

ÉPREUVE COMMUNE DE TIPE 2006 - Partie D**TITRE :****Le stockage embarqué de l'hydrogène**

Temps de préparation :2 h 15 minutes

Temps de présentation devant le jury :10 minutes

Entretien avec le jury :10 minutes

GUIDE POUR LE CANDIDAT :

Le dossier ci-joint comporte au total : 20 pages

Document principal (12 pages) : Texte

Documents complémentaires (8 pages) : 4 tableaux et 10 figures

Travail suggéré au candidat :

Après avoir montré les divers problèmes que constitue l'utilisation de l'hydrogène comme combustible dans une voiture, on comparera l'intérêt de ce combustible avec d'autres connus à l'heure actuelle pour un tel mode de transport.

CONSEILS GENERAUX POUR LA PREPARATION DE L'EPREUVE :

* Lisez le dossier en entier dans un temps raisonnable.

* Réservez du temps pour préparer l'exposé devant le jury.

- Vous pouvez écrire sur le présent dossier, le surligner, le découper ... mais tout sera à remettre au jury en fin d'oral.
- En fin de préparation, rassemblez et ordonnez soigneusement TOUS les documents (transparents, etc.) dont vous comptez vous servir pendant l'oral, ainsi que le dossier, les transparents et les brouillons utilisés pendant la préparation. En entrant dans la salle d'oral, vous devez être prêts à débiter votre exposé.
- A la fin de l'oral, vous devez remettre au jury le présent dossier, les transparents et les brouillons utilisés pour cette partie de l'oral, ainsi que TOUS les transparents et autres documents présentés pendant votre prestation.

Le stockage embarqué de l'hydrogène

Introduction.

5 L'hydrogène est considéré comme le vecteur d'énergie de demain. L'atome d'hydrogène est sous forme d'eau, très abondant sur Terre. Sa molécule est la plus énergétique : 120 MJ/kg, soit 2,5 fois le gaz naturel (Tableau I). L'hydrogène a un contenu énergétique de 39,4 kWh/kg tandis que le charbon, selon sa forme, oscille dans la fourchette 7,8 - 8,7 kWh/kg, soit environ 5 fois moins par unité de masse. Il n'est ni polluant, ni toxique et sa combustion dans l'air ne génère
10 que de l'eau. C'est le plus léger des gaz, ce qui est un facteur positif vis-à-vis de la sécurité (grande vitesse de diffusion dans l'air). En dehors d'une situation dite « confinée » (emprisonné avec de l'air dans un volume fermé), l'hydrogène est moins dangereux que le gaz naturel. Son transport et son stockage (sous pression ou liquide) sont possibles. Il est le combustible idéal des *piles à combustible*ⁱ, le moyen le plus efficace pour convertir l'énergie chimique en énergie
15 électrique.

Dans ce qui suit, nous traiterons plus en détail le problème du stockage embarqué de l'hydrogène pour son utilisation dans les transports. En dehors des questions de fabrication et de coûts, le stockage est au centre des trois problèmes que pose l'utilisation de l'hydrogène à bord d'un véhicule.

20 - La mise en place d'un réseau de distribution exigera d'abord l'émergence d'un mode de stockage standardisé.

- La sécurité, la fiabilité et la facilité d'utilisation des véhicules à hydrogène devront ensuite être du même niveau que celles des véhicules à moteur à combustion interne actuels.

- Enfin, le stockage de l'hydrogène, plus difficile et moins performant que celui des carburants
25 classiques, devra à terme assurer une autonomie similaire à celle des véhicules existants.

Or les objectifs technico-économiques fixés pour le stockage embarqué de l'hydrogène sont essentiellement basés sur les exigences des véhicules (place disponible, poids accordé, coûts souhaitables...) et non sur les capacités et les limitations des différentes technologies.

Les trois modes envisageables

30 À ce jour, trois types de stockage d'hydrogène à bord d'un véhicule peuvent être envisagés.

- Le stockage sous forme liquide à 20 K (-253 °C) sous 10 bars (1 Mpa) permet d'atteindre des densités volumique et massique intéressantes mais nécessite des réservoirs à l'isolation thermique poussée afin de minimiser l'évaporation.
- Le stockage sur des substrats sous forme absorbée, notamment sur des *hydrures métalliques*ⁱⁱ, présente une densité volumique très séduisante mais une densité massique très faible. De plus la cinétique, la température et la pression de *cyclage*ⁱⁱⁱ restent, entre autres, des points difficiles à maîtriser.
- Le stockage sous forme comprimée (actuellement 350 bars, soit 35MPa), enfin, permet d'atteindre une densité massique satisfaisante avec des réservoirs *composites*^{iv}. La densité volumique de stockage reste faible: une pression de 700 bars (70 MPa) est inévitable pour rendre cette technologie compétitive.

Un cahier des charges exigeant

Le cahier des charges, tel qu'il est proposé par le « Department Of Energy » (DOE) américain (Tableau II), est le même pour toutes les voies de stockage potentielles (hydrures chimiques ou métalliques, liquide, gaz comprimé, structures carbonées) mais chacune a ses spécificités. Pour le DOE, la capacité massique (ou énergie spécifique ou densité d'énergie) de stockage doit passer de 4,5% en 2005 (1,5 kWh/kg) à 6% en 2010 (2 kWh/kg) puis à 9% (3 kWh/kg) en 2015, ce qui représenterait un gain d'un facteur 2. La capacité volumique (ou densité d'énergie) de stockage doit être divisée par un facteur 2,25 compte tenu de la place allouée au réservoir. La réduction finale du coût total, d'un facteur 3 (de 6 à 2 \$/kWh entre 2005 et 2015), prend en compte une production de série qui ne suffira probablement pas, à elle seule, pour atteindre cet objectif (figure 1). Le taux de fuite admissible pour les réservoirs est de 1 g d'hydrogène par kg stocké (1 cm³ de gaz à température et pression normales par litre de réservoir et par heure) en 2005.

Les calculs des capacités de stockage massique et volumique de l'hydrogène ainsi que du coût dépendent de la définition du réservoir. Inclut-il, dans le stockage cryogénique par exemple, l'échangeur thermique? Détendeurs et valves font-ils partie du réservoir sous pression? Qu'en est-il de l'emballage métallique des hydrures métalliques? etc. Afin de pouvoir évaluer et comparer des systèmes issus de technologies très différentes, une définition commune des réservoirs à hydrogène a été adoptée, par analogie avec les réservoirs d'essence.

Bien entendu, la prise en compte de tous les périphériques nécessaires au remplissage, à la fixation, à la sécurité, etc. n'en rend qu'encore plus exigeant le cahier des charges du stockage

embarqué. Les constructeurs demandent en effet une autonomie de 500 km environ, eu égard aux habitudes acquises avec les véhicules à moteur thermique. Compte tenu du pouvoir calorifique de l'hydrogène (cf. Tableau I), il est nécessaire d'en stocker environ 5 kg pour une telle autonomie, selon le poids, la puissance et la conception du véhicule. Suivant la progression établie par le DOE (voir plus haut), cela se traduit par les spécifications suivantes pour les futurs réservoirs: un poids de 111 kg, un volume externe de 139 litres et un remplissage en 10 minutes pour un coût de 1000 \$ (830 euros) dès 2005. En 2015, le poids devra être réduit par 2 (55,6 kg), le volume par 2,25 (62 l) et le temps de remplissage par 4 pour un prix total divisé par 3.

En termes de capacités de stockage (systèmes complets), aucune technologie ne satisfait aujourd'hui les objectifs fixés par le DOE pour 2015.

Si les capacités massique et volumique de stockage des réservoirs doivent être améliorées, leur coût de fabrication doit diminuer d'un facteur 3 à 10. Il est cependant plus judicieux d'intégrer le coût du remplissage pour comparer les coûts de stockage. En effet, même si un réservoir cryogénique semble moins cher qu'un réservoir *hyperbare*^v, le coût de liquéfaction de l'hydrogène est probablement plus élevé que celui de sa compression, même à 700 bars.

Le stockage sous pression

Pour améliorer les performances du stockage hyperbare de l'hydrogène, les chercheurs jouent principalement sur deux tableaux: des matériaux de structure et de revêtement interne des réservoirs plus performants et une mise en oeuvre plus économique. Les réservoirs hyperbares sont classés en quatre catégories. Les "type I" sont entièrement métalliques et les "type II" sont métalliques avec un frittage (en principe en fibre de verre) sur leur partie cylindrique. Les "type III" sont en matériaux composites (initialement en fibres de verre et, de plus en plus, en fibres de carbone) dont le *liner*^{vi} est métallique (initialement en aluminium, en acier depuis peu). Les "types IV" sont des réservoirs composites (principalement en fibres de carbone) dont le liner est en polymères (essentiellement thermoplastiques de type polyéthylène ou polyamide).

Les limites des réservoirs métalliques

Au milieu des années 1970, les études sur la fragilisation de l'acier ont montré les limites de l'utilisation, en termes de durée de vie, des réservoirs métalliques pour le stockage de l'hydrogène. De plus, le poids trop important des réservoirs de type I et II ne permet pas d'envisager leur utilisation embarquée. A l'image de ce qui se fait en Amérique du Nord, la réglementation française autorise, depuis le milieu des années 1990, l'homologation et la mise

sur le marché d'appareils à (très) haute pression non métalliques en matériaux composites. Ces réservoirs hyperbares diffèrent par les matériaux constitutifs, le mode de conception et les procédés de fabrication.

100 Le stockage à forte pression (350 puis 700 bars) de l'hydrogène dans les réservoirs est inéluctable si l'on veut atteindre les capacités énergétiques demandées (1,2 kWh/L en 2005). Cependant si la compression à 700 bars ne consomme que 10% d'énergie (5% à 350 bars), la compression au-delà de 350 bars est moins efficace (25 % de capacité de stockage perdu par rapport à la compression d'un gaz parfait).

105 **Légèreté des réservoirs composites**

Le premier avantage des réservoirs composites (types III et IV) est leur légèreté. Une comparaison des masses par unité de volume montre qu'un réservoir en composite présente une masse inférieure de 25 à 75% à celle d'un réservoir en acier de même volume. De même, un
110 réservoir en fibres de carbone à liner plastique permet de gagner 4% de masse par rapport à son homologue à liner aluminium. Une comparaison des indices de performances (ratio pression de service x volume/masse) pour différents types de réservoirs sous pression (figure 2) va dans le même sens: les réservoirs composites de type III ou IV sont incontournables pour le stockage embarqué de l'hydrogène, compte tenu des exigences du cahier des charges (tableau II).

115 **Les atouts des réservoirs à liner plastique.**

Les réservoirs composites de type IV à liner plastique sont plus légers, moins chers et ont des durées de vie supérieures (absence de fatigue en fluage) que les réservoirs à liner aluminium. Des progrès sont surtout recherchés dans le composite (tenue à la pression) et le liner (barrière H₂), deux des trois éléments essentiels des réservoirs de type IV, le troisième étant constitué par
120 les embases permettant la connexion.

Optimiser le composite et parfaire le liner

La seule fibre de carbone constituant le composite extérieur représente environ 40% du prix d'un réservoir composite à liner plastique. Il est donc nécessaire d'en optimiser le dimensionnement (la pression de rupture doit être égale à 2,35 fois la pression de service) et le bobinage par
125 enroulement filamentaire afin de ne pas alourdir le réservoir, mais surtout ne pas trop augmenter le coût final.

L'autre point clé est le développement de thermoplastiques barrières à l'hydrogène, afin de garantir un taux de fuite maximal de $1 \text{ cm}^3/\text{L}/\text{h}$ pour le réservoir et résistants mécaniquement dans une plage de températures de $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ à $+85 \text{ }^\circ\text{C}$. De plus les technologies de mise en œuvre de ces polymères techniques doivent permettre d'obtenir des liners pour une large gamme de volumes (1 à 150 litres) et d'épaisseurs (1 à 10 mm), uniformes, sans contrainte résiduelle, avec une bonne interface avec l'embase et à un faible coût.

Les hydrures

Le stockage sous forme solide de l'hydrogène décrit généralement l'absorption ou l'adsorption de l'hydrogène par un matériau. Certains composés, plus connus sous le nom d'hydrures, sont capables de l'absorber de façon réversible. Il existe aussi des substances carbonées susceptibles d'adsorber, donc de fixer en surface, l'hydrogène. Des sauts technologiques sont espérés dans ce domaine.

Le terme hydrure couvre une grande variété de matériaux qui peuvent être décrits comme des composés contenant des liaisons métal-hydrogène. Les hydrures peuvent être divisés en trois groupes, selon la nature de la liaison métal-hydrogène: ionique, covalente et métallique. Cette nature dépendra de la position de l'élément hôte dans la classification périodique. Les alcalins et les alcalino-terreux forment des hydrures à liaison ionique possédant des liaisons très électro-polaires qui contribuent à les rendre denses et très stables. Les métaux à droite du groupe VIII forment des hydrures à liaison covalente et donc peu électro-polaires, peu stables et peu denses. Des métaux tels que le magnésium peuvent former des hydrures avec deux types de liaison: covalente et ionique. Les métaux de transition forment des hydrures à liaison métallique. Ces hydrures ont fait l'objet de très nombreux travaux dans le cadre du stockage de l'hydrogène, car ce sont les seuls à être réversibles.

L'hydruration et la déshydruration de la plupart des métaux se font selon une réaction directe entre le métal et l'hydrogène: $M + x/2 \text{ H}_2 \rightarrow \text{MH}_x$.

Faibles pressions et compacité

Le stockage sous forme d'hydrure présente deux avantages principaux: la sûreté puisque les pressions mises en œuvre peuvent être faibles (souvent inférieures à la pression atmosphérique) et la compacité puisque les hydrures métalliques possèdent des capacités volumiques

d'absorption élevées. A titre d'exemple, 100 g de palladium (soit 8,3 cm³) permettent de stocker l'équivalent d'un réservoir contenant 7 l d'hydrogène rempli à la pression atmosphérique.

160 L'inconvénient majeur de ce type de stockage est la faible capacité massique d'absorption pour la plupart des hydrures. Celle-ci est généralement comprise entre 0,5 et 2 % ce qui est loin des 6 % requis pour les applications automobiles. De plus, le coût des hydrures est souvent prohibitif: au-delà de 20 euros/kg. Deux types de matériaux semblent actuellement prometteurs au vu de leurs caractéristiques (capacité d'absorption réversible, pression d'équilibre, sensibilité aux impuretés

165 et cinétique d'absorption/désorption; (Tableau III) : les composés à base de magnésium (7 % de capacité massique) et les alanates (jusqu'à 5 %).

Trois familles prometteuses

De nombreuses recherches sont actuellement en cours afin d'améliorer les capacités d'absorption et les cinétiques d'absorption/désorption des hydrures, en vue d'utiliser ces derniers en stockage

170 tampon pour l'alimentation de la pile à combustible. Les recherches s'orientent actuellement vers trois familles d'hydrures, certains hydrures d'alliages AB, les matériaux à base de magnésium et les alanates.

Les hydrures des alliages AB₅ (LaNi₅), AB₂ (ZrMn₂), AB (TiFe) sont les mieux connus de toutes les familles d'hydrures. Cependant, les recherches récentes sur les alliages TiFe, AB₂ et AB₅ ne

175 laissent pas entrevoir de saut technologique permettant une amélioration notable de leurs performances. Les capacités d'absorption de ces alliages sont toujours limitées (< 2 % de capacité massique).

Le magnésium (dopé) ou les alliages à base de magnésium ont des capacités d'absorption importantes (≥ 5 % de capacité massique). Les cinétiques de chargement et de désorption sont très

180 rapides grâce aux découvertes récentes. Le principal problème de ce type de composé reste la trop haute température de désorption de l'hydrogène. De plus les études sur ces alliages n'ont commencé que récemment. Les propriétés cinétiques et thermodynamiques sur des masses plus importantes sont encore inconnues. Enfin, leur mise en oeuvre nécessite des conditions contraignantes: boîtes à gants scrupuleusement inertées tout au long de la fabrication puisque ces

185 matériaux sont pyrophoriques. Un saut technologique pourrait être franchi assez rapidement puisque beaucoup de travaux s'orientent actuellement sur le comportement de ces hydrures utilisés en grande quantité.

Les hydrures de métaux (hors métaux de transition) constituent la troisième famille d'intérêt. Les composés les plus intéressants ici sont les alanates (par exemple: NaAlH_4), étudiés depuis environ cinq ans. Ces composés possèdent une capacité massique d'environ 5 %. La température de désorption de l'hydrogène reste haute et la réhydrogénation demande encore des conditions de pression et de température élevées. De plus, tout comme pour le magnésium, les cinétiques d'absorption/désorption de ces composés sont inconnues lorsqu'ils sont utilisés en grande quantité. Enfin, la manipulation de ces matériaux est aussi très délicate du fait de leur caractère pyrophorique. Malgré ces inconvénients, ces hydrures semblent prometteurs dans la mesure où les recherches ne font que débiter.

Prochains démonstrateurs

Les différentes familles d'hydrures présentent des caractéristiques variées. L'hydruire peut donc être choisi en fonction de l'application: stationnaire ou mobile. Le stockage sous forme d'hydrures apporte donc une très grande modularité et peut être utilisé à court terme pour les applications stationnaires (hydrures de lanthane-nickel...) ou mobiles à plus long terme (hydruire de magnésium et alanates). L'utilisation des hydrures comme moyen de stockage apporte donc un niveau de sûreté et une grande modularité, en particulier pour les applications stationnaires. Des projets destinés à tester des démonstrateurs contenant 10 kg d'hydrures sont actuellement en cours d'études.

Les nanostructures de carbone

Les nanostructures de carbone, matériaux prometteurs dans nombre d'applications, pourraient constituer une voie des plus innovantes pour stocker l'hydrogène. Deux catégories de nanomatériaux carbonés se distinguent pour stocker de l'hydrogène : les *nanotubes*^{vii}, qui font l'objet de nombreux travaux et les *charbons actifs*^{viii}, qui paradoxalement n'ont fait l'objet que de très peu d'études, comparativement aux précédents, pour cette application.

Nanotubes: des propriétés à confirmer

Depuis l'annonce par A. C. Dillon, en 1997, de la possibilité de stocker de l'hydrogène dans les nanotubes, un grand nombre de travaux ont été menés sur ce sujet. Une vingtaine de communications, ces dernières années, mentionnent des valeurs significatives (> 3 % en masse) dont certaines, très récentes, proviennent de la part de laboratoires renommés (6 % en masse à 2 MPa et 77 K annoncés par Honda et le Lawrence Livermore National Laboratory; 3 % à 10 MPa

(100 bars) et température ambiante par Osaka Gas). Dans la majorité des cas, il est malheureusement impossible d'obtenir des échantillons afin de vérifier les propriétés annoncées.

220 Les tests réalisés sur les matériaux disponibles, en provenance de laboratoires extérieurs ou synthétisés au CEA dans ses centres de Saclay et du Ripault, n'ont pas montré d'adsorption significative (Tableau IV), qu'ils aient ou non subi des traitements d'ouverture, de purification ou de dopage. Cela ne permet néanmoins pas de conclure, car les nanotubes peuvent présenter des caractéristiques très variées pouvant conduire à des comportements différents. Les résultats

225 de modélisation ne permettent pas non plus de statuer, car les nombreux auteurs, en fonction des modèles adoptés et des données utilisées, trouvent des valeurs pouvant être très faibles (< 1 % en masse) ou très élevées (~10 % en masse).

Les charbons actifs.

230 Les charbons actifs sont des matériaux connus pour leurs propriétés d'adsorption. Les valeurs intéressantes mesurées sur des produits semi-industriels (Tableau IV) permettent d'envisager leur application dans des réservoirs cryogéniques (figure 5). L'équipe du CEA a pu établir une excellente corrélation entre la capacité d'adsorption en hydrogène des matériaux et leur volume microporeux (correspondant aux pores de diamètres inférieurs à 0,8 nm) (figure 6). Elle a

235 également réussi à synthétiser des charbons actifs possédant des capacités de stockage parmi les plus élevées de tous les matériaux testés (5,5% en masse à 1 MPa (10 bars) et 77 K) (figure 7). Ces matériaux possèdent un taux exceptionnel de pores efficaces (90 % de microporosité), ce qui devrait en faire les meilleurs en termes de compacité; les 30 kg d'hydrogène par m³ de matériau devraient être atteints. Cette solution, même si elle ne permet pas encore d'atteindre les objectifs

240 du DOE pour les applications automobiles, commence à être reconnue compétitive, comme le montrent des déclarations récentes d'industriels de l'automobile. L'étape suivante verra le développement avec un industriel d'un réservoir prototype cryogénique contenant des charbons. D'autres projets sont également engagés en particulier sur le stockage électrochimique de l'hydrogène dans les *aérogels*^{ix} de carbone.

245

Quelques exemples en cours d'études.

Actuellement le stockage de l'hydrogène dans les automobiles est réalisé sous forme liquide ou pressurisée (fig. 10). L'hydrogène liquide a la plus haute densité énergétique. De l'hydrogène

250 pressurisé à plus de 1200 bars (120 MPa) aurait, par exemple, une densité énergétique comparable à celle de l'hydrogène liquide (LH₂) stocké sous 5 bars (0,5 MPa). Du fait du fonctionnement à basse pression, les réservoirs d'hydrogène liquide présentent un grand potentiel de réduction de poids et permettent d'imaginer de nouveaux concepts générant des géométries (réservoirs *Free-Form*) mieux adaptées à la conception des différents véhicules.

255 La pression de service maximale des systèmes de stockage de LH₂ est de 5 bars. L'isolation du réservoir doit répondre à des contraintes élevées car la température de l'hydrogène liquide est de l'ordre de -250 °C. Le réservoir de LH₂ est placé derrière la banquette arrière du véhicule. D'une capacité de 120 litres, il contient environ 8 kg de LH₂, ce qui correspond à 32 l d'essence.

La structure du réservoir est constituée d'une enveloppe interne et d'une coque extérieure, 260 réalisées chacune en tôle d'acier spécial de 2 mm résistant aux basses températures (figure 8). Afin d'obtenir un haut degré d'isolation, un espace de super-isolation de 30 mm d'épaisseur - l'équivalent d'environ 3,5 m de polystyrène - sépare les deux enveloppes. Cet espace est occupé par du vide (à 10⁻⁶ mbar une fois conditionné au froid) et 70 couches de feuilles d'aluminium alternées avec un molleton de fibres de verre. Sur la coquille extérieure est monté un système 265 secondaire encapsulé, contrôlé par le système d'avertissement "gaz"; qui contient les soupapes, le réchauffeur d'hydrogène et les capteurs (de pression, de température et de niveau). Au démarrage du moteur, le gaz est puisé dans le réservoir. Dès que la pression y descend sous un certain seuil, le système de restauration de pression est mis en fonctionnement. Une résistance électrique placée dans le réservoir interne réchauffe l'hydrogène liquide qui, par évaporation, augmente la 270 pression pour pouvoir alimenter le moteur. L'hydrogène, extrait à très basse température, est réchauffé à la température ambiante dans un échangeur thermique ravitaillé par le liquide de refroidissement du moteur. Le moteur est alimenté via un régulateur de pression. Un capteur capacitif détermine le niveau de LH₂ dans le réservoir, cette valeur étant ensuite indiquée sur le tableau de bord.

275 Le réservoir comporte deux systèmes de sécurité redondants évitant la surpression. Si, par exemple, l'isolation du réservoir devait être endommagée à la suite d'un accident grave, l'augmentation de transfert de chaleur en résultant conduira à une évaporation intensive qui finalement actionnera la soupape de sûreté limitant la pression. L'hydrogène sera alors conduit par des conduites débouchant directement vers l'extérieur du véhicule. Dans l'hypothèse d'un 280 dysfonctionnement de ce système de décharge de la pression, le disque de rupture du réservoir interne se rompt avant que la pression n'exerce une contrainte excessive sur le réservoir. Dans ce cas, la pression est également réduite d'une façon définie. Afin de limiter et d'évaluer les effets

des dommages possibles, les scénarios des pires conditions ont été examinés et testés. Les réservoirs de LH₂ ont, même en situations extrêmes, montré un comportement non critique.

285 **Le plein en trois minutes**

Le plein de LH₂ peut s'effectuer manuellement ou de façon entièrement automatique dans des stations-service robotisées. Pendant que le raccord à deux conduits coaxiaux est ajusté au véhicule, l'espace entre le raccord de remplissage du côté source comme du côté véhicule est balayé par de l'hélium pour éviter l'inclusion d'air. Après ajustement et branchement, les
290 soupapes sphériques des deux raccords sont ouvertes. La surpression du réservoir de la station-service fait s'écouler le LH₂ dans le réservoir du véhicule. Le transfert s'effectue au travers d'un conduit coaxial isolé par du vide. Lors de la procédure de plein, prenant environ 3 minutes, le gaz produit est renvoyé au réservoir d'approvisionnement. À l'issue de la procédure, les soupapes sphériques sont refermées et les raccords déconnectés.

295 Le potentiel de l'hydrogène comme source énergétique des moteurs de véhicules, quant aux performances routières, rendement énergétique, taux d'émissions, sécurité, confort et économie, peut être développé. Il est cependant nécessaire, lors de la définition des générations futures de véhicules, de prendre en considération les caractéristiques de l'hydrogène dès l'ébauche initiale d'un concept et de son groupe moteur. Un pas supplémentaire dans cette direction sera fait avec
300 le développement de la sixième génération de BMW à l'hydrogène. Cette voiture, destinée à être proposée au client d'abord sous l'apparence de l'actuelle série 7, sera équipée d'un moteur à combustion interne et d'un système de stockage de l'hydrogène sous forme liquide.

En guise de conclusion

305 Le stockage de l'hydrogène sous forme liquide est une des solutions qui s'offrent aux constructeurs automobiles, qu'il s'agisse d'alimenter une pile à combustible ou, directement, un moteur à combustion interne, comme le fait l'Allemand BMW.

Dans le cadre d'une recherche intensive, menée depuis plus de vingt ans, BMW AG a résolu les aspects les plus importants de la technologie de l'hydrogène. Toutes les BMW à l'hydrogène sont
310 mues par des moteurs à combustion interne et alimentées par des stockages d'hydrogène sous forme liquide. La puissance auxiliaire nécessaire au système électrique était générée par une pile à combustible. Une flotte de voitures de ce type a couvert une distance totale d'environ 200000 km en mode hydrogène sans problème notable.

315 **Lexique**

ⁱ *pile à combustible* : Il s'agit d'une cellule électrochimique utilisant l'Hydrogène comme carburant (figure 9). Dans le cas d'une pile à électrolyte acide (pile à membrane échangeuse de protons) l'hydrogène de l'anode est dissocié en protons et en électrons suivant la réaction d'oxydation : $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$. A la cathode, l'oxygène, les électrons et les protons se recombinent pour former de l'eau : $2\text{H}^+ + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$. Le principe de la pile à combustible est donc inverse à celui de l'électrolyse de l'eau. La tension thermodynamique est de 1,23 V. Cependant, en pratique, la pile présente une différence de potentiel de l'ordre de 0,6 V pour des densités de courant de 0,6 à 0,8 A/cm². Le rendement d'une telle cellule est donc d'environ 50%.

ⁱⁱ *hydrure métallique* : composé binaire (alliage) qui absorbe l'hydrogène moléculaire et le restitue de manière réversible par apport de chaleur. La capacité de stockage est d'au moins un atome d'hydrogène par atome métallique.

ⁱⁱⁱ *cyclage* : alternance de charge et de décharge.

^{iv} *composite* : matériau formé par l'assemblage de plusieurs matériaux et qui possède des propriétés que ces derniers ne possèdent pas isolément. Il est par exemple constitué d'une ossature (renfort) qui supporte les efforts mécaniques et d'un matériau d'enrobage (matrice), généralement une matière plastique.

^v *hyperbare* : à une pression très supérieure à la pression atmosphérique.

^{vi} *liner* : revêtement interne servant de barrière H₂.

^{vii} *nanotubes* : structures cristallines de carbone constituées d'un ou plusieurs feuillets de graphite enroulés sur eux-mêmes, d'un diamètre nanométrique mais dont la longueur peut atteindre plusieurs, voire plusieurs centaines de micromètres. Soit métalliques, soit semi-conducteurs, ils présentent une conductivité ne dépendant pas de la longueur et, entre autres propriétés, une résistance mécanique six fois supérieure à celle d'un fil d'acier.

^{viii} *charbons actifs* : substances présentant une grande capacité d'adsorption fabriquées par pyrolyse (activation) à partir de substances à teneur élevée en carbone (charbon, hydrocarbures, bois...) : les composés les plus volatils sont éliminés, laissant une structure carbonée microporeuse dont la surface spécifique peut varier de 300 à 1 500 m²/g.

^{ix} *aérogel* : substance solide poreuse (90 à 99 % de vide) ultra-légère (densité se chiffrant en dizaines de milligrammes par centimètre cube) qui se forme lorsque le liquide est enlevé d'un gel,

laissant comme résidu un treillis de nano-particules. L'aérogel présente d'exceptionnelles propriétés d'isolation thermique et sonore. Les aérogels de silice, les plus répandus, sont constitués de microbilles d'un verre poreux à base de dioxyde de silicium amorphe. Les aérogels de carbone sont utilisables comme matériau hôte pour le stockage d'hydrogène mais aussi comme matériau d'électrodes (pile à combustible, super-condensateurs).

Planches des 4 tableaux et des 10 figures

Propriétés	Valeur numérique
Masse atomique	1,0079
Constante du gaz	4124,5 J/kg.K
PCI (pouvoir calorifique inférieur)	33,33 kWh/kg ; 3 kWh/Nm ³ (essence : ~12 kWh/kg ; 8,8 kWh/l) (gaz naturel : 13,1 kWh/kg)
PCS	39,41 kWh/kg ; 3,55 kWh/Nm ³
Densité gazeuse à 273 K	0,0899 kg/Nm ³ (gaz naturel : 0,6512 kg/Nm ³)
Chaleur spécifique (Cp à 273 K)	14 199 J/kg/K
Température d'ébullition	20,268 K

Tableau I. Quelques caractéristiques physiques et physico-chimiques de l'Hydrogène moléculaire.

matériaux	conditions d'adsorption	stockage (% masse)
nanotubes (simple paroi)	77 K ; 1 MPa	~ 0,7
	300 K ; 10 MPa	< 0,2
charbon actif	77 K, 1 MPa	6
	300 K, 1 MPa	< 0,5
réservoir sans adsorbant	77K, 1 MPa	~ 0,7

Tableau IV. Capacité d'adsorption d'hydrogène de matériaux carbonés.

paramètre	2005	2010	2015
énergie spécifique utile (kWh/kg)	1,5	2	3
densité d'énergie utile (kWh/kg)	1,2	1,5	2,7
coût (\$ par kWh)	6	4	2
nombre de cycles (réservoir aux 3/4 vide à réservoir plein)	500	1,000	1,500
débit de remplissage	0,5	1,5	2
perte d'hydrogène utile (grammes)	1	0,1	0,05
capacité massique (énergie spécifique)	1,5 kWh/kg 0,045 kg H ₂ /kg	2,0 kWh/kg 0,060 kg H ₂ /kg	3,0 kWh/kg 0,090 kg H ₂ /kg
poids du système	111 kg	83 kg	55,6 kg
capacité volumique (densité d'énergie)	1,2 kWh/L 0,036 kg H ₂ /L	1,5 kWh/L 0,045 kg H ₂ /L	2,7 kWh/L 0,081 kg H ₂ /L
volume du système	139 l	111 l	62 l
coût du système de stockage	6 \$/kWh	4 \$/kWh	2 \$/kWh
coût du système	1 000 \$	666 \$	333 \$
débit de remplissage	0,5 kg H ₂ /min	1,5 kg H ₂ /min	2,0 kg H ₂ /min
temps de remplissage	10 min	3,3 min	2,5 min

Tableau II. Objectifs du DOE pour le stockage embarqué de l'hydrogène (en haut) et cahier des charges des réservoirs pour 5 kg d'hydrogène (en bas).

propriété	hydrure de lanthane-nickel	hydrure de zirconium-manganèse	hydrure de titane-fer	hydrure de magnésium Mg + c + v (5%at) par mécano-synthèse à 300 °C sous 4 bars de H ₂	alanates (NaAlH ₄)
capacité réversible	1,28%	0,9%	1,5%	7%	4 à 5%
pression de désorption à 25 °C	1,8 bar	0,001 bar	4,1 bars		désorption à 220 °C
température pour 1 bar	12 °C	167 °C	- 8 °C	300 °C pour 0,15 bar	
activation	facile	moyenne	difficile	facile	hydrogénation à 150 °C sous 170 bars
impuretés	peu sensible jusqu'à 500 ppm	assez sensible	sensible	sensible	sensible
synthèse	assez facile	difficile	difficile	difficile	difficile
cinétique	rapide	rapide	moyenne	rapide	lente

Tableau III. Principales caractéristiques de différentes familles d'hydrures.

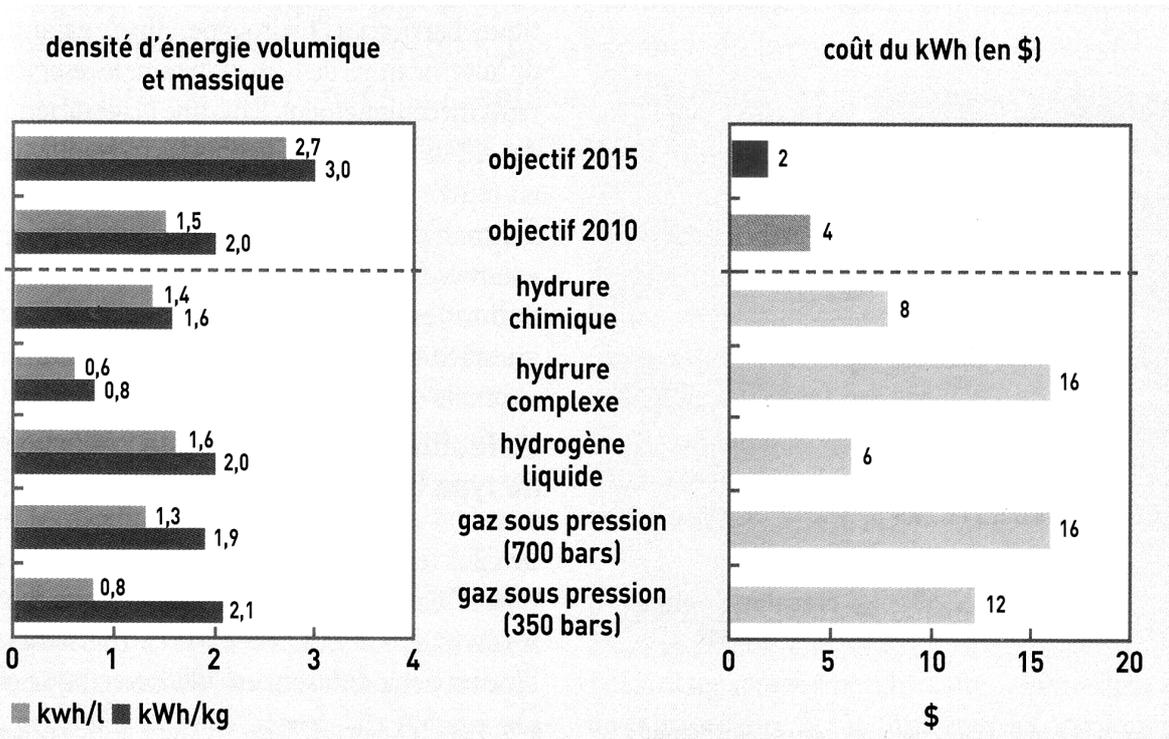


Figure 1. Performances des différents types de réservoir de stockage d'hydrogène en densité d'énergie volumique /massique (à gauche) et en coût du kWh (à droite ; 1€ = 1,20\$).

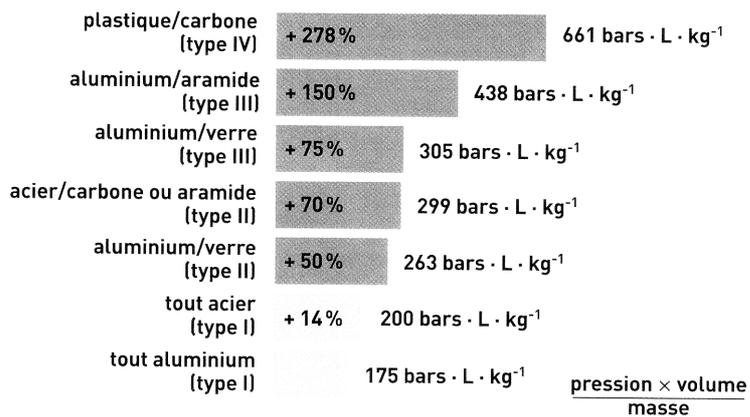


Figure 2. Analyse comparée de l'indice de performance (pression x volume/masse) de différents types de réservoirs.

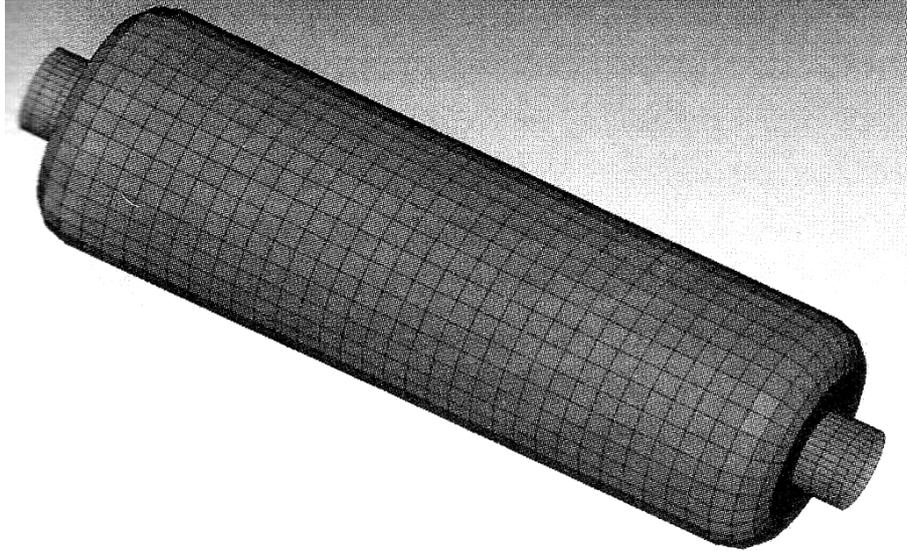


Figure 3. Modélisation par éléments finis d'une bouteille de 22 litres développée par Polystock.

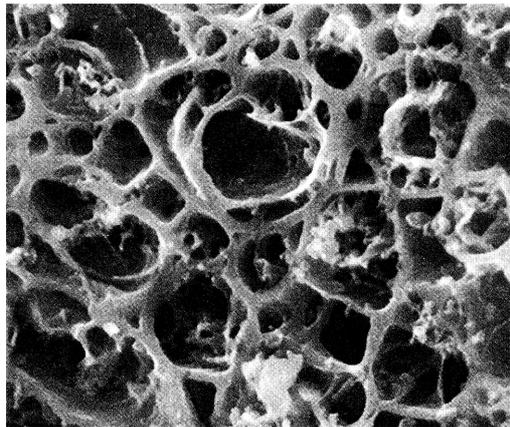


Figure 4. Structure d'un charbon actif observée par microscope électronique à balayage

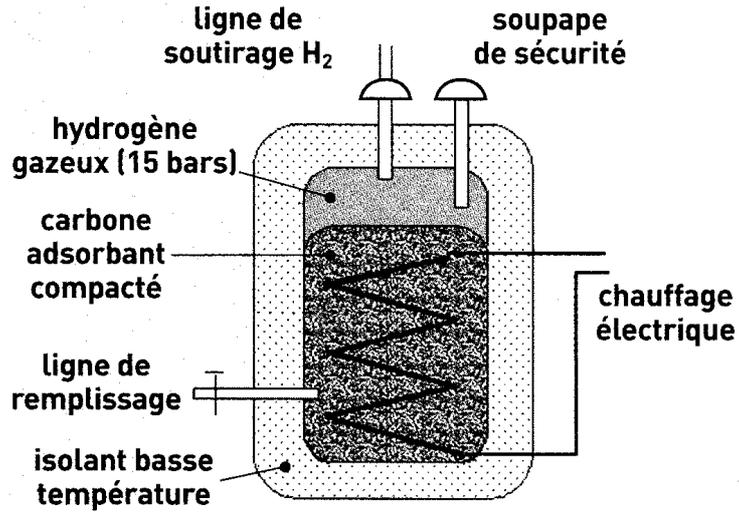


Figure 5. Schéma d'un réservoir cryogénique sous pression pour le stockage de l'hydrogène.

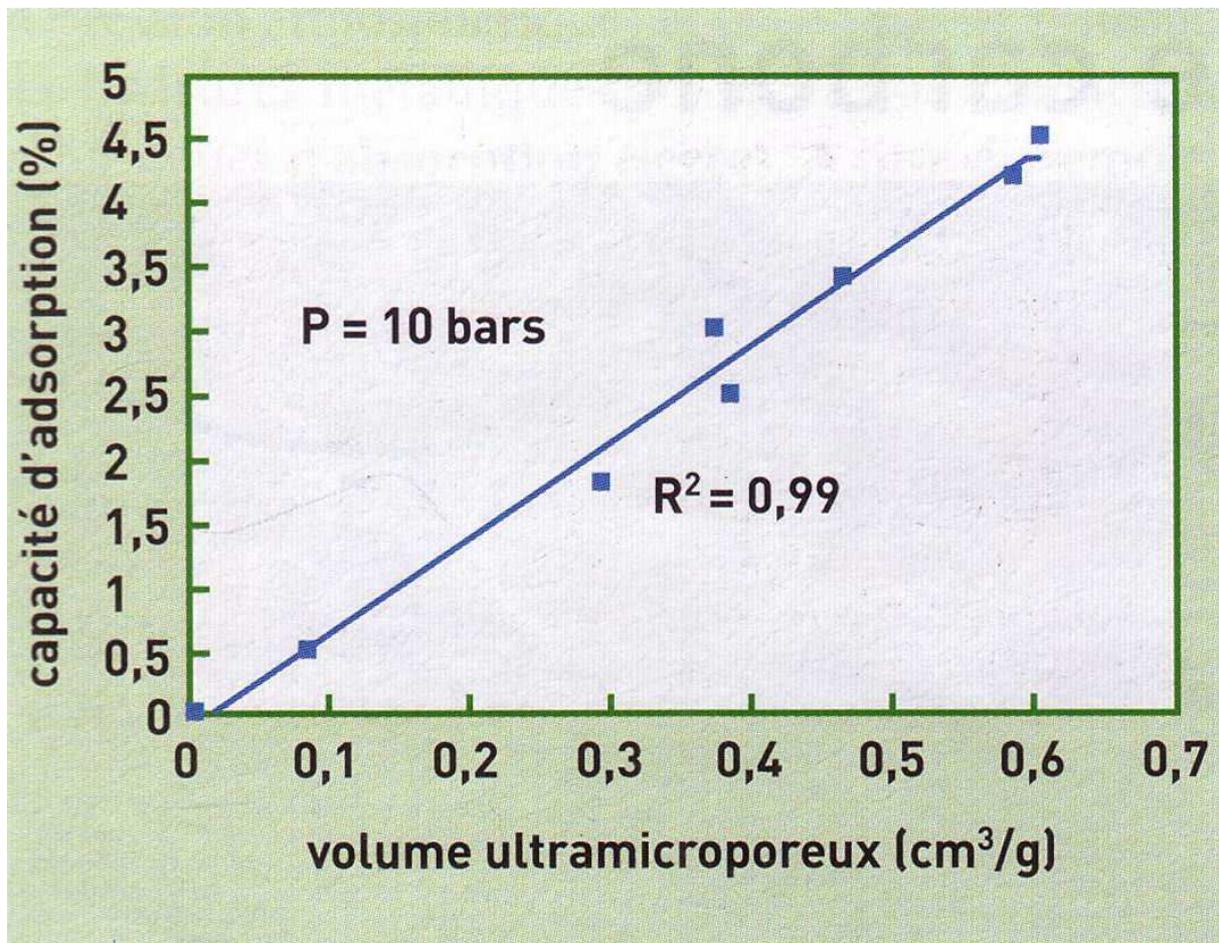


Figure 6. Corrélation capacité d'adsorption avec le volume ultra-microporeux (diamètre de pore < 10 μm).

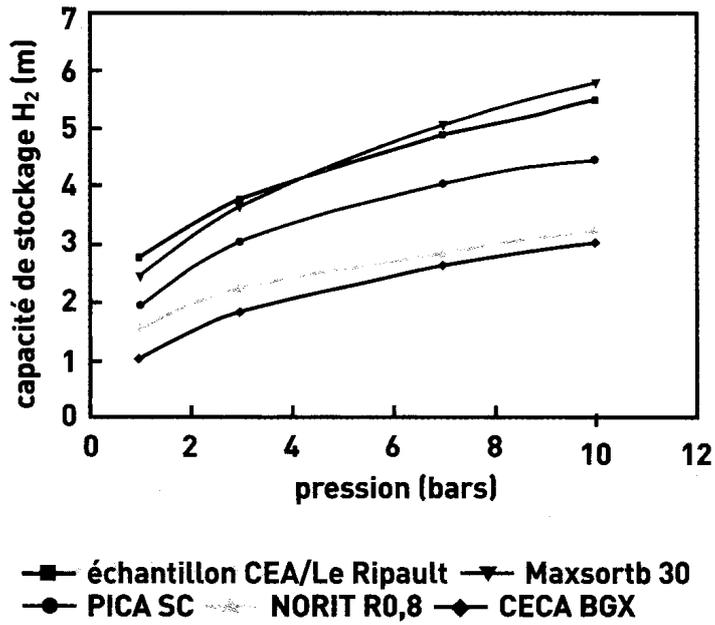


Figure 7. Influence, à 77 K, de la pression sur la capacité de stockage en H₂ de charbons actifs industriels (Pica, Norit, Ceca) ou prototypes (Maxsorb 30, échantillon CEA).

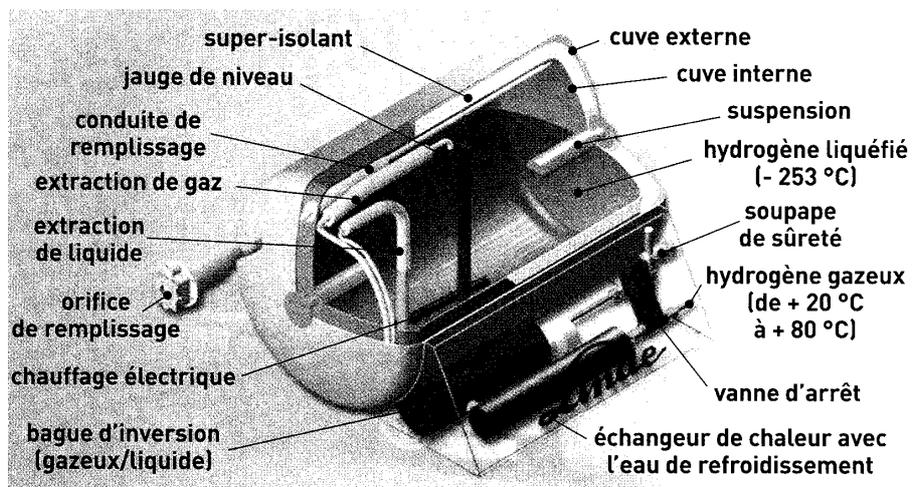


Figure 8. Schéma de structure d'un réservoir d'hydrogène liquide.

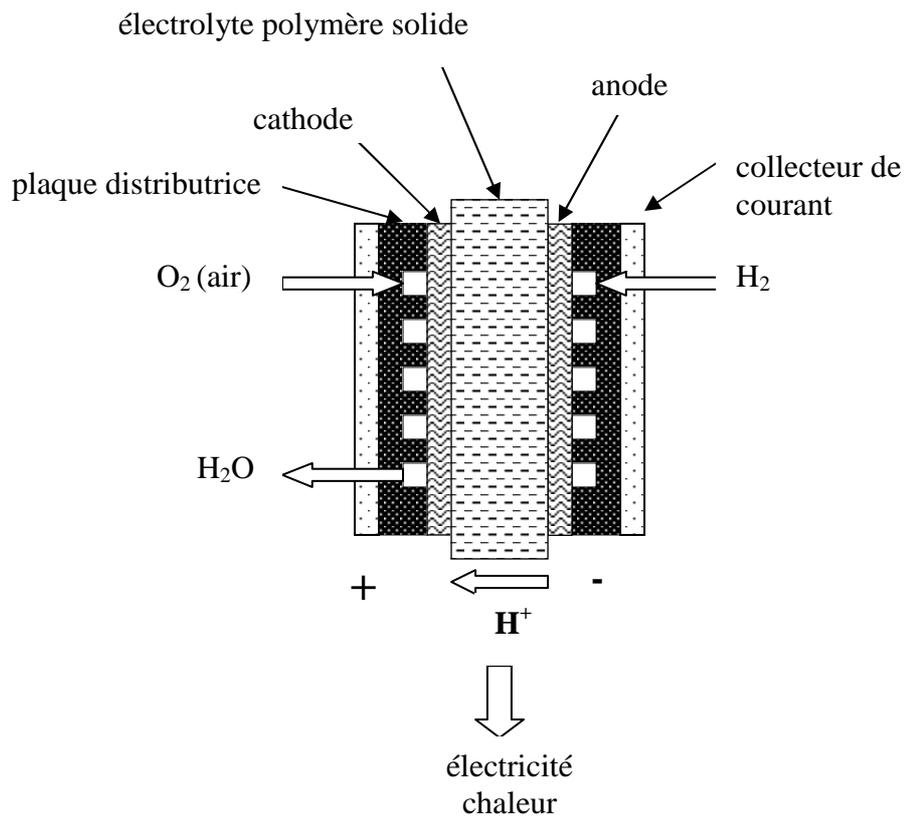


Figure 9. Schéma d'une pile à combustible.

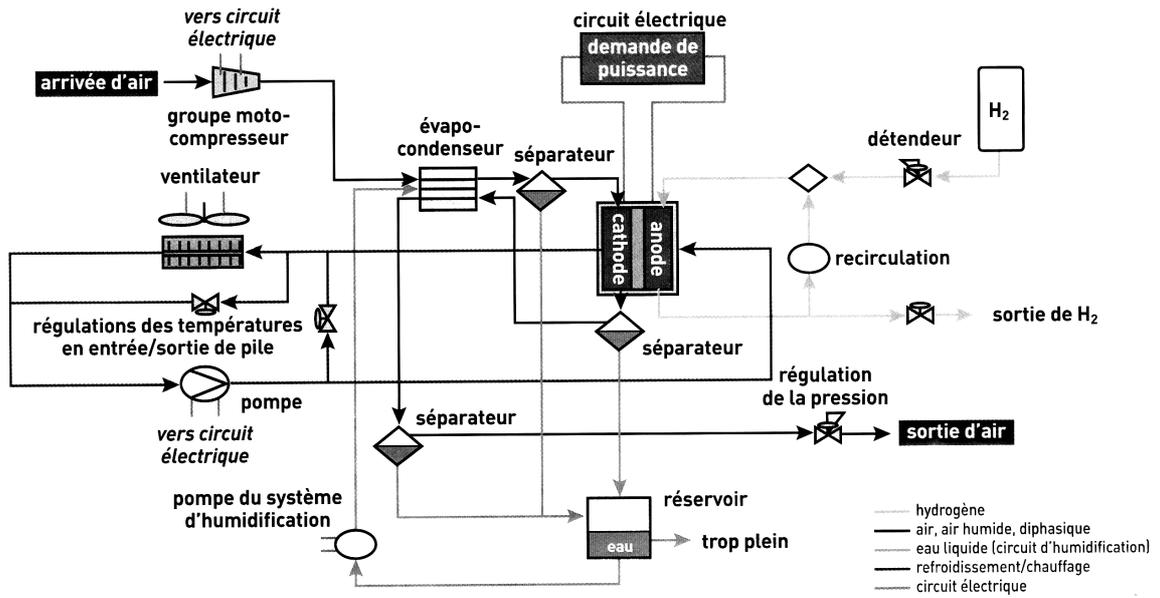


Figure 10. Schéma simplifié du groupe électrogène d'un véhicule