

Des systèmes de stockage robustes et sûrs pour l'hydrogène

Faire de l'hydrogène l'énergie de demain suppose non seulement d'en fabriquer massivement mais aussi d'en assurer la distribution à tout moment et en tout point du territoire. Cet impératif induit que soit préalablement résolue la question du stockage de cette énergie.

Démoulage d'un liner en polyuréthane à l'issue d'un cycle de rotomoulage réactif. Le cycle typique d'élaboration se déroule à 40 °C, pendant 15 à 45 minutes, en fonction de la taille des pièces et de la formulation.



P. Stroppa / CEA

La raréfaction des ressources fossiles et la limitation des rejets de gaz à effet de serre militent en faveur d'une évolution de notre système d'approvisionnement énergétique. Sur la palette des solutions alternatives possibles, la filière hydrogène apparaît comme une candidate très sérieuse, à moyen terme. En effet, différentes études confirment que l'introduction rapide de l'hydrogène dans le système de production d'énergie pourrait contribuer à réduire considérablement les émissions de CO₂. Par exemple, dans le secteur des transports routiers qui représente 85 % des réductions concernées, le développement des technologies de l'hydrogène permettrait de réduire de 50 % les émissions de CO₂ et de 40 % la consommation de pétrole d'ici 2050⁽¹⁾. Pour découpler les ressources et la demande en énergie en vue de favoriser le déploiement d'une véritable « économie de l'hydrogène », le stockage de ce nouveau vecteur énergétique revêt une importance décisive puisqu'il s'avère « nécessaire pour assurer une adéquation satisfaisante entre la disponibilité et la demande, elle-même variable dans le temps »⁽²⁾.

Stocker l'hydrogène : les hypothèses envisagées

Parvenir à stocker l'hydrogène pour le rendre disponible en tout point du territoire sera difficile et coûteux. La raison tient à sa très faible masse molaire et à sa très basse température de liquéfaction, notamment lors d'un stockage mobile. En contrepartie, l'hydrogène

présente une densité massique d'énergie très avantageuse (33 kWh/kg contre environ 12 kWh/kg pour l'essence ou le diesel) ainsi qu'une densité volumique d'énergie très faible (3 kWh/Nm³ – en conditions normales de température et de pression – contre respectivement 8,8 et 10 kWh/litre pour l'essence et le diesel). Autant de caractéristiques qui autorisent la conception de systèmes de stockage nécessitant une faible masse d'hydrogène, comparée aux masses d'hydrocarbures embarquées, notamment à bord de véhicules. En revanche, ces systèmes requièrent un volume important. Par exemple, pour un véhicule dont l'autonomie serait d'environ 500 km, les objectifs techniques visent la conception d'un réservoir de 5 kg d'hydrogène, ce qui correspond à un stockage d'environ 90 kg et 125 litres portés à 700 bars ou 70 MPa.

Par ailleurs, les caractéristiques intrinsèques de l'hydrogène, notamment son inflammabilité, son explosivité dans certaines conditions de confinement et de stoechiométrie, mais également ses applications finales, imposent une conception robuste et sûre des systèmes de stockage lui étant dédiés. Dans cette optique, il faut garder à l'esprit l'utilisation extensive du gaz naturel (méthane ou butane/propane) afin de s'en inspirer pour les applications industrielles stationnaires et

(1) HyWays, *The European Hydrogen Roadmap*, [HTTP://EC.EUROPA.EU/RESEARCH/ENERGY/NN/NN_PU/HYWAYS/ARTICLE_0001_EN.HTM](http://ec.europa.eu/research/energy/nn/nn_pu/hyways/article_0001_en.htm).

(2) *L'hydrogène, énergie du futur ?*, Alleau (Thierry), EDP Sciences, 2007.



P. Stroppa / CEA

Vessies internes des réservoirs hyperbares, de type IV, obtenues par rotomoulage réactif de polyuréthane. Il s'agit d'une technologie basée sur des *liners* thermodurcissables développée et brevetée en collaboration avec la société Raigi.

mobiles. Autres modèles à garder en mémoire, celui de l'hydrogène au niveau industriel : près de 1 600 km de réseau de transport d'hydrogène pur, sous 10 MPa, par pipeline, opéré majoritairement par Air Liquide dans le Nord de la France, la Belgique et l'Allemagne ou encore celui de l'éclairage des rues de Paris réalisé entre 1815 et 1971, avec un mélange de gaz composé pour moitié d'hydrogène (gaz de houille).

Classiquement, l'hydrogène peut être stocké sous trois formes : soit à l'état liquide (à 20 K ou -253 °C) dans des réservoirs étanches et bénéficiant d'une isolation thermique renforcée; soit à l'état gazeux sous pression; soit encore à l'état solide, piégé dans des matrices susceptibles de le restituer ultérieurement à la demande. Pour les transports ou les applications stationnaires, le stockage à l'état liquide ou cryogénique prévaut dès que les capacités atteignent plusieurs centaines de kilogrammes et au-delà. En revanche, avec des volumes ou des quantités plus classiques, ce système de stockage perd en compétitivité technico-économique. D'où le positionnement des chercheurs du CEA sur deux axes de développement majeurs à savoir :

- le stockage comprimé de l'hydrogène, voie la plus prometteuse au regard des résultats acquis, des besoins et des marchés à court et moyen termes ;
- le stockage solide des hydrures pour des applications plus spécifiques comme les portables et ultraportables (téléphones, ordinateurs...).

À l'heure actuelle, le stockage sous forme de gaz comprimé demeure le mode le plus mature, tant du point de vue scientifique qu'industriel. Et pour cause : depuis longtemps déjà, les bouteilles de gaz comprimé font partie intégrante de notre société (plongée sous-marine, air respirable pour les pompiers, butane/propane pour les applications domestiques, gaz industriels et médicaux...). L'expérience a montré la robustesse et la sûreté de ces dispositifs.

Pour stocker le gaz comprimé, il existe aujourd'hui quatre types de réservoirs utilisés en fonction des applications et des pressions de service recherchées :

- le réservoir de type I, entièrement métallique, a été généralement conçu en acier faiblement allié pour résister à la fragilisation de l'hydrogène (par exemple, 35 CD 4 un acier faiblement allié au chrome-molybdène à traitement thermique⁽³⁾);
- le réservoir de type II, de même architecture que le précédent, présente, en plus, un renfort local (ou fretage) sur la partie cylindrique, le plus souvent réalisé en fibre de verre; ce renfort permet d'alléger sensiblement les bouteilles ou d'accroître leur pression de service ;
- le réservoir de type III, conçu en aluminium, en acier faiblement allié ou en acier inoxydable, dispose

d'un *liner* interne (ou vessie) métallique⁽⁴⁾ renforcé d'une coque composite intégrale; dans l'hypothèse d'un fonctionnement en hautes pressions, ces coques composites se réalisent en fibres carbone longues, imprégnées de matrices polyépoxyde ;

- le réservoir de type IV, également dénommé « réservoir tout composite », présente la même architecture que le réservoir de type III, mais avec un *liner* interne en plastique⁽⁵⁾.

Les réservoirs de type III et IV se sont rapidement imposés comme standards de développement pour le stockage de l'hydrogène à haute pression (pression ≥ 35 MPa et classiquement jusqu'à 70 MPa). En effet, ils peuvent seuls répondre aux contraintes de compacité et de masse imposées par la logistique d'approvisionnement mais aussi aux contraintes d'intégration sur des plateformes de véhicules. Entre ces deux modèles, le CEA privilégie la technologie du stockage haute pression de l'hydrogène dans des réservoirs tout composite et donc de type IV. Il faut dire que ces réservoirs, contrairement à leurs homologues à vessie métallique (type III notamment), bénéficient d'une exceptionnelle résistance à la fatigue thermomécanique, c'est-à-dire aux cycles successifs de remplissage/vidange. Leur principale qualité réside donc dans une excellente durée de vie. De plus, les réservoirs de type IV permettent également d'atteindre des densités de stockage massiques 20 à 30 % supérieures à celles des réservoirs de type III à *liner* en acier.

Les technologies de fabrication

Quatre techniques principales prévalent pour la fabrication des réservoirs.

- Concernant la réalisation de la vessie interne d'étanchéité en polymère, le CEA développe, en

(3) Dans cet alliage : C : 0,37 %, Mn : 0,79 %, Cr : 1 %, Mo : 0,18 %, Si : 0,30 %.

(4) Le réservoir repose sur le principe des poupées gigognes constitué de deux enveloppes. La première, nommée *liner*, est l'enveloppe interne dont la fonction première consiste à assurer l'étanchéité de l'hydrogène. L'enveloppe extérieure, ou coque composite, figure comme la partie structurante du réservoir qui lui permet de résister aux différentes sollicitations mécaniques et thermomécaniques (pressions, agressions...).

(5) Dans la partie du stockage comprimé, l'aspect hyperbare est commun à tous les réservoirs gazeux comprimés (fonctionnant donc à une pression supérieure à la pression atmosphérique).



P. Stroppa / CEA

Machine de rotomoulage permettant de mettre le moule en rotation, sur deux axes orthogonaux, pour assurer une répartition optimale de la matière au cours du processus de mise en forme réactive. Le moule comprend un réseau de canaux véhiculant un fluide caloporteur permettant d'obtenir une excellente homogénéité de température sur toute la surface du moule.

Liner thermoplastique, équipé de ses inserts métalliques de raccords, obtenu en une étape, par rotomoulage réactif. Le volume interne avoisine les 34 litres et le matériau constitutif est en polyamide -6.



P. Stroppa / CEA

coopération avec des partenaires industriels et académiques, des matériaux et des procédés innovants destinés à répondre aux spécifications du stockage de l'hydrogène. En particulier, le CEA poursuit le développement du procédé dit de « rotomoulage réactif » consistant à synthétiser *in situ*, et à mettre en forme, des polymères thermoplastiques ainsi que des réseaux thermodurcissables⁽⁶⁾ en une seule étape et à basse température. Ce procédé s'avère particulièrement adapté à la réalisation de corps creux de grande dimension (> 10 m³). Parmi les matériaux développés, le polyamide a déjà fait l'objet d'une

(6) Les polymères thermoplastiques sont fusibles, ils fondent quand on les chauffe à une température supérieure à leur température de fusion) alors que les polymères thermodurcissables sont des réseaux 3D, infusibles et insolubles.



P. Stroppa / CEA

Architecture composite typique d'un réservoir d'hydrogène réalisé par enroulement filamentaire. Cette technologie permet la dépose de couches successives de fibres de carbones imprégnées de résine, avec des angles variables définis pour un comportement thermomécanique optimal de la structure.

licence d'exploitation industrielle et le polyuréthane se trouve en cours d'évaluation dans le cadre d'un projet soutenu par Oseo. Son industrialisation attend la confirmation de ses performances.

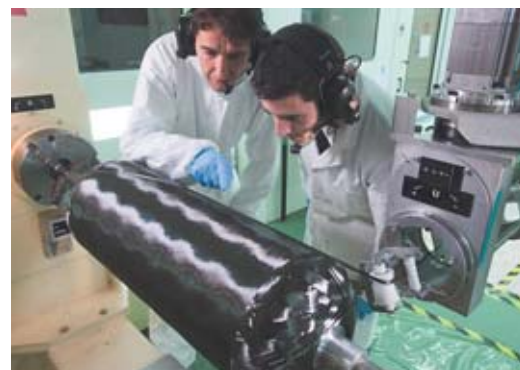
- Pour la coque composite, c'est-à-dire la partie bobinée en composite à l'extérieur du liner, il s'agit d'assurer la résistance aussi bien à la pression interne qu'aux agressions extérieures (chocs, agents chimiques...). Aussi, la réalise-t-on à partir de fibres de renfort continues, imprégnées d'une colle organique, selon le procédé d'enroulement filamentaire. Le liner polymère sert de mandrin sur lequel la fibre imprégnée de résine (par exemple, époxyde) sera déposée selon un angle prédéfini par les calculs de dimensionnement. Vues les sollicitations en service, l'objectif consiste à optimiser la structure obtenue pour minimiser la quantité de matière employée et par là, améliorer le coût, le volume et la masse. Le plus souvent, le résultat aboutit à une structure dite « multi-angle » car formée d'un empilement de plis successifs avec des angles variables d'un pli à l'autre. Pour atteindre les performances attendues, la coque doit encore subir une polymérisation, en rotation, dans une enceinte thermique.

- L'enroulement filamentaire présente l'avantage de conduire à des architectures composites dotées d'une double qualité : un taux volumique en fibres de renfort élevé (65% classiquement) et des structures de haute performance spécifique (rapport performance/masse) compatibles avec de très hautes pressions. Les fibres continues utilisées appartiennent principalement à la catégorie des fibres à haute résistance. Dans ce contexte, si la fibre de carbone reste incontournable pour des applications embarquées en raison de la



P. Stroppa / CEA

Élaboration de la structure composite, par enroulement filamentaire, à partir de fibres continues de carbone.



P. Stroppa / CEA

Empilement des couches circonférentielles et hélicoïdales conduisant à la réalisation de la coque composite structurante des réservoirs.



P. Stroppa / CEA

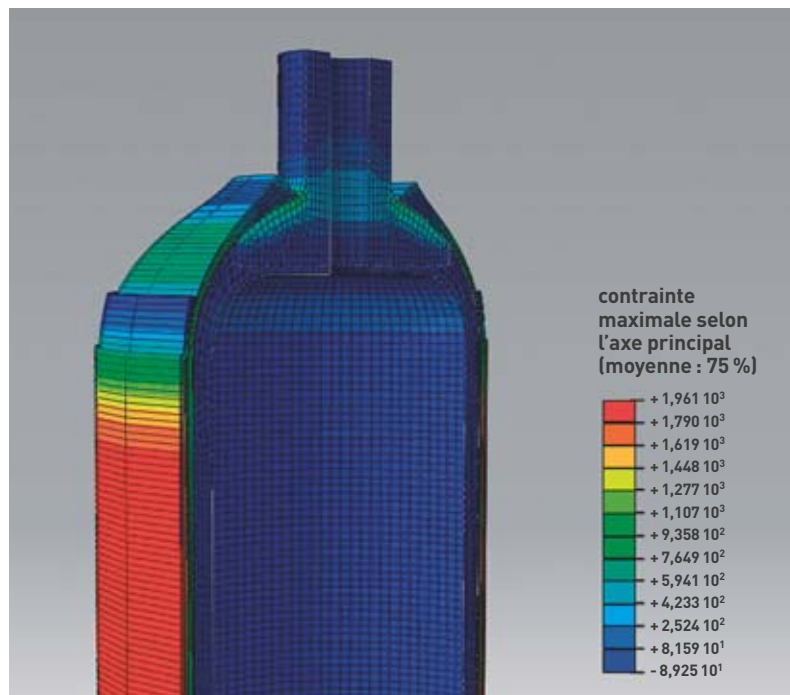
Développement d'une technologie d'instrumentation des réservoirs par intégration de fibres optiques au cœur de la structuration composite pendant la fabrication. Ces travaux visent à mieux évaluer les sollicitations auxquelles sont soumises les architectures multicouches composites pour, à terme, permettre leur optimisation et une éventuelle surveillance de ces structures en conditions de service.

densité du volume de stockage, les **fibres de verre** ou de **basalte** offrent de bons potentiels pour les applications moins contraignantes comme le stockage stationnaire. Néanmoins, compte tenu de la masse de fibres et de leur coût, ce choix paraît particulièrement critique au regard des applications. En effet, si ces matériaux s'avèrent particulièrement avantageux, il faut néanmoins, gérer, au plus juste, la quantité de fibres utilisées pour réaliser la coque composite, afin de ne pas aboutir à un coût prohibitif au regard de l'application ou du marché. Ainsi, en pratique, pour des applications embarquées de 70 MPa, le coût de la fibre de renfort peut représenter 50 à 75 % du coût final du dispositif. Parallèlement au choix du couple fibre/matrice pour l'application visée, les étapes numériques de conception et de dimensionnement s'avèrent également déterminantes pour la réalisation de réservoirs sûrs, durables et compétitifs.

- Pour alimenter les **codes de calculs**, valider le comportement des structures ou encore assurer la surveillance de l'intégrité du réservoir en service, les chercheurs étudient la possibilité d'insérer des capteurs en **fibre optique** directement dans l'épaisseur de la structure composite. Y parvenir permettrait de déceler les premiers signes d'endommagement du réservoir à l'échelle microscopique. Autant d'informations indispensables pour travailler à l'optimisation des coques réalisées dans les phases de conception, pour évaluer la sensibilité et le comportement du composite lors de sollicitations spécifiques, ou encore, pour adapter la périodicité de contrôle ou la durée de vie de ces objets en exploitation. Deux équipes du CEA y travaillent : celle du Département matériaux située sur le centre d'étude du Ripault et celle du Laboratoire d'intégration des systèmes et des technologies (List) au centre de Saclay.

Enjeux et perspectives

Actuellement, les performances de ces réservoirs ont atteint les niveaux déjà compatibles avec certaines applications émergentes. Les chercheurs du CEA



CEA

Modélisation de la contrainte maximum dans la structure d'un réservoir pressurisé à 2,25 fois sa pression de service (unités MPa).

poursuivent le développement de nouveaux matériaux et procédés pour optimiser le compromis performance/coût, accroître la compatibilité technico-économique de ces systèmes et, ainsi, accélérer leur déploiement industriel. Ils travaillent également sur l'instrumentation et la **modélisation** du comportement des réservoirs selon les sollicitations auxquelles ils seraient soumis en service – l'objectif étant d'améliorer les architectures composites et de minimiser les quantités de fibres utilisées. Par ailleurs, le CEA s'engage dans plusieurs projets européens, notamment en recherche prénormative (Comité de normalisation), et contribue ainsi à faire évoluer la réglementation existante sur la conception et la qualification/requalification des réservoirs composites à haute pression.

La sûreté des réservoirs comprimés figure également comme un enjeu primordial. Il s'agit de démontrer la maîtrise de leur comportement sur le long terme aussi bien en conditions normales de service qu'en conditions accidentelles. Le taux d'introduction des matériaux composites dans les applications courantes ou industrielles ne cesse de croître (pièces d'avion pour l'aéronautique, bouteilles de propane/butane ou accessoires sportifs pour les particuliers). Il faut dire que ces matériaux composites permettent, bien souvent, de combiner des propriétés originales et **anisotropes**, tout en conservant une masse très attractive.

Aujourd'hui, la marge de progression des matériaux composites reste encore très importante en matière de stockage de l'hydrogène. Dans l'avenir, ces matériaux devraient permettre d'intégrer de nouvelles fonctions et d'apporter de nouvelles solutions pour le stockage d'autres gaz industriels et médicaux tout en améliorant significativement la compacité et la transportabilité des systèmes.

> **Fabien Nony**

Département des matériaux
Direction des applications militaires
CEA Centre du Ripault