



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2008/03/06  
 (87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2008/10/30  
 (85) Entrée phase nationale/National Entry: 2009/09/01  
 (86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2008/050379  
 (87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2008/129182  
 (30) Priorité/Priority: 2007/03/06 (FR0701614)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C01B 3/00* (2006.01)  
 (71) Demandeur/Applicant:  
 CERAM HYD, FR  
 (72) Inventeur/Inventor:  
 MOFAKHAMI, ARASH, FR  
 (74) Agent: ROBIC

(54) Titre : PROCÉDE ET UNITE DE STOCKAGE D'HYDROGENE  
 (54) Title: HYDROGEN STORING METHOD AND UNIT

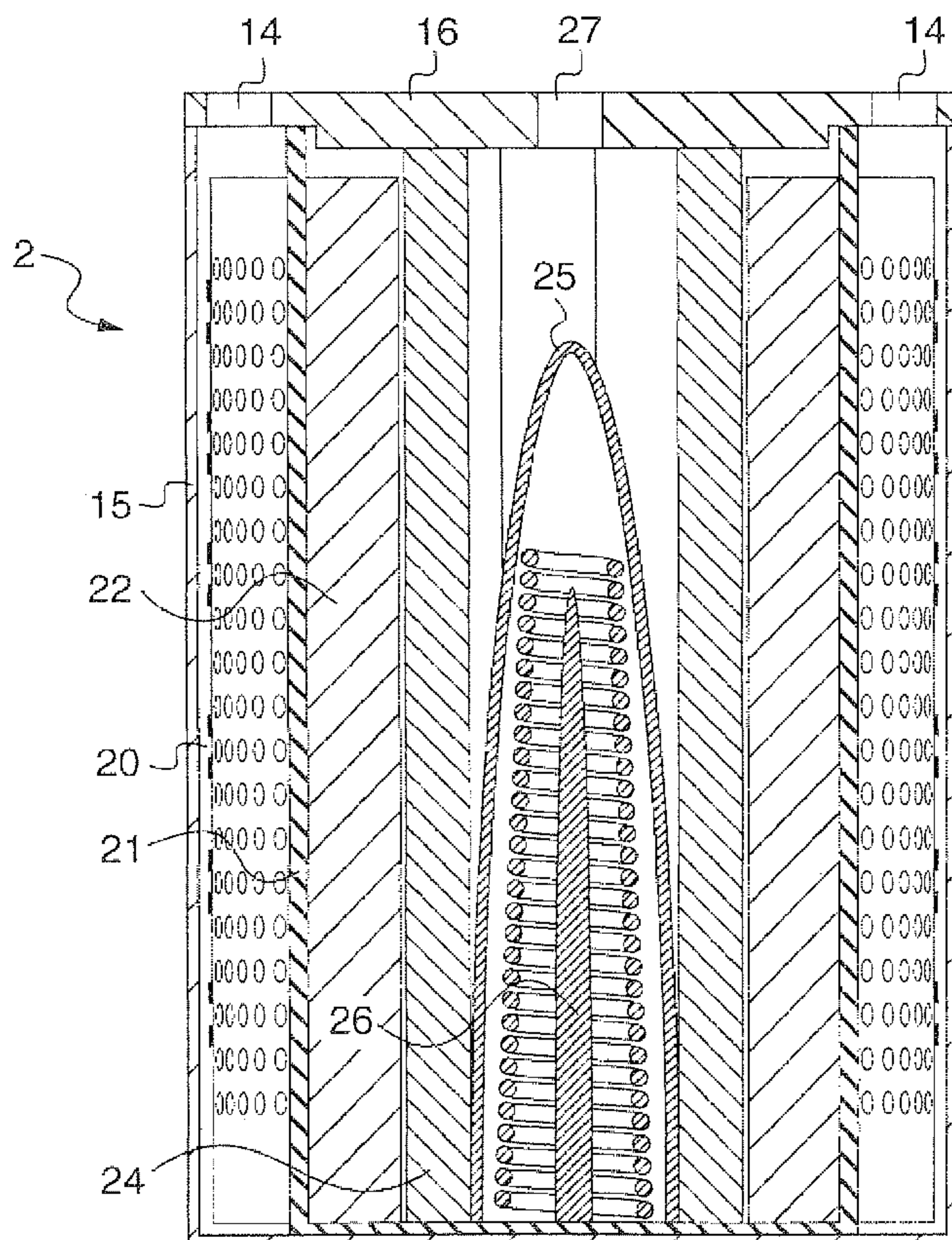


Fig.6

(57) Abrégé/Abstract:

La présente invention concerne un procédé de stockage et de production d'hydrogène, dans lequel pour stocker de l'hydrogène, une unité (2) comportant : un donneur de cations, notamment d'ions H<sup>+</sup>, une anode (20), une cathode apte à stocker l'hydrogène

(57) **Abrégé(suite)/Abstract(continued):**

atomique et/ou moléculaire (22), une paroi (21) perméable aux ions, comportant un matériau non conducteur électrique mais conducteur ionique, entre la cathode et le donneur de cations, est soumise à un champ électrique permettant la formation, au moins à l'interface de la cathode et du matériau non conducteur électrique, d'hydrogène atomique et/ou moléculaire et son stockage au sein de la cathode au moins, et dans lequel, pour restituer de l'hydrogène gazeux, la cathode est chauffée et/ou mise en dépression.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international(43) Date de la publication internationale  
30 octobre 2008 (30.10.2008)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2008/129182 A3**(51) Classification internationale des brevets :  
C01B 3/00 (2006.01)(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : CERAM  
HYD [FR/FR]; 21 rue de l'Eglise, F-77760 Buthiers (FR).(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2008/050379(72) Inventeur; et  
(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : MO-  
FAKHAMI, Arash [FR/FR]; 21 rue de l'Eglise, F-77760  
Buthiers (FR).

(22) Date de dépôt international : 6 mars 2008 (06.03.2008)

(25) Langue de dépôt : français

(74) Mandataire : TANTY, François; NONY ET ASSOCIES,  
3 rue de Penthièvre, F-75008 Paris (FR).

(26) Langue de publication : français

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de  
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO,  
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG,(30) Données relatives à la priorité :  
0701614 6 mars 2007 (06.03.2007) FR

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: HYDROGEN STORING METHOD AND UNIT

(54) Titre : PROCEDE ET UNITE DE STOCKAGE D'HYDROGENE

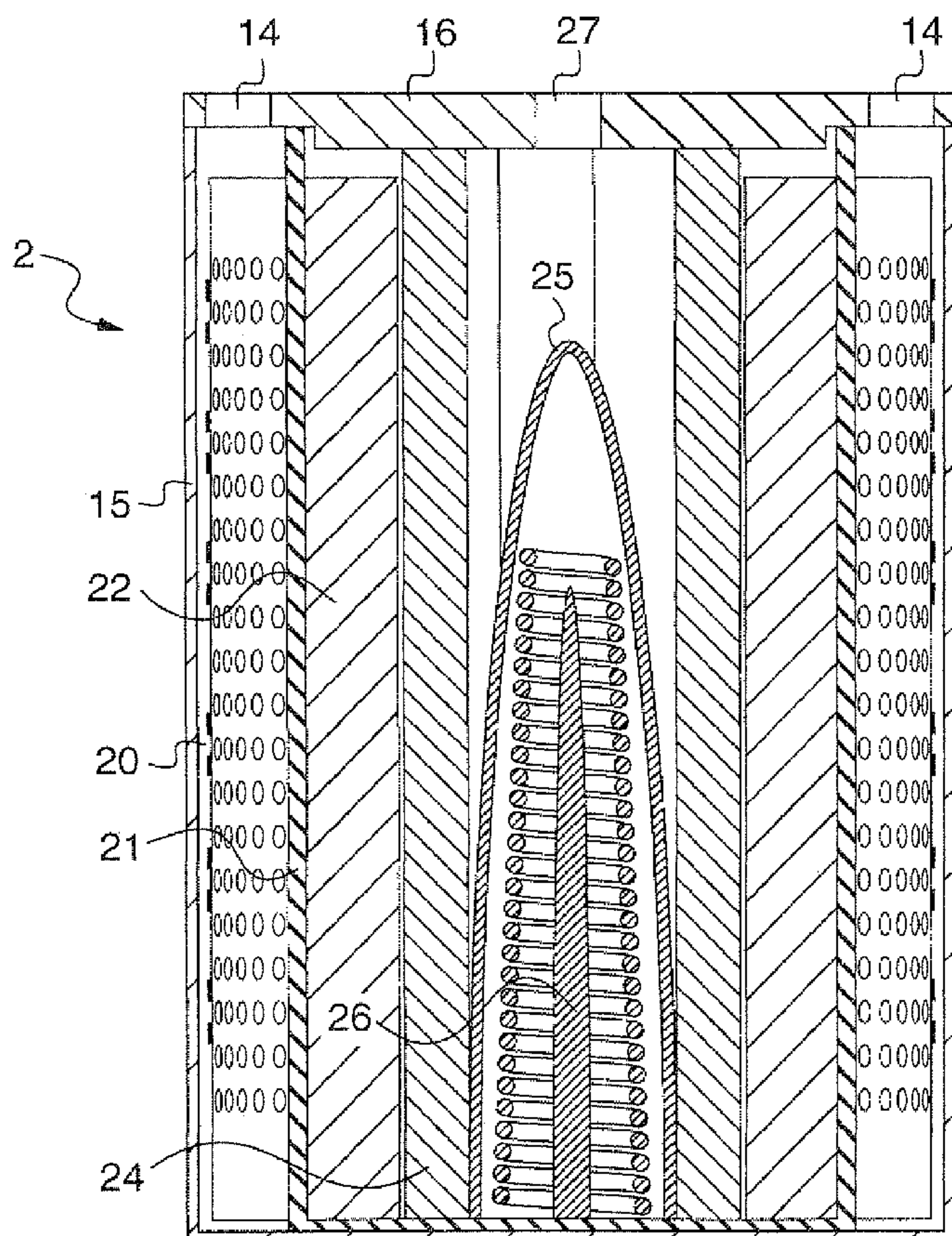


Fig.6

(57) Abstract: The invention relates to a method for storing hydrogen and for producing hydrogen in which, in order to store hydrogen, a unit (2) including a cation donor, particularly of H<sup>+</sup> ions, an anode (20), a cathode capable of storing atomic and/or molecular (22) hydrogen, a wall (21) pervious to ions including an electrically non-conducting but ionically conducting material between the cathode and the cation donor, is subjected to an electric field allowing the formation, at least at the interface between the cathode and the electrically non conducting material, of atomic and/or molecular hydrogen and the storage of said hydrogen at least in the cathode, and in which, in order to release gaseous hydrogen, the cathode is heated and/or submitted to a negative pressure.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de stockage et de production d'hydrogène, dans lequel pour stocker de l'hydrogène, une unité (2) comportant : un donneur de cations, notamment d'ions H<sup>+</sup>, une anode (20), une cathode apte à stocker l'hydrogène atomique et/ou moléculaire (22), une paroi (21) perméable aux ions, comportant un matériau non conducteur électrique mais conducteur ionique,

entre la cathode et le donneur de cations, est soumise à

[Suite sur la page suivante]

WO 2008/129182 A3



**WO 2008/129182 A3**

ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

**(84) États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,

FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée :**

- *avec rapport de recherche internationale*
- *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues*

**(88) Date de publication du rapport de recherche internationale:**

12 mars 2009

---

un champ électrique permettant la formation, au moins à l'interface de la cathode et du matériau non conducteur électrique, d'hydrogène atomique et/ou moléculaire et son stockage au sein de la cathode au moins, et dans lequel, pour restituer de l'hydrogène gazeux, la cathode est chauffée et/ou mise en dépression.

Procédé et unité de stockage d'hydrogène

La présente invention concerne le stockage d'hydrogène et plus particulièrement le stockage d'hydrogène produit par voie électrochimique, et la restitution de l'hydrogène stocké.

5 On connaît par la demande internationale WO 2006/003328 un procédé de production et de stockage d'hydrogène.

Il existe un besoin pour bénéficier d'une unité de stockage permettant de stocker une quantité d'hydrogène relativement importante et capable de le restituer à l'extérieur de l'unité sous forme d'hydrogène moléculaire.

10 L'invention a ainsi pour objet, selon l'un de ses aspects, un procédé de production et de stockage d'hydrogène, dans lequel pour stocker de l'hydrogène, une unité comportant :

- un donneur de cations, notamment d'ions  $H^+$ ,
- une anode,

15 - une cathode apte à stocker de l'hydrogène atomique et/ou moléculaire,  
- une paroi perméable aux ions, comportant un matériau non conducteur électrique mais conducteur ionique entre la cathode et le donneur de cations, est soumise à un champ électrique permettant la formation, au moins à l'interface de la cathode et du matériau non conducteur électrique, d'hydrogène atomique et/ou moléculaire et son  
20 stockage au sein de la cathode au moins, et dans lequel, pour restituer de l'hydrogène gazeux, la cathode est chauffée et/ou mise en dépression.

Par « stocker », il faut comprendre une absorption ou adsorption chimique ou physique, au niveau atomique et/ou dans les porosités de la matière.

La cathode peut comporter un matériau hydrurable.

25 Par « interface » entre la cathode et le matériau non conducteur électrique, il faut comprendre qu'il existe un phénomène de contact moléculaire entre la cathode et le matériau non conducteur électrique. Entre le matériau non conducteur électrique et la cathode, l'interface est réalisée de manière à assurer la transformation d'un ion d'hydrogène en un atome d'hydrogène sur la surface de la cathode, la cathode étant  
30 configurée pour l'absorber aussitôt. Par « matériau non conducteur électrique », il faut comprendre un matériau dont la conductivité électrique est suffisamment faible pour ne pas s'effectuer au détriment de la conduction cationique.



Le procédé selon l'invention permet de stocker l'hydrogène lors de sa production et de le restituer à volonté, en fonction des besoins.

Le stockage peut être effectué sans provoquer de dégradation à la cathode.

La présente invention peut trouver application dans de nombreux domaines où de l'hydrogène gazeux est nécessaire pour produire de l'énergie, par exemple des véhicules, des appareils électroniques ou des générateurs d'électricité. L'invention s'applique également au stockage intermittent de toute forme d'énergie renouvelable, par exemple d'origine éolienne, marée motrice ou solaire.

La paroi perméable aux ions peut avoir une perméabilité à l'eau inférieure à 5 % de la masse d'hydrogène produit.

La cathode peut contenir moins de 5 % massique d'eau.

La paroi perméable aux ions peut avoir une perméabilité à l'eau nulle, mesurée dans les conditions normales de température et de pression, avec de l'eau liquide, voire sous forme de vapeur, sous une température inférieure à 900 °C et une différence de pression de part et d'autre de la membrane n'excédant pas 4 bars.

L'imperméabilité totale de la paroi lors de la production et du stockage peut permettre d'assurer le stockage au sein de la cathode de l'hydrogène atomique et/ou moléculaire formé. L'adsorption d'hydrogène nécessaire à cet effet peut dépendre de la nature de la cathode. En effet, la présence d'eau dans la cathode peut risquer d'empêcher l'établissement de contact moléculaire au sein de la cathode, empêchant ainsi l'établissement d'une conduction électrique satisfaisante, et empêchant alors la formation d'hydrogène dans la cathode ou à l'interface. Par contre, la présence de l'eau à l'interface de la cathode et de la membrane échangeuse protonique peut être sans conséquence sur le système. En effet, l'eau se comporte comme la continuité de la paroi perméable aux ions du fait de son pouvoir de conduction ionique. Par ailleurs, dans la mesure où près de la cathode le milieu est réducteur grâce à la présence de l'hydrogène, la présence de l'eau n'est pas gênante pour le stockage.

L'anode peut être réalisée avec tout matériau conducteur électrique compatible avec le donneur d'ions  $H^+$ , par exemple du platine, du graphite, une couche mince d'un mélange de  $RuO_2$ ,  $IrO_2$  ou de  $RuO_2$ ,  $IrO_2$  et  $TiO_2$  ou de  $RuO_2$ ,  $IrO_2$  et  $SnO_2$  doublé d'une plaque de titane poreuse (de 30 à 50 % par exemple) ou un polymère conducteur, entre autres. La couche mince peut avoir une épaisseur comprise entre 5  $\mu m$  et 20  $\mu m$ , par exemple de 10  $\mu m$  environ.

L'anode peut être au contact du matériau non conducteur électrique.

La cathode peut présenter une forme solide, liquide ou pulvérulente ; une forme pulvérulente peut faciliter la fabrication de l'unité avec des formes très diverses.

La cathode peut comporter un composé intermétallique, notamment choisi  
5 parmi les hydrures interstitiels ou métalliques complexes, par exemple choisis dans la liste  
suivante : de type  $AB_5$  (A et B étant des métaux), par exemple  $LaNi_5$ , les phases de laves  
(Zr, Ti)  $(Mn, V, Cr, Ni)_2$ , par exemple  $ZrMn_2$  ou  $TiMn_2$ , Mg, TiFe,  $Mg_2Ni$ , les solutions  
solides cubiques centrées à base de vanadium,  $BaReH_9$  (la formule correspondant à l'état  
hydruré),  $Mg_2FeH_6$  (la formule correspondant à l'état hydruré),  $NaAlH_4$  (la formule  
10 correspondant à l'état hydruré),  $LiBH_4$  (la formule correspondant à l'état hydruré), et tous  
leurs composés, dérivés ou leurs alliages.

La cathode peut se présenter noyée dans une masse de nitrure de bore, la  
périphérie de cette masse de nitrure de bore constituant le matériau non conducteur  
électrique. L'électrode peut comporter par exemple une mousse métallique ou de tout  
15 matériau conducteur et hydrurable, noyée dans une masse de nitrure de bore.

Le matériau non conducteur électrique peut comporter une céramique, par  
exemple comportant du nitrure de bore hexagonal, de préférence activé par une solution  
acide sous champ électrique, du nitrure de lithium, de l'acide borique, un polymère  
conducteur ionique, et plus généralement tout matériau échangeur ionique. Le matériau  
20 non conducteur électrique peut être choisi parmi les céramiques échangeuses ioniques  
développées pour les piles PEMFC ou PCFC.

Le matériau non conducteur électrique peut par exemple comporter du nitrure  
de bore turbostratique, c'est-à-dire dont les plans de cristallisation peuvent être légèrement  
décalés par rapport à la position de cristallisation théorique, par exemple de cristallisation  
25 hexagonale du nitrure de bore, ce qui conduit à un moins bon maintien des plans entre eux,  
ces derniers étant plus écartés.

Le matériau non conducteur électrique peut comporter des grains de nitrure de  
bore hexagonal accolés entre eux, par exemple des grains d'une taille de l'ordre de 100  $\mu m$ ,  
ou encore d'une taille nanométrique.

30 Les grains de nitrure de bore peuvent être orientés de préférence non tous  
parallèlement à la paroi, mais par exemple perpendiculairement, de manière à assurer une  
meilleure tenue mécanique, ou encore de manière hétérogène, afin d'assurer une meilleure  
conduction protonique.



Le nitrure de bore peut se présenter sous la forme de grains, par exemple de dimension moyenne de l'ordre de 7 à 11  $\mu\text{m}$ . La proportion massique du nitrure de bore dans le matériau peut être comprise entre 5% et 100%, par exemple jusqu'à 70 %. La paroi peut être entièrement faite de poudre de nitrure de bore fritté à haute pression. En variante, elle peut comporter le nitrure de bore et un liant, étant fabriquée par un procédé HIP (hot isostatic pressure).

Le matériau non conducteur électrique peut comporter des grains de nitrure de bore percolés, par exemple maintenus solidaires les uns des autres par un composé, par exemple un composé de la liste suivante : nickel, oxyde de bore, borate de calcium, éthyle cellulose, acide borique, Polyvinyle alcool, Vinylcaprolactame, PTFE (Téflon<sup>®</sup>), Polyéthyle sulfone sulfoné.

Le matériau non conducteur électrique peut être formé par du nitrure de bore inséré dans un liant, par exemple de l'acide borique ou une membrane polymère, ce qui peut assurer une très bonne conductivité protonique au matériau non conducteur électrique.

Le polymère peut être par exemple du PVA (polyvinylalcool), Vinylcaprolactame, PTFE (Téflon<sup>®</sup>), Polyéther sulfone sulfoné.

Le polymère, par exemple du PVA, peut être utilisé pour boucher les porosités présentes dans le nitrure de bore. L'ajout de polymère peut par exemple être effectué sous vide, de telle sorte que ce dernier est aspiré dans les porosités du nitrure de bore.

Le matériau non conducteur électrique peut être obtenu par le procédé suivant.

Des grains de nitrure de bore sont mélangés à un liant polymère sous forme liquide, ce mélange étant coulé sur un substrat, puis chauffé à une température suffisante de manière à provoquer la calcination du liant, par exemple à une température de l'ordre de 600 ou 700 °C, de sorte que les grains de nitrure de bore sont percolés entre eux sur le substrat.

Dans une étape supplémentaire, le résultat obtenu est chauffé à une température comprise entre 800 et 1700 °C, voire entre 1000 et 1500 °C sous une atmosphère neutre, par exemple d'azote ou d'argon, provoquant le frittage des grains entre eux.

Enfin, dans une étape supplémentaire, on enlève le substrat et on obtient une membrane rigide de nitrure de bore composée de grains frittés.

Le substrat peut par exemple comporter un tissu fin, réalisé par exemple en Nylon<sup>®</sup>, PolyEthylEtherKetone, Ethylène Tétrafluoréthylène, Polyéthylène terephthalate ou Polyester.



Dans ce qui précède, le nitrure de bore peut avoir été activé au préalable ou être activé au cours du ou en fin de procédé de fabrication du matériau non conducteur électrique.

Par activation du nitrure de bore, on entend un procédé permettant de favoriser  
5 la conduction protonique dans le nitrure de bore.

Le nitrure de bore peut par exemple être activé dans une solution acide en étant soumis à un champ électrique.

Le nitrure de bore peut encore être activé dans une solution de soude, avec ou sans application d'un champ électrique.

10 Dans un autre procédé encore, le nitrure de bore peut être activé en étant trempé dans une solution, par exemple d'eau, en présence de fer, par exemple une grille de fer, et sous application d'un champ électrique.

L'utilisation de nitrure de bore sous forme pulvérulente peut faciliter l'activation de ce dernier.

15 Le nitrure de bore peut être activé sous sa forme pulvérulente avant insertion dans un liant, par exemple dans un polymère, ou encore après insertion dans ce liant, par exemple en fonction du liant utilisé.

Dans le procédé décrit ci-dessus, les grains de nitrure de bore peuvent être activés avant leur insertion dans le liant polymère ou après le frittage des grains.

20 En cas de frittage, l'activation peut être effectuée en fin de procédé, pour éviter le risque qu'elle ne soit détruite par le frittage.

La paroi perméable aux ions peut comporter une ou plusieurs couches de matériaux différents, l'une au moins de ces couches pouvant exercer une fonction de conducteur cationique. Entre la couche ayant cette fonction et l'électrolyte, la paroi peut  
25 comporter par exemple une couche poreuse ayant une fonction de support.

La paroi perméable aux ions peut recouvrir au moins partiellement, mieux entièrement, la cathode, notamment au moins sur sa face dirigée vers l'anode.

Le matériau non conducteur électrique de la paroi perméable aux ions peut permettre d'empêcher, dans un exemple de réalisation, tout contact entre la cathode et le  
30 donneur de cations.

Par ailleurs, le matériau non conducteur électrique est de préférence étanche à l'hydrogène gazeux, de manière à permettre plus facilement, lors de la restitution de

l'hydrogène gazeux, l'évacuation de celui-ci vers une sortie d'hydrogène gazeux et non vers le donneur de cations.

Le donneur de cations peut être un électrolyte, par exemple une solution aqueuse acide comportant par exemple l'un au moins des composés de la liste suivante :  
5 acide sulfurique, acide chlorhydrique, acide faible, ou encore sels d'acide faible.

Le donneur de cations peut être liquide, comme mentionné ci-dessus, ou en variante être solide, gazeux ou sous forme de plasma.

On peut faire circuler le donneur de cations dans l'unité, par exemple à l'aide d'une pompe ou d'un mobile mis en mouvement. Cette circulation peut rester interne à  
10 l'unité ou avoir lieu partiellement à l'extérieur de l'unité, par exemple dans un dispositif de recharge de l'unité. Une telle circulation peut permettre par exemple d'éviter la formation d'un gradient d'ions  $H^+$  dans l'unité, compte tenu du fait que l'unité peut consommer de l'eau pour assurer la formation d'hydrogène. De plus, la mise en circulation du donneur de cations peut permettre de maintenir les caractéristiques de la surface d'échange autour de  
15 l'anode et de la cathode sensiblement constantes.

La tension appliquée entre l'anode et la cathode lors de la production d'hydrogène peut être comprise par exemple entre 1 et 3000 volts, mieux entre 1,24 et 200 volts, de préférence entre 1,24 et 4 volts.

La cathode peut être chauffée pour restituer l'hydrogène gazeux, par exemple à  
20 une température supérieure à 30°C, mieux 50°C, par exemple comprise entre 70 et 350°C, la température pouvant être choisie en fonction des matériaux.

Le chauffage peut avoir lieu après évacuation de l'électrolyte, cette évacuation pouvant s'effectuer vers le dispositif de recharge. En variante, le donneur de cations n'est pas évacué pour le chauffage visant à libérer l'hydrogène.

25 L'unité peut également être chauffée à une température inférieure à celle produisant le déstockage, durant la phase de production et stockage d'hydrogène, afin d'améliorer ce dernier.

Le chauffage de la cathode peut avantageusement se faire de manière contrôlée, afin par exemple d'agir précisément sur la quantité d'hydrogène gazeux libérée.  
30 En variante ou additionnellement, l'unité, et notamment la cathode, peut être mise en dépression afin de faciliter l'extraction de l'hydrogène gazeux.

Le chauffage peut être provoqué par effet Joule lors de la circulation d'un courant électrique, par exemple dans un conducteur intégré à l'unité, par exemple



s'étendant au sein de la cathode. Le chauffage peut encore s'effectuer par circulation d'un fluide chaud.

L'hydrogène atomique et/ou moléculaire peut être stocké également, le cas échéant, dans le matériau non conducteur électrique de la paroi perméable aux ions.

5 L'hydrogène atomique ou moléculaire produit au sein de l'unité peut être stocké dans la cathode seulement ou, en variante, à la fois dans la cathode et dans le matériau non conducteur électrique.

Par ailleurs, l'hydrogène peut être stocké dans la cathode sous forme atomique et/ou moléculaire, selon le choix notamment du matériau formant la cathode.

10 L'hydrogène gazeux quittant la cathode peut être collecté pour être utilisé dans une pile à combustible et/ou comme combustible ou réactif.

L'invention a encore pour objet, indépendamment ou en combinaison avec ce qui précède, une unité de stockage et de restitution d'hydrogène, comportant :

- une anode,
- 15 - une cathode apte à stocker l'hydrogène atomique et/ou moléculaire,
- un donneur de cations, notamment d'ions  $H^+$ ,
- une paroi perméable aux ions, comportant un matériau non conducteur électrique mais conducteur ionique entre la cathode et le donneur de cations,
- éventuellement un organe de chauffage de la cathode,
- 20 - un connecteur électrique permettant d'alimenter électriquement l'anode et la cathode afin de créer entre elles un champ électrique permettant la formation d'hydrogène atomique et/ou moléculaire au moins au sein de la cathode et son stockage au moins dans la cathode,

l'unité étant agencée pour collecter l'hydrogène gazeux libéré par la cathode au moins lors du chauffage de celle-ci,

25 l'unité comportant en outre :

- un connecteur fluide permettant de canaliser vers l'extérieur de l'unité l'hydrogène gazeux ainsi libéré.

30 L'unité de stockage et de restitution d'hydrogène peut comporter une enveloppe extérieure destinée à loger au moins l'anode, la cathode, le donneur de cations, le matériau non conducteur électrique mais conducteur ionique, l'organe de chauffage éventuel et éventuellement aussi le connecteur électrique. Cette enveloppe extérieure peut être réalisée au moins partiellement dans un matériau synthétique ou métallique.

L'anode de l'unité de stockage et de restitution d'hydrogène peut être poreuse et/ou percée d'orifices, étant par exemple réalisée sous forme grillagée ou de mousse métallique ou métallisée.

5 L'organe de chauffage peut comporter une résistance électrique, et être intérieur ou extérieur à l'enveloppe extérieure.

L'organe de chauffage peut par exemple permettre de chauffer l'unité à une température supérieure ou égale à 30 °C, mieux 50 °C, par exemple comprise entre 70 et 350 °C.

10 L'organe de chauffage peut comporter une résistance électrique au moins partiellement disposée dans la cathode ou dans un élément à son contact, par exemple dans un organe élastiquement déformable permettant d'appliquer la cathode contre le matériau non conducteur électrique mais conducteur ionique et de compenser les variations de volume de la cathode.

15 Lorsque l'organe de chauffage est disposé au moins partiellement dans la cathode, il peut par exemple comporter un fil résistif parcourant la cathode et isolé électriquement de celle-ci.

L'unité peut comporter en outre un capteur de température, mieux un dispositif de régulation de la température de la cathode, afin par exemple de contrôler le chauffage de la cathode pour adapter la température au débit d'hydrogène souhaité.

20 L'unité peut être configurée pour permettre une dilatation de la cathode pendant son fonctionnement, et notamment assurer un contact permanent entre la cathode et le matériau non conducteur électrique mais conducteur ionique.

25 L'unité peut comporter un organe élastiquement déformable du côté de la cathode opposé au matériau non conducteur électrique de la paroi perméable aux ions, agencé pour solliciter la cathode en appui contre ce matériau non conducteur électrique. Un tel organe élastiquement déformable peut se déformer élastiquement pour compenser une variation de volume de la cathode, par exemple lors du gonflement dû à l'hydrogène accumulé.

30 L'organe élastiquement déformable est par exemple réalisé au moins partiellement avec un matériau métallique élastiquement déformable, par exemple un acier à ressort, ou avec un élastomère ayant une résistance thermique suffisante, par exemple à base de silicone pouvant supporter une température d'au moins 250 °C.



Dans un exemple de réalisation, la cathode est tubulaire, entourant par exemple un espace intérieur permettant sa dilatation. Une telle configuration est souhaitable lorsque la cathode comporte un ou plusieurs composés intermétalliques capables de se dilater lors de l'accumulation d'hydrogène, par exemple d'environ 25 % à 30 % en volume.

5 L'espace intérieur peut loger l'organe élastiquement déformable, lequel se présente par exemple sous la forme d'un manchon en élastomère.

L'espace intérieur peut encore loger, par exemple, l'organe de chauffage et/ou le capteur de température.

10 L'unité peut comporter un connecteur de remplissage et/ou de purge en donneur de cations, éventuellement muni d'un clapet s'ouvrant lors de la connexion avec un système de remplissage ou de purge extérieur à l'unité.

L'unité peut comporter un raccord de sortie d'hydrogène permettant d'acheminer à l'extérieur de l'unité l'hydrogène gazeux relargué.

15 Ces connecteurs de remplissage et/ou de purge et de sortie d'hydrogène peuvent être munis de systèmes d'étanchéité appropriés, tels que des joints toriques, par exemple.

L'invention a encore pour objet un dispositif de recharge d'une unité telle que définie ci-dessus, comportant au moins un logement pour recevoir l'unité de stockage et au moins un connecteur électrique à relier au connecteur électrique de l'unité afin de générer  
20 un champ électrique entre la cathode et l'anode et, le cas échéant, chauffer la cathode.

Le dispositif de recharge peut comporter plusieurs logements permettant de recharger plusieurs unités simultanément ou successivement.

25 D'autre part, le dispositif de recharge peut comporter un logement permettant de recevoir une réserve d'eau ou d'électrolyte permettant d'alimenter la ou les unités par un circuit intérieur, et éventuellement de récupérer l'électrolyte lors du vidage de ces unités.

Le dispositif de recharge peut être agencé pour surveiller la charge et interrompre celle-ci lorsque certaines conditions sont atteintes.

30 Le dispositif de recharge peut comporter un ou plusieurs indicateurs de fin de recharge, par exemple une ou plusieurs diodes électroluminescentes et/ou un dispositif de détection de pression. Une détection de l'augmentation de la pression peut traduire une saturation de la cathode en hydrogène et la fin de la possibilité de stockage.

Le dispositif de recharge peut être agencé pour couper l'alimentation électrique à partir d'une certaine valeur de la pression.

Le dispositif de recharge peut comporter, par exemple au fond de chacun des logements destinés à recevoir une unité, au moins un connecteur à raccorder à la sortie  
5 d'hydrogène et/ou avec le ou les connecteurs de remplissage et/ou de purge mentionnés ci-dessus. Un ou plusieurs clapets peuvent être actionnés lors de la mise en place d'une recharge dans le dispositif de recharge.

L'invention a encore pour objet un procédé comportant l'étape consistant à alimenter une pile à combustible avec l'hydrogène extrait d'une unité de stockage telle que  
10 définie ci-dessus.

Dans le cas où l'unité est destinée à être introduite dans un appareil électrique, l'unité de stockage peut, avant son introduction, être vidée du donneur de cations, notamment dans le cas où ce dernier est un liquide. Ce vidage peut s'effectuer vers le  
dispositif de recharge précité, par exemple.

L'invention a encore pour objet un appareil électrique, notamment téléphone  
15 ou ordinateur portable, comportant au moins un logement permettant de recevoir au moins une unité de stockage telle que définie ci-dessus.

L'unité peut être configurée pour fonctionner à température ambiante, voire à une température supérieure à 60 °C, par exemple plus de 100 °C, et par exemple à une  
20 pression interne comprise entre 0, 1 bar et 100 bars. Le stockage dans la cathode peut être amélioré sous pression.

L'unité peut, le cas échéant, être couplée à une pile à combustible, par exemple au sein d'un ensemble monobloc.

La pile à combustible peut partager une enveloppe avec l'unité de production et  
25 de stockage d'hydrogène, le cas échéant.

Dans un tel cas, le déstockage d'hydrogène s'effectue vers la pile à combustible sans sortir de l'enveloppe contenant l'unité de stockage et la pile à combustible.

L'invention pourra être mieux comprise à la lecture de la description détaillée  
30 qui va suivre, d'exemples de mise en œuvre non limitatifs de celle-ci, et à l'examen du dessin annexé, sur lequel :

- la figure 1 représente de manière schématique et simplifiée des unités de stockage et de production d'hydrogène, ainsi que le dispositif de recharge associé,



- la figure 2 est une vue analogue à la figure 1, les unités de production et de stockage d'hydrogène étant retirées du dispositif de recharge,
- la figure 3 est une vue éclatée représentant un ensemble comportant une unité de stockage et de production et une pile à combustible,
- 5 - la figure 4 représente l'ensemble de la figure 3, à l'état assemblé,
- la figure 5 représente une variante de réalisation de l'unité,
- la figure 6 est une coupe longitudinale, schématique et partielle, de l'unité de la figure 5,
- la figure 7 est une coupe schématique et partielle d'une variante de
- 10 réalisation de l'unité, et
- la figure 8 représente des exemples de taux de chargement d'hydrogène en fonction du temps, selon plusieurs tensions appliquées entre l'anode et la cathode.

On a représenté à la figure 1 un système 1 comportant deux unités amovibles 2 de production et de stockage d'hydrogène et un dispositif de recharge 3 permettant de

15 recharger ces unités 2 en hydrogène entre deux utilisations successives.

Le dispositif de recharge 3 peut comporter, comme on le voit sur la figure 2 notamment, des logements 4 pour recevoir chacun une unité 2 et peut comporter un réservoir 5 qui peut être rempli d'un liquide destiné aux unités 2, par exemple l'électrolyte.

Dans une variante, le dispositif de recharge 3 comporte un logement 4 unique.

20 Chaque unité 2 peut, comme illustré sur les figures 3 et 4, être agencée pour être couplée lors de l'utilisation à une pile à combustible 6, par exemple au sein d'un ensemble 10 comprenant au moins un connecteur fluide permettant de récupérer l'hydrogène produit par l'unité 2 afin de l'injecter dans la pile à combustible 6 et un connecteur électrique permettant d'alimenter électriquement l'unité 2, afin par exemple de

25 provoquer par chauffage la libération de l'hydrogène stocké.

L'ensemble 10 peut comporter, comme illustré à la figure 4, un connecteur électrique 11 permettant à la pile à combustible d'alimenter électriquement l'appareil électrique dans lequel l'ensemble 10 est introduit.

On a représenté à la figure 3 un autre exemple d'unité 2, présentant une forme

30 généralement cylindrique.

Cette unité 2 comporte une enveloppe extérieure 15 qui comporte un couvercle 16 à une extrémité. Bien entendu, l'invention n'est pas limitée à une forme d'enveloppe 15 particulière, et celle-ci peut être monobloc, le cas échéant.

L'enveloppe 15 loge dans l'exemple considéré une anode 20, laquelle est avantageusement perforée afin d'accroître la surface d'échange, une paroi 21 perméable aux ions, comportant un matériau non conducteur électrique mais conducteur ionique, une cathode 22 réalisée dans un matériau permettant le stockage d'hydrogène et un organe de  
5 rappel élastique 24.

Le matériau de la paroi 21 perméable aux ions, qui est disposé au contact de la cathode 22, est non conducteur électrique mais conducteur ionique, afin de pouvoir être traversé par les ions  $H^+$ . Le stockage de l'hydrogène est favorisé lorsque la surface de contact entre la cathode 22 et ce matériau 21 non conducteur électrique est grande.

10 La paroi 21 présente par exemple une forme tubulaire fermée par un fond, du côté opposé au couvercle 16.

Le matériau non conducteur de la paroi 21 peut comporter du nitrure de bore hexagonal, activé par l'électrolyte en étant laissé plusieurs heures à son contact, sous un champ électrique.

15 L'organe de rappel 24 est par exemple un manchon en une matière élastomère telle que du silicone, capable de résister à la température à laquelle la cathode 22 est chauffée pour libérer l'hydrogène.

La paroi 21 et l'organe de rappel 24 peuvent confiner entre eux la cathode 22 lorsque celle-ci est liquide ou pulvérulente.

20 L'organe de rappel 24 permet de presser la cathode 22 contre la paroi 21, afin d'assurer un contact entre les deux malgré les dilatations de la cathode 22.

L'unité 2 peut loger un organe de chauffage 25 permettant de chauffer la cathode 22 afin de provoquer la libération d'hydrogène accumulé.

25 L'unité 2 peut également être munie d'un capteur de température 26, représenté très schématiquement sur la figure 6, afin d'éviter toute surchauffe et/ou contrôler le débit d'hydrogène libéré grâce à une régulation du chauffage de la cathode 22.

La sortie de l'hydrogène hors de l'unité peut avoir lieu par un orifice 27 qui forme ou est équipé d'un connecteur mâle ou femelle, éventuellement muni d'un clapet.

30 Une circulation d'électrolyte peut avoir lieu à travers l'unité, au moyen d'orifices 14. L'électrolyte en circulation vient au contact de l'anode 20 et de la paroi 21.

Conformément à un aspect de l'invention, la cathode 22 est réalisée dans un matériau apte à stocker l'hydrogène, par exemple un matériau hydrurable. Sous l'effet d'un champ électrique créé entre l'anode 20 et la cathode 22, l'anode étant branchée au pôle



positif d'un générateur électrique qui est par exemple intégré au dispositif de recharge 3, et la cathode au pôle négatif de ce générateur électrique, les cations  $H^+$  contenus dans l'électrolyte migrent à travers la paroi 21 vers la cathode 22 et se réduisent en hydrogène atomique à l'interface de la cathode 22 et de la paroi 21.

5 L'hydrogène atomique et/ou moléculaire ainsi généré est directement stocké dans la cathode 22, et éventuellement dans la paroi 21 si celle-ci est réalisée conformément à la demande WO 2006/003328.

L'hydrogène est de préférence stocké dans la cathode sous forme d'hydrogène atomique, étant fixé directement par adsorption dans la cathode. Dans le cas où la cathode  
10 comporte un composé intermétallique, l'hydruration de la cathode peut se faire par une réaction de chimisorption, l'hydrogène moléculaire se scindant en hydrogène atomique au contact du composé intermétallique. Afin de favoriser cette réaction de chimisorption, la cathode hydrurable peut éventuellement être chauffée et/ou mise sous pression.

Si le diamètre des pores de la paroi 21 est inférieur aux dimensions des ions  
15  $H_3O^+$  contenus dans le donneur d'ions  $H^+$ , l'intensité du champ électrique appliqué entre l'anode et la cathode doit être suffisante pour provoquer la rupture des ions  $H_3O^+$  selon la réaction :



La réaction consomme de l'eau, laquelle est présente de préférence dans  
20 l'électrolyte.

La réaction de fabrication d'hydrogène provoque également un dégagement gazeux d'oxygène. Ce dégagement gazeux peut se traduire par la formation de bulles à l'anode 20, dans l'électrolyte.

L'oxygène gazeux fabriqué lors de la production de l'hydrogène peut être  
25 récupéré à une sortie correspondante ménagée dans l'unité, et stocké ou utilisé directement, ou encore libéré dans l'atmosphère.

Il est possible d'extraire l'hydrogène ainsi stocké en chauffant la cathode et/ou en mettant cette dernière en dépression, pour alimenter par exemple une pile à combustible et/ou utiliser l'hydrogène comme combustible ou réactif.

30 De préférence, l'unité est vidée de l'électrolyte avant le chauffage de la cathode. Ce vidage peut s'effectuer vers le dispositif de recharge, par exemple.

Le débit d'hydrogène extrait peut être contrôlé en agissant par exemple sur la température de chauffage de la cathode.

Dans une variante non illustrée, l'organe de chauffage est extérieur à l'enveloppe 15.

Dans la variante illustrée à la figure 7, l'organe de chauffage 25 est disposé au sein de la cathode 22.

5 On a également illustré sur cette figure la possibilité pour l'anode 20 d'être supportée par la paroi 21 perméable aux ions.

L'anode 20 est traversée par l'électrolyte 40, lequel peut communiquer le cas échéant avec une réserve située du côté de l'anode 20 qui est opposé à la cathode 22.

10 La paroi 21 perméable aux ions peut présenter une structure multicouche, avec par exemple, comme illustré à la figure 7, une couche de support 21a et une couche 21b de matériau non conducteur électrique mais conducteur ionique.

La couche de support 21a peut être constituée par une céramique poreuse, par exemple.

15 La présence de la couche de support 21a peut permettre de réduire l'épaisseur de la couche 21b en assurant la fonction de maintien de cette couche 21b.

La couche 21a peut également permettre d'utiliser une anode 20 ayant une moindre tenue mécanique, en supportant celle-ci.

20 La figure 8 représente un exemple de résultats obtenus avec une unité similaire à celle de l'exemple de la figure 6, à l'exception de l'organe de chauffage, placé à l'extérieur de l'enveloppe.

L'anode utilisée est en graphite. La paroi 21 est en nitrure de bore hexagonal activé en étant laissé trois heures au contact de l'électrolyte sous tension de 50 volts. La paroi 21 est par exemple réalisée par usinage d'un barreau, avec une épaisseur de 1 mm. L'électrolyte est de l'acide sulfurique 5M. La cathode 22 est à base de  $\text{LaNi}_5$  pulvérulent  
25 utilisé dans les batteries NiMH.

Bien entendu, l'invention n'est pas limitée aux exemples qui viennent d'être décrits.

30 L'unité peut être réalisée avec des formes et tailles différentes et avec d'autres matériaux. Le cas échéant, l'anode et la cathode peuvent être interdigitées. L'unité peut comporter plusieurs cellules de production de stockage comportant chacune une cathode et une anode. L'électrolyte peut être situé intérieurement, étant entouré par l'anode, la paroi perméable aux ions et la cathode, laquelle est ainsi extérieure par rapport à l'anode et peut elle-même être entourée par un organe élastiquement déformable.



L'expression « comportant » doit être comprise comme étant synonyme de « comportant au moins un », sauf si le contraire est spécifié.

## REVENDICATIONS

1. Procédé de stockage et de production d'hydrogène, dans lequel pour stocker de l'hydrogène, une unité (2) comportant :

- 5
- un donneur de cations, notamment d'ions H<sup>+</sup>,
  - une anode (20),
  - une cathode apte à stocker l'hydrogène atomique et/ou moléculaire (22),
  - une paroi (21) perméable aux ions, comportant un matériau non conducteur électrique mais conducteur ionique, entre la cathode et le donneur de cations,
- 10 est soumise à un champ électrique permettant la formation, au moins à l'interface de la cathode et du matériau non conducteur électrique, d'hydrogène atomique et/ou moléculaire et son stockage au sein de la cathode au moins, et dans lequel, pour restituer de l'hydrogène gazeux, la cathode est chauffée et/ou mise en dépression.

15 2. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel la paroi (21) perméable aux ions a une perméabilité à l'eau inférieure à 5% de la masse d'hydrogène produit.

3. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel la cathode contient moins de 5% massique d'eau.

20 4. Procédé selon l'une quelconques revendications précédentes, dans lequel la paroi (21) perméable aux ions a une perméabilité à l'eau nulle.

5. Procédé selon l'une quelconques revendications précédentes, la cathode comportant un composé intermétallique, notamment choisi dans la liste suivante : de type AB<sub>5</sub> (A et B étant des métaux), par exemple LaNi<sub>5</sub>, les phases de laves (Zr, Ti) (Mn, V, Cr, Ni)<sub>2</sub>, par exemple ZrMn<sub>2</sub> ou TiMn<sub>2</sub>, Mg, TiFe, Mg<sub>2</sub>Ni, les solutions solides cubiques centrées à base de vanadium, BaReH<sub>9</sub> (la formule correspondant à l'état hydruré), Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> (la formule correspondant à l'état hydruré), NaAlH<sub>4</sub> (la formule correspondant à l'état hydruré), LiBH<sub>4</sub> (la formule correspondant à l'état hydruré), et tous leurs composés, dérivés ou leurs alliages.

30 6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, le matériau non conducteur électrique comportant une céramique, notamment comportant du nitrure de



bore hexagonal, mieux du nitrure de bore activé par une solution acide sous champ électrique, du nitrure de lithium, un polymère conducteur ionique, de l'acide borique.

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, la paroi (21) perméable aux ions comportant une ou plusieurs couches de matériaux différents, l'une au moins de ces couches exerçant une fonction de conducteur cationique.

8. Procédé selon la revendication précédente, la paroi (21) comportant une couche poreuse ayant une fonction de support entre la couche ayant la fonction de conducteur cationique et l'électrolyte.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, le donneur de cations étant une solution aqueuse acide.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel on fait circuler le donneur de cations dans l'unité.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la tension appliquée entre l'anode et la cathode lors de la production d'hydrogène est comprise entre 1 et 300 volts mieux entre 1,24 et 200 volts, de préférence entre 1,24 et 4 volts.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la cathode est chauffée à une température supérieure à 30 °C, notamment comprise entre 70 et 350 C, pour produire l'hydrogène gazeux.

13. Procédé selon la revendication 12, le chauffage étant provoqué par effet Joule lors de la circulation d'un courant électrique.

14. Procédé selon la revendication 12, le chauffage ayant lieu après évacuation de l'électrolyte.

15. Procédé selon la revendication 12, l'unité étant chauffée à une température inférieure à celle produisant le déstockage d'hydrogène, durant la phase de production et stockage d'hydrogène, afin d'améliorer ce dernier.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel de l'hydrogène atomique et/ou moléculaire est stocké également dans le matériau non conducteur électrique mais conducteur ionique.

17. Unité (2) de stockage et de restitution d'hydrogène comportant :

- une anode (20),
- une cathode (22) apte à stocker l'hydrogène atomique et/ou moléculaire,

- un donneur de cations, notamment d'ions H<sup>+</sup>,
- une paroi (21) perméable aux ions, comportant un matériau non conducteur électrique mais conducteur ionique entre la cathode et le donneur de cations,
- éventuellement un organe (25) de chauffage de la cathode,
- 5 - un connecteur électrique permettant d'alimenter électriquement l'anode et la cathode afin de créer entre elles un champ électrique permettant la formation d'hydrogène atomique et/ou moléculaire au moins au sein de la cathode et de son stockage au moins dans la cathode,

l'unité étant agencée pour collecter l'hydrogène gazeux libéré par la cathode au moins lors  
10 du chauffage de celle-ci,

l'unité comportant en outre :

- un connecteur fluide permettant de canaliser vers l'extérieur de l'unité l'hydrogène gazeux ainsi libéré.

15 18. Unité selon la revendication précédente, le moyen de chauffage comportant une résistance électrique.

19. Unité selon l'une des deux revendications précédentes, comportant en outre un dispositif (26) de régulation de la température de la cathode.

20. Unité selon l'une quelconque des trois revendications précédentes, dans laquelle la cathode (22) comporte un composé intermétallique.

20 21. Unité selon l'une quelconque des revendications 17 à 20, dans laquelle le matériau non conducteur électrique comporte une céramique, notamment une céramique amorphe.

22. Unité selon l'une quelconque des revendications 17 à 21, le donneur de cations étant une solution acide aqueuse.

25 23. Unité selon l'une quelconque des revendications 17 à 22, comportant un organe de rappel élastique (24) pour solliciter la cathode en appui contre le matériau non conducteur électrique mais conducteur ionique.

24. Unité selon l'une quelconque des revendications 17 à 23, comportant un connecteur de remplissage et/ou de purge en donneur de cations.

30 25. Unité selon l'une quelconque des revendications 17 à 24, comportant un raccord permettant l'extraction de l'hydrogène gazeux stocké.



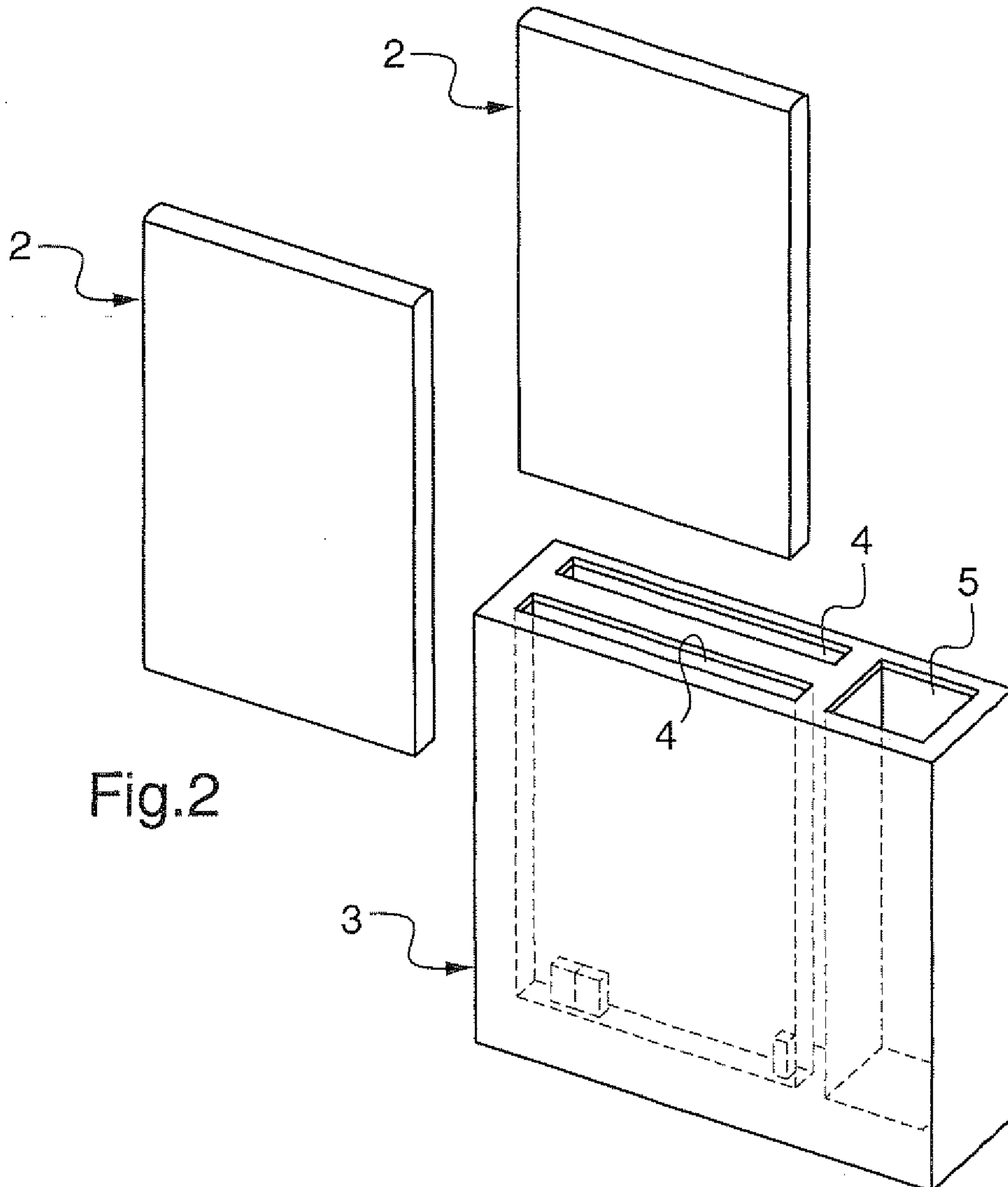
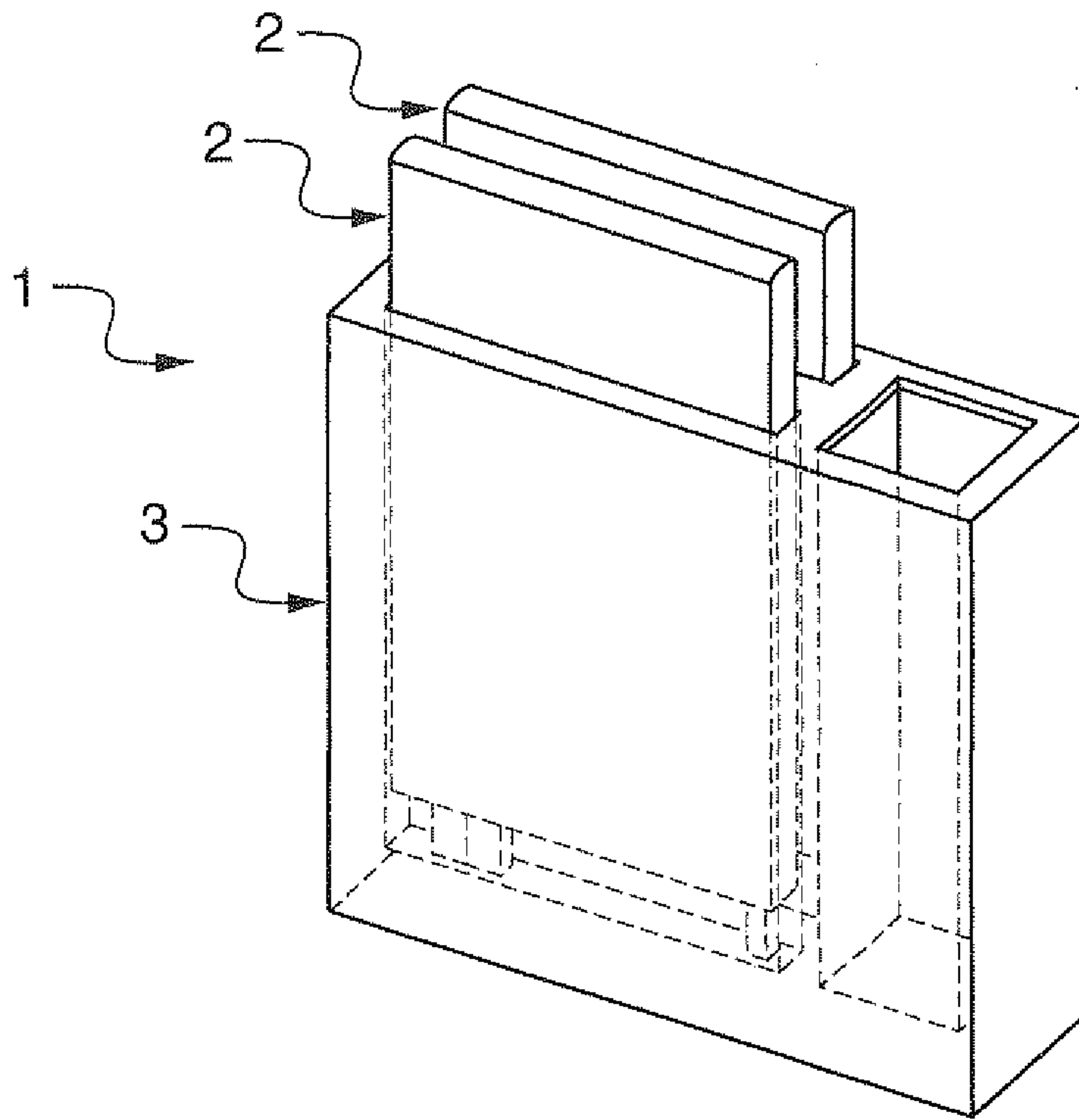
26. Unité selon l'une quelconque des revendications 17 à 25, l'anode (20) étant supportée par la paroi (21) perméable aux ions.

27. Procédé de production d'électricité, comportant l'étape consistant à alimenter une pile à combustible avec de l'hydrogène extrait d'une unité de stockage telle  
5 que définie dans l'une quelconque des revendications 17 à 26.

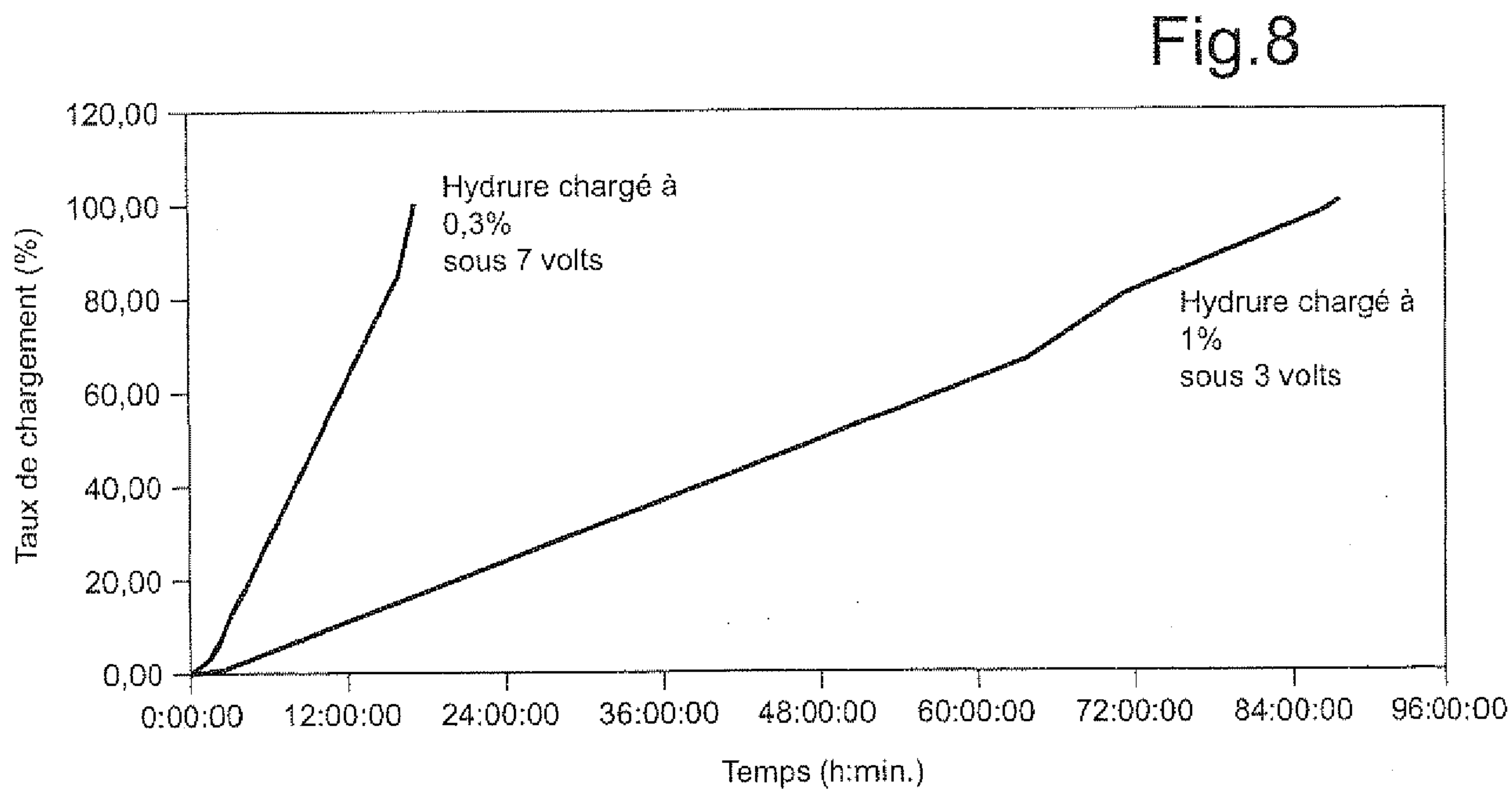
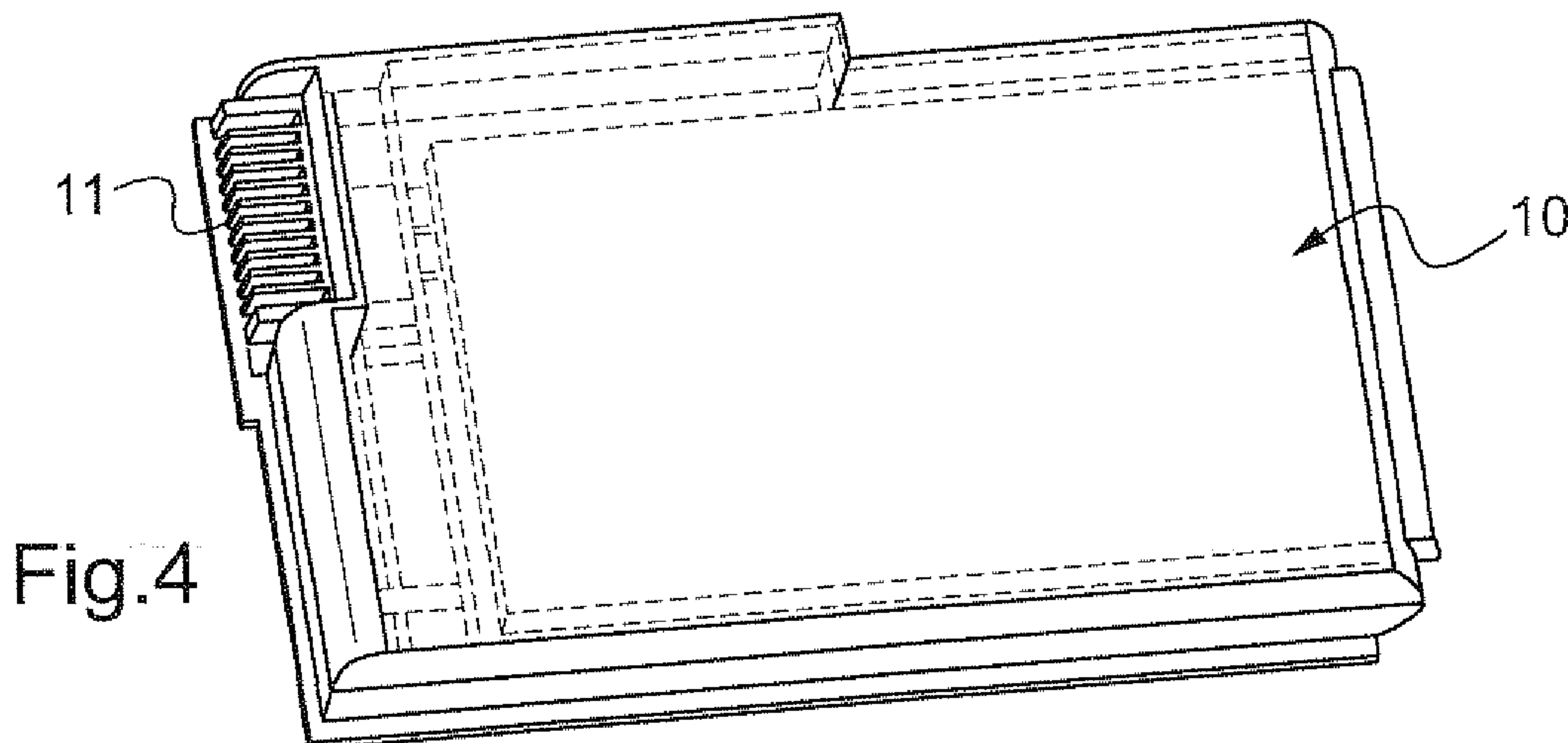
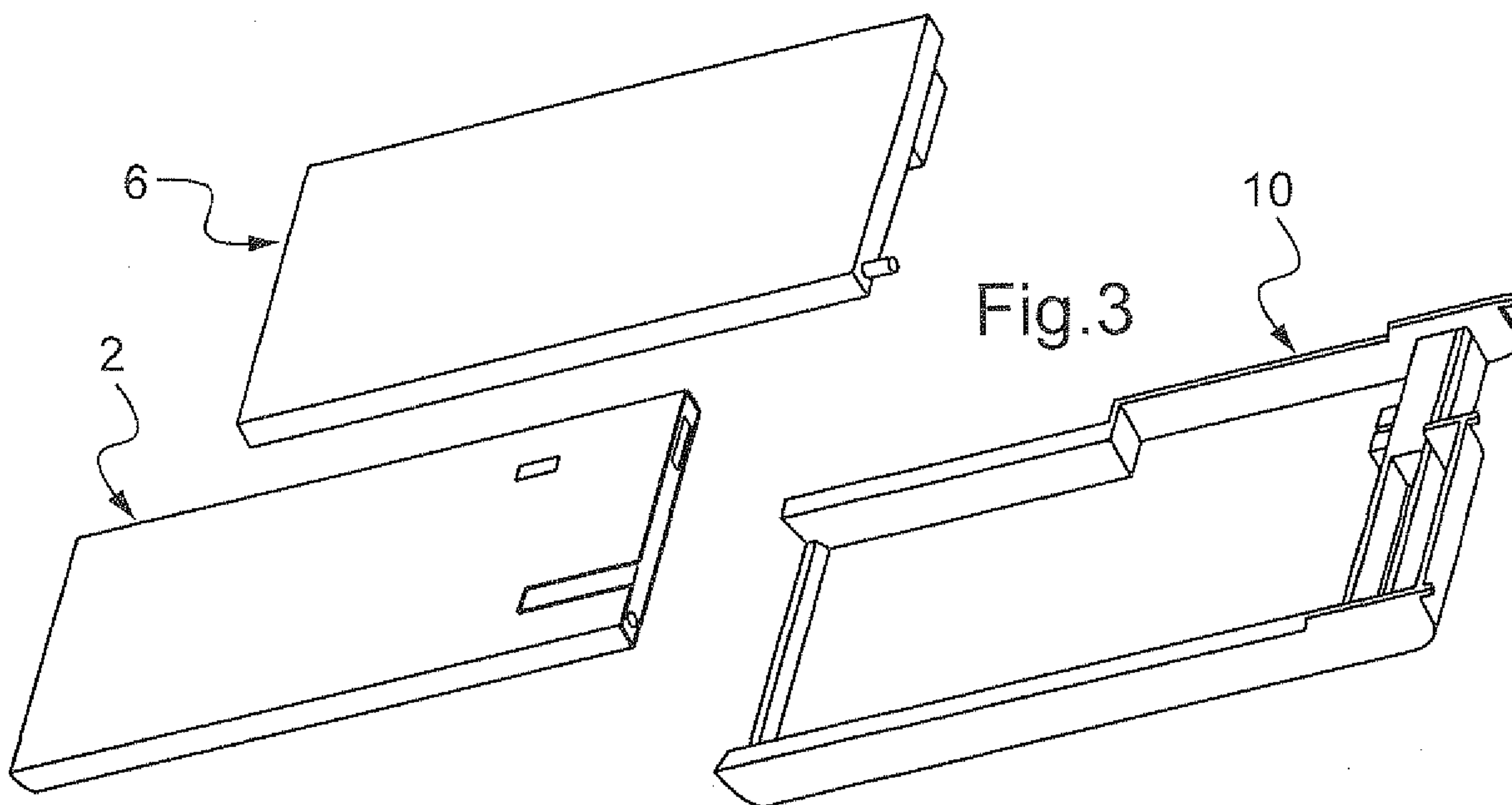
28. Dispositif de recharge d'une unité telle que définie dans l'une quelconque des revendications 17 à 26, comportant au moins un logement (4) pour recevoir l'unité (2) et au moins un connecteur électrique à relier au connecteur électrique de l'unité afin de générer un champ électrique entre la cathode et l'anode.

10 29. Appareil électrique, notamment téléphone ou ordinateur portable, comportant au moins un logement permettant de recevoir au moins une unité de stockage selon l'une quelconque des revendications 17 à 26.

1/3







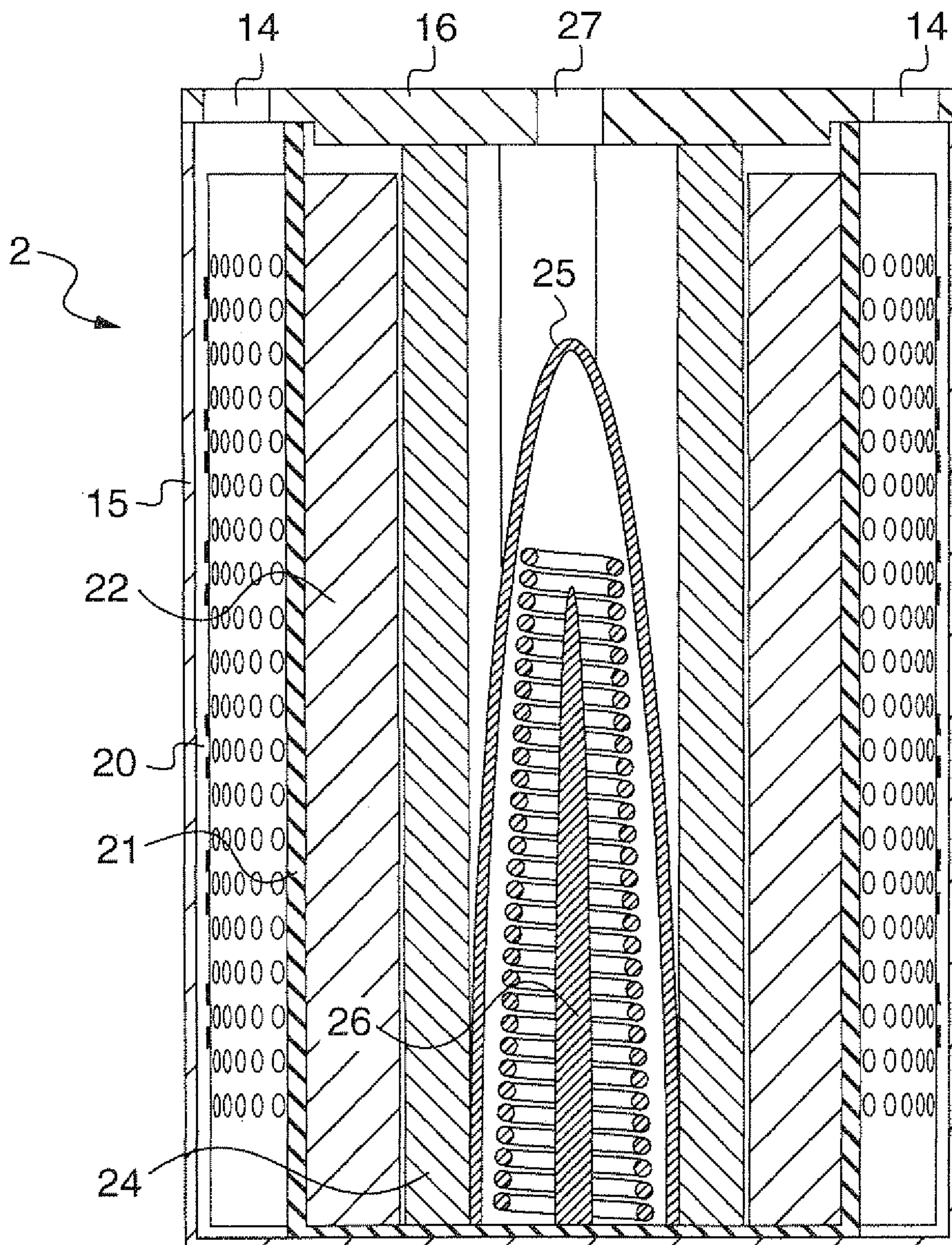
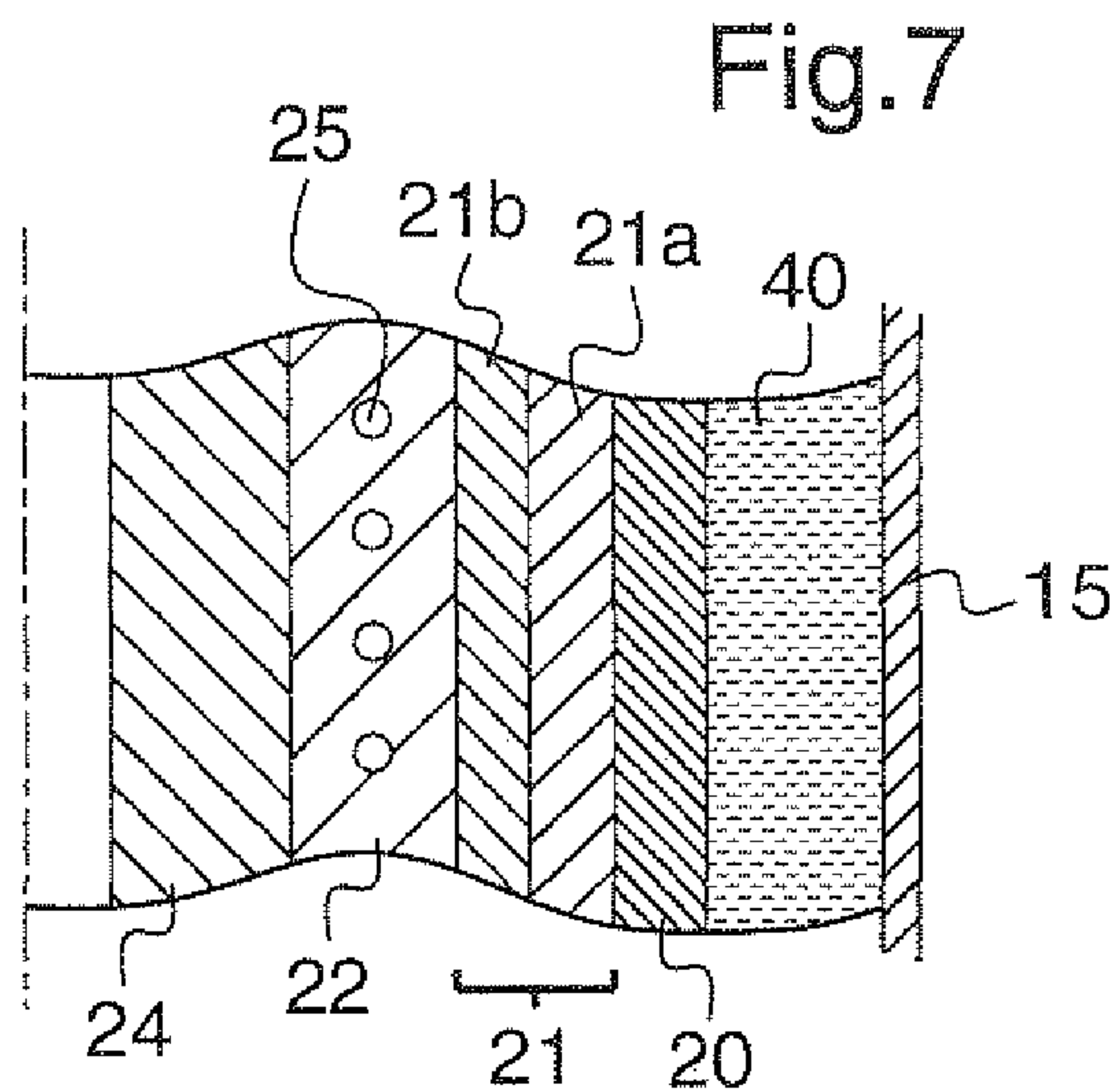
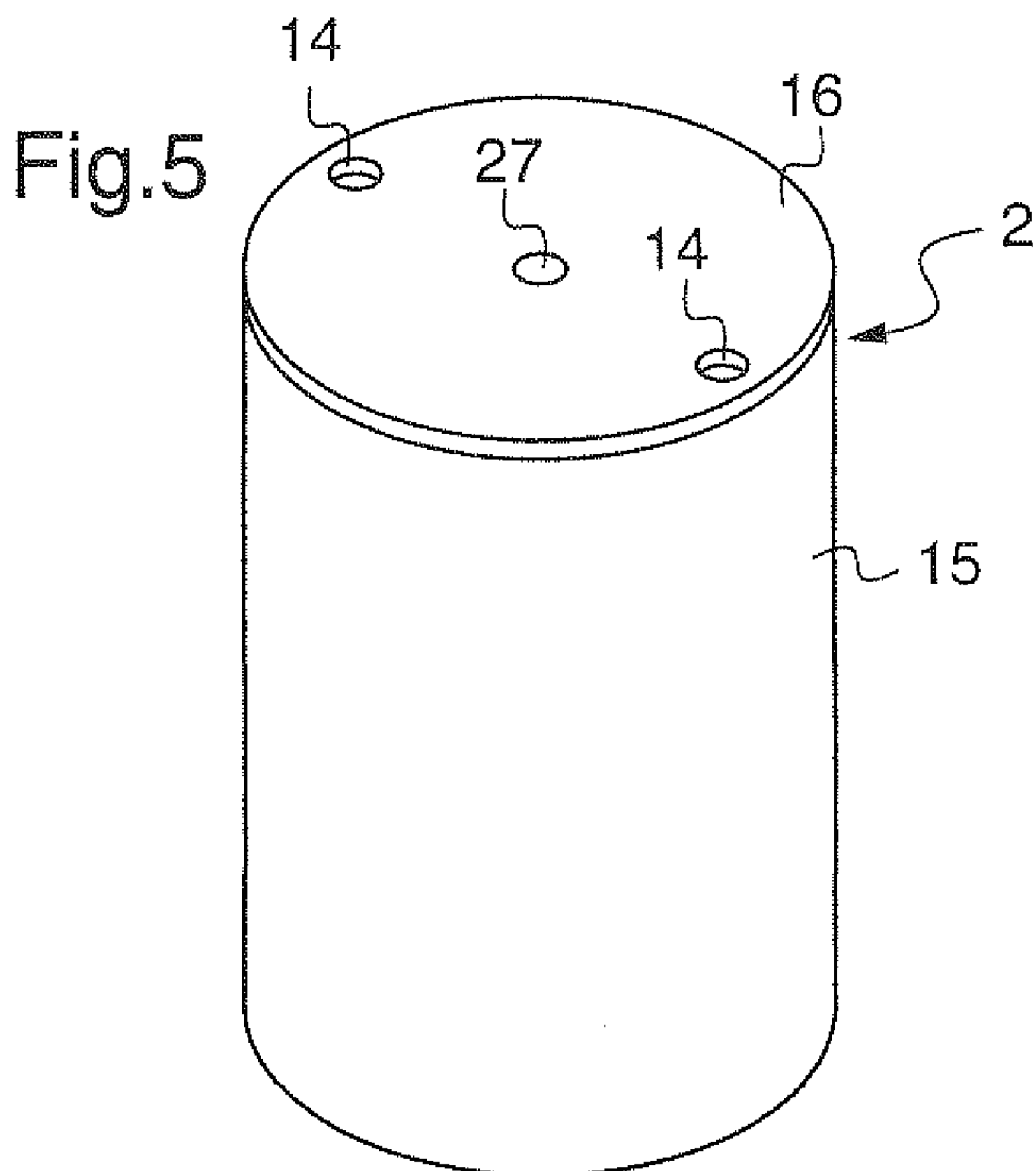


Fig.6



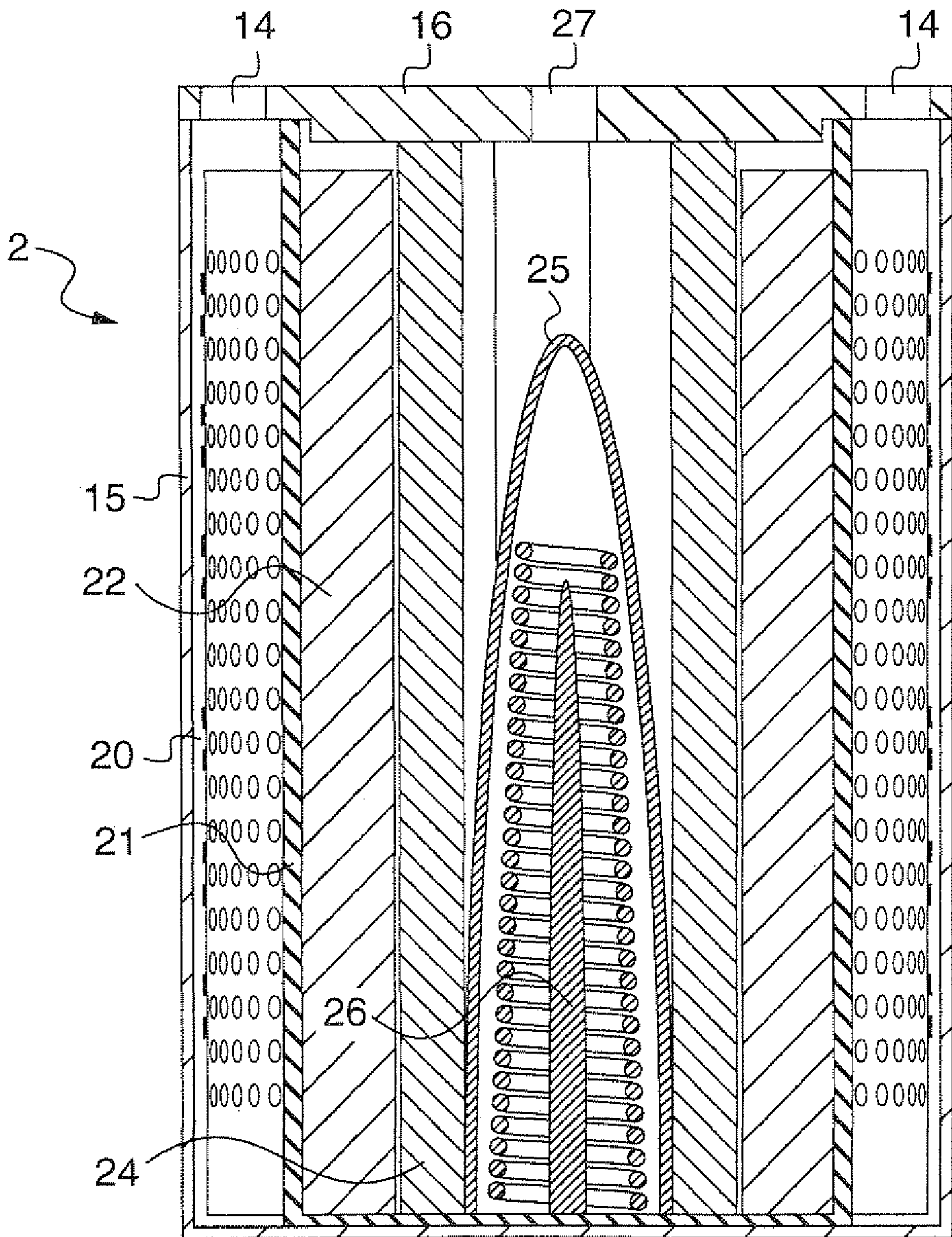


Fig.6