

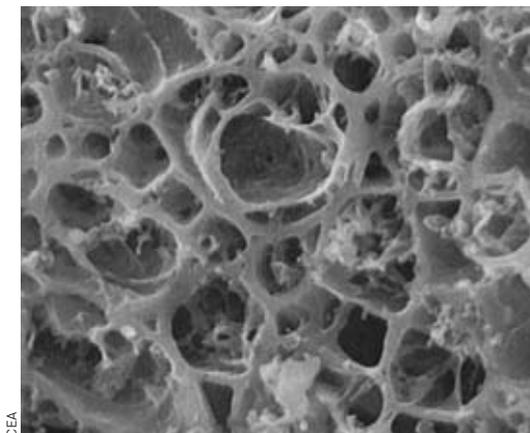
Les nanostructures de carbone

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⁽¹⁾, qui font l'objet de nombreux travaux et les charbons actifs⁽²⁾, 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⁽³⁾, 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. 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), qu'ils aient ou non subi des traitements d'ouverture, de purification ou de dopage⁽⁴⁾. Cela ne permet néanmoins pas de conclure, car les nanotubes peuvent présenter des caractéristiques très variées pouvant conduire à des comportements différents. Les résultats 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 chercheurs du CEA continuent à mener



Structure d'un charbon actif observée par microscopie électronique à balayage.

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

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

une veille active et essaient de se procurer des matériaux intéressants afin de les tester.

Charbons actifs : le projet Cash

Les charbons actifs sont des matériaux connus pour leurs propriétés d'adsorption. Les valeurs intéressantes mesurées sur des produits semi-industriels (tableau) permettent d'envisager leur application dans des réservoirs cryogéniques (figure 1).

L'équipe CEA du Ripault a monté récemment le projet Cash (Charbons actifs pour le stockage de l'hydrogène), en partenariat avec la société Pica (fabricant de charbons actifs, filiale de Veolia Water) et l'École des mines de Nantes. Ce projet, labellisé par le réseau PACo et soutenu par le ministère de la Recherche, a pour objectifs l'amélioration des connaissances dans ce domaine et l'augmentation des performances de ces matériaux. 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)⁽⁵⁾ (figure 2).

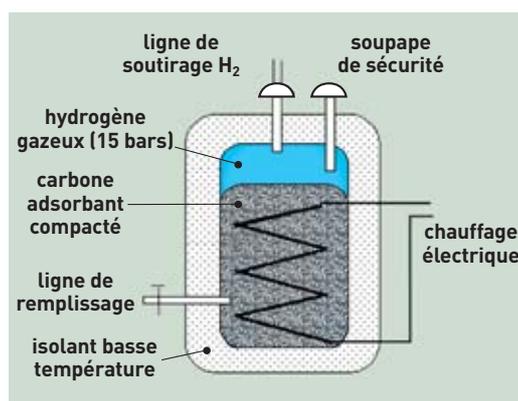


Figure 1. Schéma de principe d'un réservoir cryogénique sous pression pour le stockage de l'hydrogène. Le réservoir est rempli à partir d'hydrogène gazeux ou refroidi, le gaz est récupéré par détente et chauffage éventuel.

(1) 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.

(2) 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. Principales applications : traitement des eaux, de l'air, agroalimentaire et pharmacie.

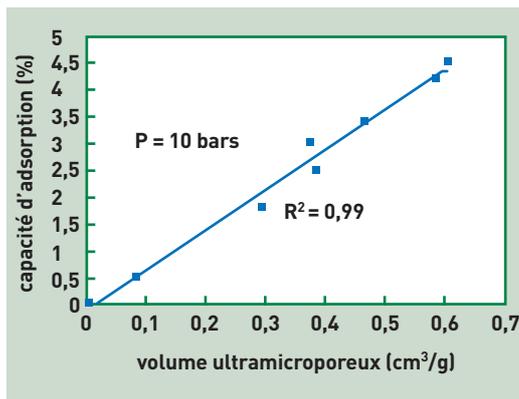
(3) A. C. Dillon et al. *Nature* 386 (1977) p. 377.

(4) Ouvrir les nanotubes de carbone augmente-t-il leur capacité de stockage d'hydrogène? T. Piquero, Y. Pierre, P. David (CEA/Le Ripault); S. Begin-Colin, K. Lebbou, P. Perriat, O. Tillement (Univ. Cl. Bernard) *Proceedings* du Congrès Matériaux 2002, de la conception à la mise en œuvre, Tours, 21-25 oct. 2002.

(5) *Hydrogen storage in activated carbon materials: role of the porous structure* N. Texier-Mandoki, T. Piquero, J. Dentzer, P. David, C. Vix-Guterl, *Carbon*, à paraître.



Figure 2.
Corrélation capacité d'adsorption avec le volume ultramicroporeux (diamètre de pore < 10 µm). La capacité d'adsorption ne prend pas en compte le H₂ compressé dans la porosité entre les grains.



Elle a 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 3). 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.

(6) General Motors vient d'annoncer qu'il étudiait la même solution (réservoir cryogénique contenant des charbons actifs; *Inside Fuels and Vehicles*; 18 décembre 2003). Un important constructeur japonais estime que l'hydrogène comprimé ou liquide n'est pas une bonne solution et mise plus sur les hydrures et matériaux carbonés (*Inside Fuels and vehicles*; 12 février 2004).

(7) Aérogel: substance solide poreuse (90 à 99 % de vide) ultralégère (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 nanoparticules. 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, supercondensateurs).

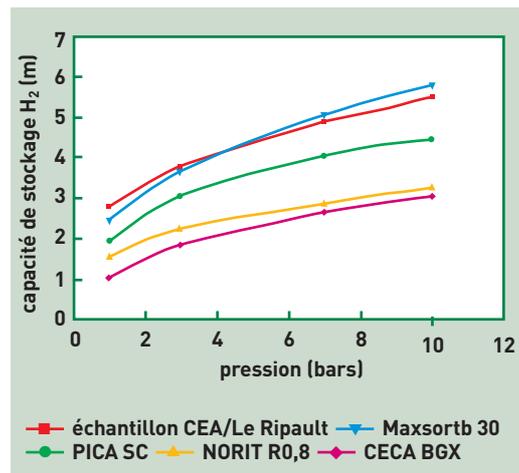


Figure 3.
Influence, à 77 K, de la pression sur la capacité de stockage en H₂ de charbons actifs industriels (Pica, Norit, Ceca) ou prototypes (Maxsorb 30, échantillon CEA).

Cette solution, même si elle ne permet pas encore d'atteindre les objectifs DOE pour les applications automobiles, commence à être reconnue compétitive, comme le montrent des déclarations récentes d'industriels de l'automobile⁽⁶⁾. L'étape suivante verra le développement avec un industriel d'un réservoir prototype cryogénique contenant des charbons.

D'autres projets sont également engagés avec des laboratoires universitaires et le CNRS: participation à des réseaux d'excellence, action concertée incitative "énergie" Nano Hydro financée par l'Ademe et collaboration sur le stockage électrochimique de l'hydrogène dans les aérogels⁽⁷⁾ de carbone.

➤ Patrick David

Direction des applications militaires
CEA centre du Ripault

Stocker l'hydrogène sous forme liquide dans les voitures particulières

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.



Station robotisée pour l'approvisionnement en hydrogène liquide à l'aéroport de Munich.

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 mues par des moteurs à combustion interne et alimentées par des stockages d'hydrogène sous forme liquide. Un récent exemple étant la 750 hl, présentée à l'Expo 2000 puis utilisée lors du *CleanEnergy World Tour* en 2001 et 2002. La puissance auxiliaire nécessaire au système électrique était générée par une **pile à combustible PEMFC**. Une flotte de voitures de ce type a couvert une distance totale d'environ 200 000 km en mode hydrogène sans problème notable.

Actuellement le stockage de l'hydrogène dans les automobiles est réalisé sous forme liquide ou pressurisée. L'hydrogène liquide a la plus haute densité énergétique. De l'hydrogène pressurisé à plus de 1 200 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.

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, réalisées chacune en tôle d'acier spécial de 2 mm résistant aux basses températures (figure). 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 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 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.

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 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.

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

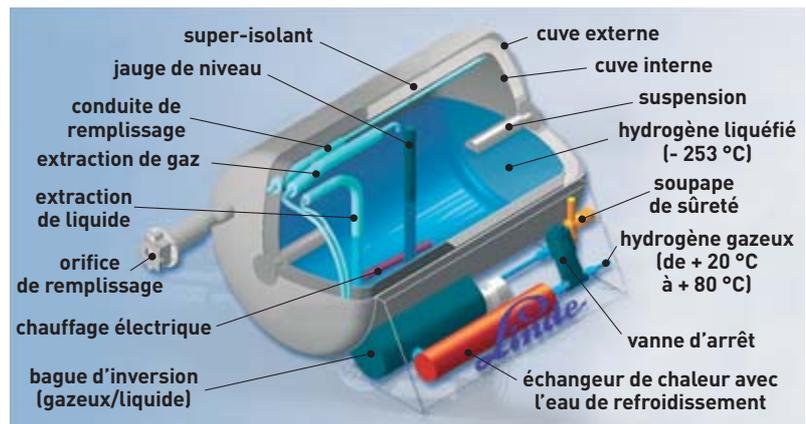
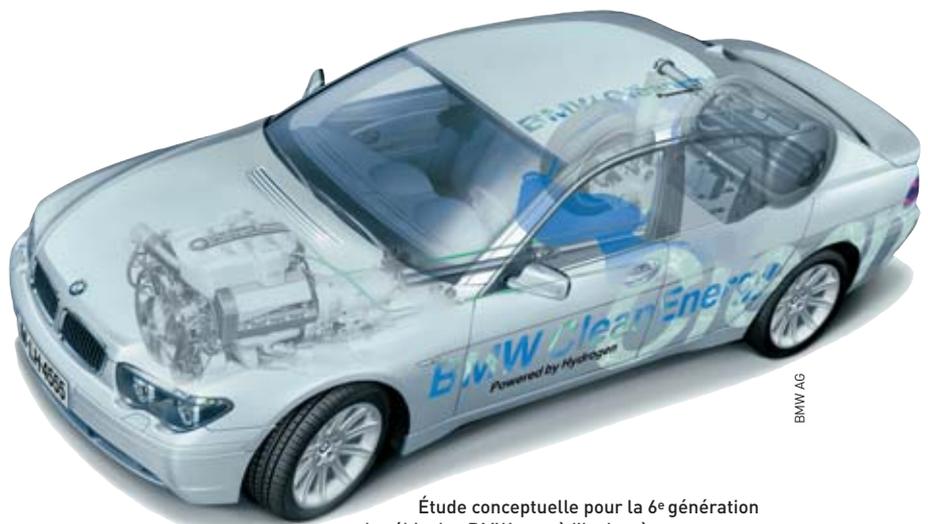


Schéma de structure d'un réservoir d'hydrogène liquide.

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 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.

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 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.

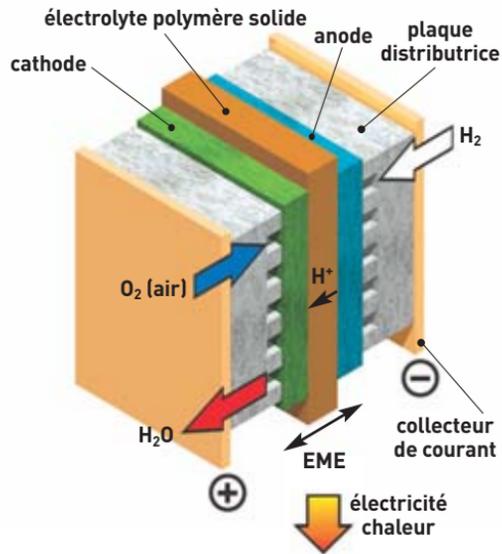
> **Michael Zenner et Klaus Pehr**
BMW Forschung und Technik
Munich (Allemagne)



Étude conceptuelle pour la 6^e génération de véhicules BMW mus à l'hydrogène.

C

Comment fonctionne une pile à combustible ?



Principe de fonctionnement de la pile à combustible. Exemple de la pile à membrane échangeuse de protons. EME représente l'ensemble électrodes-membrane.

La pile à combustible repose sur un principe fort ancien, puisque c'est en 1839 que Sir William Grove construisit la première cellule électrochimique fonctionnant avec de l'**hydrogène** comme carburant, mettant ainsi en évidence la possibilité de produire du courant électrique par conversion directe de l'énergie chimique du **combustible**. La pile à combustible ayant la particularité d'utiliser deux gaz – l'hydrogène H_2 et l'oxygène O_2 – comme couple électrochimique, les réactions d'**oxydo-réduction** qui s'opèrent dans la pile sont donc particulièrement simples. La réaction se produit au sein d'une structure (la **cellule électrochimique élémentaire**) essentiellement composée de deux **électrodes** (l'**anode** et la **cathode**) séparées par un **électrolyte**, matériau permettant le passage des **ions**. Les électrodes mettent en jeu des **catalyseurs** pour activer d'un côté, la

réaction d'**oxydation** de l'hydrogène, et de l'autre côté, la réaction de **réduction** de l'oxygène.

Dans le cas d'une pile à électrolyte acide (ou pile à membrane échangeuse de **protons**), l'hydrogène de l'anode est dissocié en protons (ou ions hydrogène H^+) et en **électrons**, suivant la réaction d'oxydation : $H_2 \rightarrow 2 H^+ + 2 e^-$. À la cathode, l'oxygène, les électrons et les protons se recombinent pour former de l'eau : $2 H^+ + 1/2 O_2 + 2 e^- \rightarrow H_2O$. Le principe de la pile à combustible est donc inverse à celui de l'**électrolyse** de l'eau. La tension thermodynamique d'une telle cellule électrochimique est de 1,23 volt (V). Toutefois, 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%, l'énergie dissipée l'étant bien évidemment sous forme de chaleur.