

L'hydrogène, vecteur énergétique de demain ?



M. Latroche



Institut de Chimie et des Matériaux de Paris Est
ICMPE - UMR 7182 - CNRS
Thiais, France
www.icmpe.cnrs.fr

Sommaire

⇒ L'hydrogène: vecteur d'énergie

⇒ Le stockage de l'hydrogène

Stockage physique (compression, liquéfaction)

Stockage chimique (physi- et chimisorption)

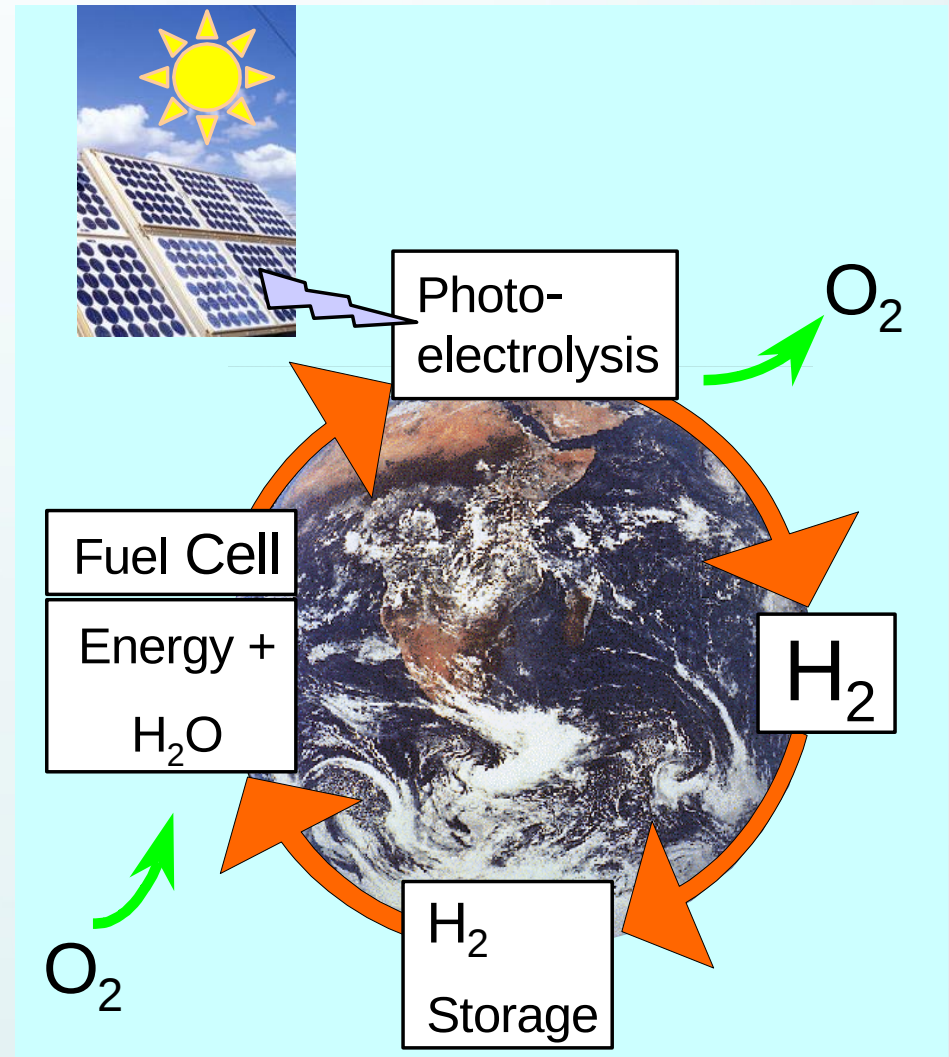
⇒ L'hydrogène comme carburant : est-ce réaliste ?

⇒ Conclusions

L'hydrogène comme vecteur d'énergie

Un cercle vertueux basé sur le cycle de l'eau...

- Production
- Transport
- Stockage
- Utilisation



Stockage de l'hydrogène

Pour parcourir 400 km avec une automobile de gamme moyenne, il faut:

- ✓ 24 kg d'essence avec un moteur thermique
- ✓ 8 kg d'hydrogène avec un moteur thermique
- ✓ 4 kg d'hydrogène avec une pile à combustible

Stockage de l'hydrogène

4 kg d'hydrogène à pression et température ambiante ?

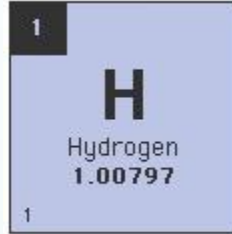
- ✓ Volume de 44800 dm^3
- ✓ Sphère de diamètre 4.40m



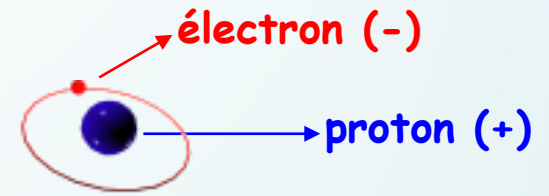
Besoin impératif d'augmenter la capacité volumique et la capacité massique de l'hydrogène !

Stockage de l'hydrogène

Hydrogène moléculaire



Hydrogène atomique



Stockage physique

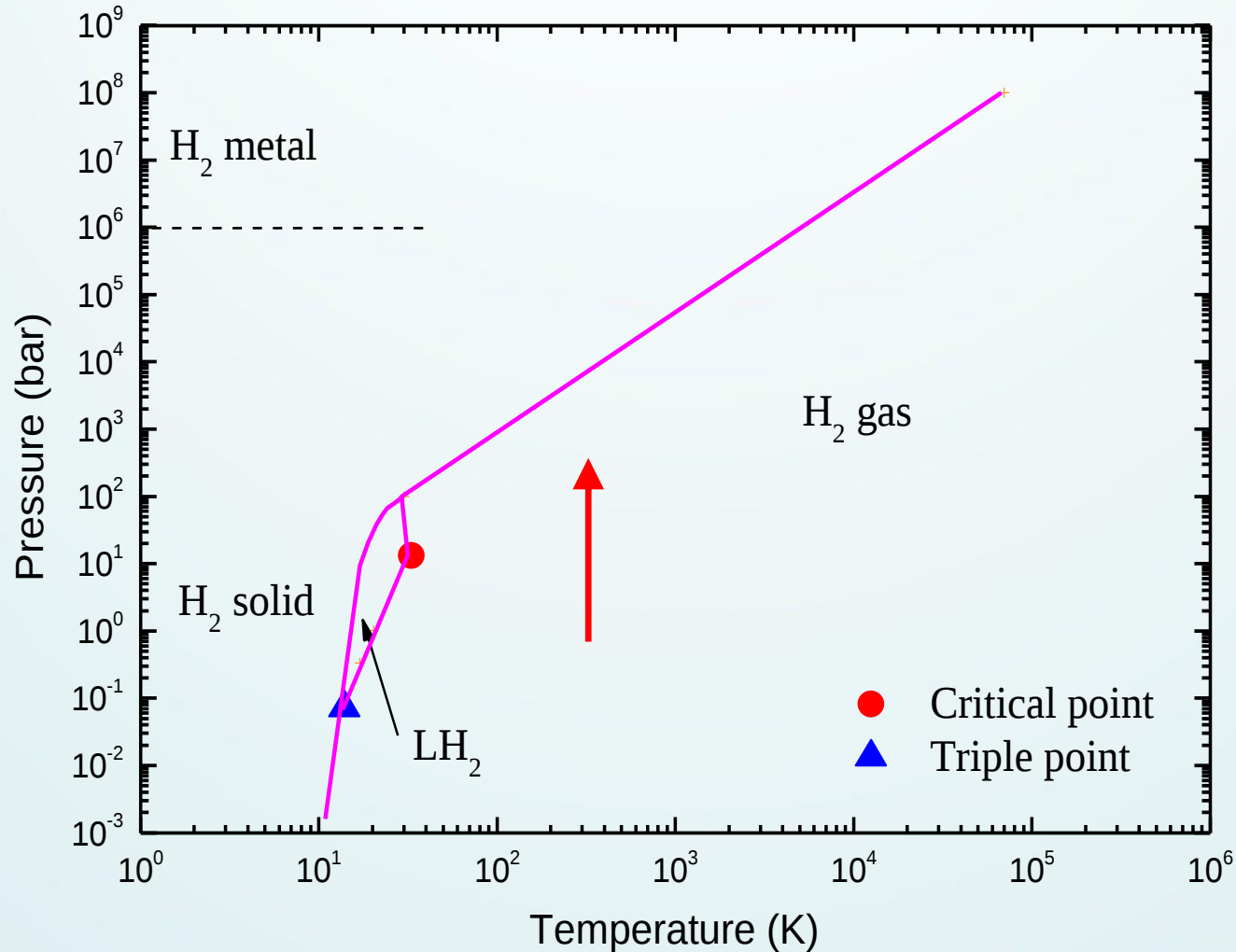
Gaz
Liquide
Physisorption

Stockage chimique

Hydrures ioniques
Hydrures covalents
Hydrures complexes
Hydrures métalliques

Stockage de l'hydrogène

Diagramme Pression-Température de H_2



Stockage de l'hydrogène

↳ Technologie classique

- Bouteilles cylindriques en acier
- Pression de stockage 200 bar
- Stockage de 14 kg/m³ à 200 bar et à 21°C
- Poids élevé du réservoir en acier
- Problèmes de fragilisation de l'acier par l'hydrogène



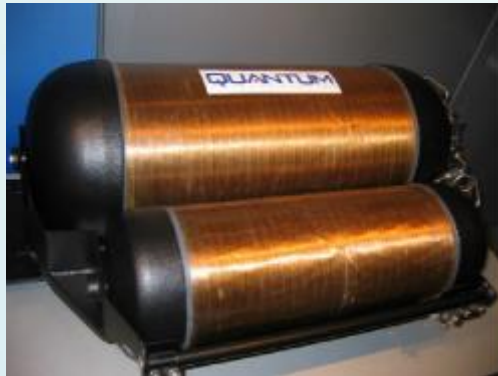
Stockage sous pression

↳ Technologie « haute pression »

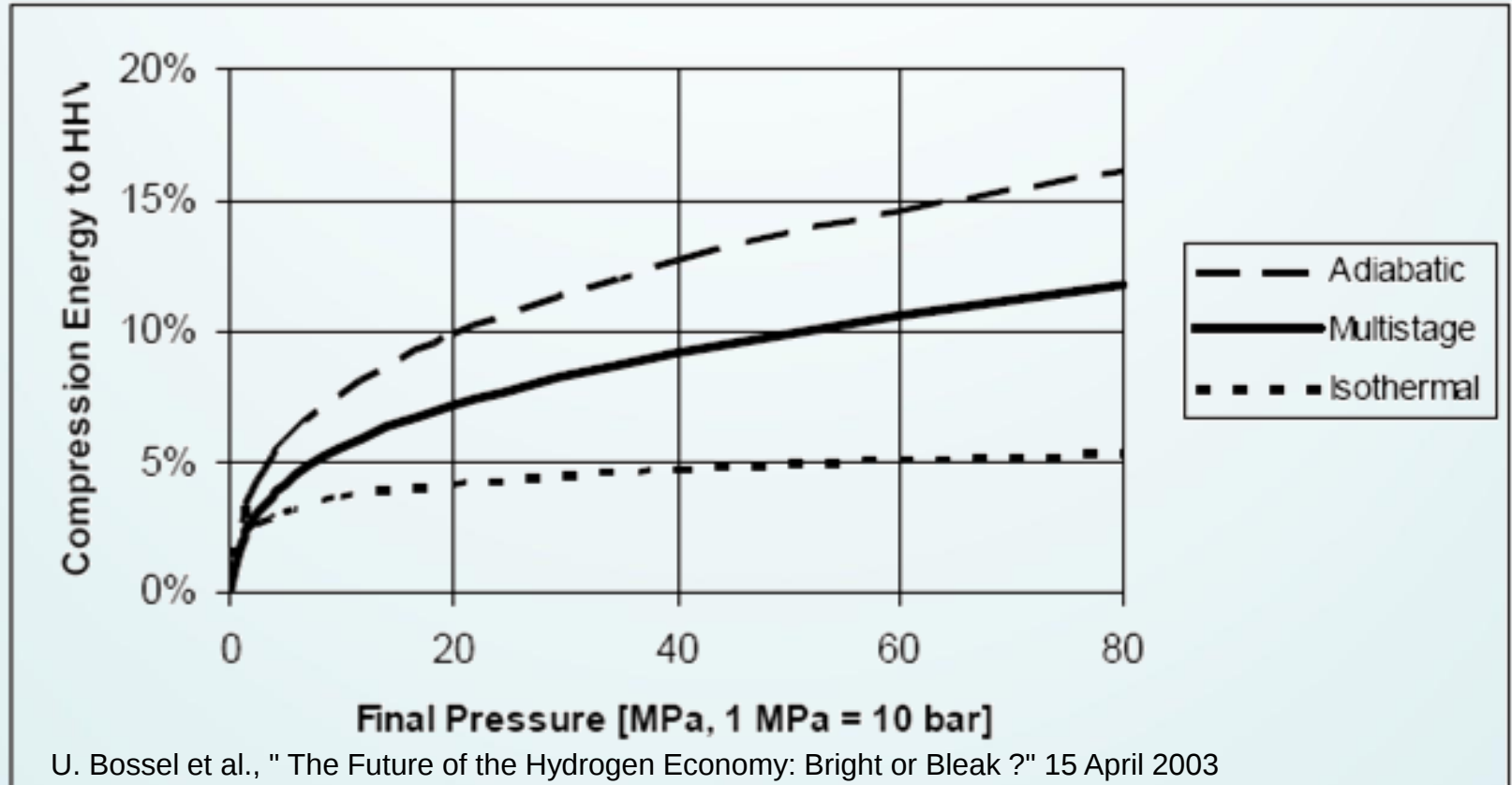
- Structures en fibre bobinée (verre, aramide, carbone)
- Enveloppe étanche + Structure travaillante + Couche externe
- Masse réduite
- Diminution des risques de rupture explosive
- Pressions de stockage beaucoup plus élevées

Pression de 350 bar en « standard »

Pression de service de 700 bar en développement



Stockage sous pression

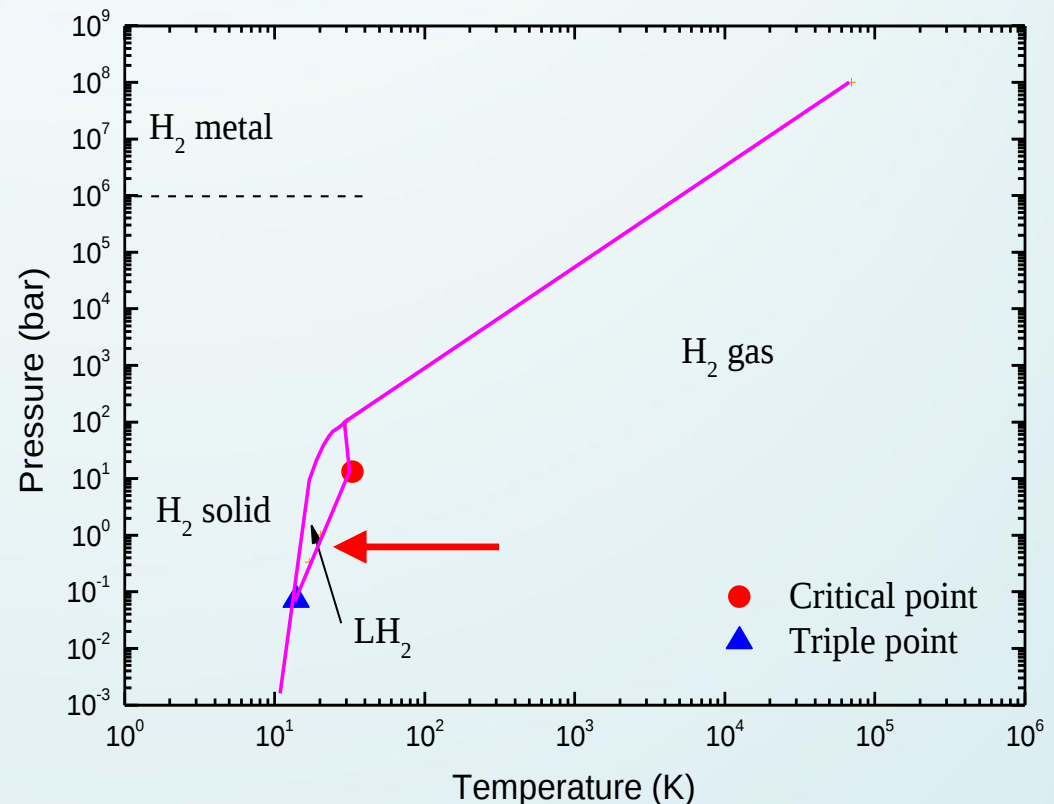


Energie requise pour la compression par rapport à la quantité d'énergie stockée

Hydrogène liquéfié

Propriétés thermodynamiques de H_2

- Température de liquéfaction 20.3 K à $P_{\text{atmosphérique}}$
- 800 fois la densité du gaz
- Capacité massique de 6.5%



Hydrogène liquéfié

Le cycle de Claude

- De 300 K jusqu'à 230 K par un groupe frigorifique mécanique
- De 230 K à 80 K par un cycle frigorifique à N_2 liquide
- De 80 K à 20 K par un cycle frigorifique à l'hydrogène
(Détente de Joule Thompson).

Le cycle de Brayton

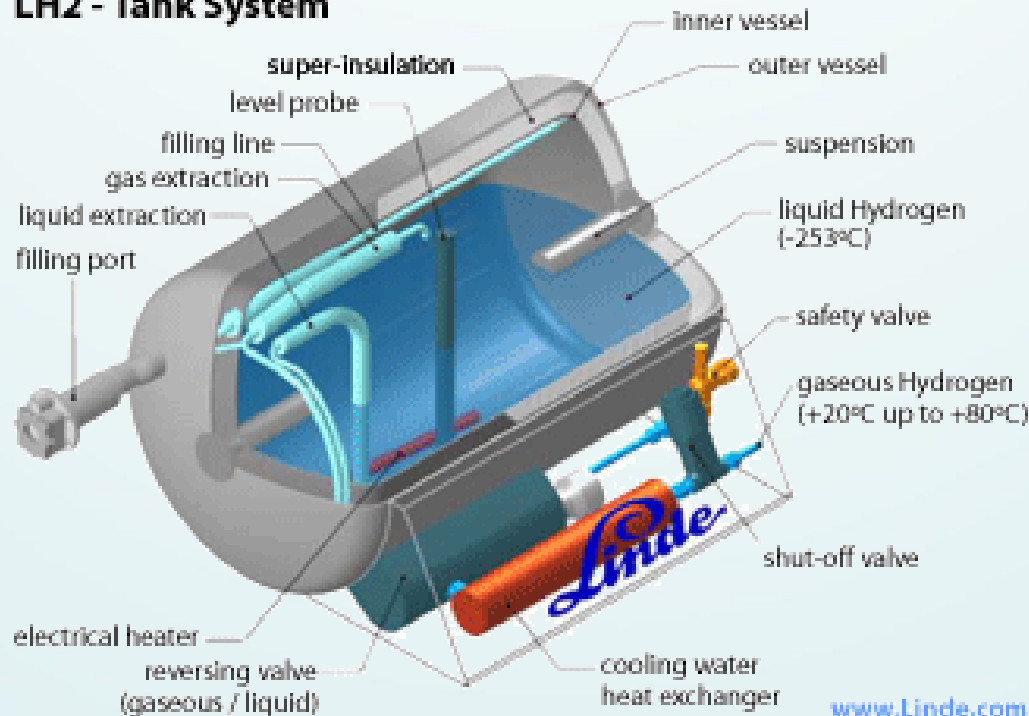
- Réfrigérant séparé à Hélium liquide dont la température de liquéfaction est très inférieure à celle de l'hydrogène ($T=4K$)

Hydrogène liquéfié

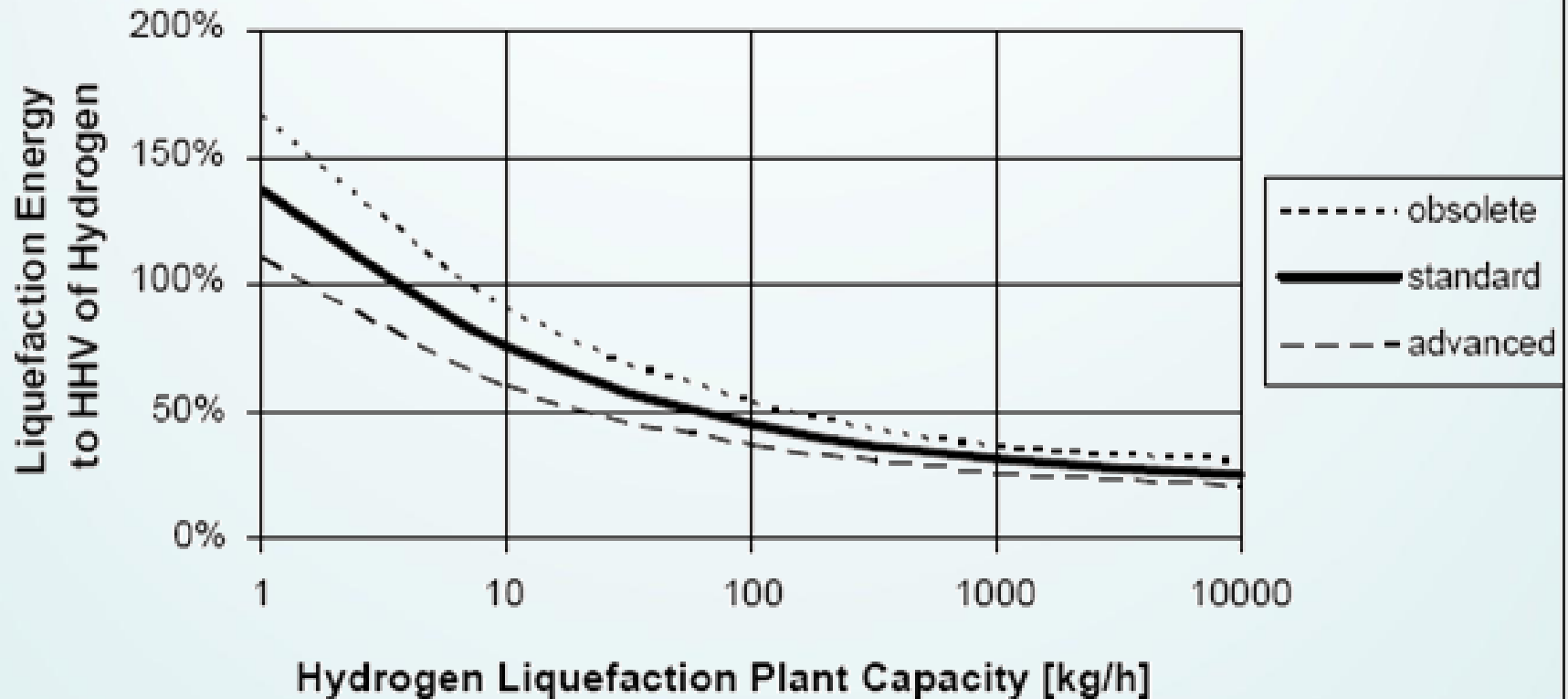
Le problème de la conservation de l'hydrogène liquide

- Utilisation de cryostats à forte isolation thermique
- Phénomène de boil-off (évaporation par échauffement)

LH2 - Tank System



Hydrogène liquéfié



U. Bossel et al., " The Future of the Hydrogen Economy: Bright or Bleak ?" 15 April 2003

Energie requise pour la liquéfaction par rapport à la quantité d'énergie stockée

Hydrogène physisorbé dans les solides

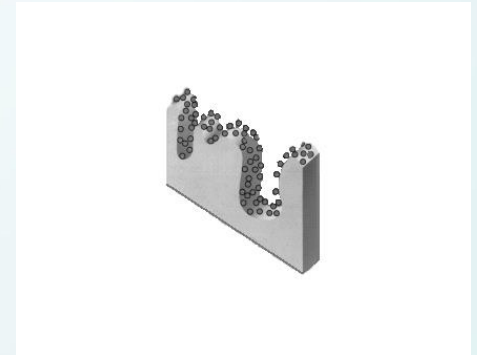
Phénomène d'adsorption (physisorption d' H_2 moléculaire)

Interactions de type Van der Waals

⇒ Faible énergie de liaison (≈ 0.1 eV)

⇒ Basse température (< 273 K) et pression élevée

⇒ Capacité fortement liée à la surface spécifique développée et au volume microporeux

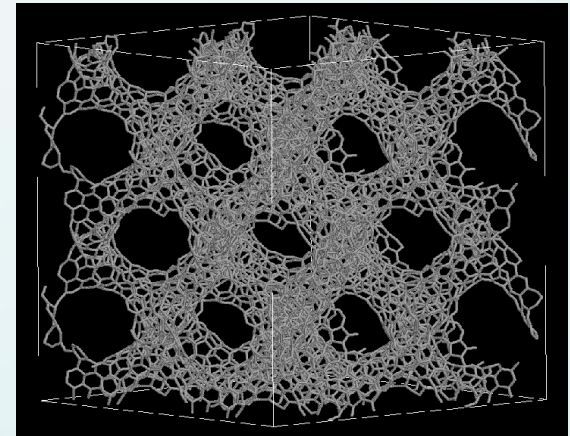


Hydrogène physisorbé

Charbons actifs, nanofibres :

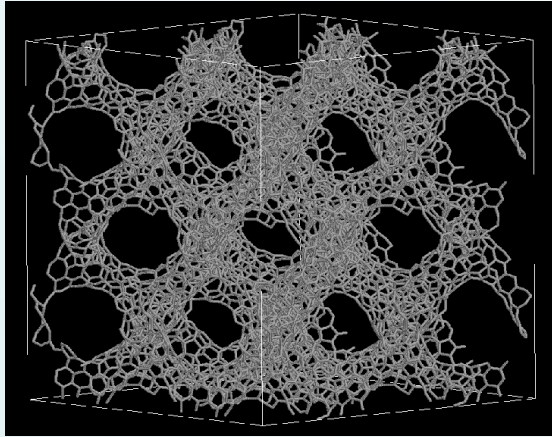


Répliques carbonées :

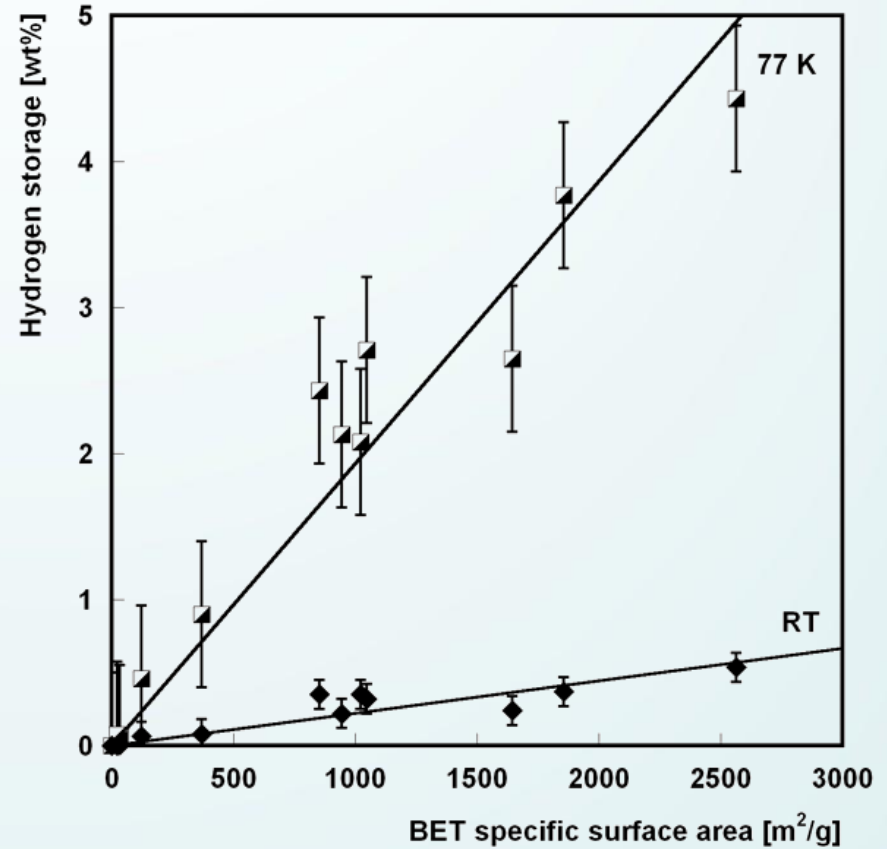
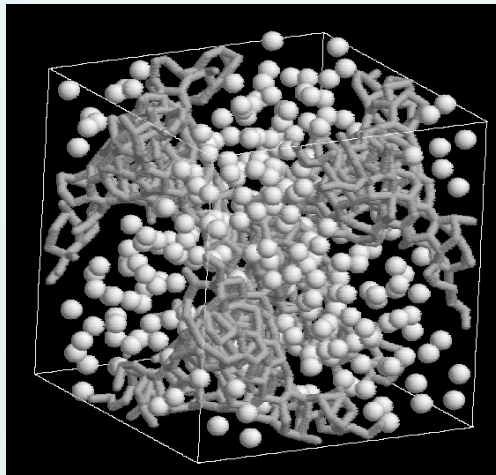


Hydrogène physisorbé

Réplique de carbone



Adsorption H_2

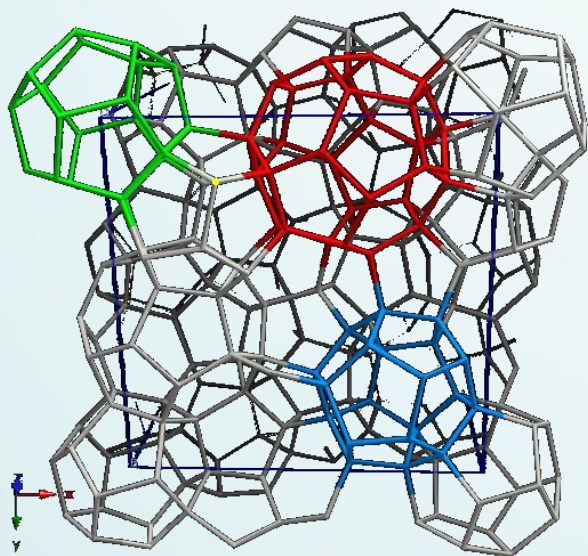


B. Panella and M. Hirscher, Adv. Mat. 17, 538-541 (2005)

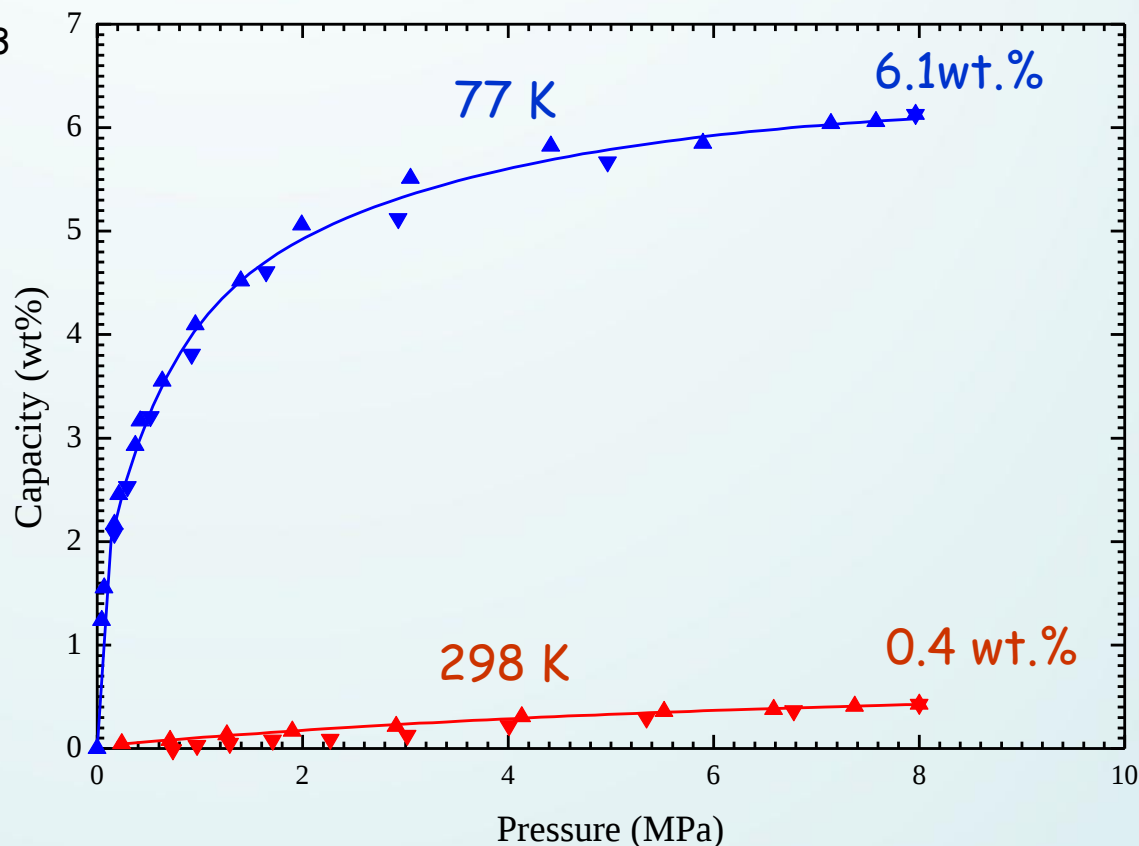
Hydrogène physisorbé

Matériaux organométalliques MIL-101

Adsorption dans les composés de type terephthalate MIL-101



$$S_a = 5,500 \text{ m}^2/\text{g}$$



Hydrogène physisorbé

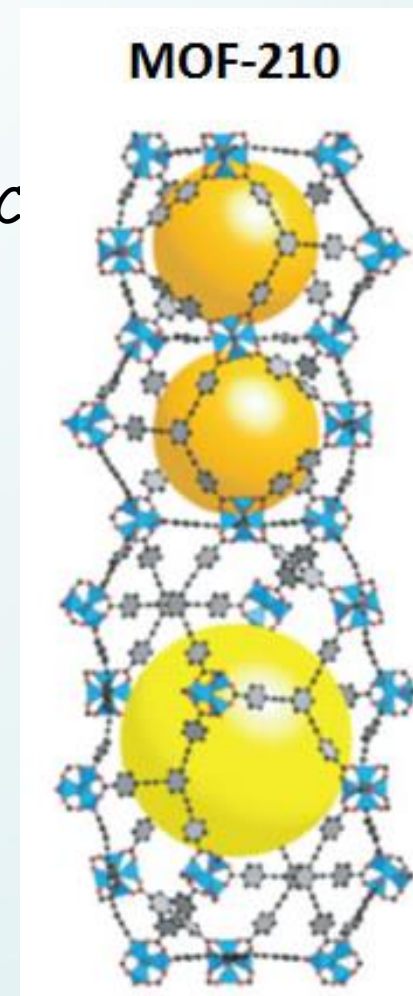
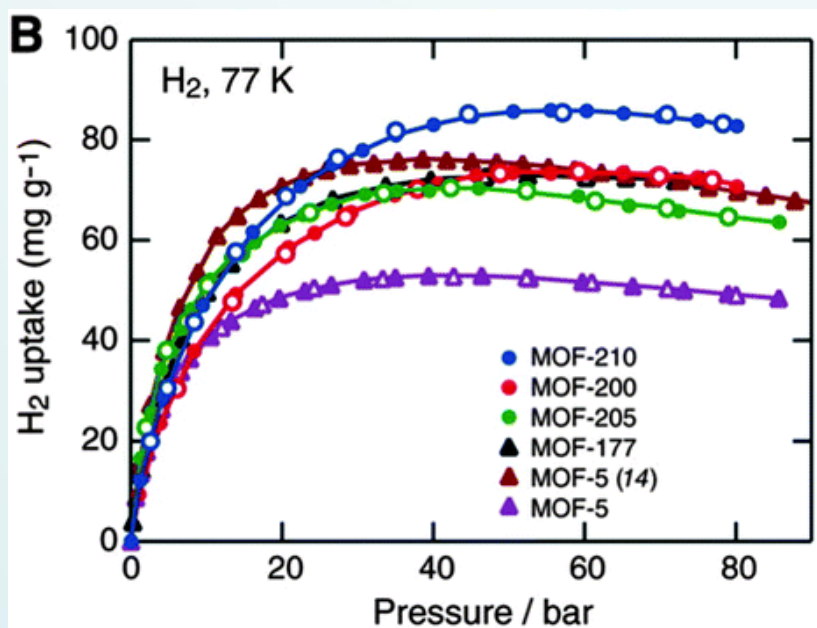
Metal-Organic Frameworks MOF-210

Clusters de Zn_4O connecté par des groupements $BTE_{4/3}$ /BPDC

BTE : 4,4',4''-[benzene-1,3,5-triyl-tris(ethyne-2,1-diyl)]tribenzoate

BPDC : biphenyl-4,4'-dicarboxylate

8 wt.%



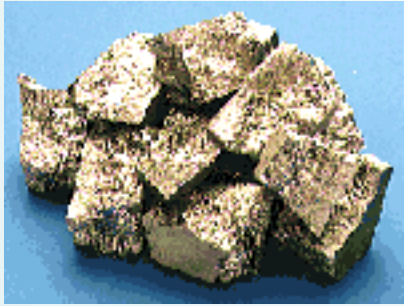
$$S_a = 6,240 \text{ m}^2/\text{g}$$

Hydrogène chimisorbé dans les solides

Hydrures métalliques

Hydrures complexes

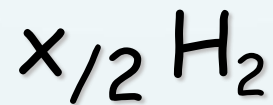
Système Métal - Hydrogène



+



+



ΔQ

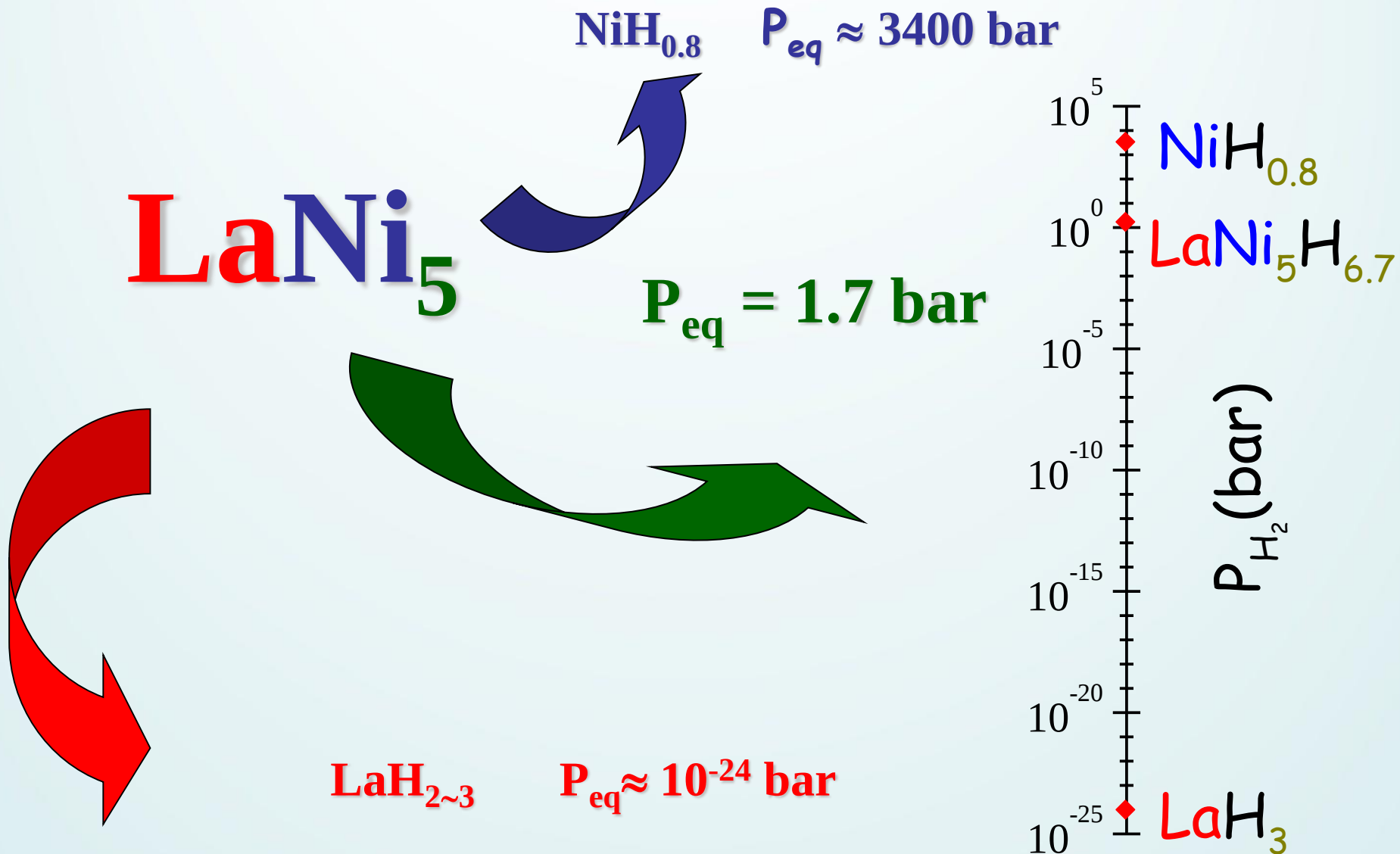


P_{H_2}



↪ Réaction réversible à température et pression ambiante

Pression d'équilibre à 25°C

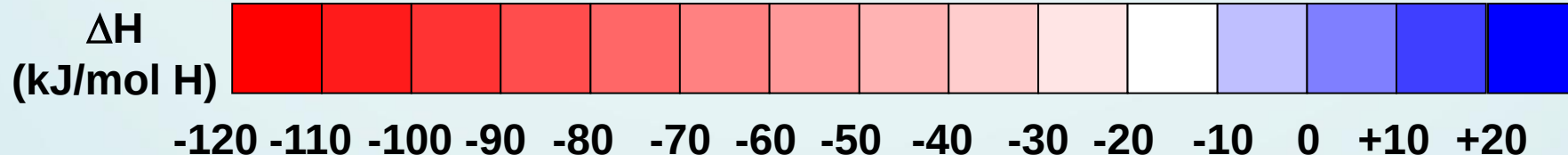


Hydrures des éléments purs

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Unq	Unp	Unh	Uns	Uno	Une									

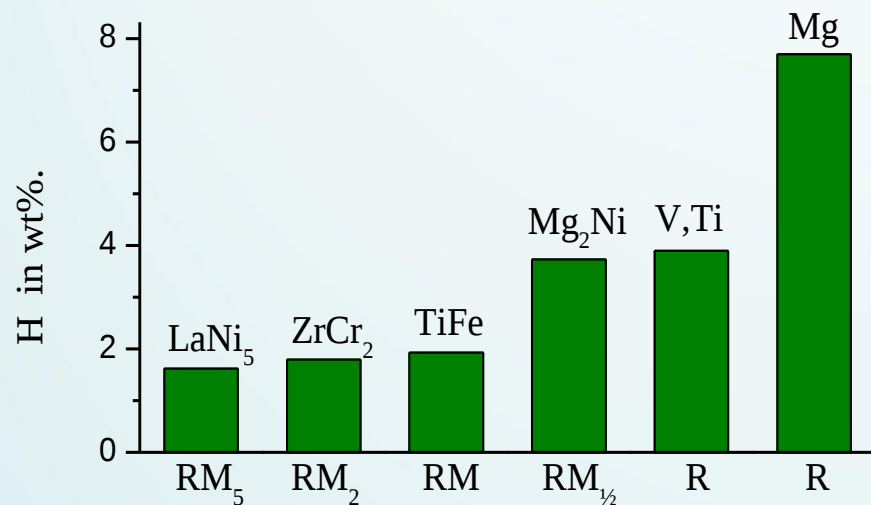
RM_n

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

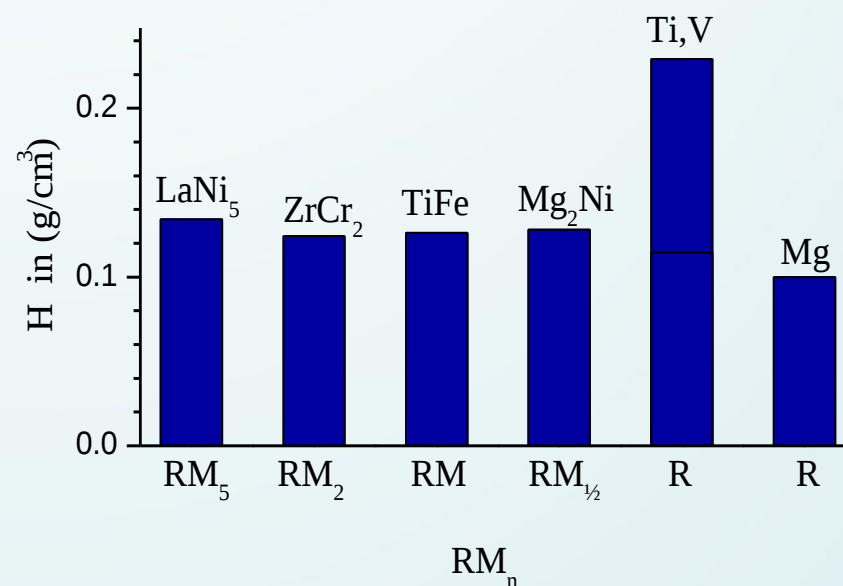


Comparaison entre différents composés métalliques

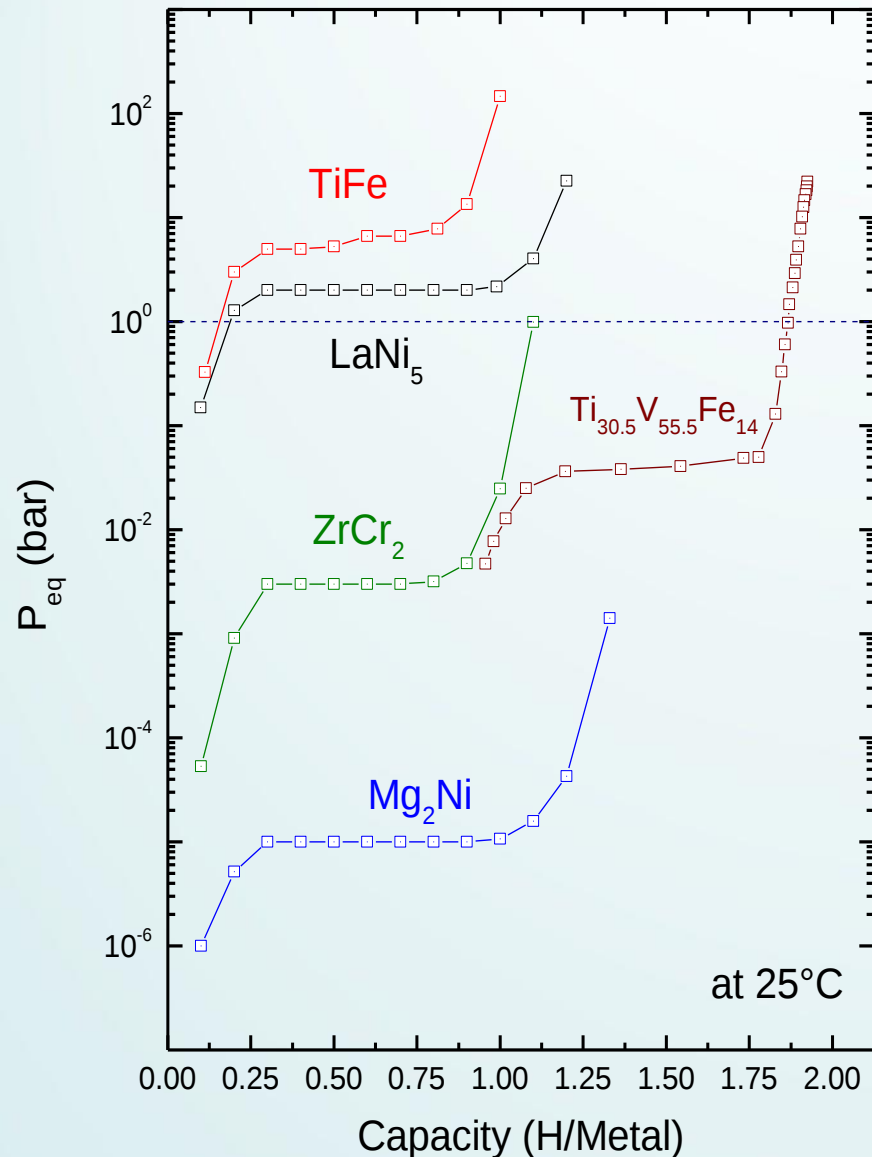
Capacités massiques



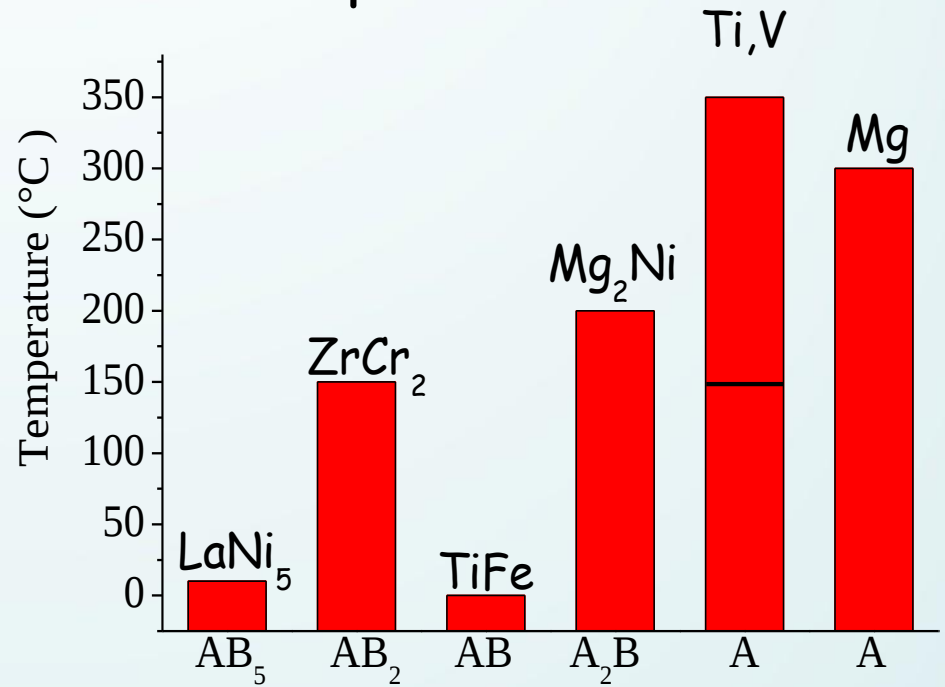
Capacités volumiques



Comparaison entre différents composés métalliques



Température nécessaire pour 1 atm.

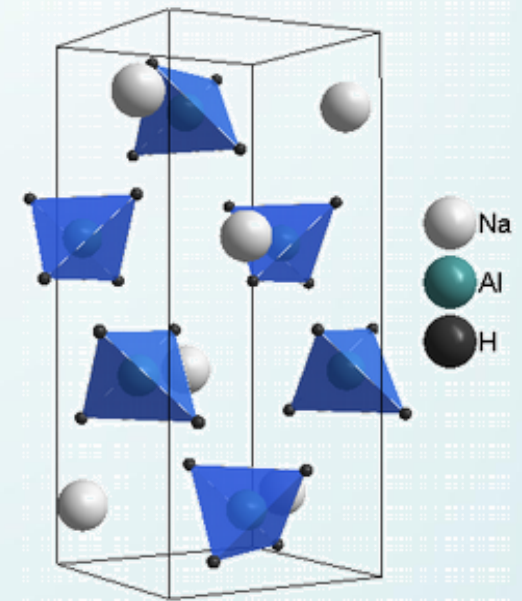
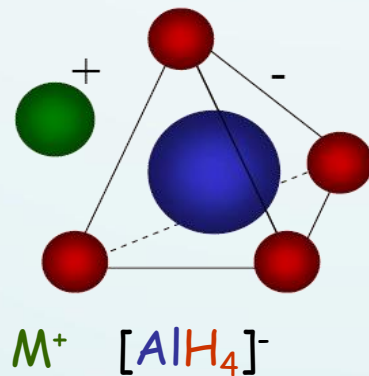


Les hydrures complexes

Les Alanates

Les alanates sont des hydrures complexes formés par:

- Un anion complexe ($[AlH_4]^-$, $[AlH_6]^{3-}$) à liaison interne iono-covalente
- Un cation :
 - Alcalins: Li^+ , Na^+ , K^+
 - Alcalino-terreux: Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+}
 - Métaux de transition: Ti^{4+} , Zr^{4+}



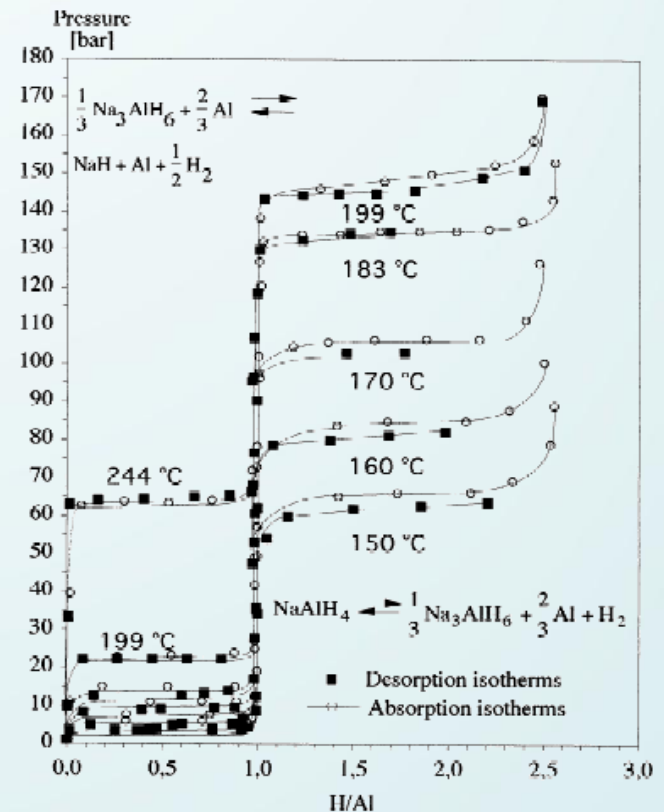
La réaction de désorption à lieu en 3 étapes pour NaAlH_4 :



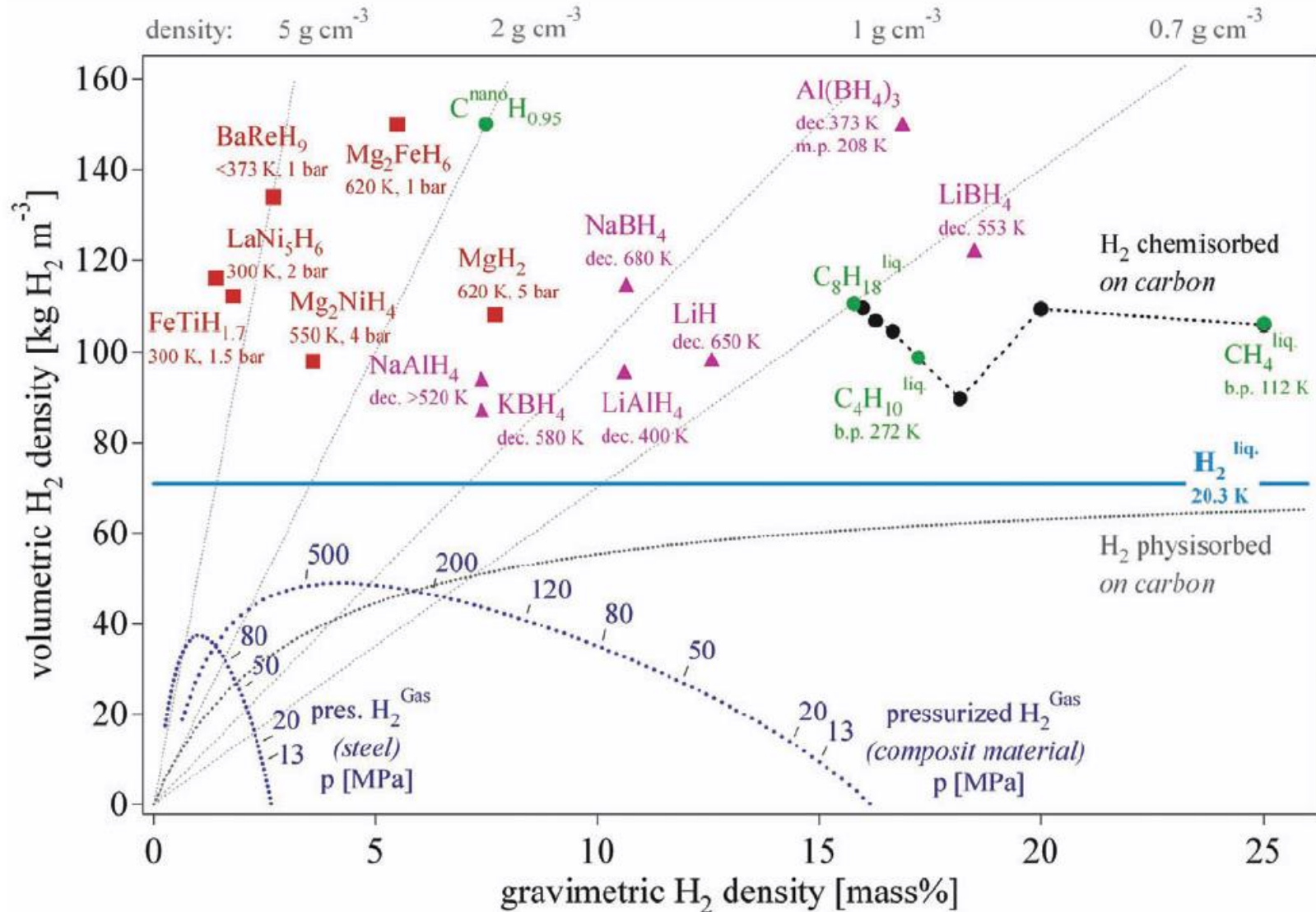
Seule les deux premières réactions sont réversibles !

Composés	H	ΔH_f°	Hydruure formé
	wt%	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	
LiAlH_4	7.9	-100	LiH
NaAlH_4	5.6	-113	NaH
$\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$	6.9	-80	MgH_2
$\text{Al}(\text{AlH}_4)_3$	9.4	-8	AlH_3

Cinétiques lentes, catalyseurs (Ti)



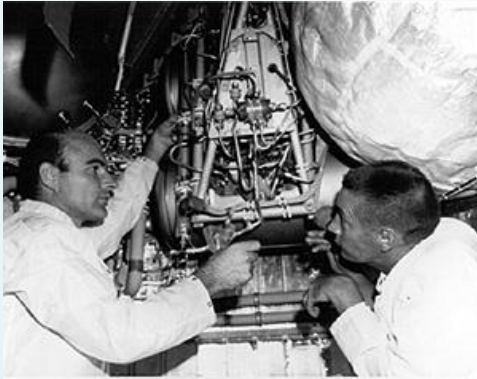
Comparaison entre différents modes de stockage



L'hydrogène comme carburant

Rêve ou réalité ?

Hier



Les techniciens de la NASA inspectent
une PEMFC de la fusée Gemini 7 en
1965



Aujourd'hui



Ariane 5
40 tonnes d' H_2 liquide



Unité de puissance AFC
pour navette orbitale

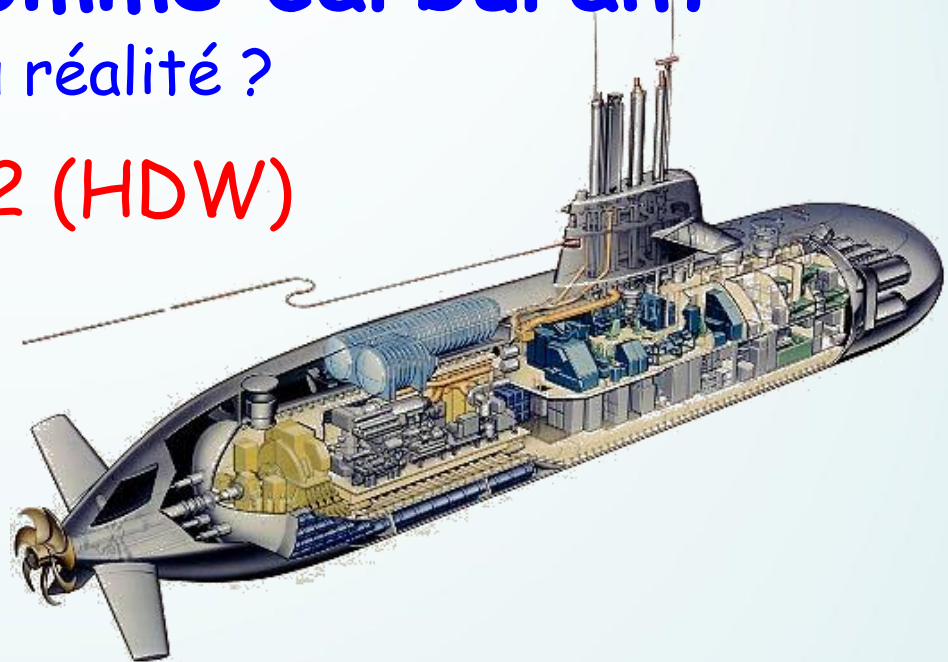
L'hydrogène comme carburant

Rêve ou réalité ?

Sous marin allemand U212 (HDW)

Propulsion: PAC PEM Siemens

Stockage: Oxygène $\Rightarrow$ LOX
Hydrogène $\Rightarrow$ MH



Stockage H_2 : 18 tubes cylindriques
contenant chacun 1 MWh H_2
Poids 4.4 tonnes, Vol. 1200 litres
55kg, 630m³ d' H_2
Capacité 1.25 wt.%; 46g H_2 /litre
227 Wh/kg, 833 Wh/litre @ 0.7 V/cell

Avantages

Compacité volumique en espace réduit et poids utile du stockage (lest/ballast)

Sécurité du stockage basse pression en environnement clos

Absence de trace thermique : Chaleur de la pile utilisée pour désorber le réservoir

L'hydrogène comme carburant

Rêve ou réalité ?

Hier



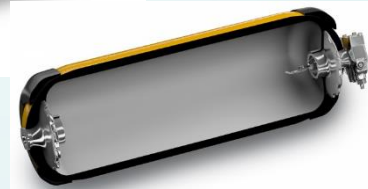
Austin (GKSS, 1960)

Puissance 20 kW

Vitesse maximum 80 km/h

Autonomie 300 km

Aujourd'hui



Toyota Mirai (2015)

Pile à combustible à électrolyte polymère

Stockage 700 bar, 5,7 wt.%, 2x60L, 5kg H₂

Puissance 114 kW (155 CV)

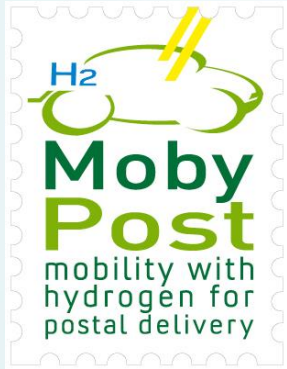
Batterie Ni-MH de lissage

Vitesse maximum 230 km/h

66 k€ HT

L'hydrogène comme carburant

Rêve ou réalité ?



Projet Européen : Mobypost

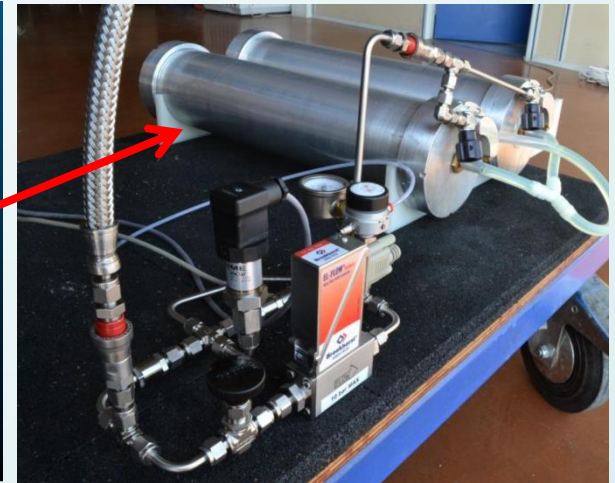
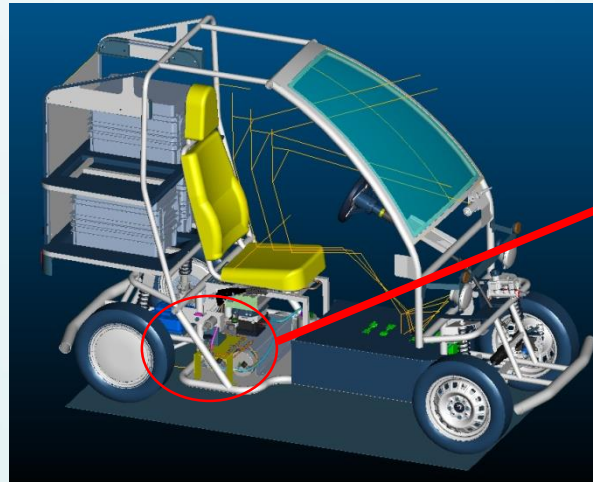
Réservoirs d'hydrure embarqués



LE RECHARGEMENT EN HYDROGÈNE DES VÉHICULES MobyPost

- ▷ Directement sur la Plateforme de Préparation et de Distribution du Courrier
- ▷ Avant la tournée
- ▷ Stockage dans réservoirs à hydrure de la société MAHYTEC
- ▷ Sécurité garantie : distribution et stockage véhicule en très basse pression
- ▷ Facilité d'utilisation

Comment rendre un centre postal autonome en énergie pour la distribution de courrier.



10 véhicules et 2 centres postaux en Franche-Comté

L'hydrogène comme carburant

Rêve ou réalité ?



Vitesse 35km/h
Pile à combustible 1,2KW
Bouteille 25 litres
Hydrogène compressé à 300 bar

Un parcours de 545 km dans les rues de Paris avec une Békane H₂ en 2013

L'hydrogène comme carburant



Rêve ou réalité ?



BAHYA : Première tondeuse autoportée à hydrogène

L'hydrogène comme carburant

Rêve ou réalité ?

