydrogène, D.) pour optimiser les conditions opératoires de la réaction et, en retour, la formulation catalytique elle-même. Sur la base des conclusions mécanistiques, la modélisation d'un schéma cinétique sera réalisée.

Evaluation des performances du réacteur sous pression et étude cinétique

Après modification d'un banc de test catalytique, pour un fonctionnement moyenne pression, une étude cinétique détaillée sera réalisée sur des échantillons de formulation optimisée. Il conviendra en effet d'évaluer l'influence des pressions partielles des différents réactifs et produits, de la température, de la pression totale, du temps de contact et du temps de travail (stabilité).

Les données cinétiques obtenues sous pression permettront de consolider le modèle développé auparavant sous pression atmosphérique. En outre l'usage de la pression permettra éventuellement un transfert direct dans des systèmes de stockage par hydrures métalliques.

Mesure et modélisation des transferts thermiques

Un premier objectif consiste à maîtriser les échanges de chaleur et de masse dans les structures favorables pour réaliser les réactions chimiques. Par exemple, dans le cas de matériaux structurés comme les mousses métalliques, il a été développé des moyens pour la détermination des propriétés thermiques des mousses ainsi que la caractérisation du comportement thermo-hydraulique de ces structures en simple phase et en régime d'évaporation. Une des étapes consiste à déterminer la conductivité thermique des structures. Cette étude sera basée sur l'utilisation conjointe d'expériences spécifiques et de modèles numériques et/ou analytiques

Intégration des écoulements, des transferts de matière et de chaleur pour une modélisation complète du système étudié et son dimensionnement

L'intégration complète des données de cinétiques, de transferts thermiques et de matière sera réalisée par application de la méthode de **Boltzmann-sur-réseau**, une technique numérique qui permet de calculer l'écoulement, le transfert de matière et de chaleur dans une géométrie complexe. Cette approche a déjà été testée avec succès pour un écoulement dans une mousse métallique. Dans ce projet il s'agirait d'appliquer d'abord cette technique à la simulation de l'écoulement couplé à la réaction chimique et au transfert de chaleur. On représenterait ainsi le comportement du système à l'échelle des pores du milieu poreux. Cette simulation serait alimentée par les connaissances sur la cinétique de réaction et sur le transfert de chaleur obtenues par les autres partenaires. Une série de ces simulations sous des conditions très variées, des 'expériences virtuelles' à petite échelle, permettraient d'obtenir les connaissances nécessaires pour construire une simulation à l'échelle du réacteur. Cette dernière simulation, qui traiterait un milieu homogène équivalent, utiliserait des techniques numériques classiques. Dans une ultime étape, elle pourrait servir à optimiser le dimensionnement du réacteur.

STOCKAGE DE L'HYDROGENE

1- Enjeux

Le stockage est l'un des verrous technologiques pour l'utilisation de l'hydrogène en tant que vecteur d'énergie. Il doit permettre d'une part un haut degré de sécurité et d'autre part, des facilités d'usage en terme de capacités de stockage et de dynamique de stockage/déstockage pour permettre à différentes applications de fonctionner dans des conditions techniques acceptables. Pour que l'hydrogène devienne une solution viable aux problèmes que les besoins d'énergie posent à l'environnement, les procédés de stockage devront donc être sûrs, économiques et adaptés à une multitude d'utilisation dans le futur : applications mobiles pour le transport et dispositifs portables ou stationnaires.

2- Les différentes solutions pour le stockage

Aujourd'hui, plusieurs méthodes de stockage fournissent des potentialités intéressantes mais elles demandent encore de nombreuses recherches avant la réalisation de prototypes réalistes et le développement industriel. Les différents modes présentent chacun leurs avantages et leurs inconvénients selon des critères économiques, énergétiques, capacité massique et volumique de stockage, sécurité et cinétique de stockage/déstockage.

Pour le court terme, des voies d'applications basées sur H₂ liquéfié ou sur le gaz pur sous très haute pression semblent se dessiner. Cependant des problèmes majeurs subsistent liés au comportement et à l'endommagement des matériaux et des structures, et à leur fiabilité en terme de sécurité.

Les deux voies les plus prometteuses pour résoudre ce problème reposent sur la mise au point de systèmes à base de nouveaux matériaux à haute capacité de stockage : hydrures métalliques réversibles dans des conditions de température et de pression voisines des conditions ambiantes et matériaux carbonés (nanostructurés, charbons activés etc.) pour le stockage de l'hydrogène par adsorption/compression à pression réduite (20 MPa) par rapport au stockage par compression et à température ambiante (> 70 MPa). Les verrous principaux sont l'obtention de ces nouveaux matériaux et systèmes associés de stockage satisfaisant aux critères principaux : capacités volumique et massique et coûts économique et énergétique. Cette obtention passe par la conception, la synthèse et la caractérisation de nouveaux matériaux, la maîtrise de leur production à des coûts raisonnables, une meilleure compréhension des phénomènes physico-chimiques d'interaction hydrogène / matériaux, la maîtrise de la mise en œuvre de ces matériaux dans des réservoirs adaptés et de la dynamique du stockage/déstockage dans ces réservoirs (résolution des problèmes thermiques, notamment).

Dans l'état actuel d'avancement, chacune de ces deux voies a un potentiel de progrès important et peut arriver à satisfaire les spécifications des différentes applications stationnaires et mobiles; aussi est-il nécessaire de poursuivre les développements en parallèle dans ces deux voies au moins pendant quelques années avant de faire un éventuel choix. De plus, si chacune de ces voies satisfait les critères massiques et volumiques, il est probable que chaque voie trouvera ses propres marchés, selon le rapport performances/coût et conditions d'utilisation. Enfin, une nouvelle voie prometteuse à explorer dans le programme concerne les procédés associant production électrolytique (à partir d'eau) directement au stockage de l'hydrogène dans un matériau adsorbant.

3- Etat de l'art

Stockage de l'hydrogène sous des formes conventionnelles

Des réservoirs classiques pouvant supportés de hautes pressions ont été testés sous des pressions allant jusqu' à 300 bars et ont été régulièrement remplis sous des pressions de 200 bars et ceci dans plusieurs pays.

Stocker 4 kg d'hydrogène nécessite un volume de 225 litres ou 5 réservoirs de 45 litres chacun. De nouveaux réservoirs hautes pressions en matériaux composites renforcés par fibres de carbone ont été développés ; ils sont testés sous 600 bars et remplis régulièrement sous 450 bar pour un usage régulier. Cependant ils ont besoin d'un revêtement intérieur inerte pour éviter que l'hydrogène sous haute pression ne réagisse avec le polymère. Ainsi une autre solution est d'utiliser un réservoir en aluminium inerte vis-à-vis de l'hydrogène et de le renforcer extérieurement avec un revêtement en fibres de carbone. Des réservoirs sphériques de diamètre d'un peu moins de 60 cm sont capables de contenir 4 kg mais d'un point de vue pratique une forme cylindrique est préférable.

Ces réservoirs haute pression, peuvent contenir lorsqu'ils sont pleins 4 % en masse d'hydrogène mais présentent des inconvénients majeurs : le carburant hydrogène doit être accessible pour des pressions allant de 450 bars à zéro de surpression, ce qui rend nécessaire la mise en place d'un dispositif annexe de contrôle de pression. Les réservoirs haute pression présentent un risque considérable, la compression est la plus dangereuse et la plus compliquée des solutions. Au Japon, les véhicules transportant ces réservoirs, sont interdits sur les routes.

La condensation en hydrogène liquide ou même solide est particulièrement intéressante d'un point de vue de l'augmentation de la masse par unité de volume. La densité de l'hydrogène liquide est de 70.8 kg m^{-3} (70.6 kg m^{-3} pour le solide). La température de condensation à 1 bar est de -252 °C et l'enthalpie d'évaporation au point d'ébullition s'élève à 452 kJ kg^{-1} . Comme la température critique de l'hydrogène est de -241 °C , les récipients d'hydrogène liquide sont des systèmes ouverts pour éviter de fortes surpressions. Ainsi, le transfert de chaleur à travers le récipient entraîne directement une perte d'hydrogène. De larges récipients ont un rapport surface /volume inférieur aux petits récipients, donc la perte d'hydrogène est elle même plus faible. L'hydrogène évaporé en continu peut être brûlé de façon catalytique avec l'air et à l'aide de système de sécurité de surpression ou être absorbé par un hydrure métallique.

Des cryotechniques pour refroidir ou des unités de stockage isolées à basse température sont développées pour des technologies de l'espace. L'hydrogène liquide est un carburant pour le Shuttle Space et Ariane. Un avion militaire Lockheed et un supersonique Tupolev ont volés avec des moteurs alimentés à l'hydrogène liquide. BMW a construit des stations à hydrogène liquide et mis en service des voitures à hydrogène utilisant des réservoirs limitant la perte par évaporation à 1.5 % en masse par jour.

Adsorption de l'hydrogène par des solides de grandes surfaces spécifiques.

L'hydrogène s'adsorbe à la surface des solides en fonction de la pression et la température. La condensation d'une monocouche d'hydrogène sur un solide entraîne l'adsorption de $1.3 \cdot 10^{-5} \text{ mol m}^{-2}$ d'hydrogène. Dans le cas d'une couche de graphène de surface spécifique de $1315 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, la concentration théorique maximale est de 0.4 H par atome de carbone ou 3.3 % en masse sur les couches.

Sur le carbone actif avec une surface spécifique de $1315 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 2 % en masse d'hydrogène est adsorbée à une température de 77 K. Sur le graphite nanostructuré à 77K, la quantité d'hydrogène adsorbée de façon réversible correspond à la surface spécifique de l'échantillon soit 1.5 % en masse pour $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ de surface spécifique en accord avec les calculs. Le graphite nanostructuré produit par broyage pendant 80 heures sous 1 MPa d'hydrogène contient jusqu'à 0.95 atome d'H par atome de carbone ou 7.4 % en masse. 80% va se désorber à une température au dessus de 600 K. Evidemment, l'adsorption sous haute pression peut être réalisée sur des structures planes graphitiques à basse température.

Des résultats contradictoires ont été publiés, concernant le stockage de l'hydrogène dans des nanotubes de carbone. La controverse est due en majorité à une caractérisation insuffisante des carbones utilisés. C'est souvent un mélange de tubes ouverts et fermés, de différents diamètres, avec d'autres espèces carbonées dont seulement quelques unes seront étudiées par microscopie à transmission électronique. Des résultats remarquables (plus de 60% massique d'hydrogène dans des fibres de carbone) n'ont jamais pu être reproduits. Le stockage de 6 à 8% massique d'hydrogène dans des tubes ouverts par ultrasons a été contredit car attribué à la contamination des particules métalliques aptes à stocker l'hydrogène. Le stockage réel de ces matériaux est seulement de 1% massique

Plusieurs adsorbants carbonés ont montré une capacité de stockage intéressante à 77K et 1 bar. Par ailleurs il a été conclu que les adsorbants microporeux tels que zéolites et carbones activés ont des capacités d'adsorption appréciables.

En tenant compte de l'ensemble de ces résultats on peut considérer que d'un point de vue fondamental il est intéressant de continuer les recherches sur l'interaction de l'hydrogène avec différentes nanostructures à condition qu'elles soient bien caractérisées. Il reste à démontrer que parmi ces composés on pourra trouver un matériau de stockage utilisable pour les applications

Stockage de l'hydrogène dans les hydrures métalliques

Plusieurs métaux et alliages sont capables d'absorber de manière réversible une grande quantité d'hydrogène. L'absorption peut se faire en utilisant le gaz hydrogène ou les atomes d'hydrogène d'un électrolyte. L'hydrogène moléculaire est dissocié à la surface avant l'absorption ; deux atomes H se recombinent en H_2 à la désorption. La thermodynamique de la formation de l'hydrure à partir de

l'hydrogène gazeux est décrite par les isothermes pression-composition.. Les isothermes montrent un plateau, correspondant à la coexistence de la solution solide (α) et de l'hydrure (β), dont la longueur détermine la quantité de H_2 pouvant être stockée de manière réversible lors d'une faible variation de pression. Le plateau ou la pression d'équilibre dépend fortement de la température et est lié au changement ΔH et ΔS de l'enthalpie et entropie, respectivement. Comme le changement d'entropie correspond au passage de l'hydrogène gazeux à l'hydrogène dissous, il est environ de $130 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ pour tous les systèmes métal hydrogène. Le terme enthalpie caractérise la stabilité de la liaison métal hydrogène. Pour obtenir une pression d'équilibre de 1 bar à 300 K, ΔH doit s'élever à 19.6 kJ mol^{-1} La température pour laquelle un système métal hydrure peut fonctionner, est déterminée par le plateau de pression à l'équilibre thermodynamique et la cinétique de la réaction.

Plusieurs éléments forment des hydrures, par exemple $PdH_{0.6}$, les terres rares TRH_2 , TRH_3 ou MgH_2 , aucun de ceux-là n'ont des pression et température attrayantes pour le stockage mobile de l'hydrogène (1-10 bar, 0-100 °C, pour une enthalpie de 15 à 24 kJ mol_H^{-1}). La découverte de l'absorption de l'hydrogène par des composés intermétalliques a généré de grands espoirs et a stimulé mondialement les efforts de R&D. Les composés les plus connus et leurs propriétés sont regroupés dans le tableau ci dessous.

Composés intermétalliques et leurs propriétés de stockage de l'hydrogène					
Type	Composés	Hydrures	Structure	Mass%	Peq, T
Elément	Pd	$PdH_{0.6}$	Fm3m	0.56	0.020 bar, 298 K
AB_5	$LaNi_5$	$LaNi_5H_6$	<i>P6/mmm</i>	1.37	2 bar, 298 K
AB_2	ZrV_2	$ZrV_2H_{5.5}$	<i>Fd3m</i>	3.01	10^{-8} bar, 323 K
AB	FeTi	$FeTiH_2$	<i>Pm3m</i>	1.89	5 bar, 303 K
A_2B	Mg_2Ni	Mg_2NiH_4	<i>P6222</i>	3.59	1 bar, 555 K
Cubique centré	TiV_2	TiV_2H_4	b.c.c.	2.6	10 bar, 313 K

De nombreuses idées novatrices sont en cours d'investigation en vue d'améliorer la densité massique. Par exemple, des nouvelles familles sont en cours d'étude dans de nombreux laboratoires japonais dans le cadre du programme Protium mais aussi dans des laboratoires européens et chinois. Ils comprennent le vanadium, zirconium et titane, éléments électropositifs combinés aux métaux de transition 3d et 4d. Ceux-ci délivrant des capacités réversibles approchant 3 % en masse autour de la température ambiante.

Une densité massique plus élevée peut être atteinte seulement avec des éléments légers tels que le calcium et le magnésium. En fait, Mg forme le composé ionique MgH_2 contenant 7.6 % en masse d'hydrogène. Mais sa formation à partir de Mg et de l'hydrogène gazeux est très lente et la pression de plateau à l'équilibre de un bar demande une température de 300 °C. Différents processus ont été essayés afin d'améliorer la cinétique. La création d'un alliage avec Mg avant de l'hydrogéner est une autre approche : Mg_2Ni forme un alliage ternaire Mg_2NiH_4 qui peut contenir 3.6 % en masse d'hydrogène.

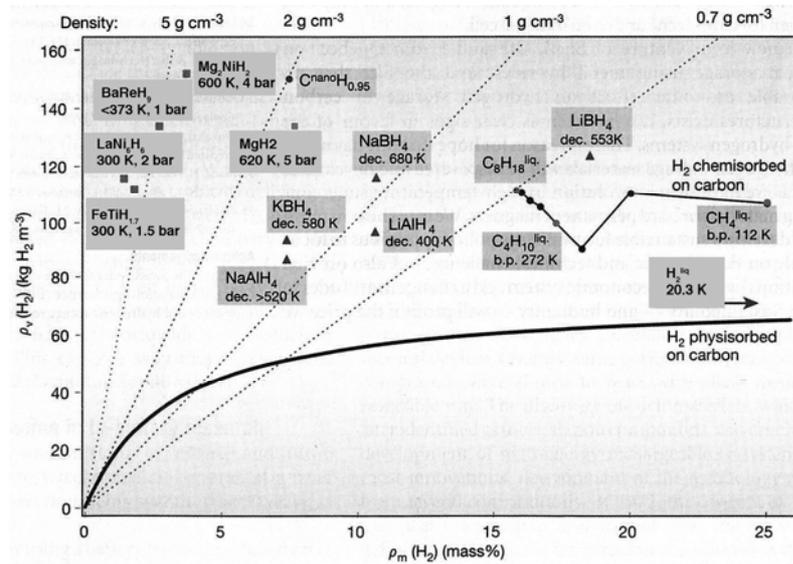
Une approche différente consiste en l'utilisation de matériaux composites, dans lesquels les propriétés des composants sont combinées en vue d'atténuer leurs faiblesses. Par exemple, le Mg a été broyé avec le carbone graphite ou mélangé avec des hydrures ayant des cinétiques rapides, tels que $LaNi_5$ ou Mg_2Ni . Les capacités obtenues ont des valeurs intermédiaires entre celles des composants.

Alanates et autres hydrures légers.

Des éléments parmi les plus légers de la classification périodique, par exemple le lithium, bore, sodium et aluminium, forment avec l'hydrogène des composés ioniques stables. La teneur en hydrogène atteint des valeurs jusqu'à 18 % en masse pour $LiBH_4$. Cependant de tels composés désorbent l'hydrogène seulement à des températures comprises entre 80 et 600 °C. Le caractère réversible de la réaction n'est pas encore défini pour tous les systèmes. Bogdanovic et Schwickardi ont montré en 1996 que la température de décomposition de $NaAlH_4$ pouvait être abaissée en dopant l'hydrure avec TiO_2 . Le même groupe a montré le caractère réversible de la réaction pour plusieurs cycles d'absorption/désorption. Ceci constitue un bon exemple du potentiel de tels hydrures qui ont été découverts il y a plus de 50 ans. Cependant plusieurs points restent à éclaircir. Premièrement, est-ce

que la température élevée de désorption est due à une cinétique lente du système ou due à la stabilité thermodynamique du composé. La cinétique peut être améliorée par l'emploi de catalyseurs appropriés au système et par broyage mécanique ainsi que par l'introduction de défauts. Deuxièmement, quelles sont les conditions pour qu'une réaction soit réversible ? Par exemple la formation et stabilisation de clusters d'un composé intermétallique de métal issu de la désorption. Troisièmement, qu'est ce qu'une réaction de désorption et quels sont les produits des réactions intermédiaires (décomposition en plusieurs étapes)?

La figure ci dessous permet de classer les différents composés en fonction de leurs teneurs en hydrogène massique et volumique.



4. Les actions engagées au CNRS et MR

Depuis 2002 plusieurs projets ont été financés par le programme Energie du CNRS et l'ACI du Ministère de la Recherche sur les différentes méthodes de stockage de l'hydrogène. Ils concernent une vingtaine de laboratoires et sont décrits succinctement dans ce qui suit

Adsorption Haute Pression sur les Nanotubes de Carbone

Pour tenter de résoudre une partie du problème du stockage par adsorption, nous nous attacherons à mettre au point des systèmes à base de nouveaux matériaux présentant des valeurs de capacité de stockage prometteuses : les carbones nanostructurés. La principale difficulté réside dans l'obtention de ces matériaux. Dans l'état actuel d'avancement, il a été décidé de poursuivre le travail théorique de simulation. Nous nous sommes intéressés à des systèmes nanoporeux idéaux. Ainsi, nous avons montré la possibilité d'optimiser le confinement stérique par l'étude du dimensionnement des nano-espaces poreux permettant ainsi l'augmentation de la capacité de stockage d'un faisceau de nanotubes de carbone constitués de 16 tubes ($\Phi=0.65\text{nm}$) parallèles placés dans une structure hexagonale 3D. La capacité de stockage limite calculée s'élève à 1.9wt% à température ambiante et haute pression (20MPa). Nous avons également démontré la possibilité qu'ont les nanotubes de carbone ouverts d'adsorber jusqu'à 2 fois plus de gaz que des nanotubes couramment utilisés (fagots de tubes fermés). Ce résultat a par ailleurs été validé par l'expérimentation à partir d'une détente volumétrique du gaz. A l'avenir, les mesures d'adsorption se feront sur des matériaux purifiés possédant des caractéristiques adaptées.

Stockage Basse Pression dans des Hydrures Métalliques

De nos jours, les hydrures métalliques réversibles constituent le seul système qui a prouvé son efficacité réelle pour le stockage de l'hydrogène à pression et température normales. Néanmoins, pour les performances de ces matériaux soient optimales, pour les applications mobiles le principal verrou est l'augmentation de leur capacité massique tout en conservant des cinétiques rapides pour l'absorption et la désorption de l'hydrogène. C'est dans cette optique que nous avons travaillé au développement de nouveaux alliages légers à base de magnésium afin d'obtenir des propriétés thermodynamiques et cinétiques adaptées aux applications. En relation avec la thermodynamique, nous nous sommes intéressés au composé amorphe Mg₅₀Ni₅₀. Ce composé possède une capacité de

stockage de 1.5wt% massique sous forme de solution solide. Bien que cette capacité soit encore insuffisante, ce composé reste très intéressant en raison de sa faculté d'absorber de façon réversible l'hydrogène à température ambiante avec des cinétiques rapides. Des études cinétiques ont aussi été menées pour le magnésium métallique qui présente une capacité massique très élevée de 7.6wt%. En revanche, le magnésium possède une faible activité catalytique pour la dissociation de l'hydrogène, ce qui entraîne des cinétiques d'absorption lentes y compris à hautes températures (300°C). En parallèle, nous avons montré que l'ajout de phases catalytiques permet d'accélérer l'absorption et la désorption de l'hydrogène de façon spectaculaire. Ces phases sont en l'occurrence soit des oxydes de métaux polyvalents (Cr_2O_3 et WO_3) soit des métaux de transition (Ti, V, et Nb).

Stockage de l'hydrogène dans des matériaux carbonés nanostructurés de porosité contrôlée

Les travaux récents montrent une grande divergence des performances de stockage de l'hydrogène sur divers matériaux carbonés, souvent mal caractérisés et hétérogènes. Notre objectif est donc d'élaborer des carbones de porosité bien définie, notamment par des techniques de réplique et par activation, et de caractériser leur organisation multi-échelles (structure, microtexture) par Microscopie Electronique en Transmission couplée à l'analyse d'images et par adsorption/désorption d'azote ou de CO_2 . Ensuite, la capacité de stockage réversible de l'hydrogène sera mesurée par volumétrie (à 77K jusqu'à 1 bar et à 253K jusqu'à 70 bar), et par réduction cathodique de l'eau sur une électrode en carbone. On recherchera les corrélations entre les capacités de stockage et les caractéristiques structurales et microtexturales des matériaux carbonés. L'insertion de l'hydrogène dans ces carbones sera modélisée par simulation de type Monte-Carlo à l'échelle atomique.

Stockage de l'hydrogène dans les nanostructures carbonées

Ce projet vise à améliorer les connaissances sur le stockage de l'hydrogène par adsorption dans les nanostructures carbonées sous pression du gaz. Nos efforts porteront sur la synthèse des matériaux suivant divers procédés (CVD, solaire...), leur caractérisation (structure, surface, texture), leur mise en forme et leur capacité d'adsorption (expérience et simulation). Cette dernière sera systématiquement mesurée sur un banc unique (20 MPa, 20°C) afin d'éviter les problèmes de reproductibilité liés à l'utilisation de divers bancs. Nous mettrons en place des collaborations depuis la synthèse des matériaux jusqu'à la compréhension des phénomènes de base. Les difficultés expérimentales résident dans la synthèse des matériaux carbonés nanostructurés, dans l'amélioration du dispositif de stockage par adsorption sous pression et du banc de régénération des matériaux par traitement thermique. Nous étudierons la corrélation entre les performances et la structure des systèmes afin de définir de nouveaux matériaux optimisés.

Stockage réversible de l'hydrogène dans des hydrures métalliques légers avec conductivité thermique améliorée

Ce projet est consacré au développement de nouveaux alliages légers ayant une forte capacité de stockage réversible d'hydrogène (2-4% massique) pour des valeurs de température et de pression voisines des conditions ambiantes. Dans ce but, des composés intermétalliques de type AB_n ($n=0.5, 1, 2$ et 5), des solutions solides base Vanadium et des poudres de Magnésium activé seront étudiés. Pour nous rapprocher des applications réelles, la cinétique de transfert de l'hydrogène sera améliorée en utilisant des liants graphitiques de haute conductivité thermique. Ce projet doit nous permettre de proposer de réservoirs adaptés au stockage de l'hydrogène pour des systèmes stationnaires, des applications embarquées ou du micro-stockage.

Modélisation thermique et mécanique du stockage d'hydrogène par adsorption

Ce projet vise à améliorer les connaissances du comportement thermique d'un réservoir de stockage réversible d'hydrogène destiné à alimenter une pile à combustible. On sait en effet que les écarts de température mis en jeu dans un réservoir à adsorption susceptible d'être employé pour une application automobile sont suffisamment grands pour compromettre la faisabilité d'une telle solution : ce travail vise donc à apporter des connaissances et des outils de modélisation en vue de la construction ultérieure d'un prototype dont les aspects thermiques seront maîtrisés. Des outils numériques visant à la description du champ thermique seront réalisés. Diverses solutions visant à améliorer les échanges thermiques dans les endroits sensibles seront envisagées. Une contribution à la mise en forme des matériaux de stockage est incluse ainsi que les bases d'un dimensionnement de l'enveloppe externe du réservoir.

Analyse et développement d'une solution hybride combinant les voies solides et gazeuses pour le stockage d'hydrogène

Le projet concerne le développement d'une solution hybride stockage d'hydrogène, combinant deux voies différentes dans le but de bénéficier des avantages de chacune d'entre elles et d'en diminuer les inconvénients. La solution qui sera étudiée consiste à associer dans un même réservoir une enveloppe de cœur sous pression, contenant l'hydrogène utile et une enveloppe externe emprisonnant un intermétallique formateur d'hydrure dont la fonction principale est de permettre, en cas de défaillance de la première enveloppe, la capture d'hydrogène et l'abaissement des pressions supportées par la partie externe du réservoir. L'analyse de la faisabilité de ce concept s'appuie sur la maîtrise de : la durabilité des différentes barrières, l'adaptation et le développement d'hydrures compatibles en terme de vitesse d'absorption et de la connaissance précise de l'ensemble des conditions thermiques générées lors de micro fuite d'hydrogène.

5. Les actions proposées en 2004

Stockage réversible de l'hydrogène : utilisation des tétrahydroaluminates.

Les hydroaluminates sont des composés connus depuis une cinquantaine d'années pour la préparation de propergols solides. Parmi : ces hydrures mixtes quelques composés ont montré des aptitudes au stockage de l'hydrogène en particulier le tétrahydroaluminate ou alanate de sodium NaAlH_4 . Le composé présente des conditions de réversibilité compatibles avec une utilisation dans des véhicules à condition d'effectuer des ajouts d'éléments métalliques connus pour leur activité catalytique d'hydrogénation. Ceci permet d'améliorer la cinétique de réaction. Malgré de nombreux travaux développés par des équipes américaines et allemandes ces dernières années, le mécanisme du rôle joué par le «catalyseur» n'est toujours pas établi. L'objectif du projet est donc d'apporter des éléments de compréhension au phénomène observé et ainsi de proposer d'autres catalyseurs améliorant encore les cinétiques de réaction.