

Transition énergétique : les matériaux sont-ils prêts pour l'utilisation à grande échelle de l'hydrogène ?

Par Michel DARRIEULAT

Ingénieur général des Mines honoraire

Tant comme carburant que comme vecteur d'énergie, l'emploi massif de l'hydrogène est nécessaire pour atteindre la neutralité carbone en 2050. Des prototypes et des réalisations en vraie grandeur sont disponibles dès à présent. Leur construction a bénéficié du vaste choix de matériaux qui est le fruit de la recherche des années passées. Mais H_2 réagit sur tout ce qui est en contact avec lui, surtout si c'est de façon prolongée. La tenue en service départagera les différentes solutions qui auront été essayées. Le présent article passe en revue les principaux problèmes matériaux que posent la production, le stockage, le transport et l'utilisation de H_2 . Il identifie des verrous et fait une liste de domaines dans lesquels des progrès sont attendus, par exemple en matière de revêtements de surface ou de mise au point de solides à porosité contrôlée. Il évoque aussi les technologies qui pourraient émerger si les matériaux *ad hoc* sont mis au point. Tout cela devrait solliciter les laboratoires dans les décennies à venir.

Cet article a bénéficié de multiples échanges avec des enseignants-chercheurs du Laboratoire Georges Friedel, UMR CNRS n°5307, École des Mines de Saint-Étienne. L'auteur les remercie vivement.

Le recours à l'hydrogène comme source et vecteur d'énergie est l'un des axes de la transformation énergétique. Une approche globale du problème a été présentée dans le numéro de *Réalités industrielles* de novembre 2022 des *Annales des Mines*. Le présent article examine un aspect particulier de la question : les matériaux sont-ils prêts pour produire, stocker, transporter, utiliser dans les processus industriels, des moteurs, des piles à combustible... la plus petite des molécules, qui se loge si facilement entre des atomes plus gros ?

Une journée Hydrogène et problématiques matériaux s'est tenue le 1^{er} juin 2023 près de Lyon, au Campus Région du Numérique, où l'École des Mines de Saint-Étienne dispose d'une plateforme consacrée à l'industrie du futur (DIWII) [1]. Elle a montré que des solutions sont déjà disponibles mais qu'il y a toute une marge de progrès à faire pour rendre les appareillages plus sûrs, plus durables et dotés d'un meilleur rendement. L'article ci-dessous en rend compte.

Les matériaux se rattachent à trois grandes classes, métaux, polymères et céramiques. Les premiers sont fragilisés par l'hydrogène. Dès 1875, William H. Johnson décrivait dans la revue *Nature* les effets de

H_2 sur le fer et l'acier. Les molécules s'adsorbent en surface, puis se dissocient et les atomes pénètrent dans le réseau cristallin par les défauts de celui-ci et en diminuent la cohésion. Les conséquences sont une perte de ductilité, une baisse de ténacité et une propagation accélérée des fissures. Mais ces phénomènes sont sensibles surtout à chaud et dans des environnements sévères comme la pétrochimie.

Il en est autrement des polymères, vu que l'hydrogène est, avec le carbone, l'un de leurs principaux constituants. En première approximation, ils sont imperméables à l'hydrogène gazeux, mais cela change sous l'effet des hautes pressions, de la tension électrique ou de la température. Les ionomères conduisent les protons H^+ et sont utilisés comme électrolytes.

Au-dessus de 200°C, il faut avoir recours aux céramiques. Elles offrent deux atouts. Fabriquées à partir de poudres, il est possible d'en contrôler la porosité, enjeu clef pour les électrodes. Elles sont inertes chimiquement, sauf en conditions extrêmes. S'y rattache le carbone qui, dûment nano-texturé, offre des possibilités en plein développement.

Ces trois classes de matériaux sont mises en œuvre dans les technologies présentées ci-dessous.

Production d'hydrogène décarboné

L'électrolyse est aujourd'hui le moyen de produire massivement de l'hydrogène décarboné de haute pureté. Trois technologies ont émergé. Toutes trois sont réversibles et peuvent aussi être utilisées pour les piles à combustible, qui sont évoquées ici et non dans la section utilisation.

La première est tout à fait mature. Elle utilise un électrolyte liquide, souvent une solution de KOH, et est pour cela qualifiée d'alcaline. À Saint-Fons (Rhône), l'entreprise Symbio vient de construire une gigafactory basée sur cette technologie. Mais elle ne livre que des densités de courant faibles : 0,5 A/cm². C'est trois fois moins que deux concurrentes. Dans l'une l'électrolyte est un polymère et les réactions se produisent autour de 70-80°C. Dans l'autre, c'est une céramique qui opère à haute température (650-850°C).

Technologie PEM (Proton Membrane Exchange ou Polymer Electrolyte Membrane)

Le schéma de fonctionnement d'une pile à combustible PEM est représenté sur la Figure 1. Le cœur de pile est constitué par un électrolyte solide entouré par l'anode et la cathode dans lesquelles ont lieu les réactions chimiques. Ici l'électrolyte conduit des protons H⁺. Le plus utilisé aujourd'hui se présente sous forme de membranes à base de copolymères acide perfluorosulfonique/polytétrafluoroéthylène (PFSA/PTFE) de marque commerciale NafionTM. Bon isolant électrique, imperméable aux gaz, chimiquement stable, une couche d'une dizaine de µm suffit pour qu'il remplisse son rôle en assurant l'étanchéité entre les électrodes.

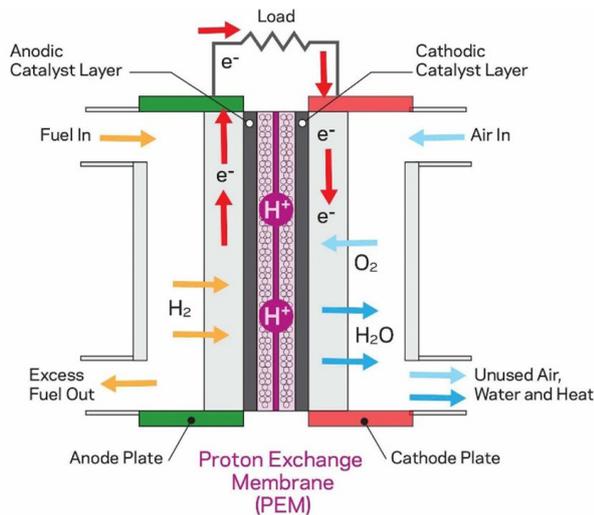


Figure 1 : Technologie PEM : fonctionnement en mode pile à combustible :
 réaction anodique : $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
 réaction cathodique : $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

Le cœur de pile est un sandwich dit AME (assemblage membrane électrode), les électrodes comprenant chacune une mince couche active où ont lieu les

réactions ioniques, flanquée d'une couche plus épaisse et poreuse pour l'arrivée et la diffusion des gaz et l'évacuation de l'eau. Elles sont surtout en carbone de granulométrie contrôlée, un autre polymère, le TeflonTM, assurant le rôle de liant.

C'est du côté des catalyseurs que des avancées sont le plus nécessaires. En effet, la réaction cathodique, qui suppose la rencontre du dioxygène, d'un proton et d'un électron, en demande. Il s'agit couramment de platine sous forme de nanoparticules sur support de carbone.

Le platine est un métal stratégique et coûteux. En fonctionnement, les nanoparticules grossissent, réduisant la surface réactive et donc l'efficacité. Or, pour la mobilité terrestre, il faut compter en termes de 8 000 h de fonctionnement pour un véhicule léger et 30 000 h pour un poids lourd. Or 30 000 h c'est beaucoup. La perspective d'amélioration la plus prometteuse est de trouver des supports ayant une plus grande surface spécifique, par exemple des carbones poreux nanostructurés.

Pour sa tenue mécanique, l'assemblage membrane-électrode doit être inséré entre des plaques rigides dites plaques bipolaires ou interconnecteurs. Les éléments de ce type, aux bornes desquels la tension est typiquement de 0,6 V, sont empilés pour constituer des *stacks*. La corrosion les guette (côté anode, le pH est de l'ordre de 3). Aussi leur applique-t-on des revêtements de quelques µm d'épaisseur. Le choix de films est vaste [2] : métaux nobles, nitrures et carbures des métaux de transition (par exemple des couches de TiN/Ti). Vaste aussi est le choix des méthodes de dépôt, parmi lesquels les dépôts physiques ou chimiques en phase vapeur, avec parfois recours aux plasmas. De grands espoirs sont placés du côté des revêtements tels que le Diamond Like Carbon, spécialité du groupe Hydromécanique et Frottement.

Technologie SO (Solid Oxide) Haute Température

L'électrolyse de l'eau à haute température (650-850°C) offre les meilleures perspectives de rendement : 90 % à l'horizon 2030 compte non tenu de la chaleur nécessaire pour vaporiser l'eau, contre 70 % pour ses concurrentes. À chaud, pas besoin de catalyseur coûteux : le nickel est suffisamment réactif. Des densités de courant de 1,5 A/cm² peuvent être obtenues pour des tensions variant de 0,8 à 1,5 V.

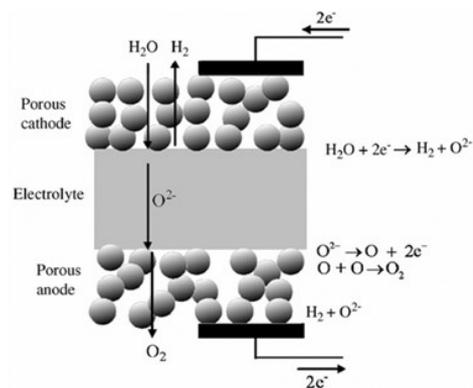


Figure 2 : Technologie SO : fonctionnement en mode électrolyseur :
 réaction anodique : $\text{O}^{2-} \rightarrow 1/2 \text{O}_2 + 2\text{e}^-$
 réaction cathodique : $\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}^{2-}$



Figure 3 : Réservoir Type IV (liner en polymère) : enroulement filamentaire

Le principe de fonctionnement est le suivant : à la cathode l'eau se dissocie en H_2 et en ions O^{2-} . Ces derniers traversent l'électrolyte solide et deviennent de l'oxygène O_2 à l'anode. L'électrolyte doit conduire les O^{2-} , être inerte chimiquement à $800^\circ C$, ne pas conduire les électrons, être imperméable aux gaz. Dans ce rôle, la zircone substituée par 8 % d'yttrine ($ZrO_2 \cdot 8\% Y_2O_3$) est largement plébiscitée. Les ions Y^{3+} , en se substituant à certains Zr^{4+} , stabilisent la phase cubique et permettent la migration des ions.

Le choix est ouvert pour fabriquer les électrodes. Côté hydrogène, divers cermets (composite céramique-métal) ont été testés : zircone-nickel mais aussi cuivre et oxyde de cérium. Côté oxygène il est encore plus large : pérovskites, divers conducteurs électroniques, nickelates. Le CEA travaille préférentiellement avec un composite LSCF-CGO (perovskite lanthane strontium cobalt fer, associée à un oxyde de cérium substitué au gadolinium).

Qu'est ce qui va, à terme, les départager ? Principalement leur vitesse de dégradation. Il est inévitable que se produisent des changements microstructuraux, qu'apparaissent des phases secondaires, que des particules de nickel se détachent, entraînant des pertes de rendement. Malgré cela, l'heure est au déploiement de cette technologie : Genvia vient d'inaugurer à Béziers une ligne pilote automatisée de production d'électrolyseurs SO.

Stockage de l'hydrogène

L'hydrogène peut être stocké sous forme gazeuse, liquide ou solide. Comme il se liquéfie à $-253^\circ C$ à pression ambiante, le second mode relève de la cryogénie. Le troisième ne renvoie pas aux basses températures mais aux composés solides qui peuvent, réversiblement, absorber ou restituer H_2 gazeux en faisant varier la pression.

L'hydrogène gazeux à température ambiante est compatible avec une palette de matériaux de structure. Les raffineries sont équipées depuis longtemps de stockages haute pression. L'aluminium se fragilise moins que l'acier, vu sa couche protectrice d'alumine. Côté polymères, les polyamides, les polyéthylènes, les polyuréthanes sont aptes à contenir H_2 aux températures de l'atmosphère. Des composites sont efficaces aussi, légers mais plus coûteux.

Ce sont les réservoirs embarqués qui connaissent le plus de contraintes : sécurité, vitesse de remplissage, allègement. Avec H_2 gazeux le récipient pèse plus que le contenu. Quoique le pouvoir calorifique d'1 kg d'hydrogène soit trois fois celui d'1 kg d'essence, il occupe beaucoup plus de volume. Une gamme de réservoirs a été répertoriée en Types I à V. Les premiers, à 200 bar, étaient métalliques. Plus tard, ils ont été entourés de filaments composites, souvent une résine avec des fibres de verre ou de carbone. Les Types II à III ont ainsi atteint 700 bar. Puis l'enveloppe intérieure, dite *liner*, a été fabriquée en polymère, d'où le Type IV qui domine aujourd'hui. Dans le Type V, tout sera en composite.

Le stockage liquide paraît la solution pour la mobilité lourde, camions, bateaux et avions, pour des questions de place. Le froid inhibant les réactions chimiques, les réservoirs ont été construits en acier inoxydable classique, le 316 L par exemple. Sur la route, un revêtement anti-rayonnement peut préserver du soleil : retombée de l'industrie spatiale.

Avec l'aéronautique, il faut avoir recours à l'aluminium. Une nuance courante comme le 5085 résiste bien. Un paramètre important est celui de la fréquence de remplissage, qui entraîne une fatigue thermique. Aussi de nouvelles nuances sont-elles à l'étude. Un alliage d'aluminium Airware™ 2050 est en cours de développement à Constellium. Grâce à des additions de magnésium, d'argent et de lithium, ses propriétés sont légèrement supérieures aux nuances existantes et un gain de poids de 15 % est en vue. C'est un exemple des progrès incrémentaux qu'une application nouvelle entraîne souvent en matière d'alliages métalliques.



Figure 4 : Stockage cryogénique de l'hydrogène (un réservoir de 40 000 m³ est actuellement à l'étude).

Le stockage solide est sûr et peu encombrant : sous 10 bar, il peut atteindre 160 g d' H_2 par litre contre 39 g à 700 bar pour le gaz (à l'ambiante) et 70 g à 1 bar pour le liquide à $-253^\circ C$. Mais il est pondéreux. Les solides qui peuvent piéger H_2 puis le restituer sont nombreux. Les hydrures (métalliques, ioniques, complexes) sont actuellement les plus étudiés. Leur mise en œuvre nécessite du soin. Considérons l'un des plus simples, un alliage à base de l'intermétallique $TiMn_2$ qui absorbe 1,6 % en poids d'atomes H. L'absorption se fait sous 100 bar à une température de $50^\circ C$, la désorption à partir de 10 bar. Il faut un conteneur métallique pour envelopper le tout. Des prototypes sont en cours de réalisation. L'objectif du projet européen HyCARE (Hydrogen Carrier for Renewable Energy Storage) est de stocker 60 kg de H_2/m^3 grâce aux hydrures métalliques.

Ceci amène à souligner l'apport des techniques de fabrication avancée dans la création de matériaux de porosité contrôlée. Leur rôle est apparu au sujet des assemblages membrane-électrode puis pour le stockage solide de l'hydrogène. Les recherches sur le sujet sont en plein foisonnement. Tous ces procédés utilisent des poudres qui peuvent être fondues, projetées, mélangées à des liants. Dans certains procédés des couches s'empilent, dans d'autres c'est un filament qui est extrudé [3].

De grands espoirs sont placés dans les solides de type Metal Organic Frameworks (MOFs) qui sont des réseaux métallo-organiques micro ou nano-poreux. Mais l'heure de l'industrialisation n'a pas encore sonné pour eux.

Néanmoins, ces multiples technologies de stockage ne couvrent pas aujourd'hui tout le champ des besoins, en particulier pour la mobilité légère. Dans un environnement technique de haut niveau, l'hydrogène équipe déjà des voitures de course et des épreuves leur seront réservées dans l'édition 2026 des 24 heures du Mans. Pour les séries grand public, il faut encore convaincre, en particulier pour les problèmes de réservoir évoqués ci-dessus.

Transport de l'hydrogène

L'hydrogène peut être transporté par la route, dans les *liners* (voir la Figure 5), mais la meilleure solution est le gazoduc. Un inoxydable austénitique comme le 316 L soumis à 10 bars d'hydrogène ne se fragilise pas à moins de $150^\circ C$. Le pipeline en partie sous-marin qui va relier Barcelone à Fos puis à l'Allemagne sera construit en acier inoxydable. Pour tout ce qui entoure la distribution de H_2 , des aciers faiblement alliés peuvent être employés, spécialement ceux de microstructure bainitique. Ce qu'il faut proscrire, ce sont les martensitiques parce que l'hydrogène initie des fissures à la pointe des aiguilles. Pour les pièces qui frottent (par exemple pompes et compresseurs), H_2 modifie assez fortement le comportement des surfaces en contact, en bien pour certains aciers de construction mécanique, en mal pour d'autres nuances. Le déploiement de l'hydrogène va solliciter les industries de la mécanique mais un renfor-

cement des compétences matériaux y est nécessaire. Le CETIM s'y emploie avec son programme Hymeet [4].



Figure 5 : Acheminement de l'hydrogène gazeux par semi-remorque.

Si dans un proche avenir de grandes quantités d'hydrogène décarboné étaient disponibles, elles pourraient être mélangées, dans des proportions à déterminer, au gaz naturel qui dessert les foyers. Comment le réseau actuel de pipelines réagirait-il ? En France il est long de 32 000 km et certains tronçons ont plus de 80 ans. GRT gaz a lancé un programme d'études sur la tenue des aciers de construction qui le constituent.

Dans les conditions du problème (moins de 100 bar de pression, température ambiante) les aciers d'aujourd'hui, de grande propreté inclusionnaire, résistent au contact de l'hydrogène. Ce sont les sollicitations cycliques qui sont les plus à craindre, celles que créent les variations de températures, les chargements et les déchargements. Des traitements de surface comme le grenailage peuvent diminuer cette sensibilité. Les mesures de propagation des fissures en fatigue montrent que l'effet de H_2 ne se manifeste qu'à partir d'un certain seuil, avec deux facteurs principaux de risque.

Le premier est lié aux impuretés du gaz transporté. La résistance de l'acier diminue fortement en présence de l'hydrogène sulfuré H_2S , surtout s'il y a un peu d'humidité. Le second concerne les sections les plus anciennes du réseau, car les fabrications d'alors présentaient de nombreuses inclusions, des teneurs aujourd'hui proscrites de soufre et de phosphore, et beaucoup de ségrégations. Elles devront être by-passées.

Utilisation de l'hydrogène

Il n'est pas possible, dans le cadre de cet article, d'évoquer tous les problèmes matériaux que pose l'utilisation de l'hydrogène dans les usines sidérurgiques, les verreries, la fabrication des céramiques... toutes industries engagées sur la voie de la décarbonation. Dans les hauts fourneaux par exemple, la réduction directe du minerai de fer par l'hydrogène est en cours d'industrialisation. Ce dernier déplace l'équilibre entre le CO et le CO_2 et fait apparaître de la cémentite Fe_3C pulvérulente qui met à l'épreuve les revêtements céramiques.

Le traitement thermique des métaux utilise de façon croissante H_2 . Lors d'un recuit ou d'un revenu, l'acier est ordinairement mis au four sous une atmosphère neutre, d'azote par exemple. L'introduction d'un certain pourcentage de gaz réducteur a pour effet d'empêcher la formation d'oxydes et H_2 , qui est très diffusif, augmente le transfert convectif de la chaleur. Un autre emploi est la trempe à l'hydrogène, qui provoque une baisse particulièrement rapide de la température des feuillards qui viennent de subir l'austénitisation, favorisant l'apparition de martensite. Mais il faut bien sûr tenir compte de la grande explosivité du gaz et de sa compatibilité avec les matériaux traités.

Venons-en à l'utilisation de H_2 comme carburant. Des turbines fonctionnent déjà à l'hydrogène. Pour les moteurs thermiques, Diesel ou à injection directe, il n'est pas utile, dans un premier temps, de tout reconcevoir : le rétrofit des moteurs existants suffit. Les éléments à redessiner concernent principalement l'alimentation. En effet, la faible densité énergétique volumique (et non pas massique) de H_2 nécessite des turbocompresseurs de type mélange pauvre et des injecteurs volumineux.

Les matériaux métalliques qui constituent les moteurs d'aujourd'hui peuvent-ils résister ? Les éléments qui sont le plus en contact avec l'hydrogène sont les soupapes (aciers inoxydables), la culasse (souvent aujourd'hui en aluminium moulé), les pistons, les segments de feu (acier au carbone revêtus par phosphatation). Ils fonctionnent à des températures allant de 100 à 500°C selon les cas, et les pressions atteignent couramment 150 bar. Pour une durée de fonctionnement limitée ils sont sans problème mais, comme noté précédemment, c'est dans la durée que l'endommagement peut faire son chemin. Comment prolonger des tests sur bancs d'essais plusieurs années ou anticiper ce que peut réserver l'utilisation à grande échelle ? Le moteur thermique à hydrogène est une alternative à la mobilité électrique, à batterie ou à pile à combustible. Si la compétition a lieu, elle pourrait être arbitrée, au bout de plusieurs années, par la capacité des matériaux à durer.

Conclusion et perspectives

Dans ce qui précède, le lecteur a pu constater que l'offre de matériaux actuelle est suffisante pour déployer l'hydrogène en vue de la neutralité carbone en 2050. Le passage du prototype à l'installation industrielle peut compter sur des techniques d'analyse et de calcul éprouvées pour résoudre les problèmes mécaniques, thermiques et électriques liés au changement d'échelle, à la certification, au recyclage. Une formation des professionnels de la construction mécanique au comportement des matériaux en présence de H_2 est toutefois nécessaire.

Un verrou se situe au niveau de la durée de vie des catalyseurs pour la pile à combustible basse température. Côté alliages métalliques massifs, des progrès

incrémentaux tireront les leçons du fonctionnement des appareillages. C'est au niveau des revêtements de surface que la créativité pourrait être la plus grande, vu le choix des espèces chimiques à déposer.

En matière de polymères, des recherches sont en cours pour faire mieux que le Nafion™ et pour monter en température jusqu'à 200°C [5]. Pour les céramiques, l'article s'est fait écho de la variété des compositions étudiées. Pour ces matériaux faits à partir de poudres, un facteur décisif est l'évolution des techniques de fabrication qui conduisent à des porosités contrôlées et à des surfaces spécifiques toujours plus grandes.

Il a été question jusqu'ici de technologies matures. D'autres créeront peut-être des ruptures. La réponse à l'appel d'offres 2021 du PEPR Hydrogène [6] en fait apparaître au moins deux. Des solvants organiques comme le gamma butyrolactone-butanediol (formule chimique $C_4H_{10}O_2$) dont l'hydrogénation / déshydrogénation est réversible pourraient fournir un pendant liquide au stockage solide. Face à l'électrolyse, le *cracking* de l'eau par photo-électro-catalyse est possible. C'est le semi-conducteur qui y fait fonction de catalyseur. Or le plus utilisé aujourd'hui, le TiO_2 , réagit insuffisamment aux rayons solaires. D'où les travaux en cours sur une ferrite de lanthane La_xFeO_y , entre bien d'autres, pour augmenter le rendement de conversion.

Au vu de ce qui précède, le déploiement de l'hydrogène comme source et vecteur d'énergie se présente comme une chance pour la science des matériaux, comme l'ont été l'aéronautique et le nucléaire.

Références

- [1] Digital Intelligence Way for Industry Institute, Campus Région du Numérique, 69260 Charbonnières-les-Bains, <https://www.mines-stetienne.fr/recherche/plateformes/diwi/>
- [2] LIU R., JIA Q., ZHANG B., LAI Z. & CHEN L. (2022), "Protective coatings for metal bipolar plates of fuel cells: a review", *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 47, Issue 54, 29 June 2022, pp. 22915-22937, <https://www.sciencedirect.com/journal/international-journal-of-hydrogen-energy/vol/47/issue/54>
- [3] FREE Z., HERNANDEZ M., MASHAL M. & MONDAL K. (2021), "A review on advanced manufacturing for hydrogen storage applications", *Energies*, December 2021, 14, 8513, <https://doi.org/10.3390/en14248513>
- [4] CETIM, Programme Hydrogen Material and Equipment Engineering and Testing (Hymeet), <https://www.cetim.fr/actualites/hydrogene-le-cetim-investit-25-m-pour-faire-de-l-industrie-mecanique-un-contributeur-majeur>
- [5] ROSLI R.E., SULONG A.B., DAUD W.R.W., ZULKIFLEY M.A., HUSAINI T., ROSLI M.I., MAJLAN E.H. & HAQUE M.A. (2017), "A review of High-Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cell (HT-PEMFC) system", *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 42, Issue 14, 6 April 2017, pp. 9293-9314
- [6] PEPR-H2 : Programme et Équipements Prioritaires de Recherche sur l'hydrogène décarboné, <https://www.pepr-hydrogene.fr/>