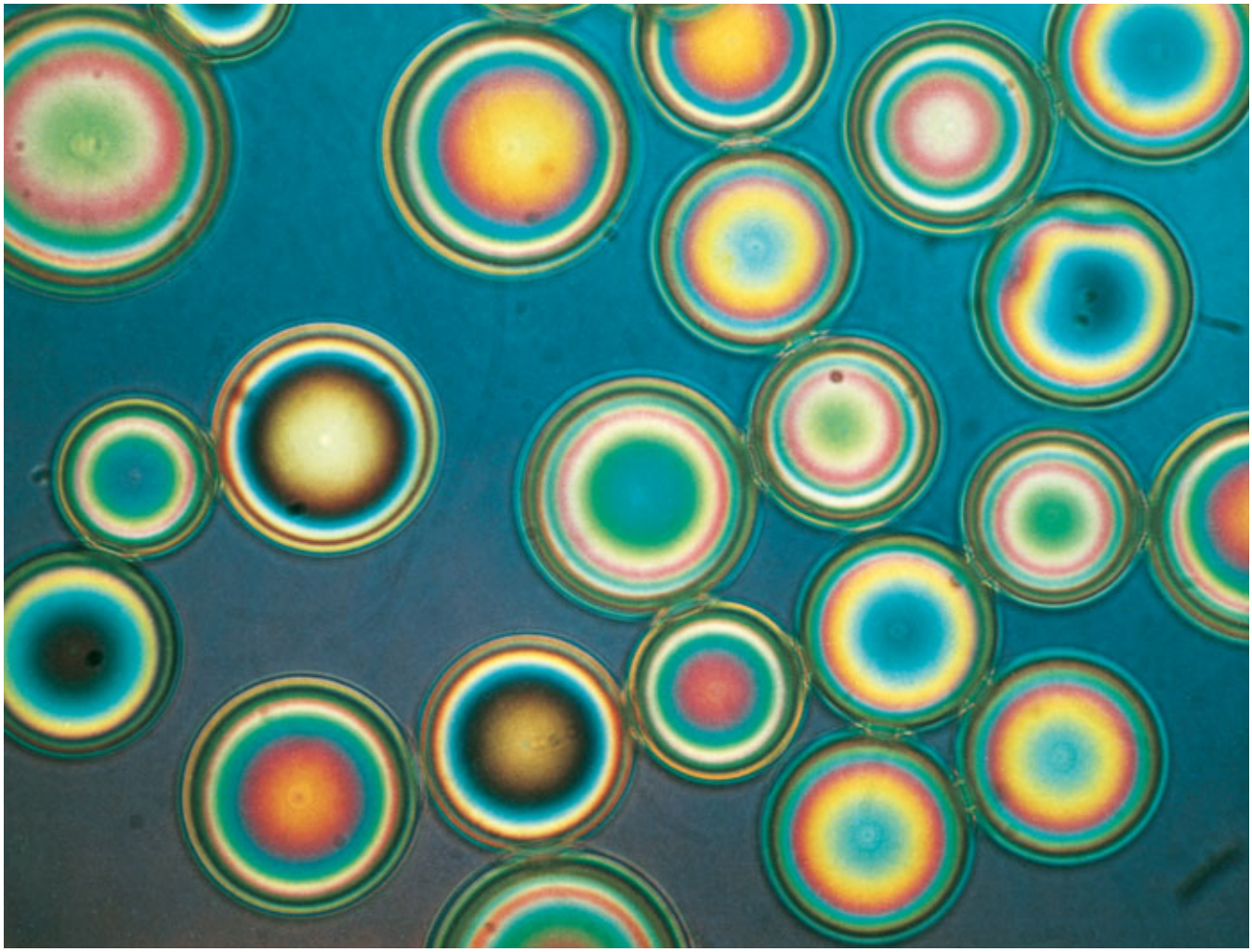
III. LE STOCKAGE DE L'ÉNERGIE électricité et hydrogène à la demande

Le stockage reste le point faible de la filière énergétique. Il fait l'objet, sous ses différents aspects, de travaux de recherche et développement au CEA. L'arrivée attendue de l'hydrogène comme vecteur énergétique majeur ouvre en la matière de nouvelles perspectives pour le stockage, le transport et l'utilisation de l'énergie. En particulier dans l'alimentation des piles à combustible, qui génèrent de l'électricité avec un rendement élevé. Une électricité qu'il ne serait plus, pour la plus grande part, nécessaire de stocker dans des batteries, notamment dans les véhicules électriques. À ce stade, c'est le stockage de l'hydrogène lui-même qui demande le développement de solutions novatrices.

Les accumulateurs n'en améliorent pas moins leurs propres performances, singulièrement dans la filière *lithium* où le CEA est actif. Pour certaines applications comme les appareils portables, il pourra être intéressant d'utiliser pour épauler et recharger un accumulateur une pile à combustible alimentée en hydrogène éventuellement fabriqué *in situ* à partir d'un hydrocarbure.

LE STOCKAGE DE L'HYDROGÈNE



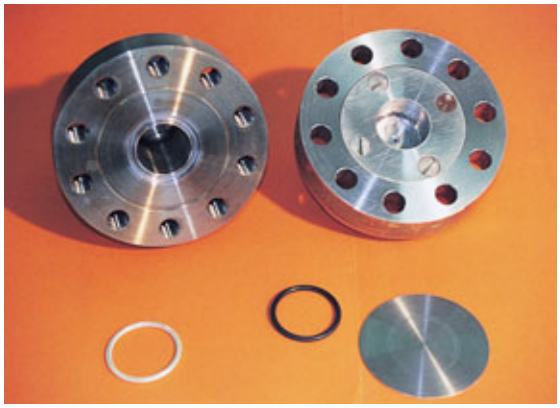
CEA/DAM

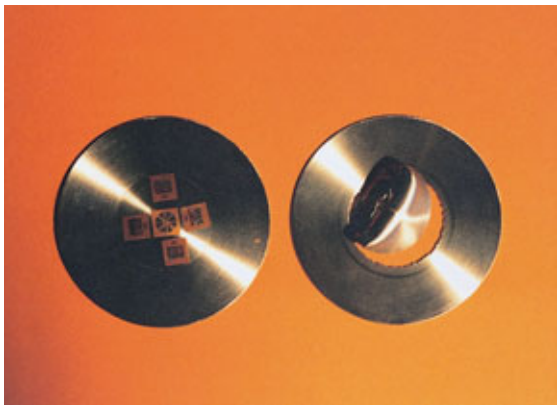
Le stockage haute pression de l'hydrogène dans des microballons en verre, développés par le CEA dans le cadre des expériences sur les lasers de puissance, est l'une des techniques envisagées pour le futur. Ici, contrôle interférométrique des caractéristiques géométriques de microballons d'un diamètre moyen de 500 µm et d'une épaisseur de 5 µm.

Comment stocker l'hydrogène sûrement et efficacement ?

Les propriétés physico-chimiques de l'hydrogène imposent de lourdes contraintes pour son utilisation sûre. Son stockage pose des problèmes particuliers pour lesquels des solutions existent déjà ou se font jour. Fort de son expérience, le CEA développe les unes et les autres en évaluant leur sûreté. Parmi les études de sûreté engagées sur les systèmes mettant en œuvre des piles à combustible alimentées à l'hydrogène, celles concernant le stockage du combustible sont cruciales. Ces travaux accompagnent un indispensable effort de normalisation.

La problématique du stockage de l'hydrogène dépend des contraintes inhérentes à l'utilisation (immédiate) du gaz comme la pureté, la quantité, le débit et la température d'utilisation, l'environnement thermomécanique… Toutefois, d'une manière générale, elle est caractérisée par la nécessité de prendre en compte les caractéristiques de l'hydrogène telles que l'explosibilité et l'inflammabilité d'une part, et la faible valeur du rayon de l'atome d'hydrogène (H) d'autre part, le plus petit existant dans la nature. Le premier point va guider les études de *sûreté-sécurité* et leur démonstration, le deuxième aura des conséquences sur le *choix du concept même de stockage*. En effet, la faible taille des molécules (H_2) facilite la diffusion dans les matériaux, métalliques ou non, et génère ainsi des fuites par perméation(1), altère les propriétés mécaniques par interaction avec des défauts (fragilisation) et accélère les phénomènes de corrosion et corrosion sous contrainte. Pour limiter ces risques directement liés à la pression du gaz, des techniques *basse pression* sont recherchées. Celles-ci peuvent mettre en œuvre des composés solides de type **hydrures**, où l'hydrogène est **absorbé**, ou des structures tubulaires carbonées de la taille du nanomètre (1 nm = 10^{-9} m) qui piègent l'hydrogène. Ces dernières solutions présentent des inconvénients en termes de coût, de poids, de faisabilité et de disponibilité. C'est pourquoi des travaux portent aussi sur le stockage *haute pression* pour lequel un effort particulier est fait sur l'optimisation et la connaissance du matériau servant de barrière au gaz.





CEA/DAM

Pour mesurer la fragilisation par l'hydrogène d'un matériau, celui-ci est placé sous la forme d'un disque instrumenté (en bas à gauche) dans une cellule (en haut) pour des essais de rupture (disque éclaté en bas à droite).

Stockage haute pression

Les études sur le stockage haute pression de l'hydrogène sont essentiellement menées sur les matériaux se trouvant directement en contact avec le gaz. Des objectifs techniques particuliers, solubilité et perméation peu élevées, faible sensibilité à la fragilisation et à la corrosion, sont associés aux spécifications classiques d'utilisation de matériaux pour des réservoirs sous pression telles que le coût, le poids, la mise en forme, l'assemblage, la fatigue(2), le fluage(3)… Le Commissariat à l'énergie atomique (CEA), qui possède des années d'expérience sur la sûreté du stockage haute pression (plusieurs centaines de bars) de l'hydrogène et ses isotopes(4), a acquis une compétence sur le comportement de nombreux matériaux, métalliques ou non, en présence d'hydrogène. Le choix s'est ainsi porté sur les aciers austénitiques(5) et sur certains alliages d'aluminium pour lesquels des conditions d'élaboration et de mise en forme garantissent la sûreté d'utilisation. Ces matériaux métalliques conduisent néanmoins à des réservoirs de stockage relativement coûteux avec une capacité massique (rapport entre la masse de gaz stockée et la masse de réservoir) peu élevée, de l'ordre de 2 à 3 %.

Un premier axe d'amélioration consiste à conserver un matériau métallique de faible épaisseur en contact avec le gaz (vessie) et à garantir la tenue mécanique et une étanchéité satisfaisante par une enveloppe en polymère renforcée par des fibres de carbone. Cette voie permet d'atteindre des capacités massiques d'environ 5 %. Une étape pourra être

(1) Traversée d'une paroi par un flux gazeux.
(2) Comportement d'un matériau soumis à des sollicitations thermomécaniques périodiques.
(3) Déformation d'un matériau soumis à un niveau de sollicitation constant dans le temps.
(4) Atomes d'un même élément chimique présentant des noyaux de masses différentes : par exemple, ^1H (hydrogène), ^2H (deutérium) et ^3H (tritium).
(5) Type d'acier à microstructure particulière (cubique face centrée).

CEA/DAM

Prototype de réservoir en polymère multicouche destiné à contenir l'hydrogène.

franchie grâce aux études actuelles qui ont pour objet le remplacement de la vessie métallique par un matériau du type polymère "multicouche", dont les différentes **formulations** permettront d'assurer une perméation et une résistance mécanique compatibles avec l'utilisation d'un réservoir. Cette dernière technique laisse espérer des capacités massiques comprises entre 5 et 10 % et une diminution sensible des coûts. Les travaux portent simultanément sur la démonstration de sûreté de ce type de réservoirs pour un environnement classique de réservoirs sous pression.

Une autre technique de stockage haute pression est prise en compte : les microballons en verre. Dans le cadre du développement de cibles pour les expériences de physique sur laser de puissance (programme lié au futur laser MégaJoule), les équipes du CEA terminent la mise au point de tels microballons d'un diamètre de l'ordre du millimètre et d'une épaisseur de quelques dizaines de micromètres (1 µm = 10^{-6} m) susceptibles de supporter des pressions très élevées (quelques centaines de bars). Ces ballons creux sont remplis par perméation à haute température (400 °C), le gaz pouvant ensuite être libéré par destruction du verre ou par chauffage. Les études portent sur l'optimisation de leurs caractéristiques géométriques et mécaniques. Cette solution "futuriste" ne doit pas être écartée, car elle conserve un intérêt sur le plan de la sécurité. En effet, la quantité totale de gaz est renfermée dans les millions de microballons, réduisant ainsi les risques d'explosion.

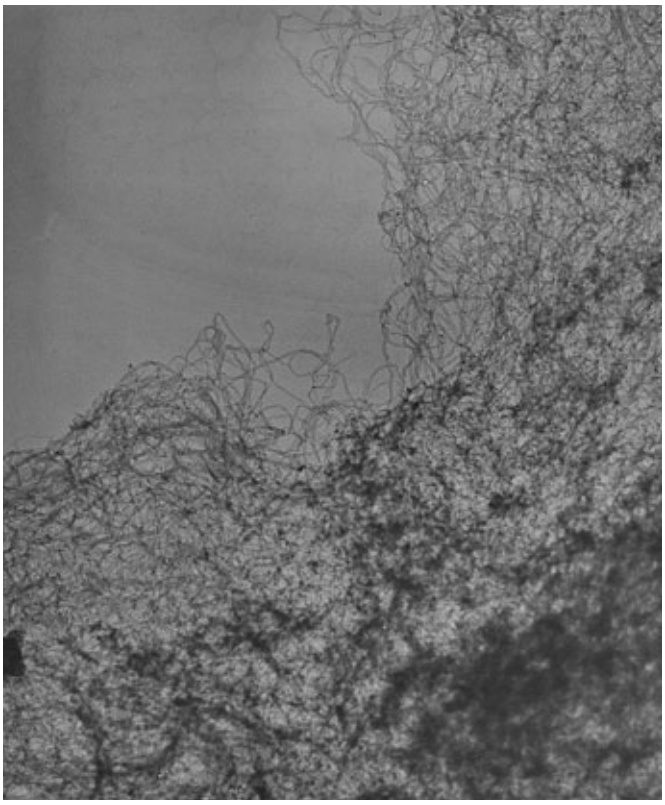
Ce tour d'horizon rapide sur le stockage haute pression ne serait pas complet s'il ne mentionnait pas les inconvénients rattachés aux pertes de rendement énergétique global du fait de la compression du gaz, une opération consommant de l'énergie. Il faudra aussi prendre en compte la technologie liée à la manipulation du gaz sous forte pression et combler certains manques en matière de réglementation sur l'homologation de ce type de réservoirs d'hydrogène.

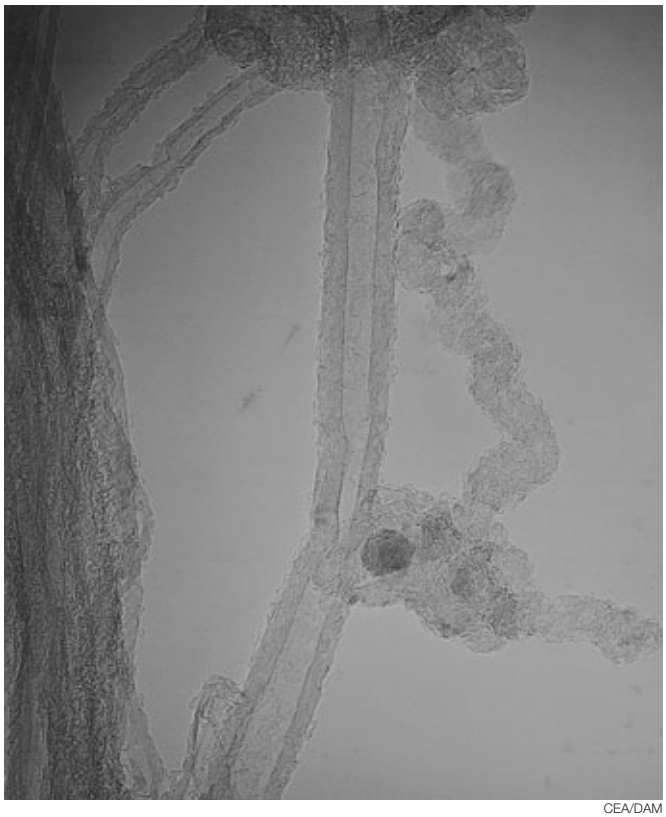
Stockage basse pression

Une alternative à l'utilisation de réservoirs sous pression gazeuse consiste à stocker l'hydrogène sous forme d'hydrures métalliques. Ces composés, obtenus par réaction directe de certains métaux ou alliages métalliques avec l'hydrogène, sont capables d'absorber l'hydrogène et de le restituer lorsque cela est nécessaire. Ces matériaux sont très étudiés depuis plusieurs années et la palette de performances accessibles est aujourd'hui très large (tableau). Les critères de sélection d'un hydrure métallique pour le stockage de l'hydrogène dépendent bien entendu de l'application envisagée (mobile : transports, objets portatifs…, stationnaire ou fixe) et de son environnement (thermique…). Ces matériaux doivent surtout posséder une capacité massique d'absorption élevée (rapport entre la masse d'hydrogène stockée et la masse de métal employée), une cinétique d'**absorption/désorption** rapide, une pression d'équilibre à température ambiante faible (inférieure à la pression atmosphérique) pour

	hydrure de magnésium	hydrure de palladium	hydrure de titane-fer	hydrure de magnésium-nickel	hydrure de zirconium-manganèse	hydrure de lanthane-nickel
capacité massique d'absorption (%)	7,6	0,72	1,86	3,6	1,77	1,5
pression d'équilibre à 20 °C (bar)	10^{-6}	$8{,}2 \cdot 10^{-3}$	4,1	10^{-5}	10^{-3}	1,8
température pour 1 bar (°C)	279	147	- 8	255	167	15
degré de sensibilité aux impuretés présentes dans l'hydrogène	très sensible à l'oxygène et l'eau	sensible au monoxyde de carbone	très sensible à l'oxygène, l'eau et le monoxyde de carbone	relativement peu sensible	sensible au dioxyde de soufre	sensible à l'oxygène, l'eau et le monoxyde de carbone
cinétique d'absorption/ désorption	très lente	rapide	rapide	moyenne	très rapide	très rapide

Tableau. Comparaison des performances des principales familles d'hydrures métalliques étudiées pour le stockage de l'hydrogène.





CEA/DAM

Clichés de microscopie électronique en transmission de nanotubes de carbone élaborés par décomposition catalytique à haute température. À gauche, vue d'ensemble (x 6 000) ; à droite, vue détaillée d'un nanotube (x 150 000).

éviter les fuites et garantir l'intégrité du confinement, et être peu sensibles aux impuretés présentes dans l'hydrogène à stocker.

Ce mode de stockage offre deux avantages très significatifs : la sûreté, résultant de la mise en œuvre de pressions faibles, et la compacité, la grande majorité des hydrures métalliques possédant par ailleurs des capacités volumiques d'absorption élevées (rapport entre le volume d'hydrogène stocké et le volume de métal employé). À titre d'exemple, il est possible de stocker l'équivalent d'un réservoir d'hydrogène de 7 litres (7 000 cm^3) rempli à la pression atmosphérique dans un petit cube de palladium de 27 cm^3 et sous une pression d'hydrogène dix fois moindre. Toutefois, ce moyen de stockage présente une limitation majeure : une capacité massique d'absorption réduite, comprise généralement entre 1 et 2 %, soit très en deçà de l'objectif fixé pour les applications mobiles, qui est supérieur à 6 %. D'autre part, son coût est relativement important, de l'ordre de 20 euro/kg de matériau. Seul l'hydrure de magnésium permet d'atteindre des capacités massiques d'absorption élevées (environ 7 %) mais son utilisation est limitée par une cinétique d'absorption/désorption très lente, incompatible avec la plupart des applications envisagées.

De nombreux travaux de recherche sont actuellement menés au CEA et à travers le monde pour optimiser les performances des hydrures métalliques pour le stockage de l'hydrogène. Deux approches sont envisagées selon les propriétés du matériau. La première porte sur l'obtention d'alliages issus des familles classiques de composés intermétalliques (composés dérivés des alliages de zirconium-manganèse $ZrMn_2$ et de lanthane-nickel $LaNi_5$ principalement) renfermant des substituants permettant d'accroître la capacité massique d'absorption et de limiter la sensibilité aux impuretés présentes dans l'hydrogène à stocker, sans diminuer la cinétique d'absorption/désorption. La seconde se focalise sur la mise en forme du magnésium (et de ses dérivés) afin d'augmenter sensiblement sa cinétique d'absorption/désorption. Dans ce cadre, les études de mise en œuvre de structures nanodivisées(6), dont l'augmentation de la surface réactive favorise les échanges entre le gaz et le solide, conduisent à des progrès significatifs.

La découverte en 1991 des nanotubes de carbone par le Japonais Sumio Iijima a ouvert de nouvelles perspectives pour la mise au point de dispositifs de stockage de l'hydrogène à la fois sûrs et fiables. Ces matériaux, constitués de plans graphitiques organisés en tubes concentriques de diamètre nanométrique, semblent dotés de propriétés exceptionnelles en terme d'absorption de l'hydrogène (capacités massiques d'absorption comprises entre 0 et 65 % selon les auteurs). Ces résultats sont toutefois à considérer avec prudence compte tenu de leur grande diversité et de la méconnaissance de la plupart des mécanismes mis en jeu lors de l'absorption de l'hydrogène. L'activité de recherche

(6) Structures dont la géométrie présente des dimensions caractéristiques voisines du nanomètre.

est actuellement en pleine effervescence sur ce sujet, tant au niveau des procédés d'élaboration pour améliorer le rendement de production (rapport entre la quantité de nanotubes synthétisée et la quantité de carbone utilisée initialement) et la pureté du matériau obtenu qu'au niveau théorique pour expliquer l'aptitude étonnante de ces nanostructures carbonées pour le stockage de l'hydrogène. Outre la confirmation de ces propriétés, l'enjeu porte sur la faisabilité à terme d'une production en masse de ces matériaux, aujourd'hui limitée à quelques grammes permettant l'expertise en laboratoire. Un petit prototype sera réalisé d'ici 2002.

Vers des solutions plus polyvalentes

Il apparaît clairement que le mode idéal de stockage de l'hydrogène n'existe pas encore et que chacune des filières détaillées ci-dessus serait adaptée, en fonction de son niveau de performances, à certains types d'applications. Si le stockage haute pression possède aujourd'hui de sérieux atouts pour les applications mobiles, le stockage sous forme d'hydrures métalliques apporte quant à lui un niveau de sûreté et une grande modularité pour les applications stationnaires. Enfin, les perspectives d'améliorations dans ce domaine restent importantes. Si le mode de stockage sous pression peut être considéré comme étant à ce jour une solution arrivée à maturité du point de vue technologique, le stockage dans les nanostructures carbonées et, dans une moindre mesure, celui sous forme d'hydrures métalliques font l'objet de recherches soutenues qui devraient, à terme, permettre l'obtention d'un moyen de stockage à la fois sûr et efficace pour une palette d'applications la plus large possible.

Patrick Harcouët et **Jérôme Demoment**
Direction des applications militaires
CEA/Valduc

Sûreté du stockage de l'hydrogène : des essais et des normes

Pour relever les défis lancés par la protection de l'environnement, l'industrie automobile réfléchit à la meilleure façon d'aborder la révolution technologique qui se dessine. À l'horizon de 2020, le moteur électrique tendrait à supplanter le traditionnel moteur thermique. Les perspectives actuelles de commercialisation de ces futurs véhicules sont essentiellement basées sur l'emploi d'un **reformeur** qui convertit un **hydrocarbure** tel que le **méthane** en hydrogène pour alimenter une pile à combustible. Pour des raisons de complexité technologique et de coût, le stockage de l'hydrogène sous haute pression à bord des véhicules constitue une alternative pertinente à la filière fondée sur le reformage.

Une récente enquête auprès de l'opinion publique européenne montre néanmoins qu'une image négative de l'hydrogène tend à se perpétuer. Elle confirme l'existence de barrières psychologiques qui freinent le développement de l'utilisation de ce gaz.

Des essais pour évaluer les risques

Le CEA s'est pour sa part investi pleinement dans deux projets européens, Hydro-Gen et Euro Québec Hydrogen Pilot Project, qui abordent le problème de la sûreté de véhicules routiers stockant de l'hydrogène gazeux sous 700 bars de pression dans des bouteilles de grande capacité. Le partenariat établi entre Air Liquide, l'Ineris (Institut national de l'environnement industriel et des risques), PSA Peugeot Citroën et le CEA devrait conduire à la réalisation d'un prototype de démonstration intégrant cinq bouteilles de 25 litres, 20 cm de diamètre et 1 m de longueur capables d'assurer une autonomie de 500 km au véhicule (encadré). Une collaboration étroite entre Composites Aquitaine, industriel spécialisé dans les appareils à pression en matériaux composites, la Direction régionale de l'industrie, de la recherche et de l'environnement (Drire) d'Aquitaine et les équipes du CEA à Grenoble, Valduc et au Cesta a été nécessaire pour évaluer les risques liés à l'emploi de ce prototype. Plus de vingt bouteilles, définies et mises au point pour l'occasion,

Air Liquide et le CEA : une étroite collaboration

Air Liquide, *leader* mondial des gaz industriels et médicaux, a, depuis une quinzaine d'années, dans le cadre de son offre élargie, développé un volet énergie (vapeur et énergie) pour ses clients industriels. Tout naturellement, lorsque Renault lança en 1994 le projet Fever (Laguna équipée d'une pile à combustible PEMFC et d'un réservoir d'hydrogène liquide), Air Liquide y fut impliqué pour concevoir et réaliser le réservoir d'hydrogène liquide et réfléchir à la logistique d'approvisionnement de l'hydrogène.

Aujourd'hui, le développement de cette technologie, qui passe par une optimisation globale du système pile à combustible, est un enjeu fort qui permettra à Air Liquide de développer son offre *hydrogène et énergie*. L'optimisation globale du système, tant au niveau des performances que des coûts, nécessite la mise en œuvre d'expertises multiples. C'est à ce titre que le CEA et Air Liquide ont démarré une collaboration, il y a plus de deux ans, dans le cadre du projet Hydro-Gen avec PSA (Partner/Berlingo équipé d'une pile). Les travaux menés par la Direction de la recherche technologique du CEA à Grenoble et par la Division des techniques avancées d'Air Liquide, basée à Sassenage dans l'Isère, visent à comprendre, améliorer et modéliser le comportement de ces piles à combustible. La proximité géographique, la complémentarité des équipes et les résultats constatés sont des atouts majeurs pour la réussite du développement de cette nouvelle filière.

Michel Mouliney
Air Liquide

CEA/DAM

Essai de chute de 14 m d'un réservoir d'hydrogène sous haute pression au terrain expérimental extérieur du CEA/Cesta.

subissent divers tests. Après les essais d'homologation d'usage tels que le cyclage(1) et les éclatements hydrauliques, des épreuves plus spectaculaires ont été imaginées. Parmi elles figurent des essais de chute de plusieurs mètres de haut de réservoirs, d'écrasement frontal de véhicules et d'incendie.

Le bilan établi, au terme de l'année 2000, à l'issue de ces essais et d'études de simulation permettra de constituer une base de travail sur les risques liés à l'utilisation de l'hydrogène à grande échelle sur le réseau routier. Il est à noter que les premières bouteilles testées se sont très bien comportées dans tous les essais standardisés réglementaires. Ces résultats encourageants devraient faire progresser les techniques de stockage de l'hydrogène et l'acceptation du principe même de ce stockage. Les acteurs européens du secteur automobile, sensibles aux efforts déployés dans cette filière, tiennent à soutenir de nouveaux travaux dans la continuité de ces deux projets.

Le travail de normalisation

Le CEA prend une part active à la préparation des futures normes internationales. Le développement de telles normes est indispensable pour assurer une large dissémination des technologies pour la production, le transport, le stockage et les nombreuses utilisations de l'hydrogène. Ces normes représentent en effet une garantie pour l'utilisateur en termes de qualité et de sécurité. Elles constituent également une base essentielle à la mise en place des réglementations. L'*International Standard Organisation* (ISO), organisation internationale de normalisation, a ainsi créé en 1990 un comité technique (n° 197) pour pallier l'absence de normes internationales dans le domaine des "technologies de l'hydrogène". Ce travail a permis la publication en 1999 de deux premières normes ISO. La première concerne les systèmes de remplissage d'hydrogène liquide et la seconde traite de la pureté du combustible hydrogène, notamment pour son emploi en pile à combustible.

Le CEA participe activement aux travaux de ce comité technique dans le cadre de deux groupes de travail intitulés "hydrogène gazeux – systèmes de carburant pour véhicules" et "hydrogène gazeux – réservoirs de carburant pour véhicules". Par ailleurs, les recherches menées au CEA sur le problème de fragilisation par l'hydrogène des métaux sont à l'origine d'une norme française.

Pierre Serre-Combe
Direction de la recherche technologique
CEA/Grenoble

et **David Mingot**
Direction des applications militaires
CEA/Cesta

(1) Épreuve consistant à faire subir des chargements et déchargements successifs en pression afin de valider la robustesse mécanique en fatigue des bouteilles.