

La production d'hydrogène par hydrolyse catalysée du borohydrure

Umit B. Demirci

Résumé

L'hydrogène est un des vecteurs énergétiques de demain même si les complications liées à sa production et à son stockage limitent son développement. L'hydrolyse catalysée du borohydrure de sodium est une alternative intéressante pour le stockage et la production embarqués d'hydrogène car en présence d'eau et d'un catalyseur, cet hydrure chimique produit de façon contrôlée de l'hydrogène pur et du métaborate de sodium. Les activités de R & D sont en plein essor ; la synthèse du borohydrure de sodium, le recyclage du métaborate de sodium et l'optimisation des catalyseurs focalisent l'essentiel des efforts. Toutefois, l'hydrogène ainsi produit est beaucoup trop cher pour être compétitif. La compagnie Millennium Cell propose depuis 2000 une technologie prototype basée sur cette réaction d'hydrolyse, technologie adoptée par exemple par PSA Peugeot Citroën pour un véhicule prototype.

Mots-clés

Hydrogène, borohydrure de sodium, hydrolyse, catalyse.

Abstract

Hydrogen production via catalysed hydrolysis of borohydride

Hydrogen is one of tomorrow's energetic vectors even if its production and storage are still key issues. Catalysed hydrolysis of sodium borohydride is a promising process for storing and producing hydrogen on board vehicles, because this chemical hydride, in presence of water and a catalyst, produces pure hydrogen and sodium metaborate. The production is catalytically controlled. The R&D activities rapidly develop and the main topics investigated are the synthesis of sodium borohydride, recycling of sodium metaborate and the catalysts optimisation. However, hydrogen produced by this way is still too expensive and therefore is not yet commercially viable. The US-based company Millennium Cell has produced a prototype based on this hydrolysis. This technology has been for instance chosen by PSA Peugeot Citroën for a demonstration vehicle.

Keywords

Hydrogen, sodium borohydride, hydrolysis, catalysis, sodium metaborate.

La molécule d'hydrogène, H_2 , est un vecteur énergétique dont le fort potentiel est à l'heure actuelle encore débattu (le lecteur pourra se référer utilement au numéro spécial de *L'Act. Chim.* [1]). La combustion directe de l'hydrogène en présence d'oxygène (*figure 1*) selon la réaction $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$ produit seulement de l'eau. L'hydrogène étant exempt de carbone, il n'y a pas formation de dioxyde de carbone, un gaz à effet de serre (à noter toutefois la formation d'oxydes d'azote, NO_x). Incolore, inodore, non corrosif, il est très énergétique (trois fois plus que l'essence par unité de masse).

Une autre forme de combustion de l'hydrogène est sa combustion indirecte ou combustion électrochimique. C'est le principe des piles à combustible H_2/O_2 [1] où l'hydrogène est catalytiquement oxydé à l'anode et l'oxygène catalytiquement réduit à la cathode, la réaction globale étant la combustion de l'hydrogène selon : $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$. Ce mode de combustion produit de l'eau, de la chaleur et de l'électricité (*encadré 1*).

Paradoxalement, l'hydrogène présente trois caractéristiques physico-chimiques qui lui sont tout à la fois avantageuses et désavantageuses :

- abondant, il n'existe qu'à l'état combiné (eau, hydrocarbures et biomasse) et doit donc être produit, ce qui exige une source d'énergie primaire ;
- léger, donc gazeux et volumineux, son stockage est problématique ;
- très réactif, il est inflammable et explosif en présence d'oxygène.



Figure 1 - Combustion de l'hydrogène.

Avec l'aimable autorisation du Dr. Donald R. Hardesty, Combustion & Industrial Technologies, Combustion Research Facility, Canada ; © Sandia National Laboratories.

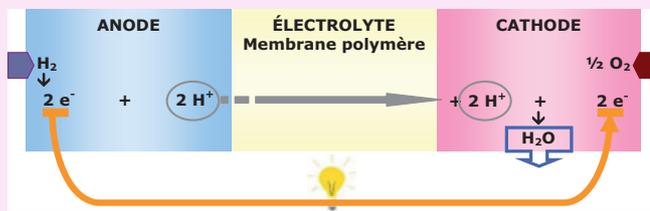
Encadré 1

La pile à combustible à hydrogène

La pile à combustible à hydrogène peut être assimilée à un convecteur catalytique qui transforme une énergie chimique en énergie électrique (voir schéma). Le combustible H₂ est catalytiquement oxydé à l'électrode anodique d'une cellule élémentaire. Les électrons e⁻ produits rejoignent la cathode à travers le circuit électrique et participent, en compagnie des protons H⁺ traversant l'électrolyte qui sépare l'anode de la cathode, à la réduction catalytique de l'oxygène O₂ (issu de l'air). C'est le transfert des électrons qui crée le courant électrique. L'eau est le seul produit de réaction émis en sortie de pile. L'électrolyte est une membrane polymère d'où le nom de pile à combustible à membrane échangeuse de protons (« proton exchange membrane fuel cell », PEMFC).

Il existe différentes familles de piles à combustible à hydrogène. Elles diffèrent par la nature de leur électrolyte et par les réactions

aux électrodes. À titre indicatif, on peut citer par exemple la pile à combustible alcaline (« alkaline fuel cell », AFC) à électrolyte liquide (solution aqueuse d'hydroxyde de potassium KOH), ou la pile à combustible à oxyde solide (« solid oxide fuel cell », SOFC) à électrolyte solide (céramique).



Pour contourner ces problèmes de production, stockage et sécurité, une production embarquée d'hydrogène est envisagée pour alimenter les piles à combustible embarquées sur véhicules. Cette production peut se faire par vaporeformage, oxydation partielle ou reformage autotherme d'hydrocarbures ou d'alcools (l'hydrocarbure ou l'alcool est mélangé à l'eau ; l'exothermicité de l'oxydation partielle palie l'endothermie du vaporeformage) [2]. Une autre technique de production embarquée a fait son apparition plus récemment : la production d'hydrogène par hydrolyse catalysée d'un hydruure, le monoborane ou borohydruure de sodium, NaBH₄ (figure 2). Le principe de cette technique est schématisé sur la figure 3. Elle n'est pas nouvelle puisque les premières études datent des années 1950-60, mais les enjeux énergétiques actuels et les difficultés techniques liées à la production, au stockage et à la sécurité de l'hydrogène gazeux ont accru son intérêt.

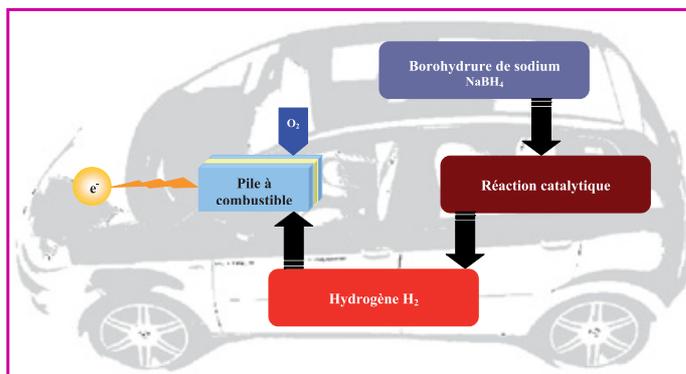


Figure 3 - Schéma de la production embarquée d'hydrogène à partir du borohydruure de sodium.

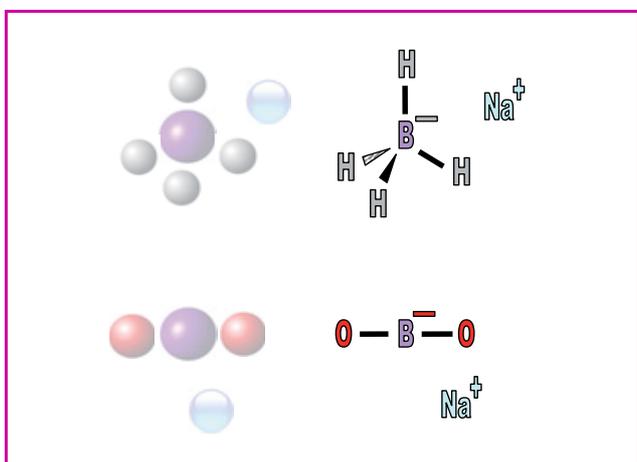


Figure 2 - Borohydruure de sodium NaBH₄ et métaborate de sodium NaBO₂.

Le borohydruure de sodium

L'atome d'hydrogène (Z = 1) peut acquérir un électron pour former l'ion hydruure H⁻ qui présente la structure électronique 1s² de l'hélium (Z = 2). Le lithium (Z = 3), le bore (Z = 5), le sodium (Z = 11), le magnésium (Z = 12), l'aluminium (Z = 13) et le calcium (Z = 20) forment avec l'hydrogène des hydruures chimiques stables (figure 4), qui se distinguent des hydruures métalliques (encadré 2). Le

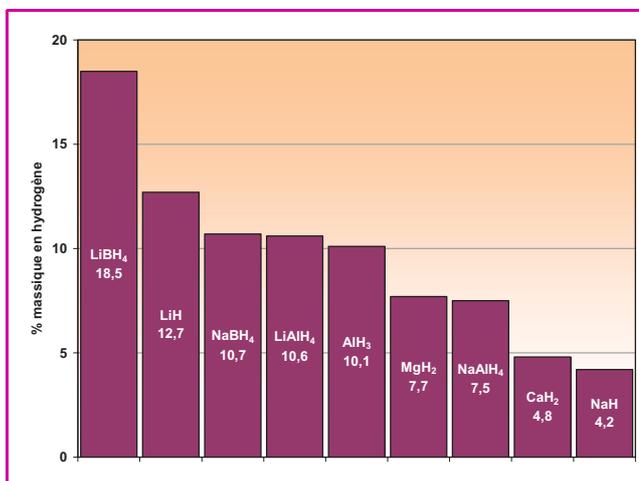


Figure 4 - Comparaison d'hydruures chimiques.

principal intérêt de ces composés dans la production d'hydrogène gazeux réside dans leur capacité à stocker l'hydrogène. De plus, ils n'ont pas les inconvénients liés aux contraintes de pression et de température caractéristiques d'un stockage en bouteille.

Le borohydruure de sodium (37,73 g/mol) est constitué à 10,7 % massique d'hydrogène : c'est un composé fortement hydrogéné. À masse molaire plus ou moins équivalente, l'éthane (30,07 g/mol), le propane (44,10 g/mol), l'éthène (28,05 g/mol), le méthanol (32,04 g/mol) et l'éthanol

Encadré 2**Les hydrures métalliques**

Les hydrures sont des composés qui contiennent des liaisons métal-hydrogène M-H. La nature de ces liaisons définit le type de l'hydruire :

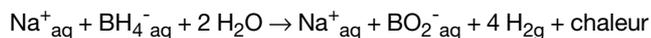
- liaison(s) M-H de nature ionique : M est un alcalin (Li, Na par ex.) ou un alcalino-terreux (Mg par ex.) ;
 - liaison(s) M-H de nature métallique : M est un métal de transition (Mn, Ni, Zr, La par ex.) ; le stockage de l'hydrogène est réversible, généralement selon la réaction $M + x/2 H_2 \rightarrow MH_x$;
 - liaison(s) M-H de nature covalente : M est un métal à droite du groupe VIII de la classification périodique (B, Al, Cu par ex.) ;
- Parmi les différents hydrures connus, trois familles focalisent particulièrement les activités de R & D :
- les alliages de type AB_x : A et B sont, respectivement, une terre rare (La par ex.) et un métal de transition (Ni par ex.) ; x équivaut à 1 (TiFe par ex.), 2 (ZrMn₂ par ex.) ou 5 (LaNi₅ par ex.) ; leur capacité d'adsorption est inférieure à 2 % massique ;
 - les hydrures de magnésium : par exemple MgH₂, dont la capacité d'adsorption d'hydrogène est de 7,7 % massique ;
 - les alanates ou hydrures métalliques complexes (le métal n'étant pas un métal de transition) : par exemple NaAlH₄, dont la capacité d'adsorption d'hydrogène est de 7,5 % massique.

(46,07 g/mol) contiennent respectivement 20,11, 18,29, 14,37, 12,58 et 13,13 % massique d'hydrogène. Le borohydruire de sodium est un composé hygroscopique présentant une température de liquéfaction de 36-37 °C. Anhydre, sa densité est de 1,074 kg/L. Il est stable sous air sec jusqu'à 300 °C. C'est un composé ininflammable. Soluble dans l'eau à 55 % massique à 25 °C et à 88,5 % à 60 °C, il y est instable, s'hydrolysant en hydrogène et métaborate [3].

Le borohydruire de sodium est généralement utilisé comme agent réducteur dans la synthèse organique (notamment dans l'industrie pharmaceutique), et comme agent de blanchiment dans l'industrie du papier. Il réduit des aldéhydes, cétones et bases de Schiff (de formule générale $R_1R_2C=N-R_3$) en solutions non aqueuses. Ces dernières années, il a été utilisé expérimentalement comme combustible (sous forme d'une solution aqueuse fortement alcaline) d'une pile à combustible liquide direct [4]. Parmi les différents borohydrures de métaux alcalins (Li, Na et K), le borohydruire de sodium est le composé dont la production commerciale est la plus importante.

Hydrolyse du borohydruire

Le borohydruire de sodium réagit avec l'eau pour former de l'hydrogène selon la réaction d'hydrolyse :



La réaction est exothermique, l'enthalpie de réaction ayant été mesurée à -210 ± 11 kJ/mol, ce qui équivaut à -53 ± 3 kJ/mol H₂ produit [5]. La moitié de l'hydrogène provient de l'eau. Une mole ou ~ 0,03 g de NaBH₄ ou 1 L d'une solution aqueuse à 1 mol/L génère 4 moles ou 2 g ou 96 L de H₂ à 20 °C.

Cette réaction d'hydrolyse fut initialement étudiée dans les années 1950-60. Dans les conditions normales de température et de pression, la cinétique d'hydrolyse du borohydruire de sodium est initialement rapide mais décroît avec l'élévation du pH de la solution, cette élévation étant due à la formation de l'ion métaborate BO_2^- qui est basique. L'hydrolyse initiale, incontrôlée, peut être évitée en utilisant

une solution aqueuse alcaline avec un pH > 9 (ajout de NaOH) [3, 6].

L'hydrolyse du borohydruire de sodium peut être catalytiquement contrôlée, ce qui peut permettre une production contrôlée de l'hydrogène. Les premiers catalyseurs utilisés ont été des acides [6], des sels métalliques [6-8] et un métal boré [6]. Le *tableau 1* donne une liste de ces catalyseurs étudiés dans les années 1950-60. La surface active du catalyseur est le facteur limitant la vitesse de production d'hydrogène alors que la quantité d'hydrogène produite est déterminée par la quantité de borohydruire dans la solution.

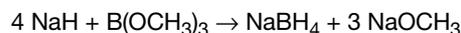
Depuis 2000, les études consacrées se multiplient et l'essentiel des activités se focalise sur trois aspects fondamentaux : la synthèse du borohydruire de sodium, le recyclage du métaborate de sodium, et le catalyseur utilisé pour l'hydrolyse du borohydruire.

Tableau 1 - Premiers catalyseurs étudiés en 1950-60 pour l'hydrolyse du borohydruire de sodium.
*24 acides ont été testés par les auteurs de l'étude [6] ; ce tableau liste quelques-uns parmi les plus efficaces.

		Réf.
Acides*	Acide oxalique, succinique, malonique, citrique, tartrique, malique, borique	[6]
Sels métalliques	MnCl ₂	[6]
	FeCl ₂	[6, 8]
	CoCl ₂	[6-8]
	NiCl ₂	[6, 8]
	CuCl ₂	[6]
	RuCl ₃	[8]
	RhCl ₂	[8]
	PdCl ₂	[8]
Métal boré	IrCl ₄	[8]
	H ₂ PtCl ₆	[8]
	Co ₂ B	[6]

Synthèse du borohydruire de sodium

Le borohydruire de sodium est généralement préparé par réaction entre l'hydruire de sodium et le triméthylborate à des températures de 225-275 °C selon la réaction :

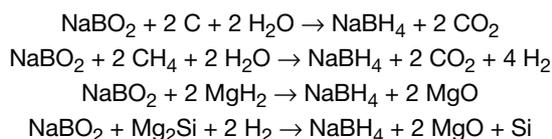


Le borohydruire de sodium est extrait du mélange réactionnel grâce à de l'ammoniaque liquide ou à des amines primaires, comme l'isopropylamine, dans lesquelles le borohydruire est très soluble, mais le méthoxyde de sodium est presque insoluble [6]. Des voies de synthèse alternatives, plus simples et plus économiques, sont explorées. Par exemple, l'utilisation du diborane B₂H₆ comme réactif est envisagée. L'objectif principal est une réduction du coût de la production du NaBH₄.

Recyclage du métaborate de sodium

L'hydrolyse du borohydruire de sodium conduit à la formation du métaborate de sodium NaBO₂ (*figure 2*) qui doit être traité, c'est-à-dire évacué afin de ne pas bloquer les sites actifs catalytiques [9], et peut être recyclé en NaBH₄. Le recyclage est une alternative attrayante aux méthodes de

production précédemment citées. Le borohydrure de sodium peut alors être obtenu *via* différentes voies de synthèse [10] :



Le borohydrure de sodium est un hydrure chimique qualifié d'irréversible dans le sens où sa régénération nécessite un recyclage du produit de réaction NaBO_2 et non une réhydruration selon $\text{M} + x/2 \text{H}_2 \rightarrow \text{MH}_x$.

Catalyseur pour l'hydrolyse du borohydrure

L'hydrogène produit par hydrolyse du borohydrure est principalement destiné à alimenter une pile à combustible type PEMFC (« polymer electrolyte membrane fuel cell »). C'est l'application la plus envisagée dans la littérature scientifique même si cet hydrogène peut être aussi utilisé comme combustible direct. Dès lors, une question cruciale se pose : le processus d'hydrolyse sera-t-il assez efficace et rapide pour une production suffisante d'hydrogène nécessaire au fonctionnement optimal de la pile PEMFC ?

À titre indicatif, le cas de figure proposé ci-après donne un ordre de grandeur du débit d'hydrogène nécessaire au bon fonctionnement d'une pile PEMFC. Soit 26,8 Ah/g(H_2), la capacité C d'une pile à hydrogène. Dans les conditions normales de température et de pression, une pile fonctionnant à un potentiel U de 0,7 V alimentée par de l'hydrogène à un débit volumique d_v de 1 L/min (ou débit massique d_m de 89 mg/min d' H_2) produira une puissance P de 100 W ($P = UI = U(Ctd_m)$ avec t pris égal à 60 min).

Pour répondre à la précédente question, de nombreux catalyseurs, métaux purs, métaux supportés ou cations métalliques, à base de Co, Ni, Ru et Pt, ont été étudiés. Les catalyseurs au platine, Pt/LiCoO₂ (1,5 % massique de Pt), et au ruthénium, Ru/carbone (1 % massique), se sont distingués [9] : à température ambiante, le taux de conversion du borohydrure a atteint les 100 % et les vitesses de production d'hydrogène étaient à des niveaux suffisants pour alimenter une pile PEMFC. En fait, les efforts et les résultats actuels montrent que l'efficacité des catalyseurs n'est plus vraiment un problème. En revanche, il reste deux défis à relever :

- La réduction du coût du matériau catalytique est cruciale pour la compétitivité commerciale de l'hydrogène produit. Cela passe par la non-utilisation du platine qui est très cher. Le ruthénium est une alternative relativement attrayante. Cette réduction du coût suppose par ailleurs une baisse de la quantité de catalyseur. Évidemment, ces contraintes ne doivent pas altérer l'efficacité de production d'hydrogène [9].
- Le développement d'un catalyseur résistant à la désactivation [9], celle-ci pouvant avoir plusieurs causes : vieillissement prématuré du catalyseur ; empoisonnement des sites actifs par la formation et la déposition de molécules poisons, comme par exemple le mélange $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{KB}_x\text{O}_y + \text{B}_2\text{O}_3$ observé expérimentalement [11] ; réduction des sites actifs déficients en électron(s) (c'est-à-dire des sites métalliques électropositifs) par le borohydrure entraînant une réduction de la surface active du catalyseur [11].

Aujourd'hui, la recherche et le développement travaillent davantage à l'optimisation des meilleurs matériaux catalytiques connus (Pt et Ru) qu'à la découverte de nouveaux catalyseurs.

Avantages et inconvénients

L'hydrolyse catalysée du borohydrure de sodium semble être un moyen attrayant et prometteur pour la production d'hydrogène. Elle présente de nombreux avantages, qui peuvent être classés en trois catégories :

- 1. *La production d'hydrogène* : production embarquée d'hydrogène, hydrolyse contrôlée, activité à des températures de 0 °C, pureté de l'hydrogène et absence de réaction secondaire indésirable ;
- 2. *Le stockage* : capacités intéressantes de stockage d'hydrogène (10,7 % massique par NaBH_4), stabilité de la solution aqueuse alcaline de NaBH_4 et ininflammabilité ;
- 3. *Les produits de réaction* : non-dangerosité environnementale du NaBO_2 , possibilité de le recycler, présence d'eau dans le flux gazeux d'hydrogène.

Dans le cadre d'une application embarquée de pile à combustible type PEMFC, cela présente des avantages pour la pile, mais aussi des inconvénients :

- l'hydrogène produit est humidifié (vapeurs d'eau générées par la chaleur produite), ce qui rend alors superflue l'utilisation d'un système d'humidification du gaz ;
- du platine pur peut être utilisé à l'anode de la pile puisque l'absence de CO et de soufre dans le flux d'hydrogène n'entraîne pas l'empoisonnement du catalyseur ; toutefois, la pureté du flux d'hydrogène est relative car l'eau présent dans le flux gazeux contient des traces de NaBO_2 et NaOH qui détériorent les performances de la pile ;
- la pile est simplifiée d'un système de purification des CO et S mais est, par contre, compliquée par la présence d'un système de purification des traces de NaBO_2 et NaOH ;
- le flux et la pression d'hydrogène peuvent être contrôlés ; l'hydrolyse est activée ou stoppée par immersion ou émergence du catalyseur dans la solution aqueuse de borohydrure ;
- le plein de la solution aqueuse alcaline de NaBH_4 peut être, facilement et rapidement, effectué par remplissage du réservoir avec une solution nouvelle.

Concernant les inconvénients relatifs au NaBH_4 , seul le coût est très régulièrement souligné. Le rapport entre le prix de l'hydrogène produit à partir du borohydrure de sodium et celui produit par reformage du gaz naturel est de 130. Le prix élevé du borohydrure de sodium est une sérieuse restriction au développement de ce processus de production et à la viabilité commerciale de cet hydrogène. Une réduction du prix est attendue grâce à une production de masse du NaBH_4 et un recyclage du produit d'hydrolyse NaBO_2 .

Un dernier désavantage pourrait être souligné. D'une manière générale, le réactif NaBH_4 est considéré comme sans danger vis-à-vis de l'environnement. Pourtant, sa fiche de sécurité (« material safety data sheet », disponible sur www.sciencelab.com) est plutôt inquiétante puisqu'elle indique des risques de dangers sévères en termes de santé, d'inflammabilité et de réactivité (degré 3 sur une échelle en comportant 5 : de 0 à 4, 0 pour un risque nul, 4 pour un risque extrême). De plus, la solution de NaBH_4 contient de l'hydroxyde de sodium NaOH , connu pour sa causticité (degré 3 pour le risque santé). À noter que pour le produit de réaction NaBO_2 , les risques en termes de santé,



Figure 5 - La technologie « Hydrogen on Demand »TM de Millennium Cell. Avec l'aimable autorisation de Ying Wu, Etats-Unis ; © Millennium Cell Inc.

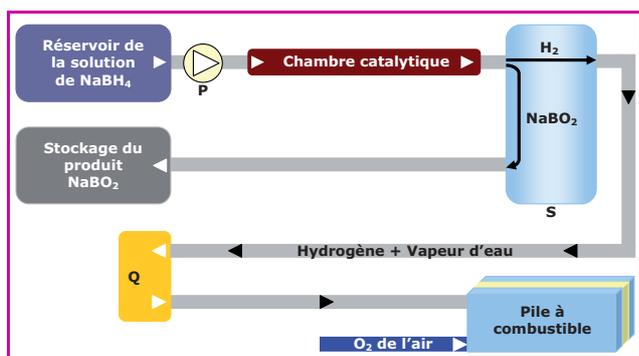


Figure 6 - Principe de la technologie « Hydrogen on Demand »TM de Millennium Cell [12].

P : pompe à combustible ; S : séparateur gaz/liquide ; Q : circuit de refroidissement.

d'inflammabilité et de réactivité sont évalués à 1 (léger), 0 et 0, respectivement.

Application et prototype

La production, catalytiquement contrôlée, d'hydrogène pur par hydrolyse du borohydrure de sodium est le principe même de la technologie « Hydrogen on Demand »TM (figure 5) de la compagnie Millennium Cell [12]. Elle est destinée à des applications portables et aux véhicules. Le principe de cette technologie est donné sur la figure 6. Millennium Cell affirme produire, sans danger, de l'hydrogène avec une haute pureté à partir de matières premières considérées comme inoffensives vis-à-vis de l'environnement. Pionnière avec cette technologie, la compagnie multiplie les collaborations. Par exemple en 2003, elle a annoncé, avec une compagnie d'énergie islandaise, un projet pour évaluer le potentiel de l'emploi du borohydrure de sodium dans l'exportation d'hydrogène, celui-ci étant produit en Islande par des processus « propres » utilisant la géothermie ou l'hydrologie [12]. En 2004, un accord de coopération a été signé avec Gaz de France pour le recyclage du métaborate de sodium et la production de borohydrure de sodium [12]. Cet accord impliquait également le groupe PSA Peugeot Citroën avec qui un prototype de véhicule d'intervention, le « H2O », équipé de cette technologie avait été produit (MillCell). Le groupe automobile DaimlerChrysler utilisait également cette technologie sur un véhicule prototype, le « Natrium » (figure 7) [12]. En 2005, c'était au tour de Dow Chemical de collaborer, notamment pour le développement et la commercialisation de piles à combustible basées sur la technologie Hydrogen on DemandTM destinées à des applications portables civiles et militaires (figure 8) [12]. De

nombreuses compagnies sont engagées dans des accords avec Millennium Cell et même l'armée américaine est très impliquée [12].

La technologie Hydrogen on DemandTM utilise un catalyseur au ruthénium qui, avec 12,5 mg, est capable de produire 1 L d'hydrogène en approximativement 25 min ou 3-4 min à partir d'une solution aqueuse alcaline (NaOH, 10 % massique) de borohydrure de sodium (20 % massique) à 25 ou 55 °C (figure 9) [13]. Ces performances peuvent être améliorées en augmentant la charge de Ru. Pour obtenir la production contrôlée d'hydrogène, la solution aqueuse de borohydrure est fortement alcaline (pH > 14), ce qui empêche l'hydrolyse spontanée, et la réaction ne s'enclenche qu'au contact du catalyseur [14].

À l'heure actuelle, Millennium Cell est la seule compagnie en mesure de produire une telle technologie.

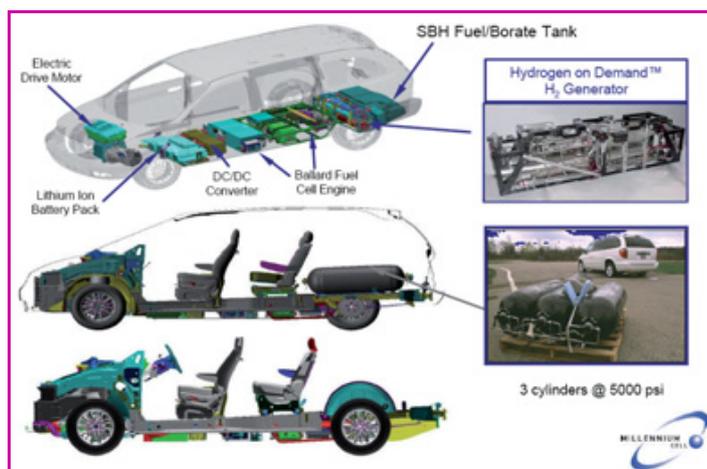


Figure 7 - « Natrium » par DaimlerChrysler : prototype équipé de la technologie « Hydrogen on Demand »TM de Millennium Cell.

Avec l'aimable autorisation de Ying Wu, Etats-Unis ; © Millennium Cell Inc.

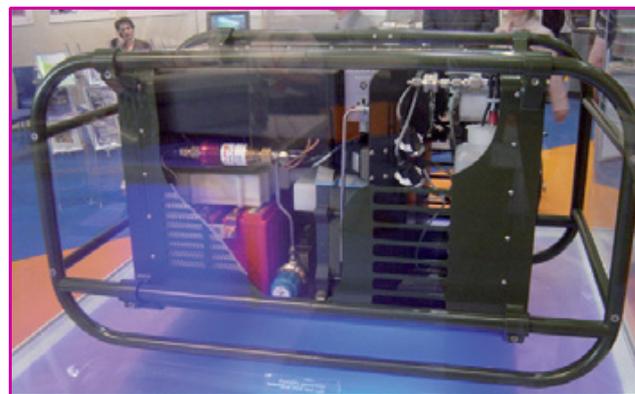


Figure 8 - Exemple de générateur d'électricité à pile à combustible pour un usage militaire, pouvant être une application de la technologie « Hydrogen on Demand »TM de Millennium Cell.

Avec l'aimable autorisation de Fuel Cell Today (www.fuelcelltoday.com) ; © Fuel Cell Today.

Perspectives et conclusion

Le département américain de l'énergie, « US Department of Energy » (DOE), « Energy Efficiency and Renewable Energy » (EERE) [15], affirme qu'aujourd'hui, aucune des technologies pour le stockage de l'hydrogène n'est en mesure de remplir les objectifs fixés de performances (pour 2010 et 2015) en termes de densité d'énergie volumique, de

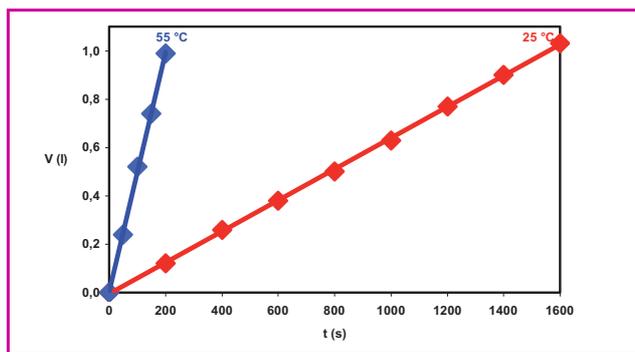


Figure 9 - Volume d'hydrogène produit par hydrolyse catalysée (~ 0,25 g d'un catalyseur à 5 % massique de Ru) du borohydrure (solution aqueuse à 20 et 10 % massique de NaBH₄ et NaOH, respectivement) en fonction du temps, à 25 et 55 °C (adapté de [13]).

densité d'énergie massique et de coût du kWh (figure 10). On peut toutefois remarquer que le stockage par cryogénie, c'est-à-dire l'hydrogène liquide, atteint les objectifs 2010 en termes de densités, même s'il reste encore trop onéreux. Les hydrures chimiques, dont le borohydrure de sodium, sont également assez performants. En fait, on constate que :

- les objectifs 2010 pour les densités d'énergie sont atteints ou presque atteints par les technologies de stockage utilisant les hydrures chimiques, l'hydrogène liquide et les hautes pressions (690 bars) ;
- les performances actuelles des technologies citées ci-dessus sont en deçà des objectifs 2015, mais étant donné les efforts de R & D consacrés, ceux-ci pourraient être atteints d'ici 2015 ;
- le principal facteur limitant semble être le coût du kWh. Aujourd'hui, le challenge est d'augmenter les performances du stockage tout en réduisant le coût de l'énergie produite.

Par ailleurs, le DOE [15] souligne l'existence d'autres facteurs limitants pour ces technologies de stockage : l'efficacité, la durabilité, le temps consacré au plein du réservoir, et le respect des codes et des standards, notamment en rapport aux règles de sécurité.

Concernant la solution aqueuse alcaline de borohydrure de sodium, les densités d'énergie massique et volumétrique peuvent être améliorées par une élévation de la concentration de ce composé, ce qui n'est pas alors sans poser des problèmes physico-chimiques (viscosité, solubilité, stabilité, causticité, empoisonnement du catalyseur), et/ou par une amélioration du design du système. En fait, la production d'hydrogène par hydrolyse du borohydrure de sodium est en mesure de rivaliser avec les autres moyens de stockage de l'hydrogène, et d'ici 2015, ses performances pourraient être encore améliorées, ce que soutient par ailleurs Millennium Cell [12]. Quoiqu'il en soit, la production d'hydrogène se doit d'être compétitive, énergétiquement rentable et propre.

Références

- [1] L'hydrogène, carburant de demain ? Fabrication, stockage, conversion en énergie, *L'Act. Chim.*, déc. 2001.
- [2] Mosdale R., Transport électrique routier : véhicules électriques à pile à combustible, *Techniques de l'Ingénieur, Traité Génie électrique*, 2003, D5570, p. 1.
- [3] *The Merck Index*, Merck & Co., Whitehouse Station, NJ, 2001, p. 1537.
- [4] Demirci U.B., Boyaci F.G., Sener T., Behmenyar G., La pile à combustible à borohydrure direct, *L'Act. Chim.*, 2007, 306, p. 19.
- [5] Zhang J., Fisher T.S., Gore J.P., Hazra D., Ramachandran P.V., Heat of reaction measurements of sodium borohydride alcoholysis and hydrolysis, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2006, 31, p. 2292.
- [6] a) Schlesinger H.L., Brown H.C., Abraham B., Bond A.C., Davidson N., Finholt A.E., Gilbreath J.R., Hoekstra H., Horvitz L., Hyde E.K., Katz J.J.,

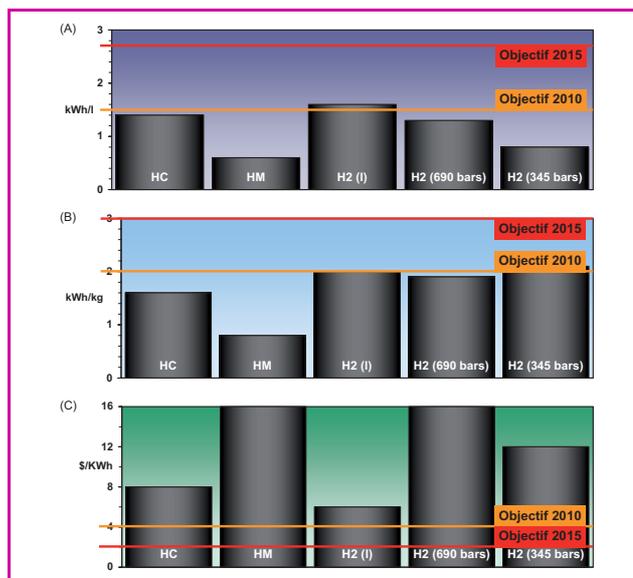


Figure 10 - Performances des différentes technologies de stockage de l'hydrogène en (A) densité d'énergie volumique (kWh/L), (B) densité d'énergie massique (kWh/kg), et (C) coût du kWh (\$/kWh) (adapté de [15]).

HC : hydrures chimiques ; HM : hydrures métalliques complexes ; H₂ (l) : hydrogène liquide ; H₂ (690 bars) : hydrogène gazeux sous pression à 690 bars ; H₂ (345 bars) : à 345 bars.

- Kingt J., Lad R.A., Mayfield D.L., Rapp L., Ritter D.M., Schwartz A.M., Sheft I., Tuck L.D., Walker A.O., New developments in the chemistry of diborane and the borohydrides. I. General Summary, *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, 75, p. 186 ; b) The preparation of sodium borohydride by the high temperature reaction of sodium hydride with borate esters, *ibid.*, p. 205 ; Sodium borohydride its hydrolysis and its use as a reducing agent and in the generation of hydrogen, *ibid.*, p. 215.
- [7] Levy A., Brown J.B., Lyons C.J., Catalyzed hydrolysis of sodium borohydride, *Ind. Eng. Chem.*, 1960, 52, p. 211.
 - [8] Brown H.C., Brown C.A., New highly active metal catalysts for the hydrolysis of borohydride, *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, 84, p. 1493.
 - [9] Wee J.H., A comparison of sodium borohydride as a fuel for proton exchange membrane fuel cells and for direct borohydride fuel cells, *J. Power Sources*, 2006, 155, p. 329, et réf. citées.
 - [10] Kojima Y., Haga T., Recycling process of sodium metaborate to sodium borohydride, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2003, 28, p. 989.
 - [11] Kim J.H., Kim K.T., Kang Y.M., Kim H.S., Song M.S., Lee Y.J., Lee P.S., Lee J.Y., Study on degradation of filamentary Ni catalyst on hydrolysis of sodium borohydride, *J. Alloys Compd.*, 2004, 379, p. 222.
 - [12] www.millenniumcell.com, *Fuel Cells Bulletin* : a) Icelandic H₂ project for Millennium Cell, 2003, 7, p. 7 ; Gaz de France partners with Millennium Cell, PSA Peugeot Citroën, 2004, 6, p. 9 ; Millennium, PSA Peugeot Citroën enter next phase, 2004, 3, p. 6 ; Millennium Cell, DaimlerChrysler formalize next phase, 2003, 2, p. 6 ; Millennium Cell, Dow to collaborate on commercializing portables, 2005, 4, p. 4 ; US military continues to support Millennium Cell, 2006, 12, p. 11.
 - [13] Amendola S.C., Sharp-Goldman S.L., Janjua M.S., Kelly M.T., Petillo P.J., Binder M., An ultrasafe hydrogen generator: aqueous, alkaline borohydride solutions and Ru catalyst, *J. Power Sources*, 2000, 85, p. 186.
 - [14] Amendola S.C., Sharp-Goldman S.L., Janjua M.S., Spencer N.C., Kelly M.T., Petillo P.J., Binder M., A safe, portable, hydrogen gas generator using aqueous borohydride solution and Ru catalyst, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2000, 25, p. 969.
 - [15] US Department of Energy, Energy and Renewable Energy, Hydrogen Program, www.hydrogen.energy.gov/library.html, Milliken J., Petrovic J., Read C., Satypal S., Grand challenge for basic and applied research in hydrogen storage, www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/1_milliken_final.pdf, 2003.



Umit B. Demirci

chercheur contractuel au CNRS* à la soumission de l'article (10 avril 2007), est maître de conférences à l'Université Claude Bernard Lyon 1**.

* Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse, LMSPC, ECPM, ULP, CNRS, 25 rue Bequerel, 67000 Strasbourg.

** Université de Lyon 1, Lyon, F-69003, France ; CNRS, UMR 5615, Laboratoire des Multimatiériaux et Interfaces, Villeurbanne, F-69622, France. Courriel : Umit.Demirci@univ-lyon1.fr