

ASPROM

De l'hydrogène stocké dans tous ses états : du solide au gaz en passant par le liquide



M. Latroche



Institut de Chimie et des Matériaux de Paris Est
ICMPE - UMR 7182 - CNRS



Thiais, France
www.icmpe.cnrs.fr

Sommaire

⇒ Un enjeu sociétal : la transition énergétique

⇒ L'hydrogène: vecteur d'énergie

⇒ La production de l'hydrogène

⇒ Le stockage de l'hydrogène

Stockage physique (compression, liquéfaction)

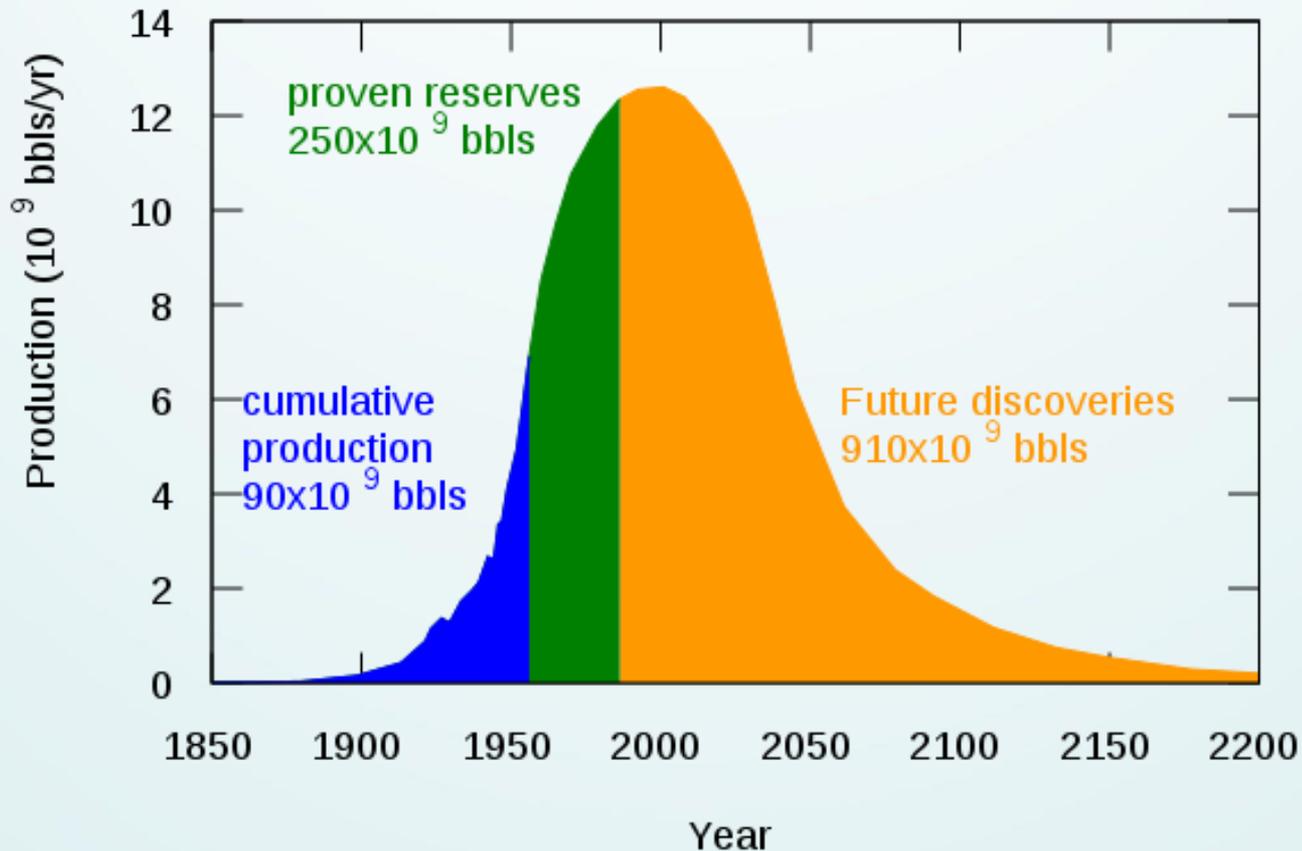
Stockage chimique (physi- et chimisorption)

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

⇒ Conclusions

Une transition énergétique inéluctable...

Des réserves fossiles limitées : la notion de peak oil !

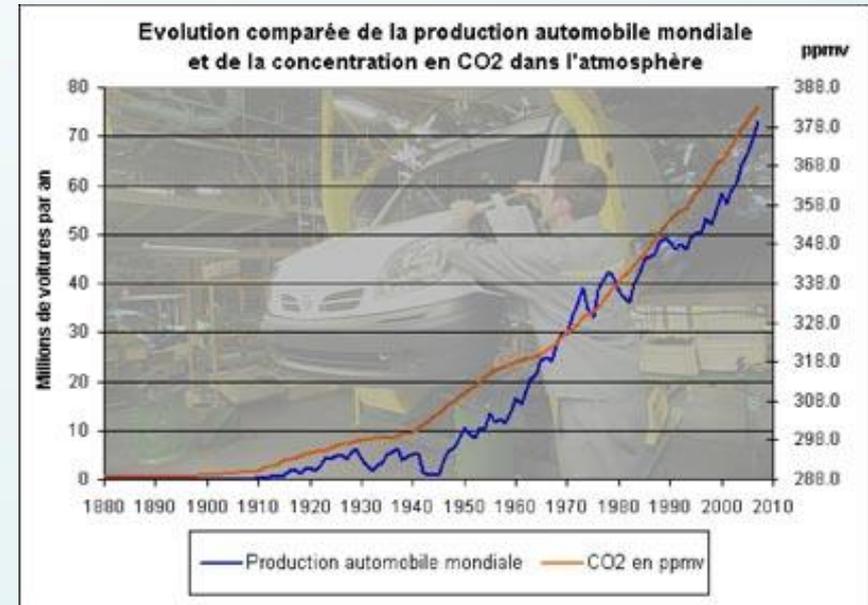
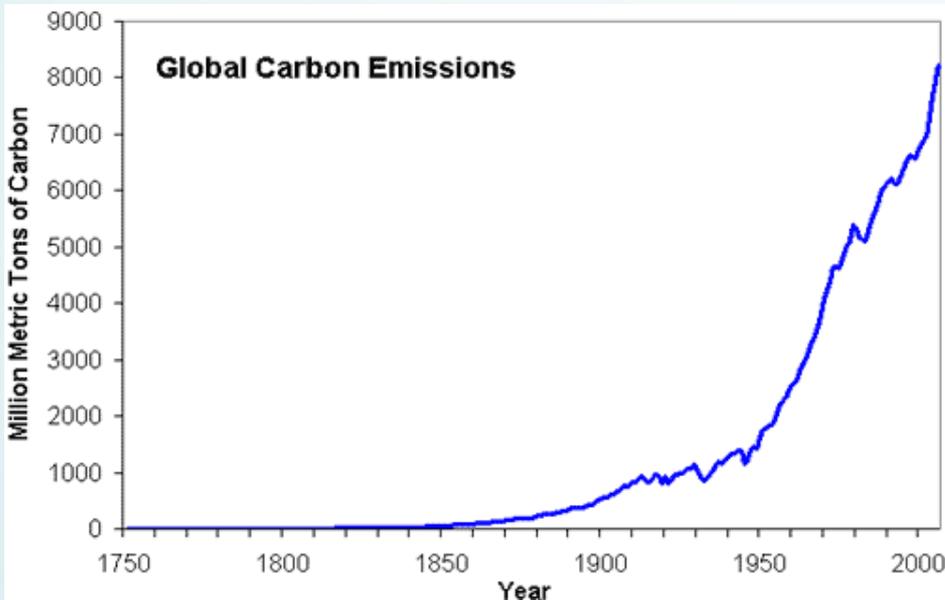


Une transition énergétique inéluctable...

Une concentration en gaz à effets de serre en hausse

Une relation claire entre émission de GES et transport

Des conséquences climatiques discutées !

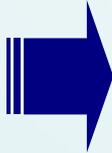


Une transition énergétique inéluctable...

Substituer les ressources fossiles par des renouvelables



Gérer les fluctuations temporelles et spatiales



Développer de nouveaux vecteurs d'énergie : H₂

Historique de l'hydrogène



Henry Cavendish
(1731-1810)

- 1671 : Robert Boyle dissout du fer dans de l'acide chlorhydrique et rapporte que les 'vapeurs' dégagées sont hautement inflammables.
- 1766 : Henry Cavendish découvre et isole l'hydrogène.
- 1781 : Cavendish démontre qu'en brûlant l'hydrogène se forme de l'eau. En conséquence de cette observation, ce gaz fut nommé hydrogène par le chimiste français Antoine Lavoisier.
- 1898 : James Dewar produit pour la première fois de l'hydrogène liquide.
- 1900 : le premier 'Zeppelin' effectue son vol inaugural, rempli d'hydrogène.
- 1931 : Harold Urey découvre le deutérium.
- 1996 : De l'hydrogène métallique est produit (> 1 million bar).

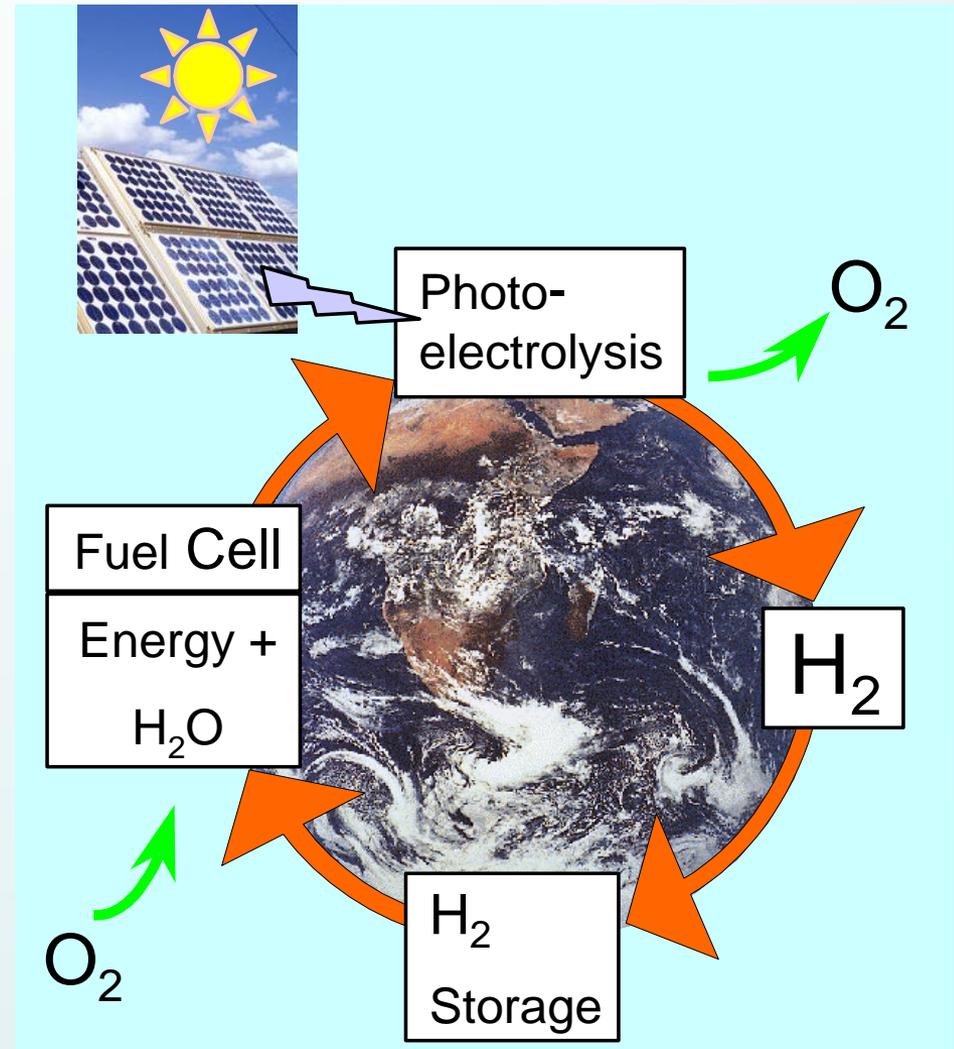
L'hydrogène comme vecteur d'énergie

- ✓ Carburant léger (masse molaire= 2.016 g.mol^{-1})
- ✓ Pas de toxicité (63% du corps humain)
- ✓ Abondant à la surface du globe
- ✓ Non polluant combiné avec O_2 ($\Rightarrow \text{H}_2\text{O}$)
- ✓ Forte densité énergétique massique : 142 MJkg^{-1}
(3 fois celles des hydrocarbures)

L'hydrogène comme vecteur d'énergie

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

- Production
- Transport
- Stockage
- Utilisation



Où se trouve l'hydrogène sur terre ?

- ✓ Rare sous forme de dihydrogène à la surface du globe (1<%)
- ✓ Très abondant sous forme liée (H_2O , C_nH_m)

Dans le gaz naturel CH_4



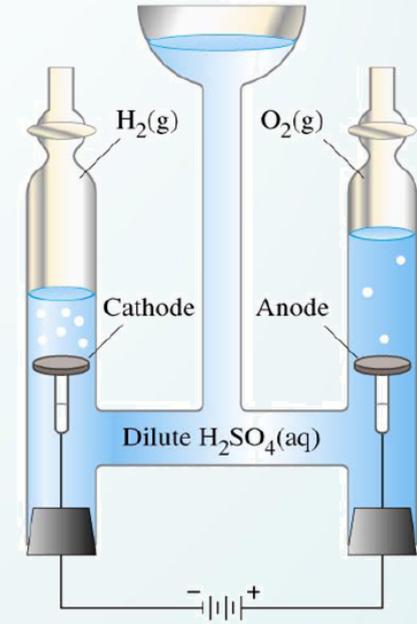
Dans l'eau



Production de l'hydrogène

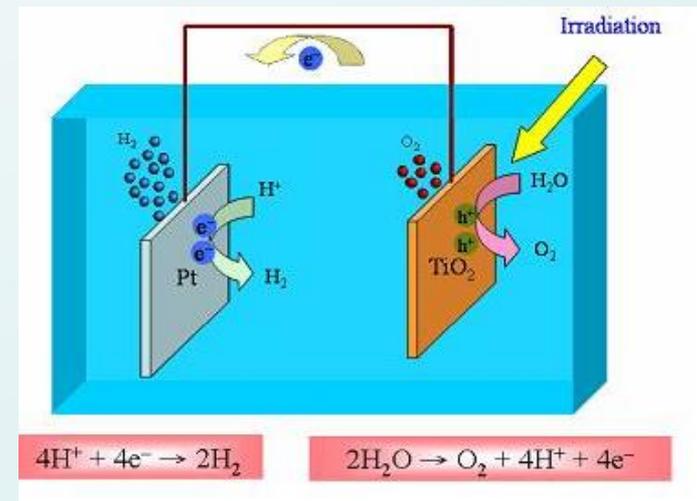
Électrolyse de l'eau :

- en milieu acide ou basique
- formation de dihydrogène très pur



Photocatalyse de l'eau :

- A l'aide de photo-catalyseur (TiO_2)
(effet Honda-Fujishima)



Production de l'hydrogène

- Une production industrielle mondiale 30 millions de tonnes par an
- La majeure partie est produite à partir de gaz naturel (méthane)
- La moitié de la production est utilisée pour la synthèse de NH_3

Vaporeformage :



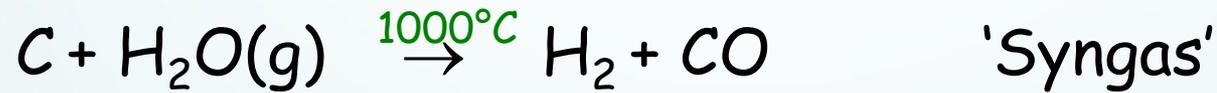
Gaz synthétique 'Syngas'



Usine à vaporeformage
chez BASF

Production de l'hydrogène

Gazéification du charbon:



Processus endothermique : l'énergie requise est obtenue en brûlant du charbon.

Le CO généré par vaporeformage ou par gazéification du charbon peut être converti à son tour par la réaction de 'water gas shift' 'exothermique

Water gas shift :



Usine pilote de démonstration pour la gazéification du charbon.

Production : 2544 tonnes par jour

Stockage de l'hydrogène

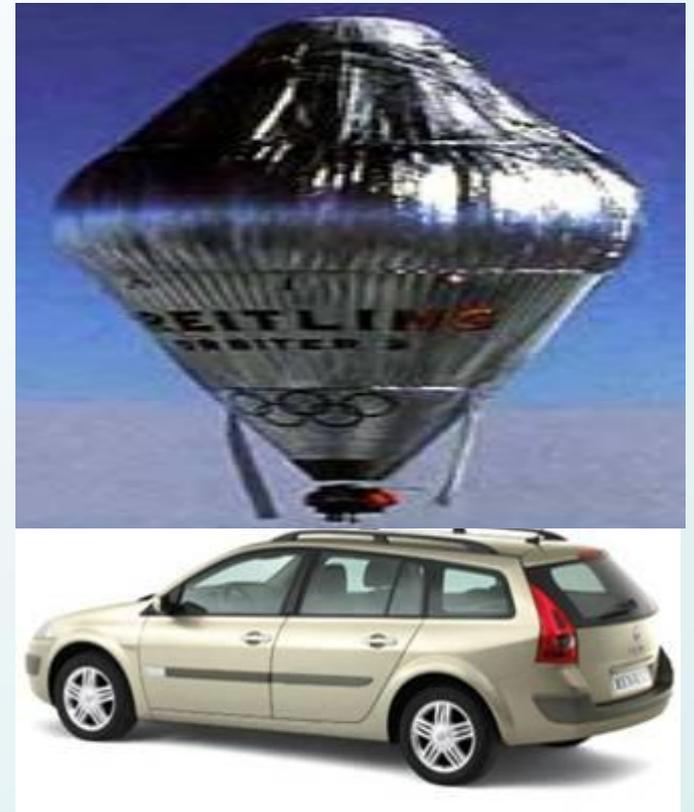
Pour parcourir 400 km avec une automobile de gamme moyenne, il faut:

- ✓ 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 ?

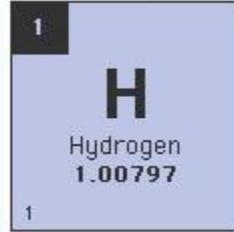
- ✓ Volume de 44800 dm^3
- ✓ Sphère de diamètre 4.40m



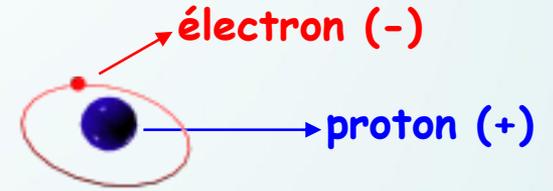
Besoin impératif d'augmenter la capacité volumique et la capacité massique de l'hydrogène !

Stockage de l'hydrogène

Hydrogène moléculaire



Hydrogène atomique



Stockage physique

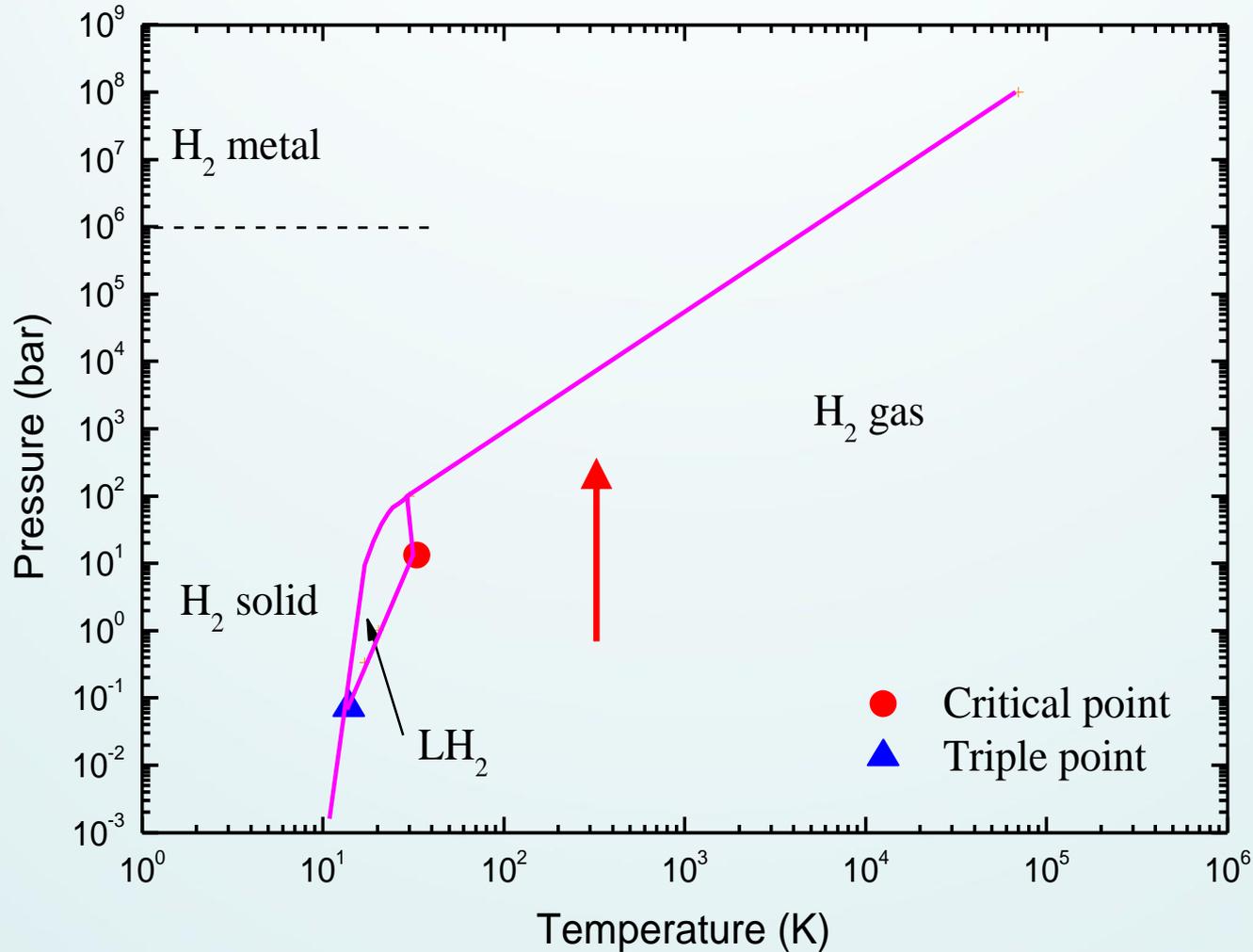
Gaz
Liquide
Physisorption

Stockage chimique

Hydrures ioniques
Hydrures covalents
Hydrures complexes
Hydrures métalliques

Stockage de l'hydrogène

Diagramme Pression-Température de H₂



Stockage sous pression

↳ 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



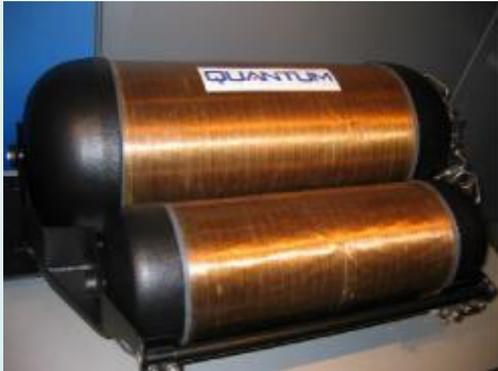
Stockage sous pression

↳ Technologie « haute pression »

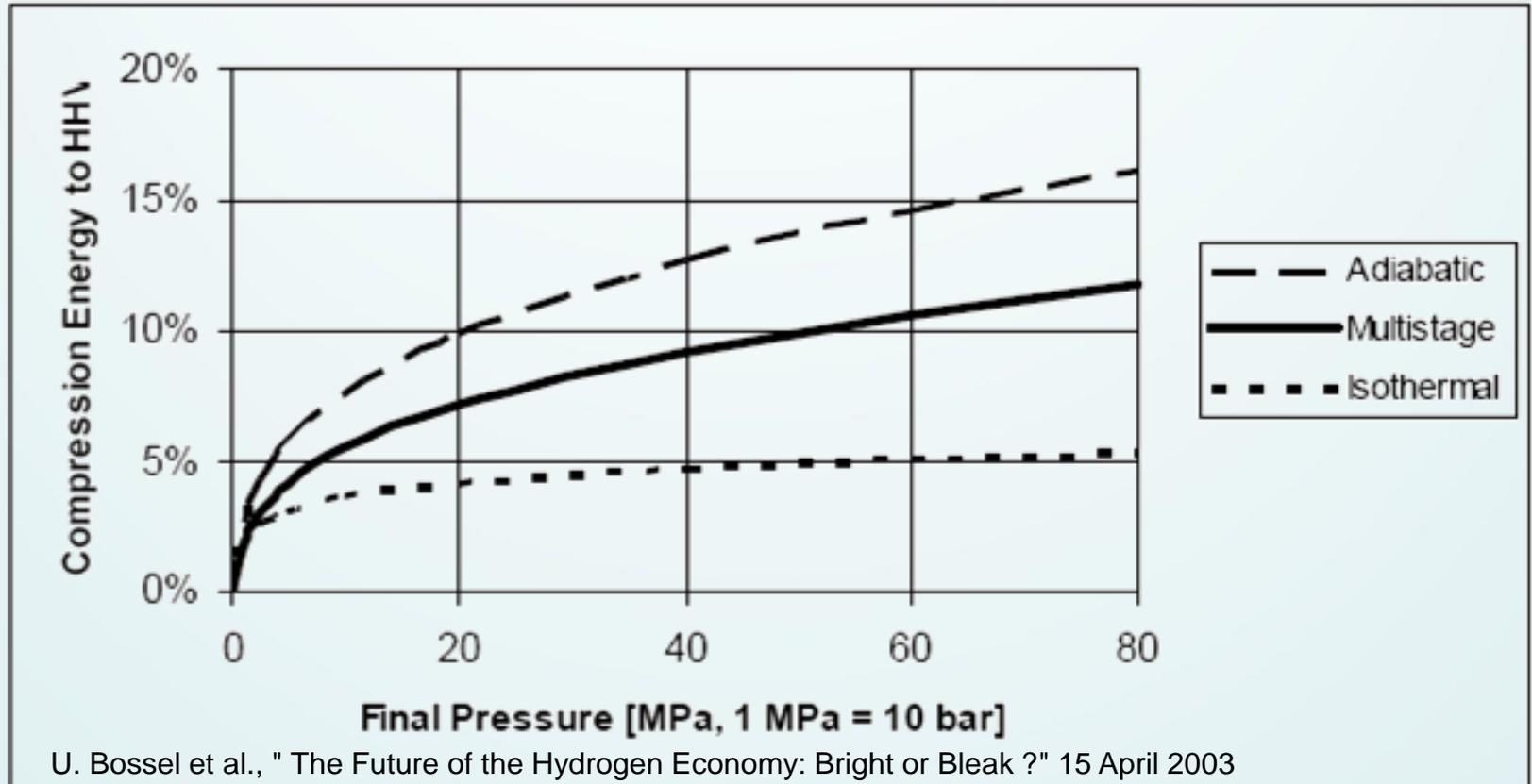
- Structures en fibre bobinée (verre, aramide, carbone)
- Enveloppe étanche + Structure travaillante + Couche externe
- Masse réduite
- Diminution des risques de rupture explosive
- Pressions de stockage beaucoup plus élevées

Pression de 350 bar en « standard »

Pression de service de 700 bar en développement



Stockage sous pression

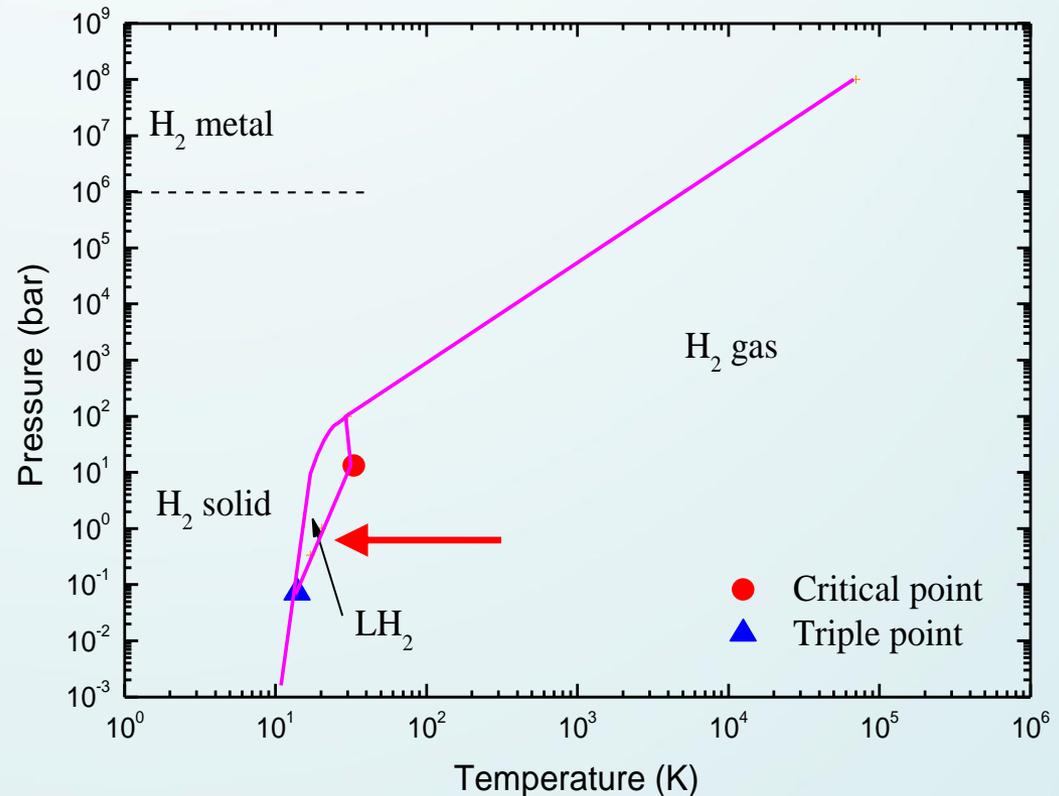


Energie requise pour la compression par rapport à la quantité d'énergie stockée

Hydrogène liquéfié

Propriétés thermodynamiques de H₂

- Température de liquéfaction 20.3 K à P_{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 N₂ liquide
- De 80 K à 20 K par un cycle frigorifique à l'hydrogène (Détente de Joule Thompson).

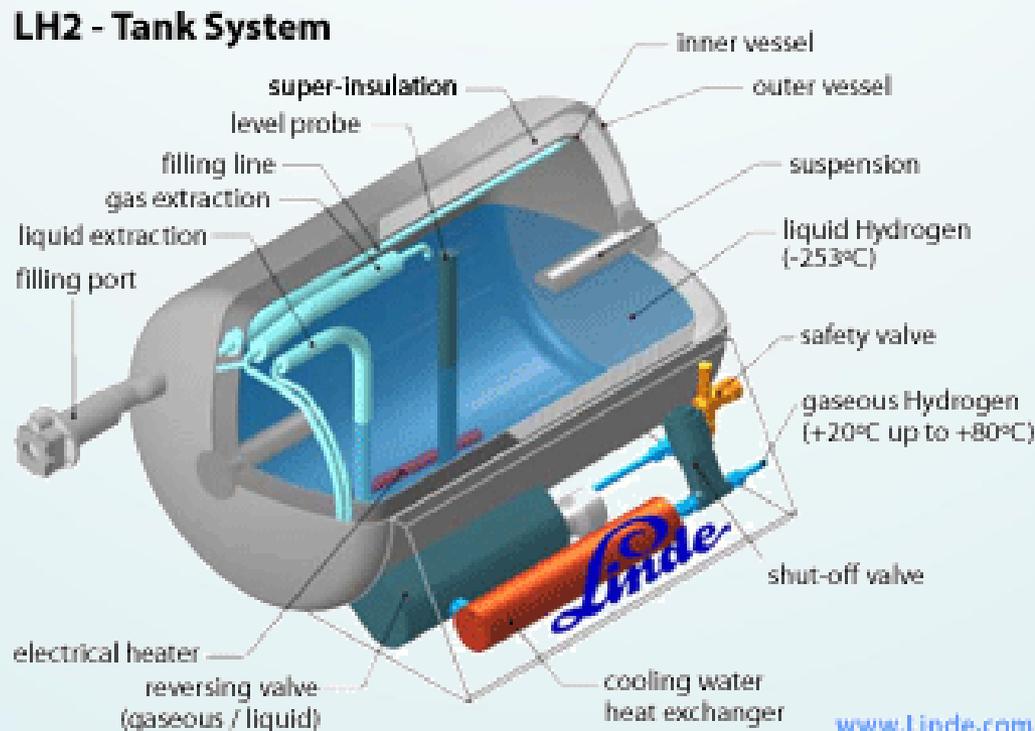
Le cycle de Brayton

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

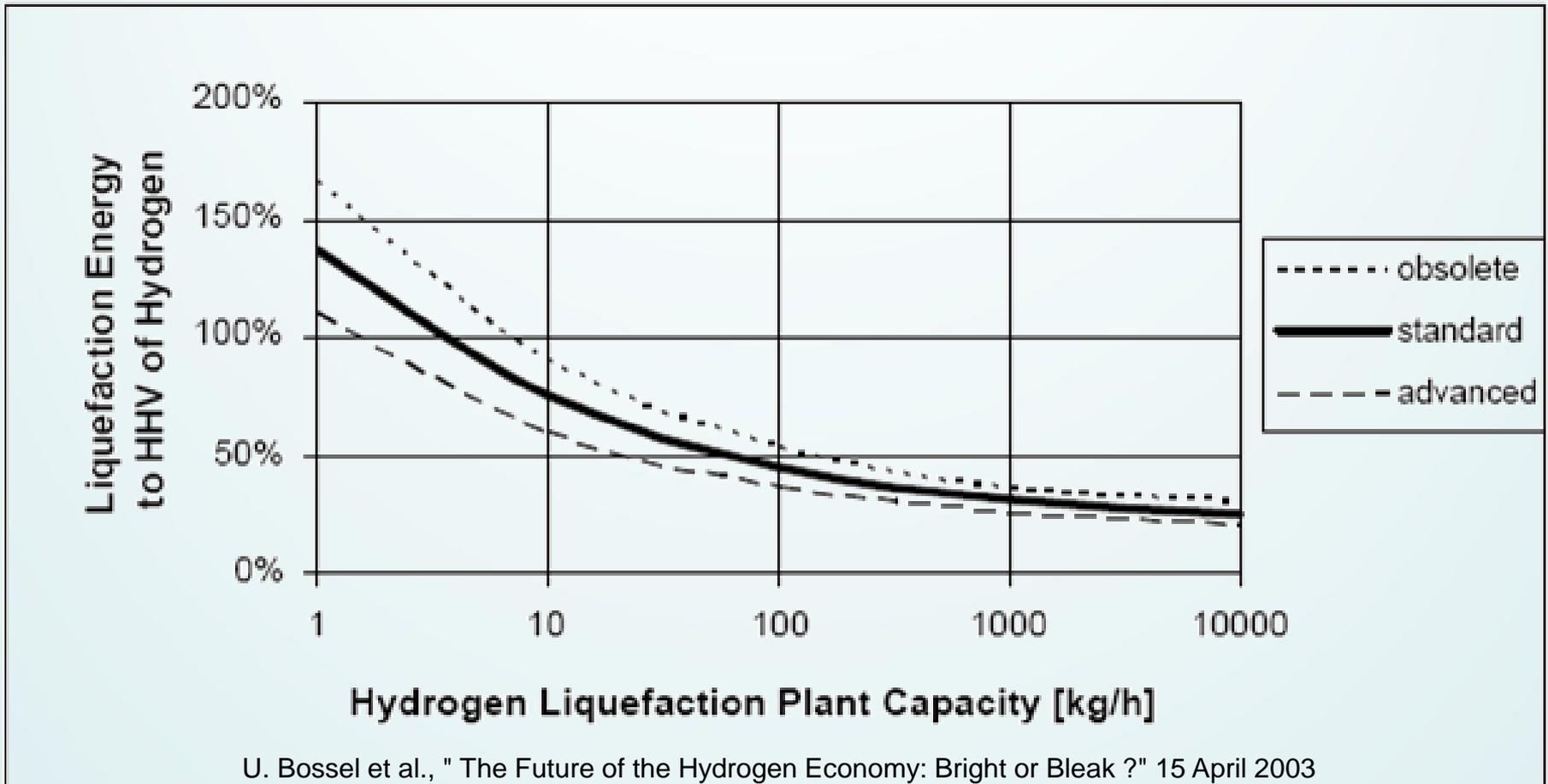
Hydrogène liquéfié

Le problème de la conservation de l'hydrogène liquide

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



Hydrogène liquéfié



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

Hydrogène physisorbé dans les solides

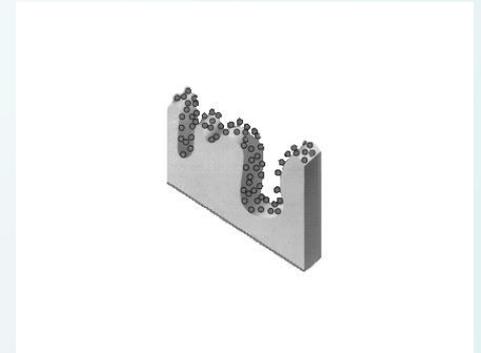
Phénomène d'adsorption (physisorption d' H_2 moléculaire)

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

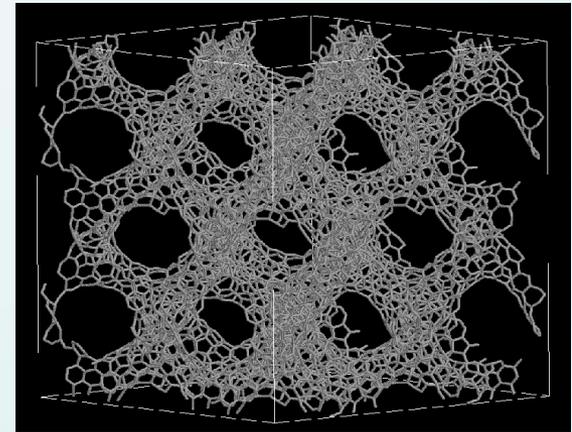


Hydrogène physisorbé

Charbons actifs, nanofibres :

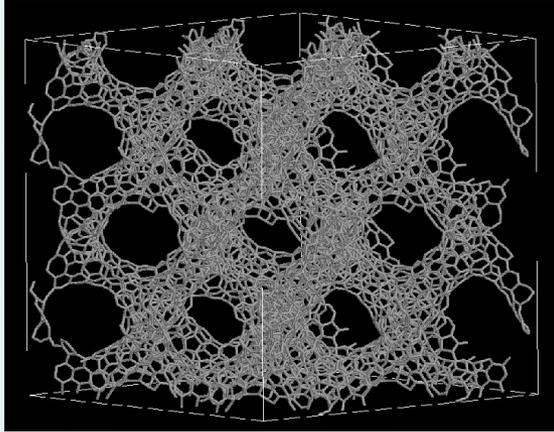


Répliques carbonées :

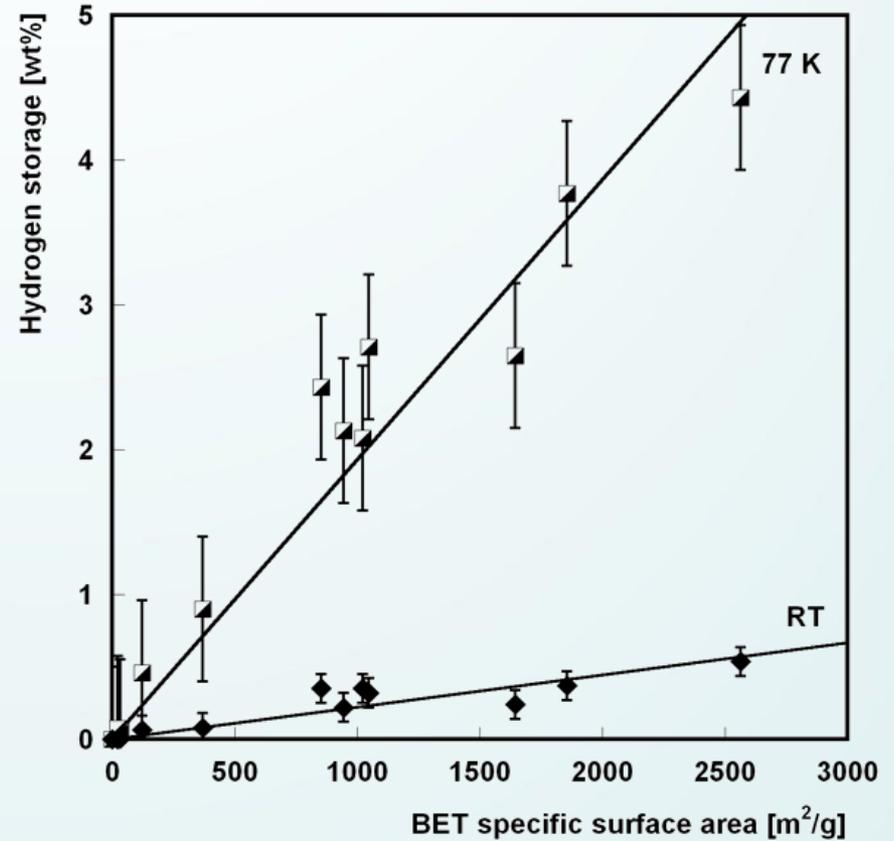
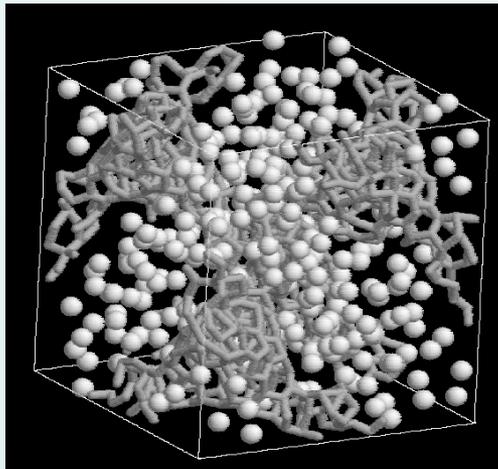


Hydrogène physisorbé

Réplique de carbone



Adsorption H_2

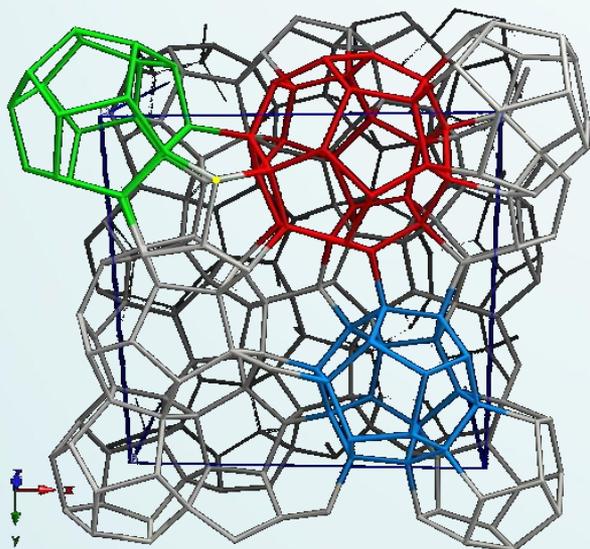


B. Panella and M. Hirscher, Adv. Mat. 17, 538-541 (2005)

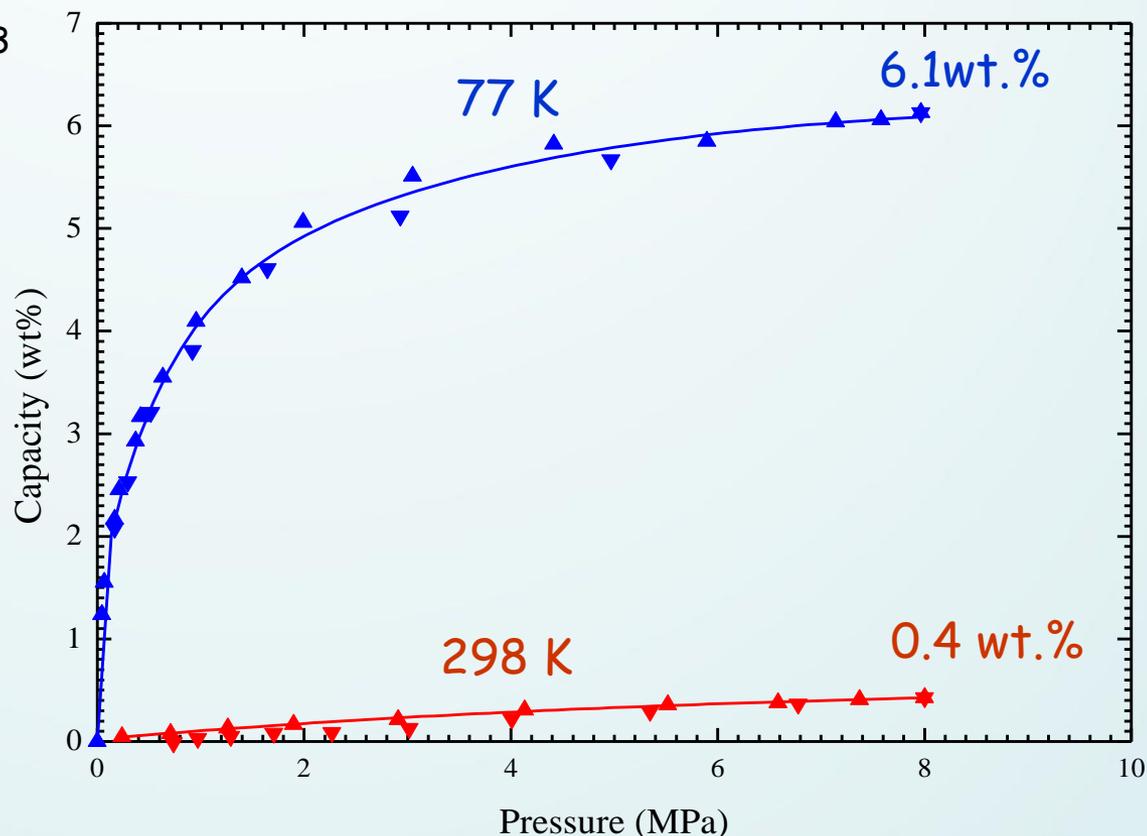
Hydrogène physisorbé

Matériaux organométalliques MIL-101

Adsorption dans les composés de type terephthalate MIL-101



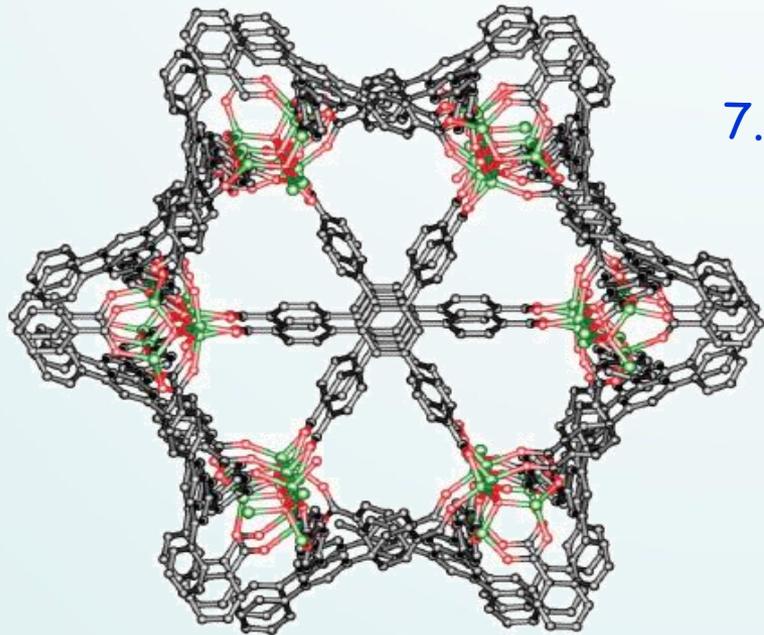
$$S_a = 5,500 \text{ m}^2/\text{g}$$



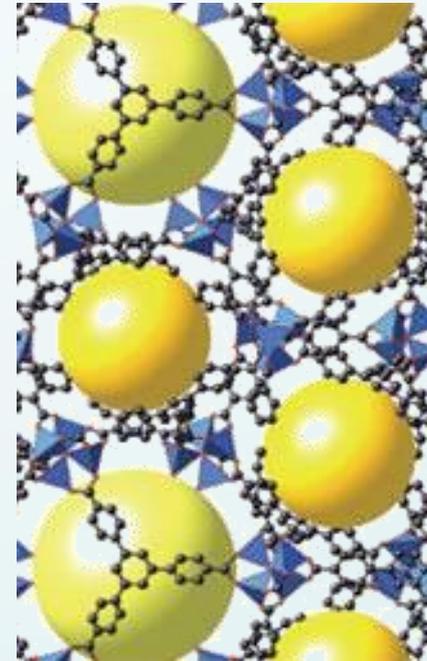
Hydrogène physisorbé

Metal-Organic Frameworks MOF-177

Clusters de Zn_4O connecté par des groupements
1,3,5-benzenetribenzoate (BTB)



7.5 wt.%



$S_a = 5,640 \text{ m}^2/\text{g}$

Hydrogène physisorbé

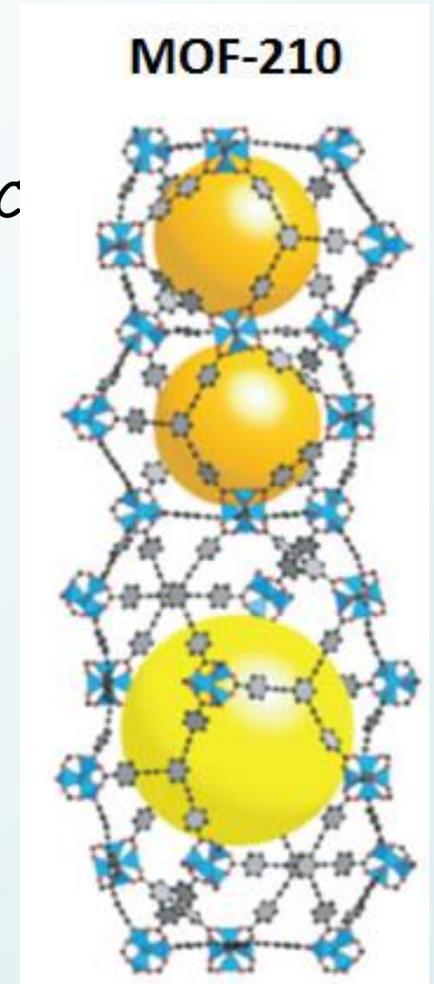
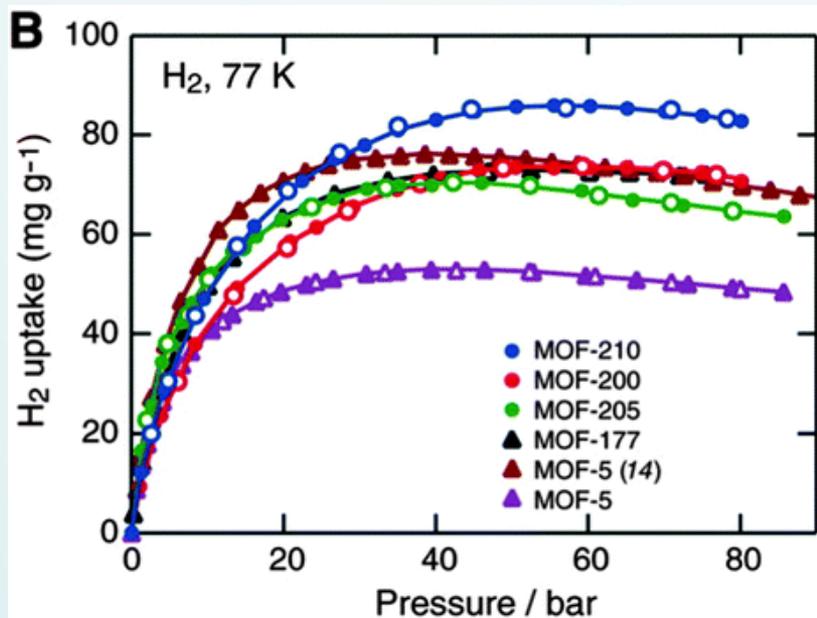
Metal-Organic Frameworks MOF-210

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 physisorbé

Comparaison entre différents composés d'adsorption

	P (bar)	T (K)	Cm	Surface spécifique
	bar	K	%	m ² /g
Charbons actifs	1	77	2 à 5	2030
MIL-53	15	77	3.8	1500
MIL-101	60	77	6.1	5500
IRMOF-20	67	77	6.7	3400
MOF-177	1	77	1.2	5640
	70	77	7.5	

Hydrogène chimisorbé dans les solides

Hydrures métalliques

Hydrures complexes

Systeme M6tal - Hydrog6ne



+



+



ΔQ

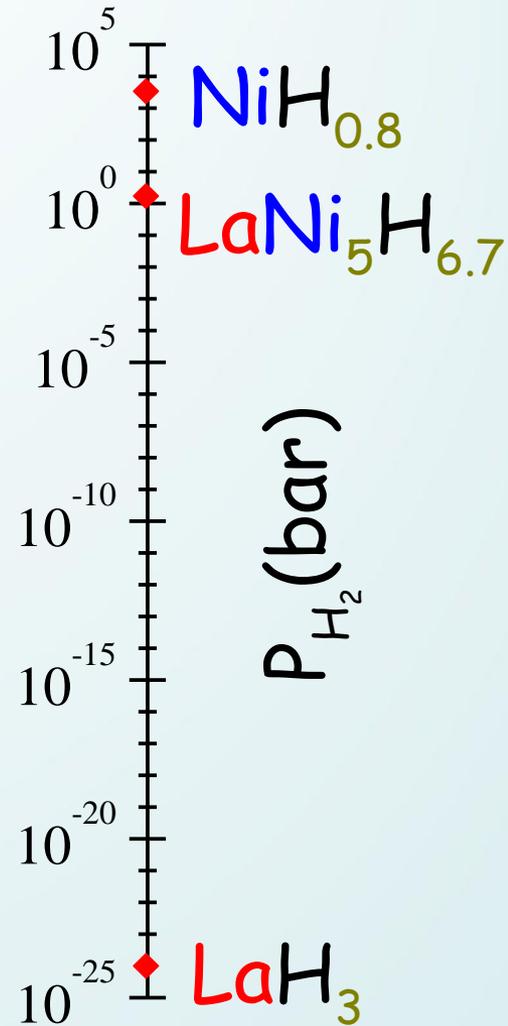
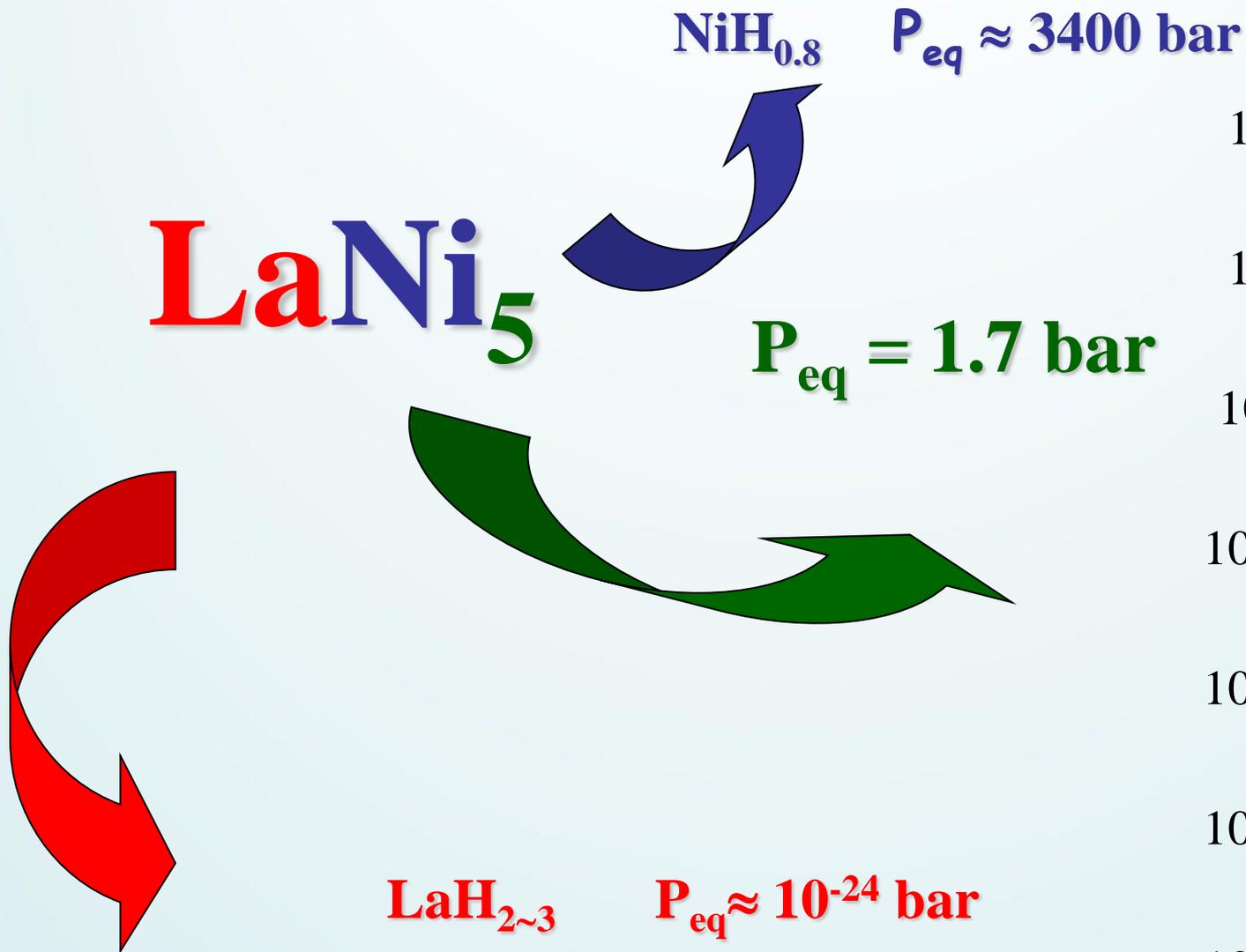
\rightleftharpoons

P_{H_2}



↪ Réaction réversible à température et pression ambiante

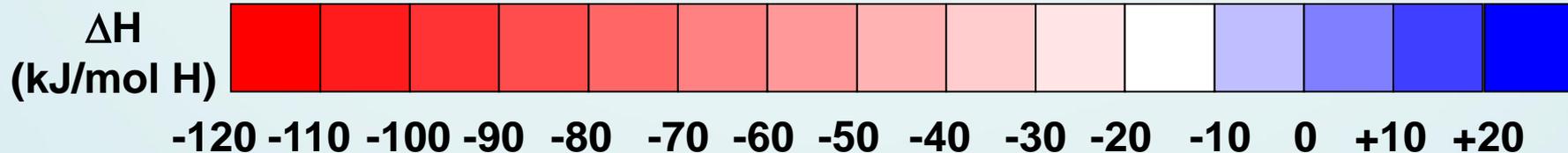
Pression d'équilibre à 25°C



Hydrures des éléments purs

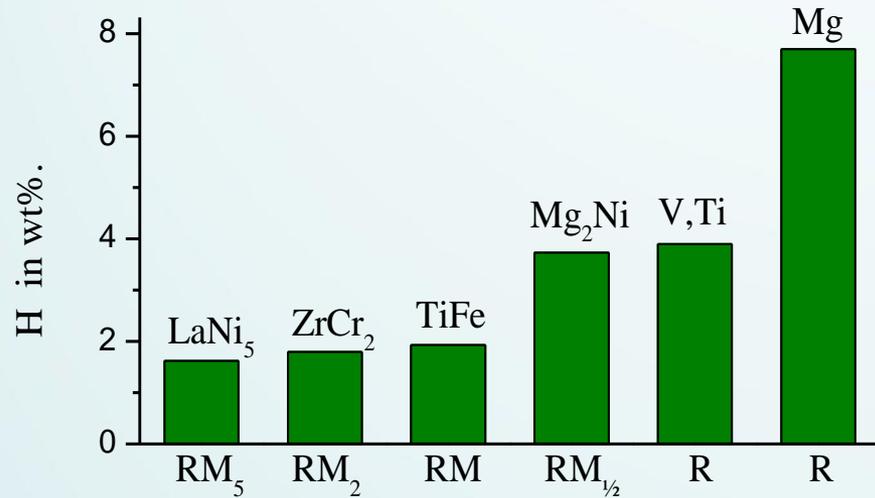
H																	He
Li	Be	RM_n										B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Uuo	Uup	Uuh	Uus	Uuo	Uue									

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

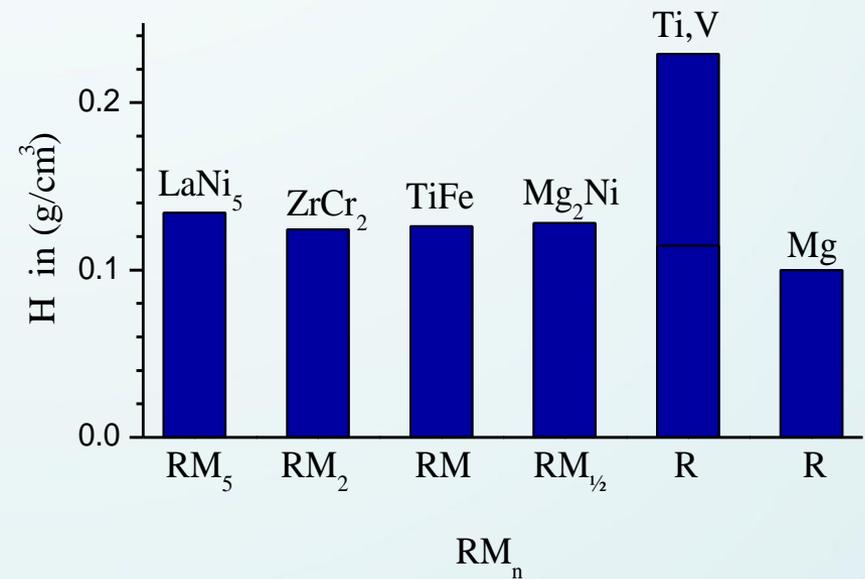


Comparaison entre différents composés métalliques

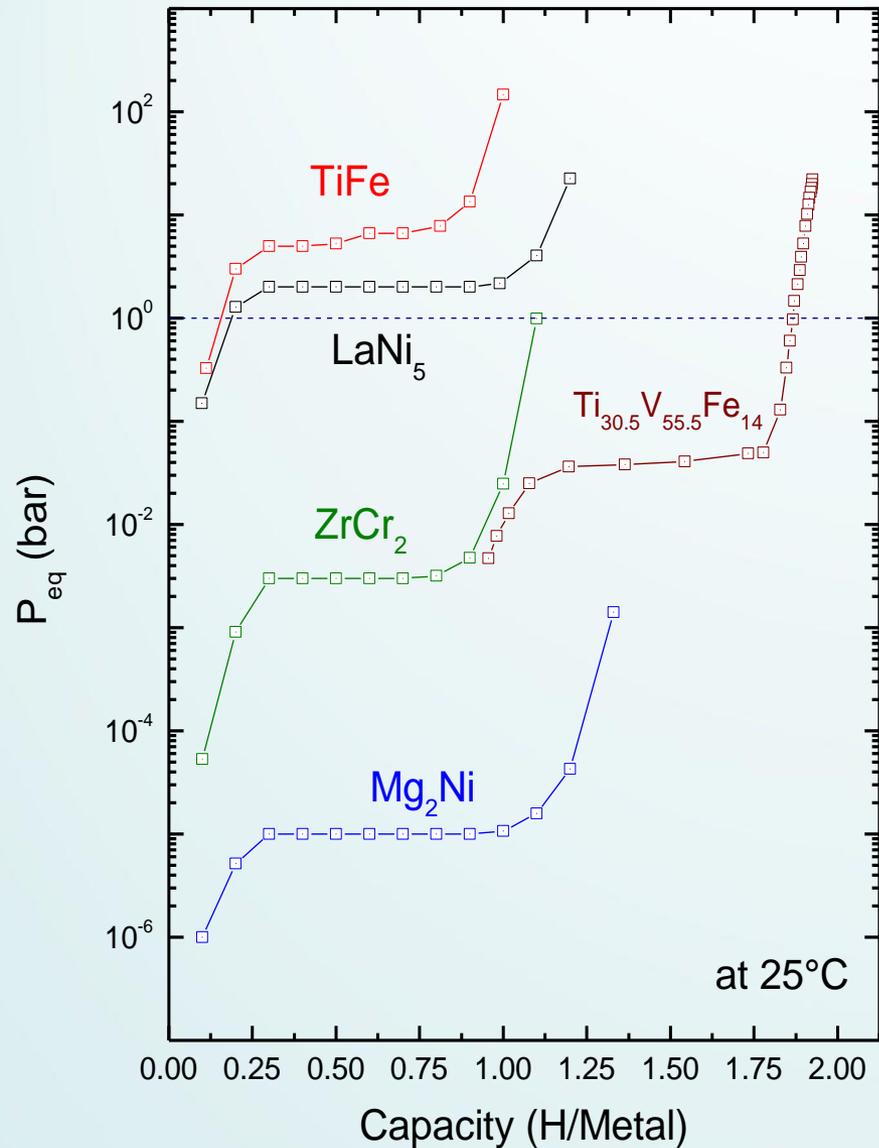
Capacités massiques



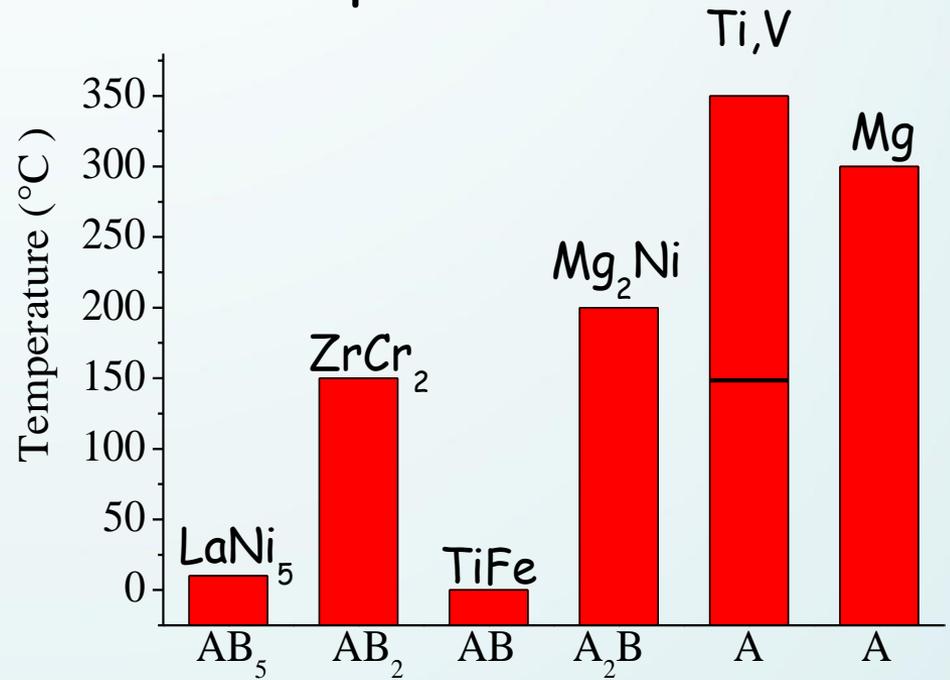
Capacités volumiques



Comparaison entre différents composés métalliques



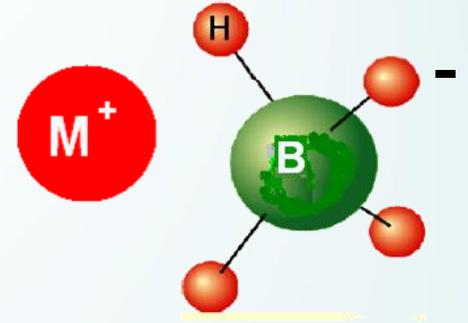
Température nécessaire pour 1 atm.



Les hydrures complexes

Borohydrures / Alanates

Les borohydrures



Connus depuis 1950

Complexes formés par:

1 anion complexe ($[\text{BH}_4]^-$) à liaison interne iono-covalente

1 cation :

Alcalins: Li^+ , Na^+ , K^+

Alcalino-terreux: Be^{2+} , Mg^{2+} ,

Métaux : Al^{3+}

Possibilités théoriques de stockage de H_2 élevées

Décomposition thermique des borohydrures

1^{ère} réaction

2^{ème} réaction

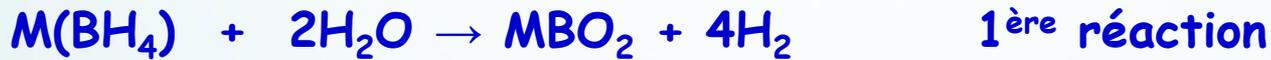


Cinétiques lentes, catalyseurs, températures élevées...

Composés	1 ^{ère} réaction wt%	Hydruure formé	2 ^{ème} réaction wt%	ΔH_f° kJ.mol ⁻¹	T _{dec.} °C
LiBH ₄	13.7	LiH	18.3	-184.5	380
NaBH ₄	7.9	NaH	10.6	-183.3	314
KBH ₄	5.5	KH	7.4	-242.3	584
Mg(BH ₄) ₂	11.1	MgH ₂	14.8		320
Al(BH ₄) ₃	16.8	AlH ₃	16.8	-301.8	

Conditions de réversibilité difficiles à envisager même avec un catalyseur (700 K pour P = 1 atm).

Voie humide: hydrolyse des borohydrures



L'eau intervient comme réactif

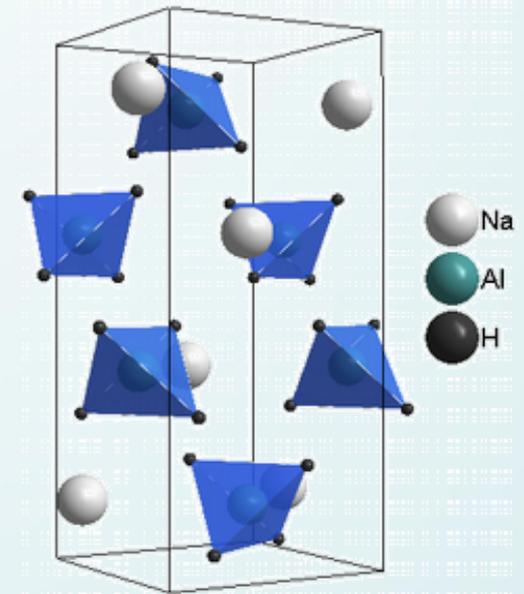
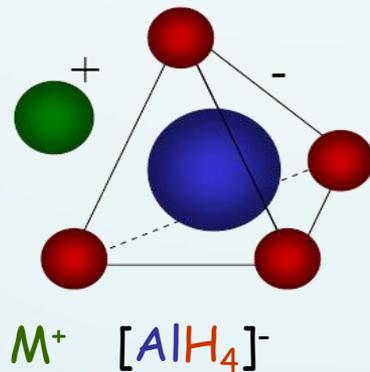
$\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ cristallise dans la solution, recyclage des borates...

Composés	1 ^{ère} réaction wt%	2 ^{ème} réaction wt%
LiBH_4	13.8	8.5
NaBH_4	10.8	7.3
KBH_4	8.9	6.3
$\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$	12.7	8.1
$\text{Al}(\text{BH}_4)_3$	13.3	8.3

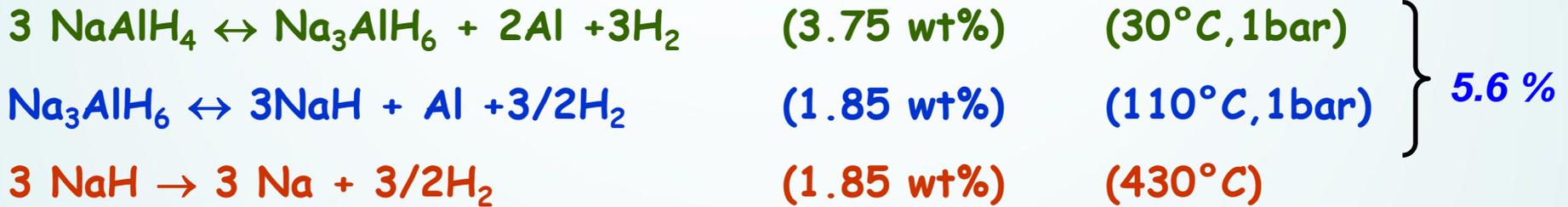
Les Alanates

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+}



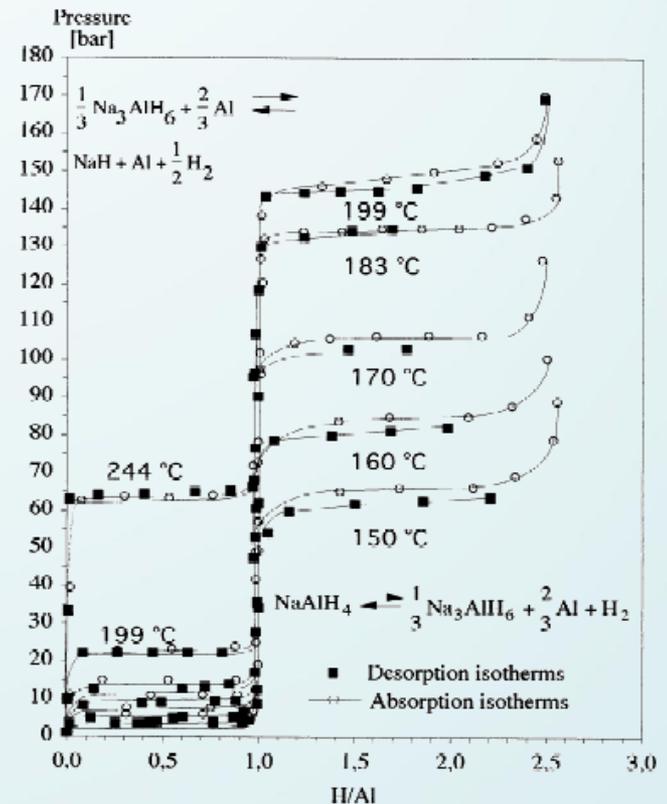
La réaction de désorption à lieu en 3 étapes pour NaAlH₄ :



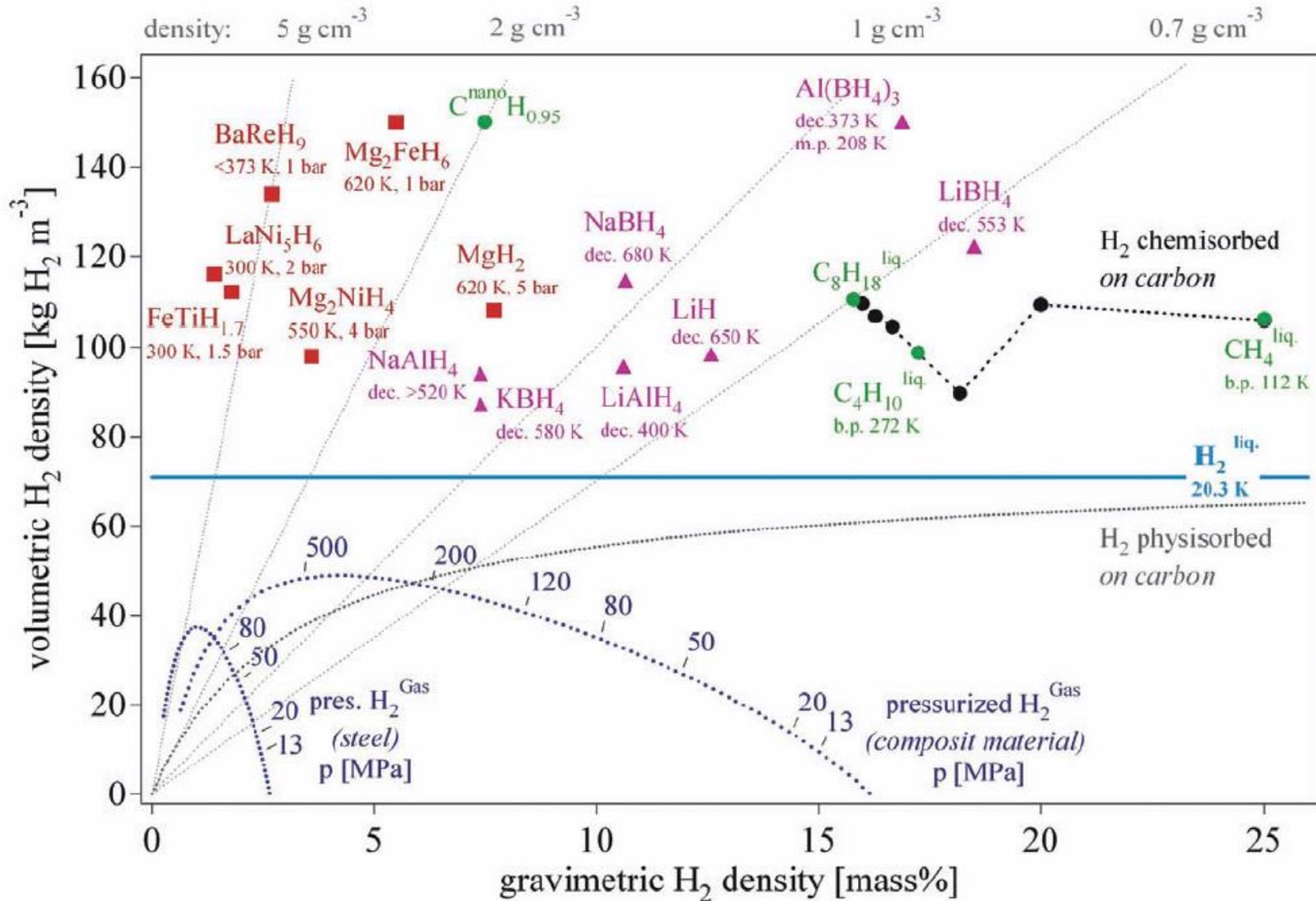
Seule les deux premières réactions sont réversibles !

Composés	H	ΔH_f°	Hydruure formé
	wt%	kJ.mol ⁻¹	
LiAlH ₄	7.9	-100	LiH
NaAlH ₄	5.6	-113	NaH
Mg(AlH ₄) ₂	6.9	-80	MgH ₂
Al(AlH ₄) ₃	9.4	-8	AlH ₃

Cinétiques lentes, catalyseurs (Ti)



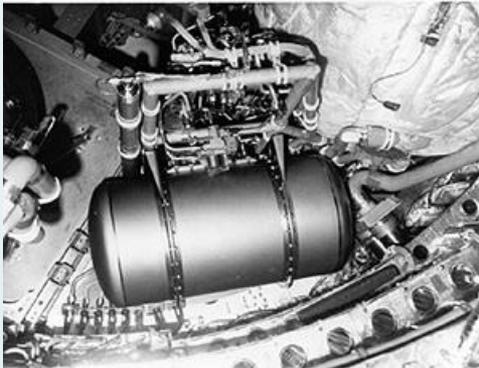
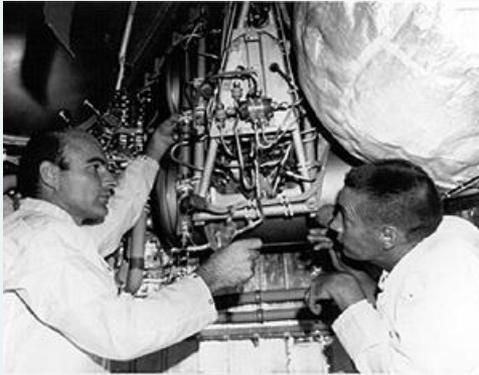
Comparaison entre différents modes de stockage



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

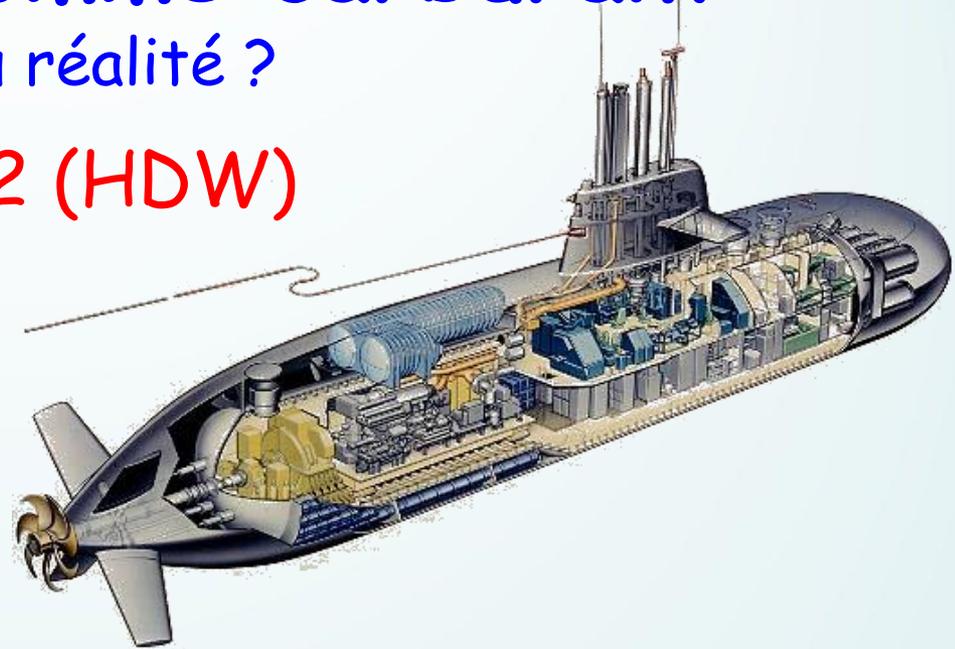
L'hydrogène comme carburant

Rêve ou réalité ?

Sous marin allemand U212 (HDW)

Propulsion: PAC PEM Siemens

Stockage: Oxygène \Rightarrow LOX
Hydrogène \Rightarrow MH



Stockage H₂: 18 tubes cylindriques
contenant chacun 1 MWh H₂
Poids 4.4 tonnes, Vol. 1200 litres
55kg, 630m³ d'H₂
Capacité 1.25 wt.%; 46g H₂/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 ?



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

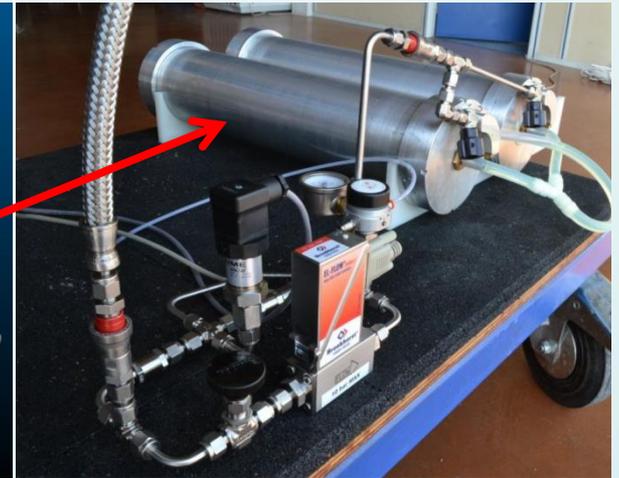
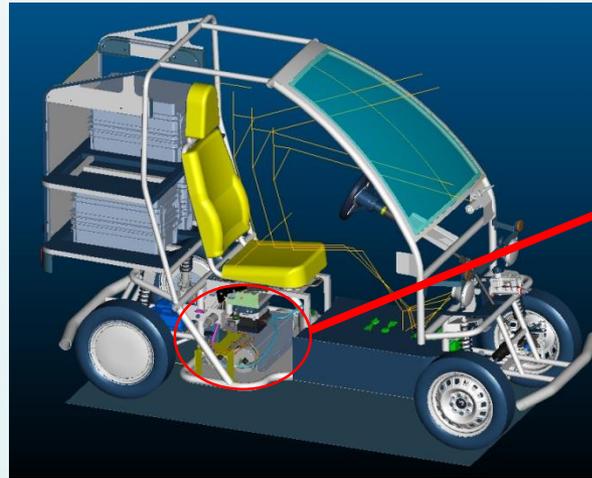
Rêve ou réalité ?

Projet Européen : Mobypost

Réservoirs d'hydrure embarqués



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 ?

