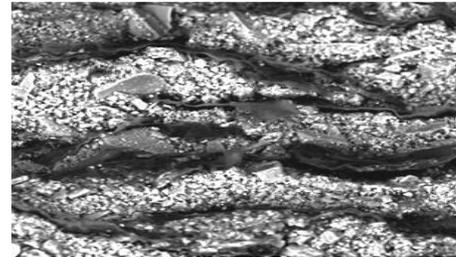
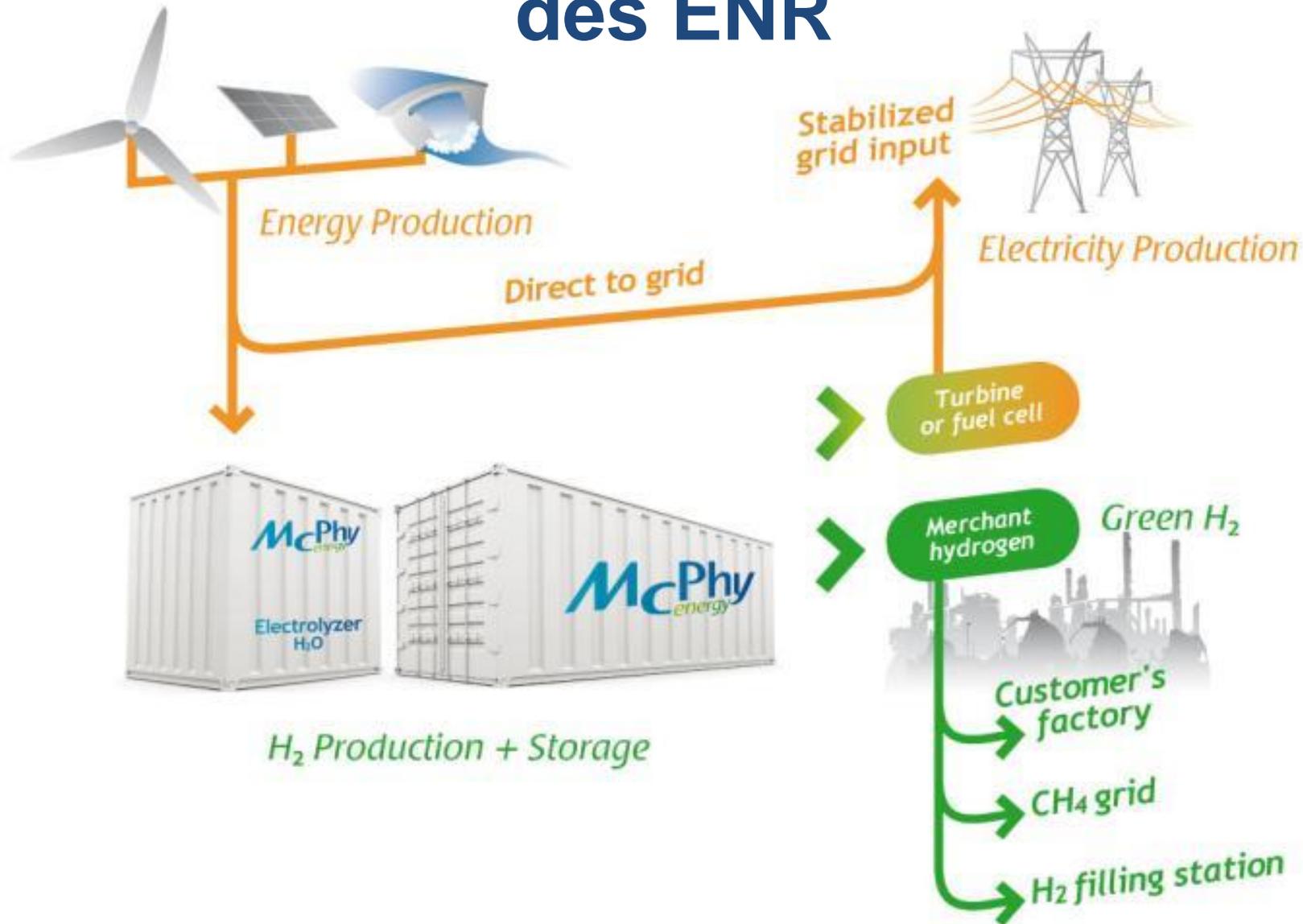


# L'hydrostockage de la chaleur au service du stockage de l'hydrogène



*Philippe MARTY, Laboratoire LEGI, Prof. UGA  
Patricia de RANGO, Institut Néel, CNRS*

# L'hydrogène pour le stockage des ENR





# Des véhicules H2 existent...



# ... mais le stockage de H<sub>2</sub> reste délicat

## Stockage liquide :

T= - 253 °C

énergie de liquéfaction = 30 % de l'énergie chimique de H<sub>2</sub>

## Stockage comprimé :

P>700 bar pour une voiture: difficulté technique et d'acceptabilité

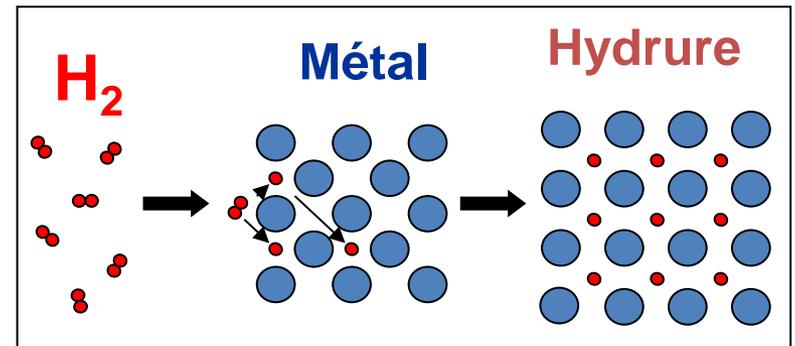
## Stockage solide :

Adsorption: capture en surface des molécules de H<sub>2</sub> (sur du carbone par exemple)

Absorption: insertion de molécules de H<sub>2</sub> dans la structure chimique de l'absorbant  
(poudres métalliques dans notre cas)

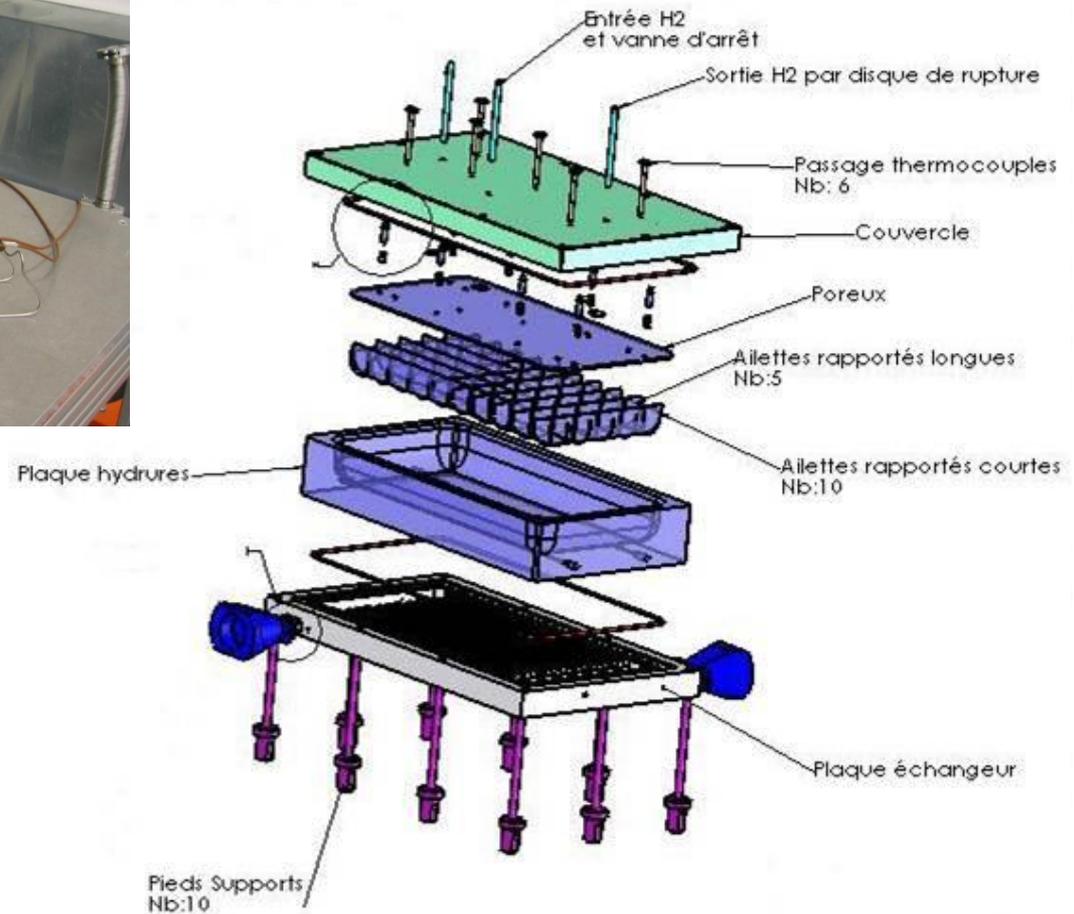
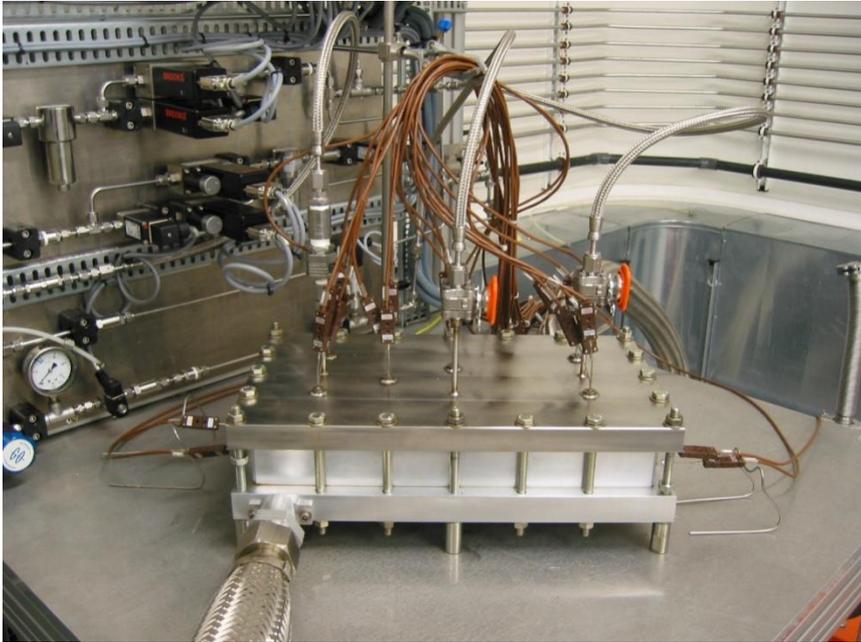
# Les hydrures métalliques réversibles

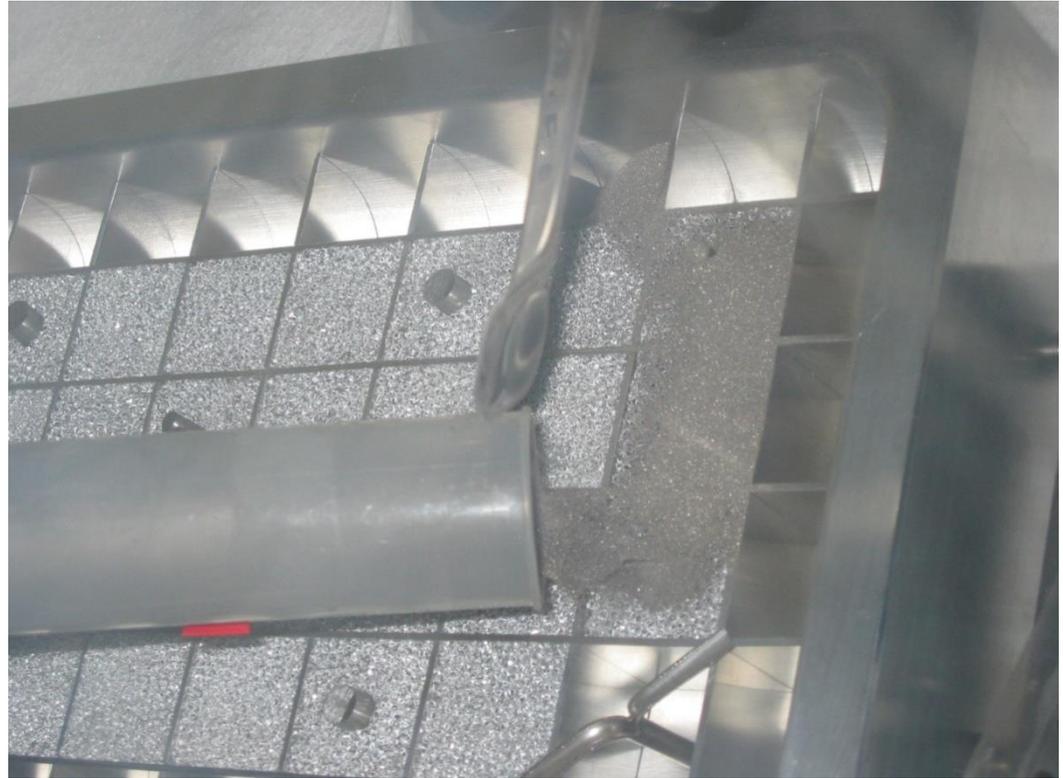
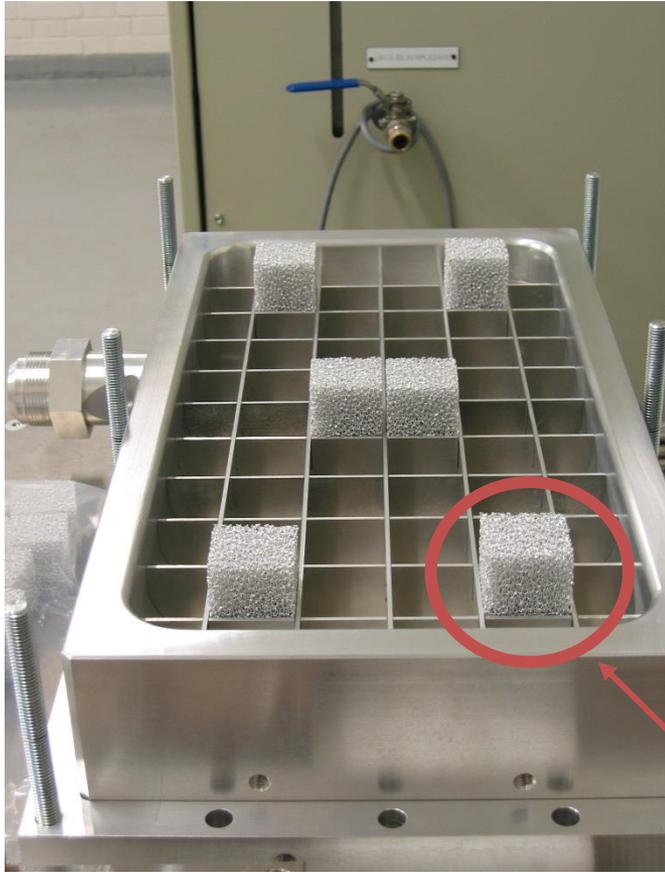
- grande capacité volumique
- sécurité (basse pression, désorption endothermique)
- hydrogène très pur



Capacité	Volumique (kg $H_2$ / $m^3$ )	massique (%)
$H_2$ gaz 700 bar	62	100
$H_2$ Liq.	70	100
$LaNi_5H_6$	123	1.4
Ti-V-Cr	205	3.5
$AlNaH_4$	96	7.5
$MgH_2$	106	7.6

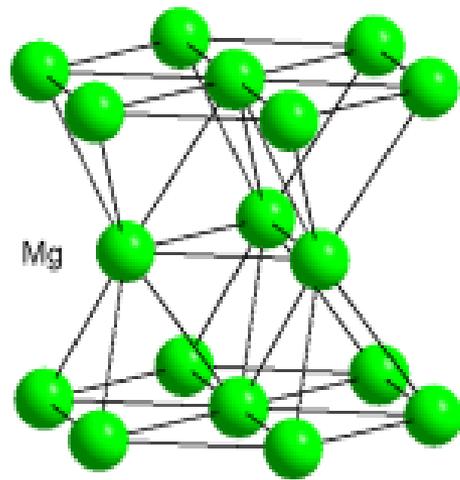
# Absorption d'H<sub>2</sub> sur LaNi<sub>5</sub>



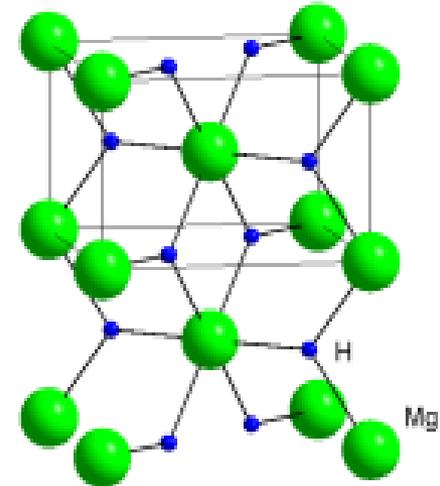
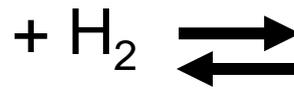


Mousse d'aluminium

# Absorption d'H<sub>2</sub> sur le magnésium



Mg



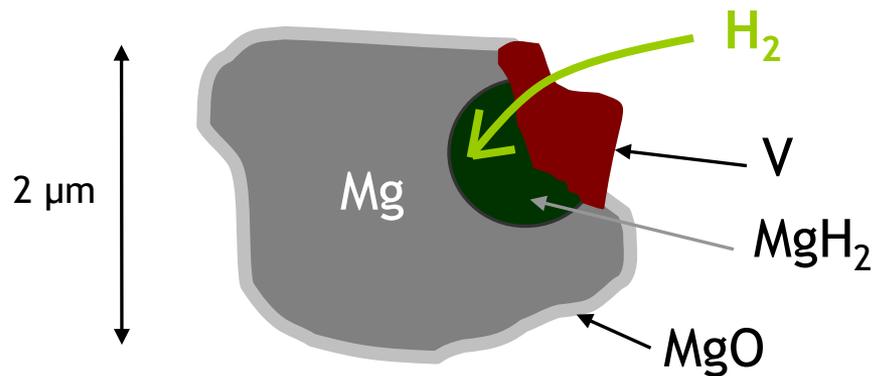
MgH<sub>2</sub>



# Production de poudre de $\text{MgH}_2$

Préparation par ball-milling avec des métaux de transition (V, Ti, Nb,..)

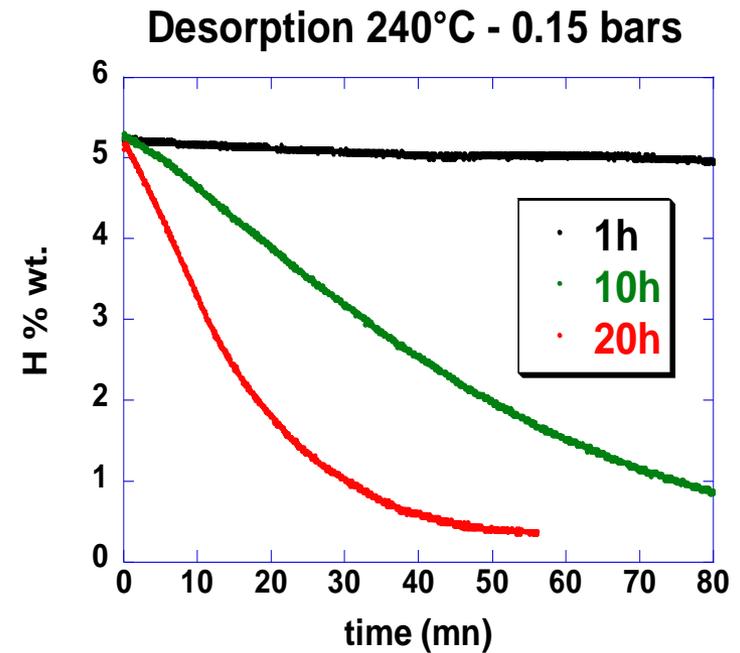
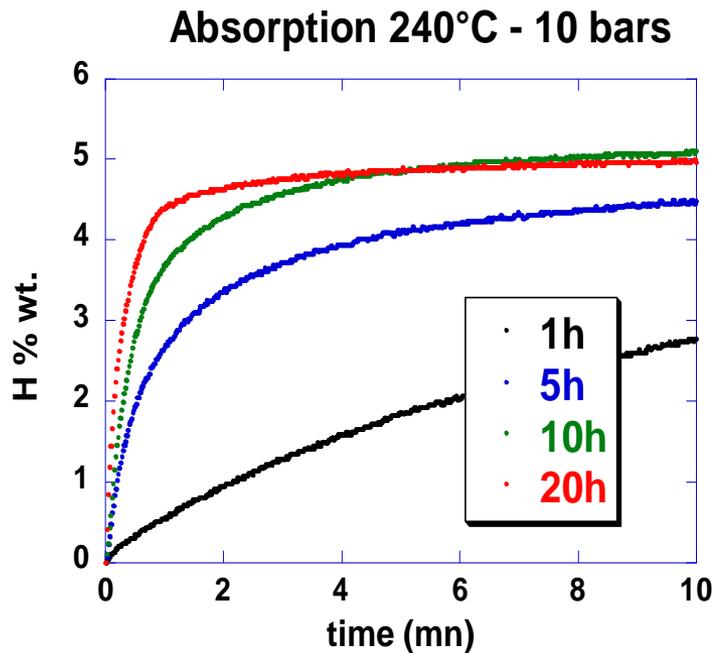
Les métaux de transition augmentent la vitesse d'absorption (G.Liang,1999)



*Large scale energetic  
ZOZ ball-miller*

# *Influence du temps de broyage*

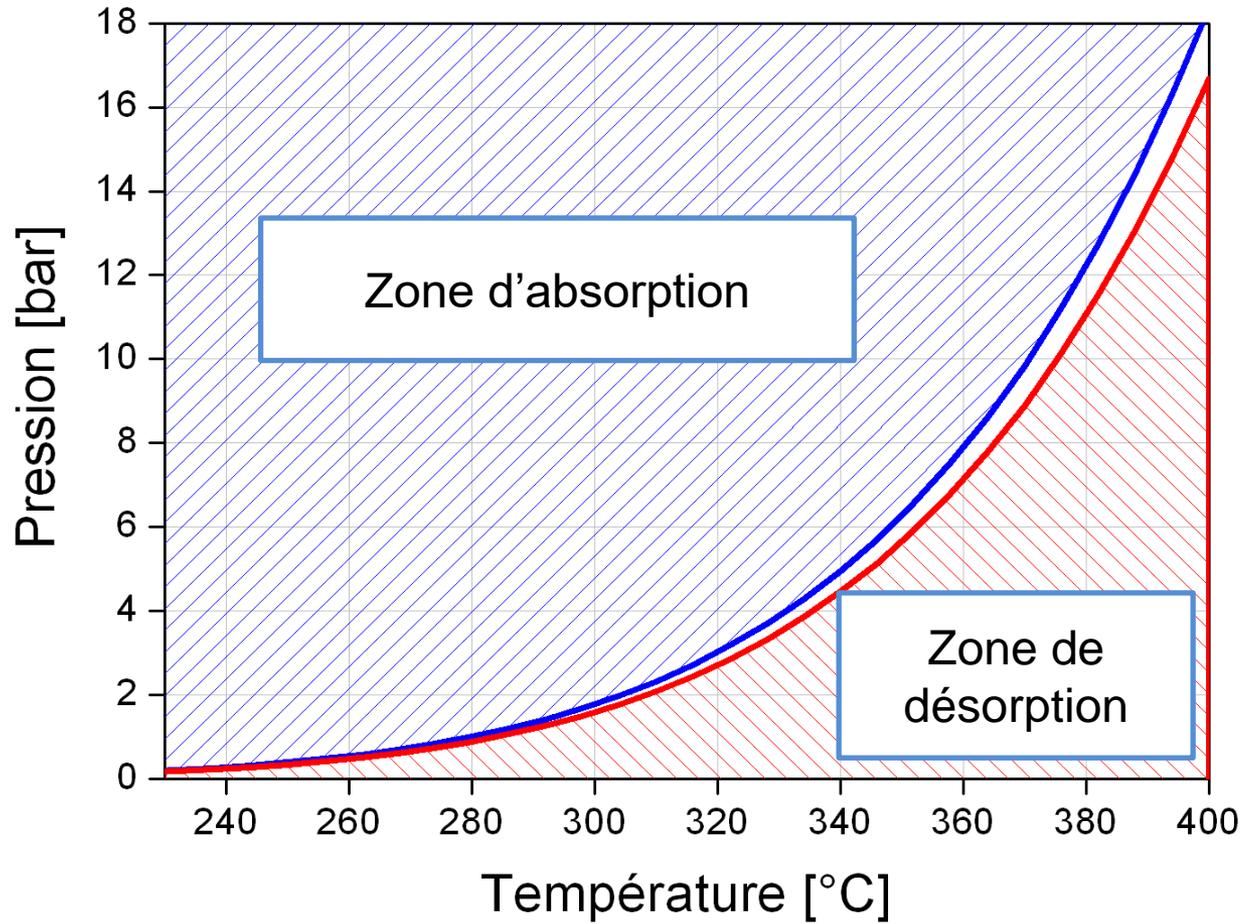
$\text{MgH}_2 + 5 \text{ \% at. V}$  ( $40 \mu\text{m}$ )



**Optimum  $\approx 20 \text{ h}$  de broyage**

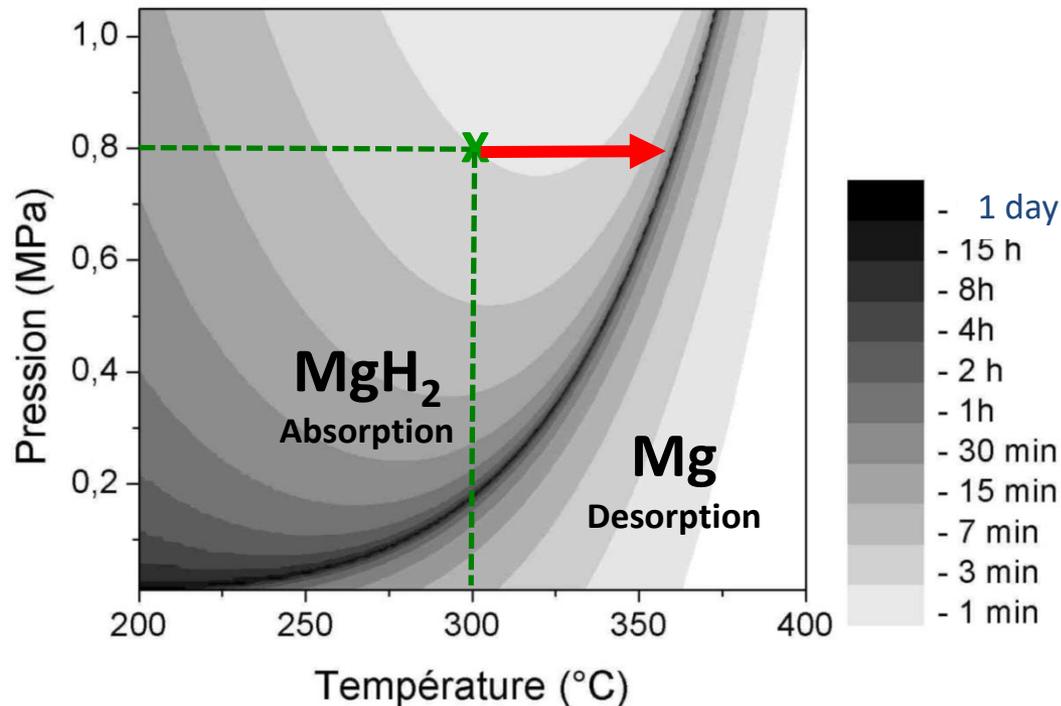
**Grand impact du temps de broyage, spécialement lors de la désorption**

# L'équilibre Mg / MgH<sub>2</sub>



# Gestion thermique

Absorption exothermique  $\Rightarrow$  élévation soudaine de température  
 $\Rightarrow$  équilibre immédiatement atteint  $\Rightarrow$  arrêt de l'hydrogénation



**Temps effectif  $\gg$  temps de cinétique en conditions isothermes**

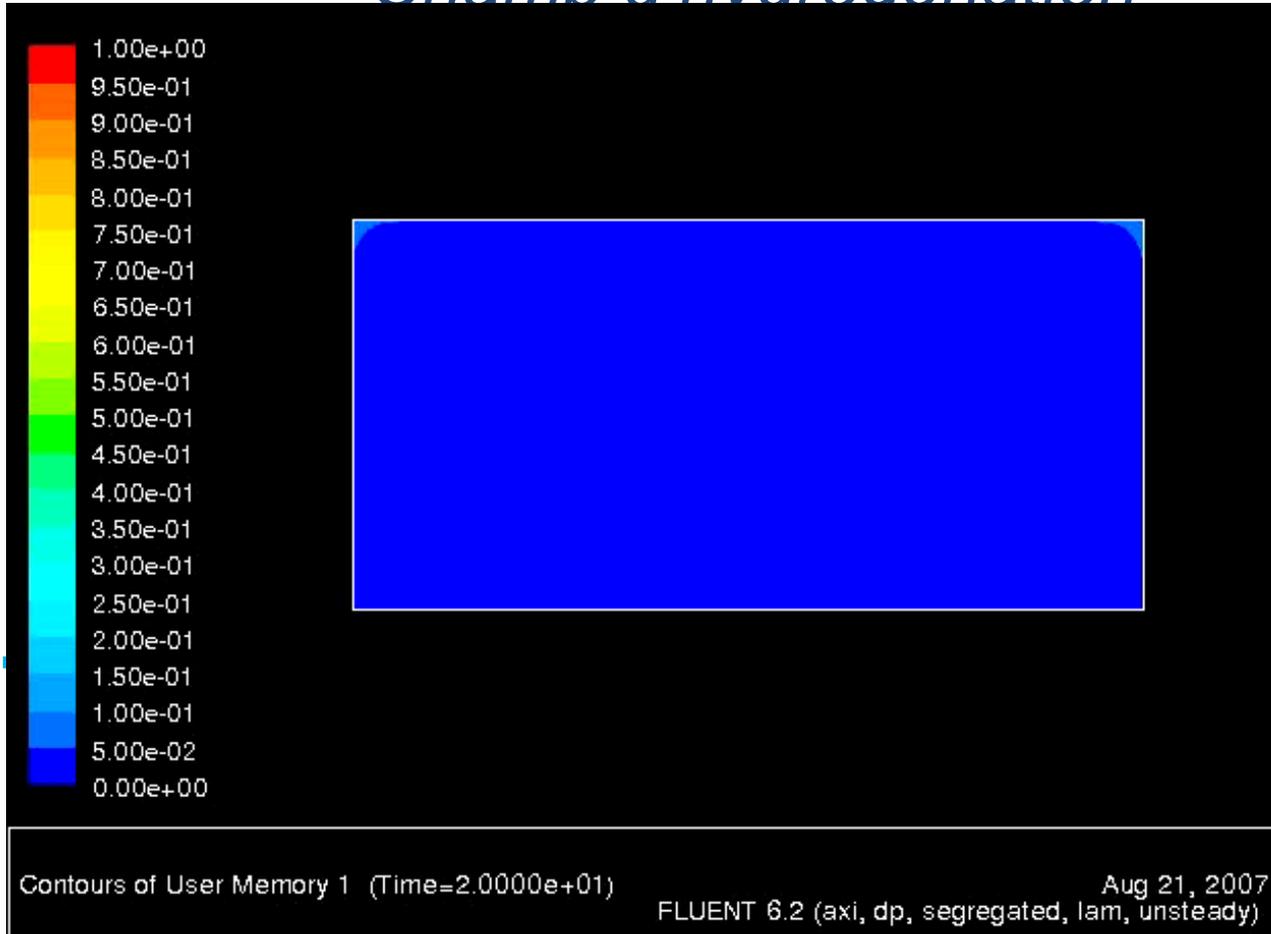
**Temps de chargement directement lié à l'efficacité du transfert de chaleur**

**Objectif majeur = contrôler les transferts thermiques**

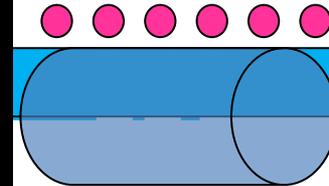
# Chargement @ 0,75 Mpa:

*Champ d'hydrogénation*

**MgH<sub>2</sub>**



**Mg**



# Disques compactés de $MgH_2$ + Graphite Naturel expansé

$MgH_2$  = faible conductivité thermique ( $< 0.25$  W/m.K)



Mélange

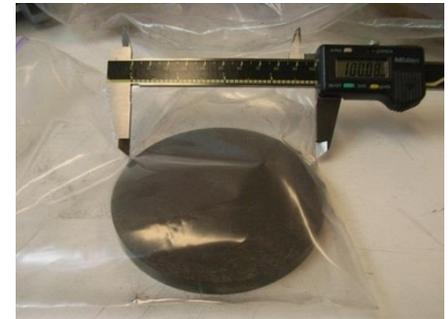
$MgH_2$  + 5 wt. % GNE



Compaction axiale

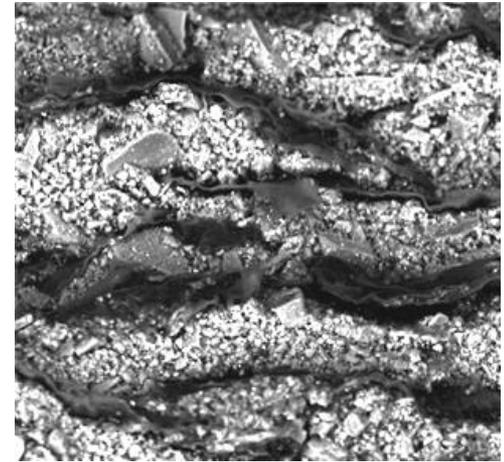
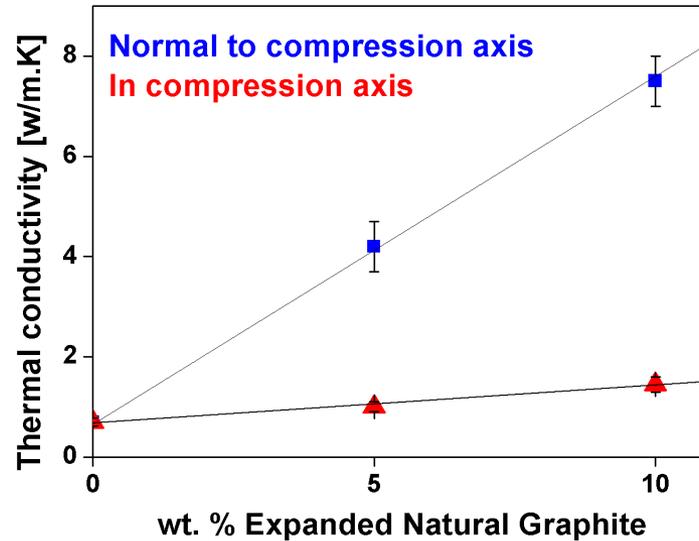
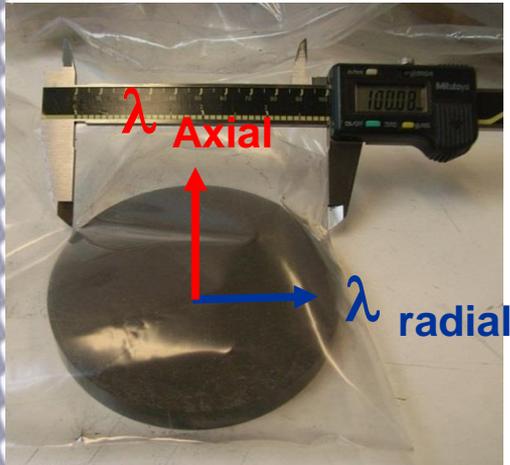


Compact  $\Phi$  100 mm  
60 NI  $H_2$



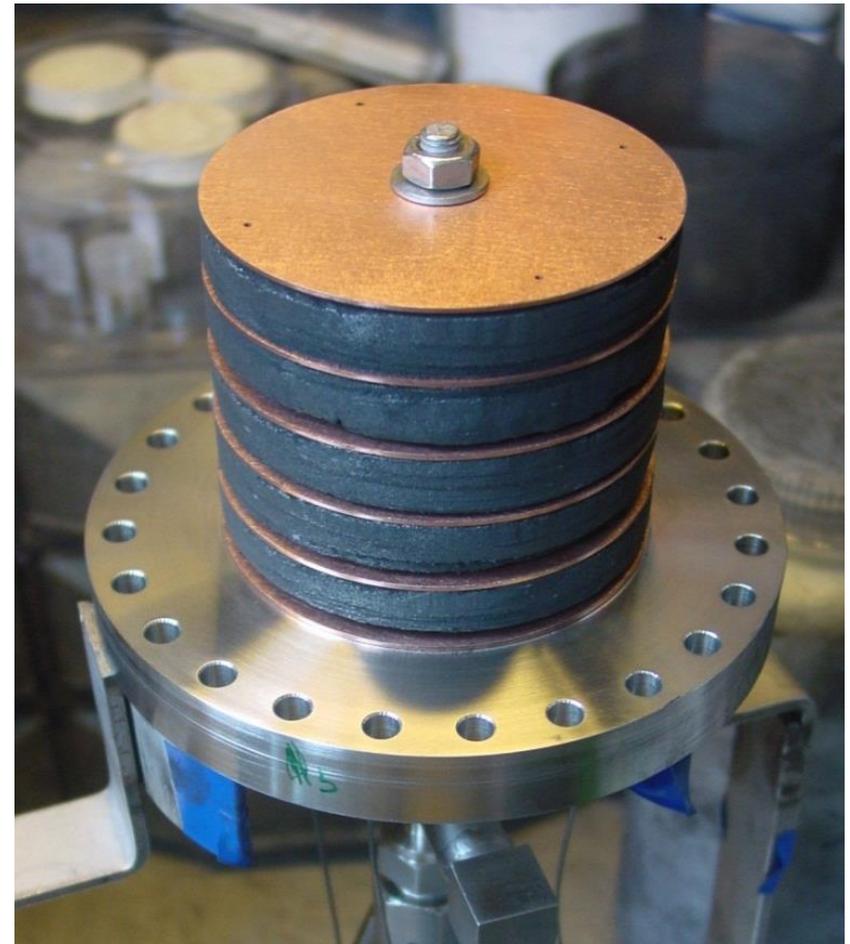
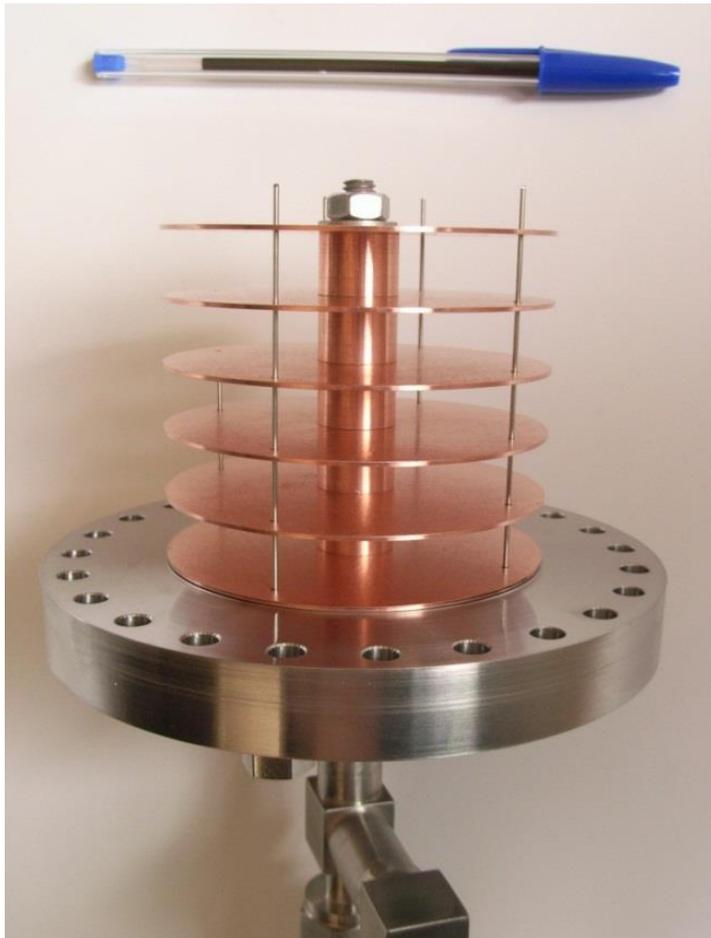
Compact  $\Phi$  300 mm  
600 NI  $H_2$

# Disques compactés de $MgH_2$ + Graphite Naturel expansé

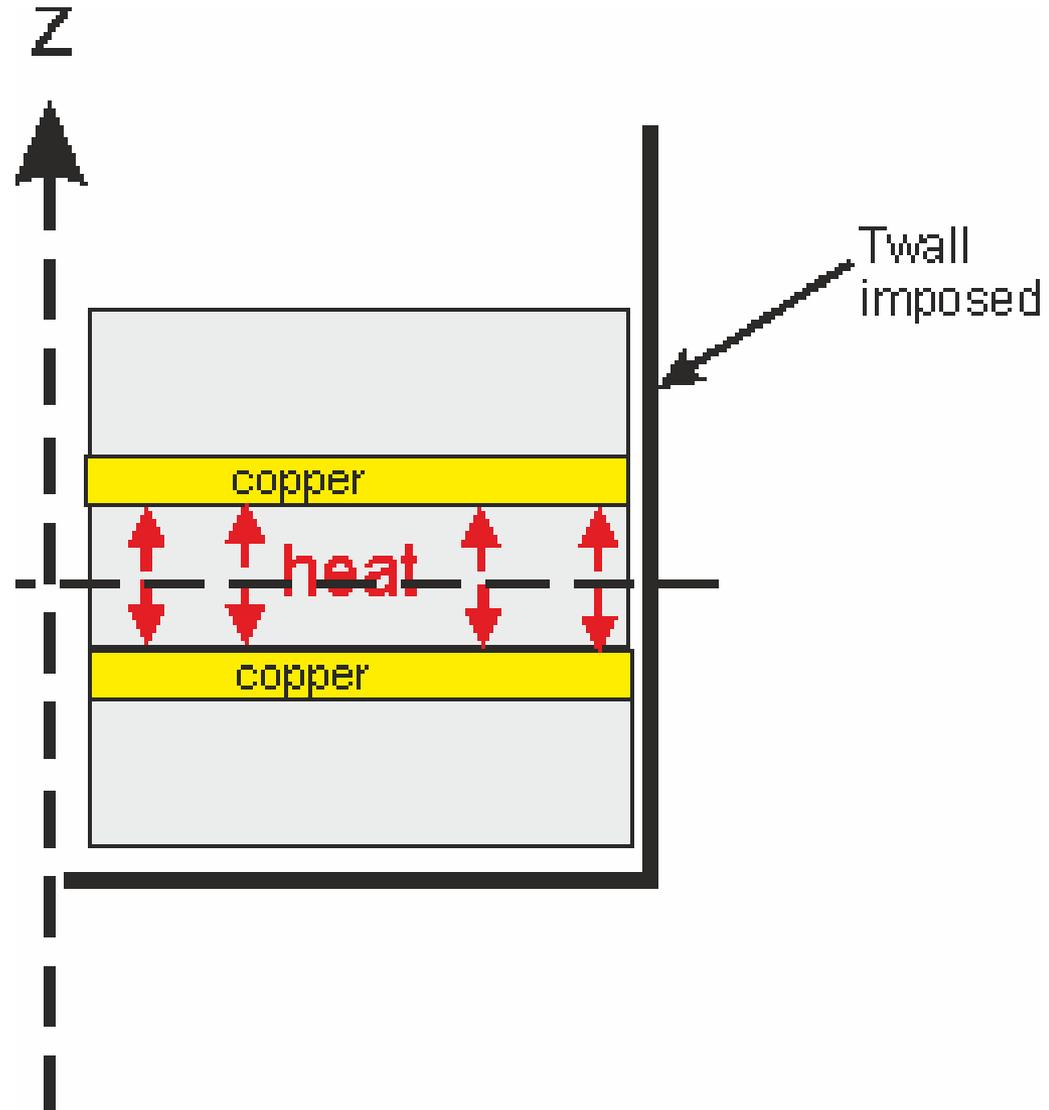
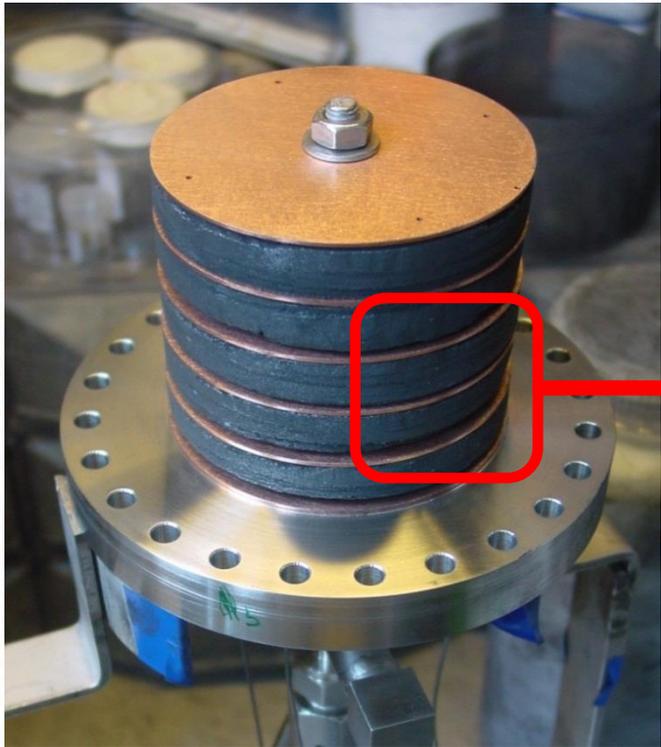


10% wt. de GNE = 30 x cond. therm. de la poudre seule

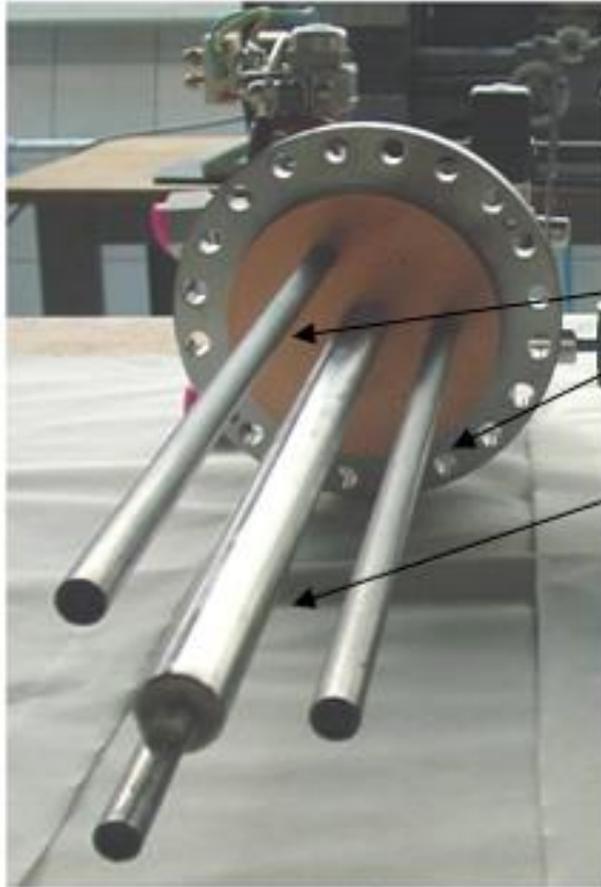
# *Les premiers réservoirs*



# Les premiers réservoirs



# Les premiers réservoirs

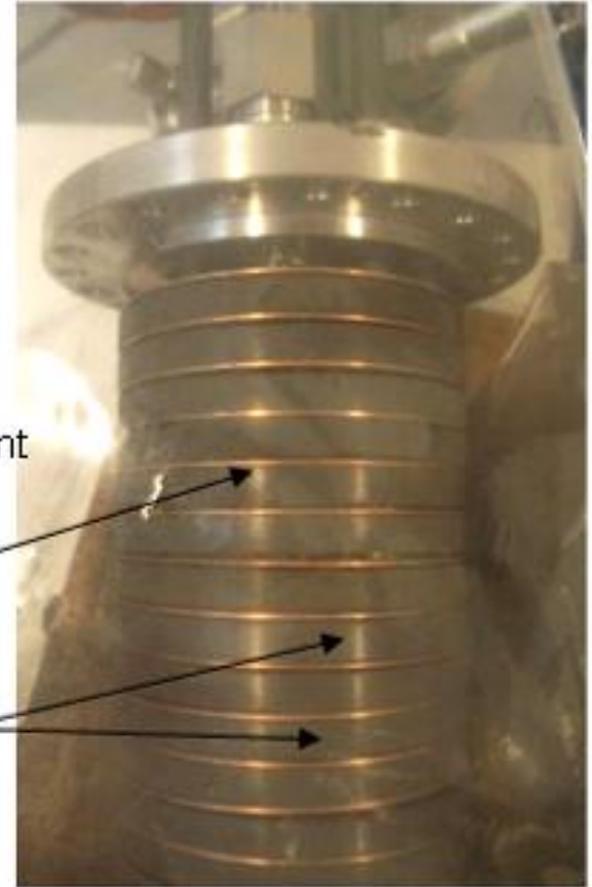


Résistances  
électriques

Tube refroidissant

Ailette

Disques



# *Vers un reservoir adiabatique*



**empilement : 73 disks / 13 cm in diam.  
10 kg  $MgH_2$  + 5 %wt EGN  
126 kg Mg-Zn-Al**

# Pourquoi stocker la chaleur de desorption ?

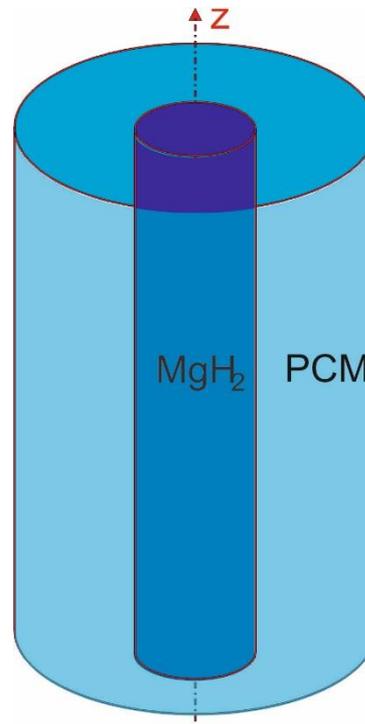
## Désorption exothermique



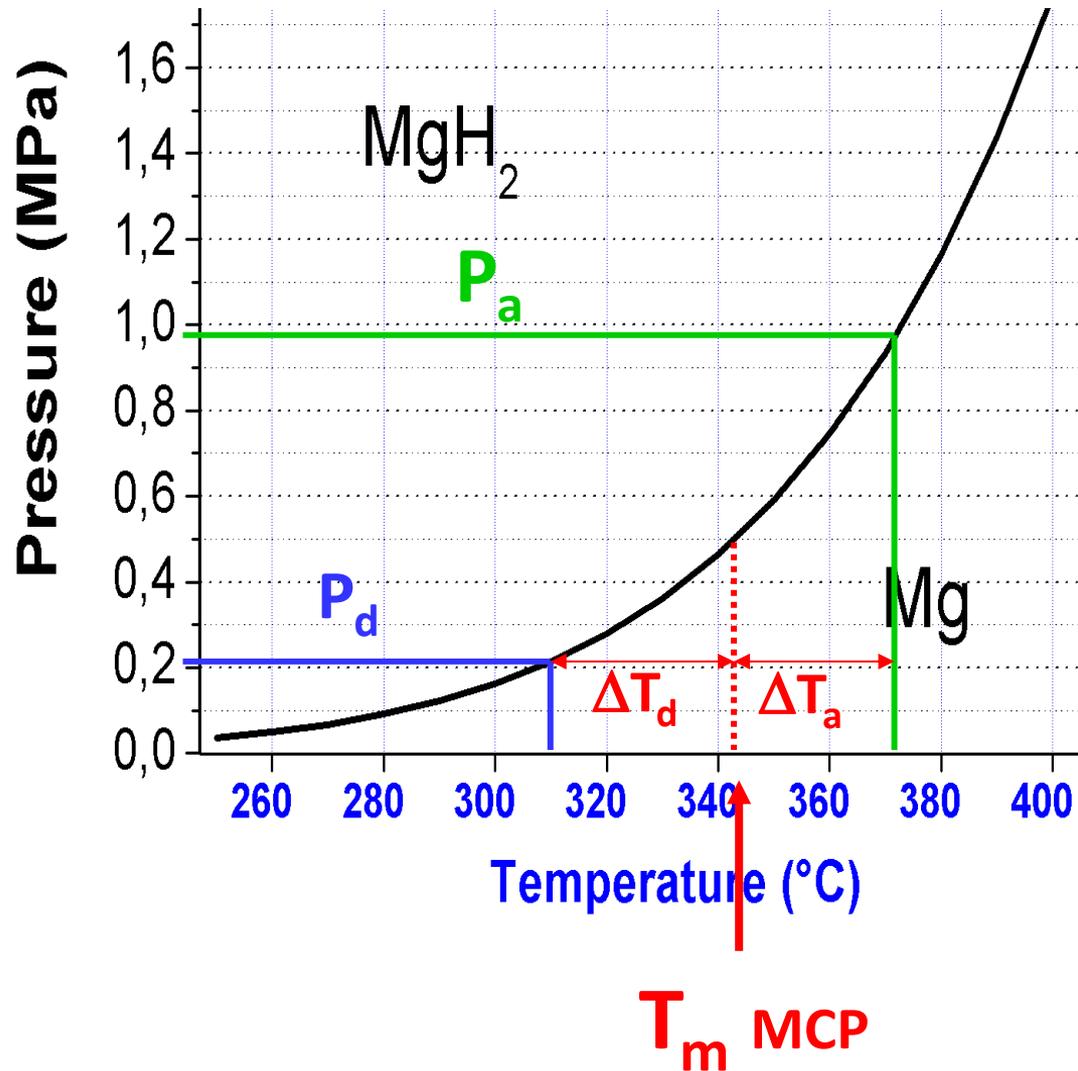
Rendement thermique < 70 %

→ Introduction d'un Matériau à Changement de Phase (MCP)

La chaleur libérée lors de l'absorption est réutilisée lors de la désorption



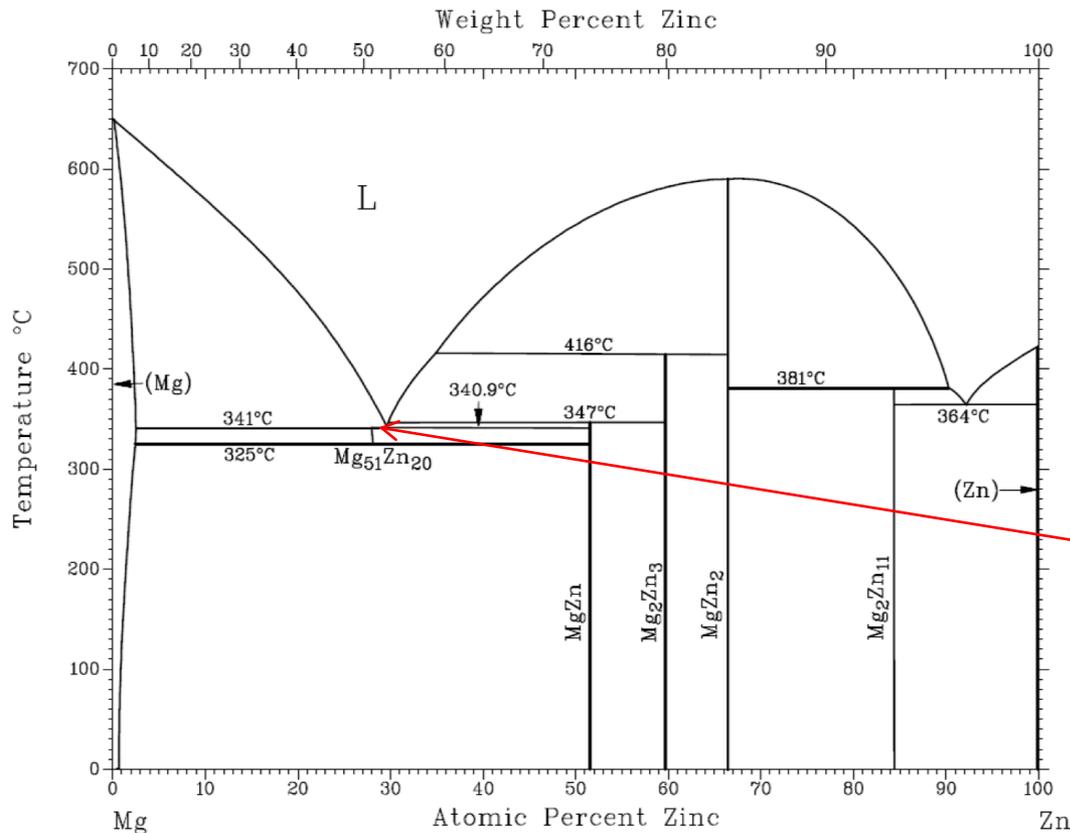
# Comment choisir la température du MCP ?



# *Facteur limitant = $\lambda_{MCP}$*

**Sels fondus :** grand  $\Delta H_m$  ( $> 230\text{J/g}$ ) mais faible  $\lambda \approx 0,5 - 0,8 \text{ W/m.K}$

*Un matériau métallique est requis*



*Mg<sub>7</sub>Zn<sub>3</sub> Eutectic*

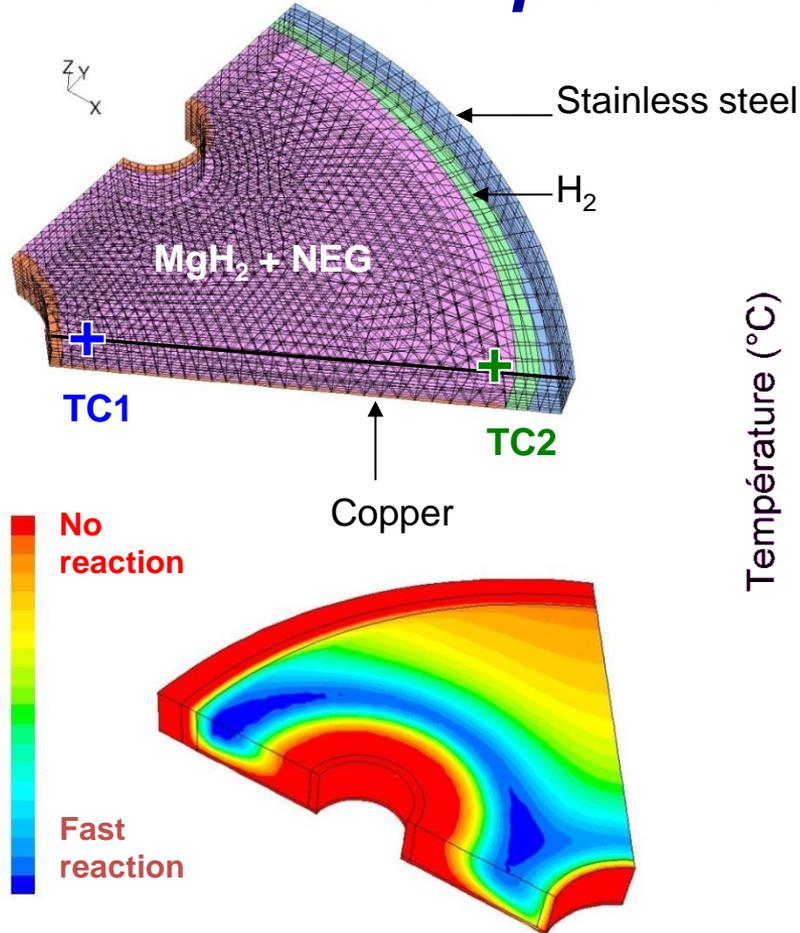
**$T_m = 343 \text{ }^\circ\text{C}$**

**$\lambda \approx 70 \text{ W/m.K}$**

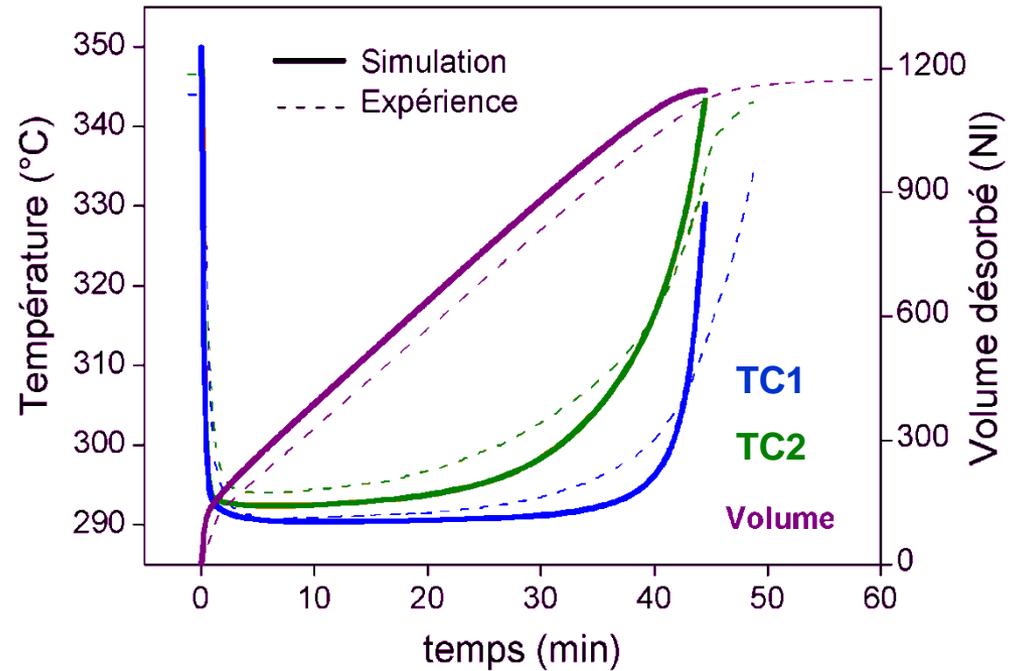
**$\Delta H \approx 175 \text{ J/g}$**

# Modélisation 3D

## Exemple d'un réservoir de 110 g $H_2$

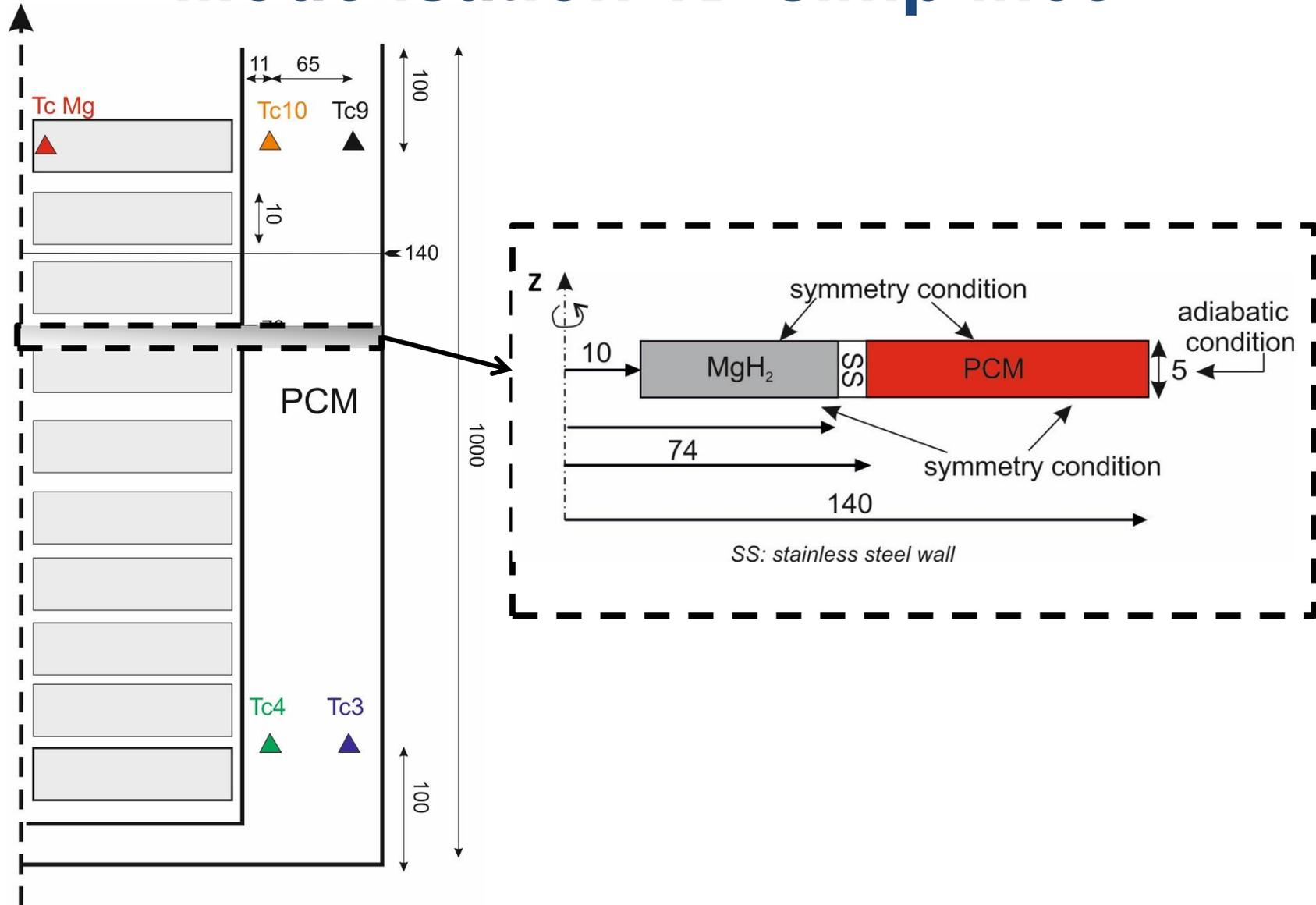


Desorption @ 350° C and 0,12 MPa



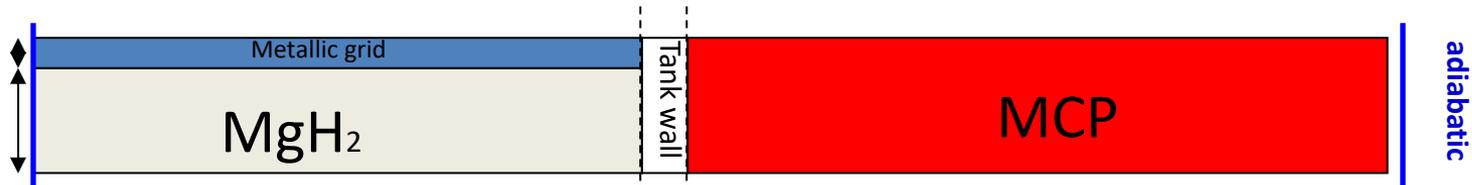
Bon accord entre expériences et modélisation

# Modélisation 1D simplifiée

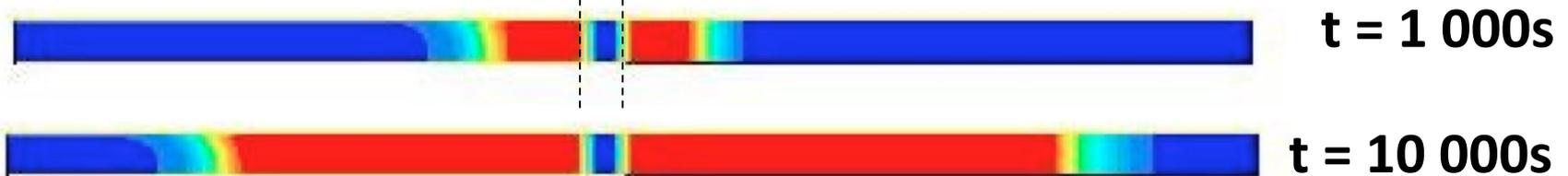


# Modélisation 1D simplifiée

Modèle axisymétrique



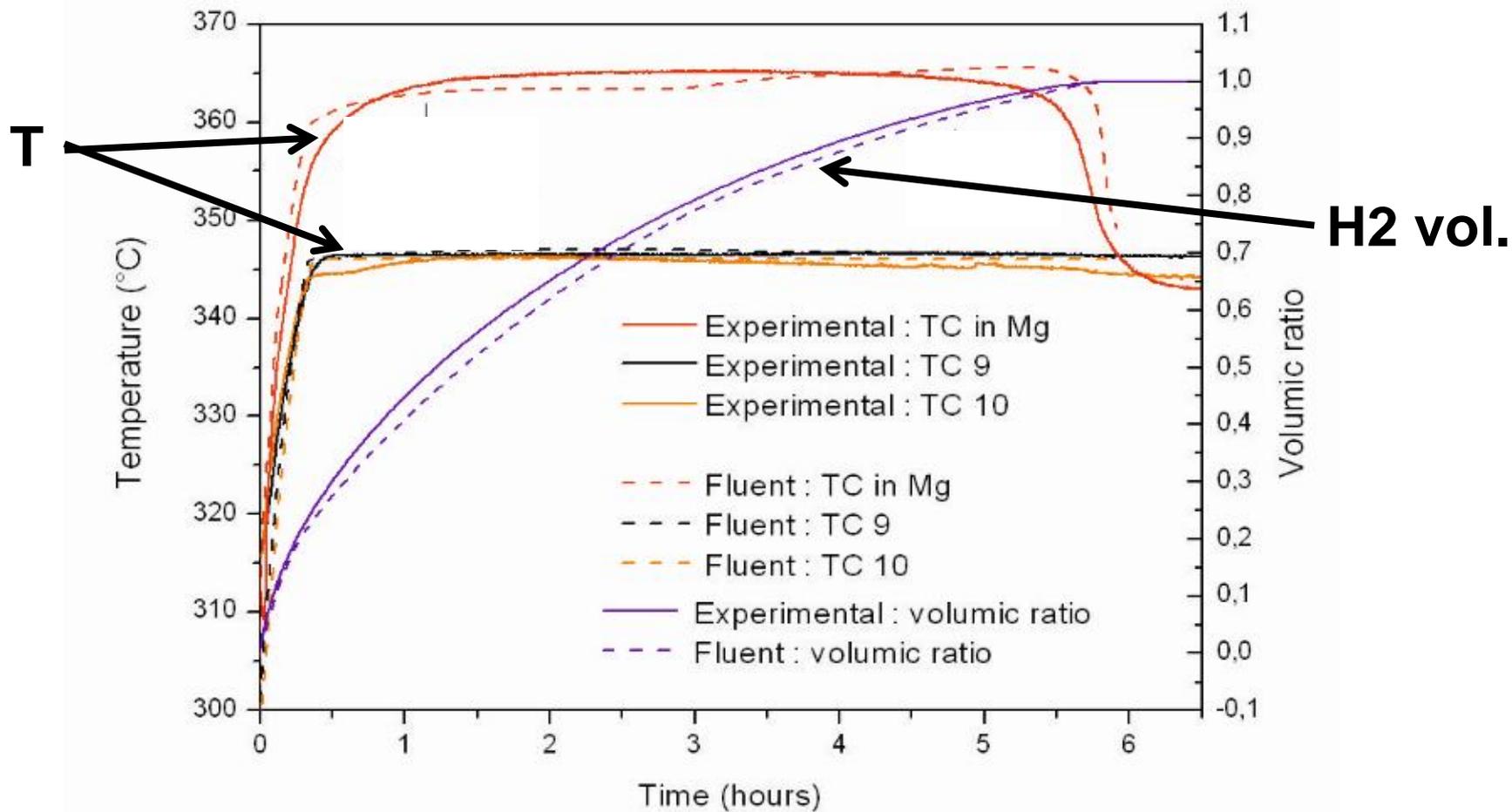
Absorption : 2 fronts of reaction



Hydriding rate

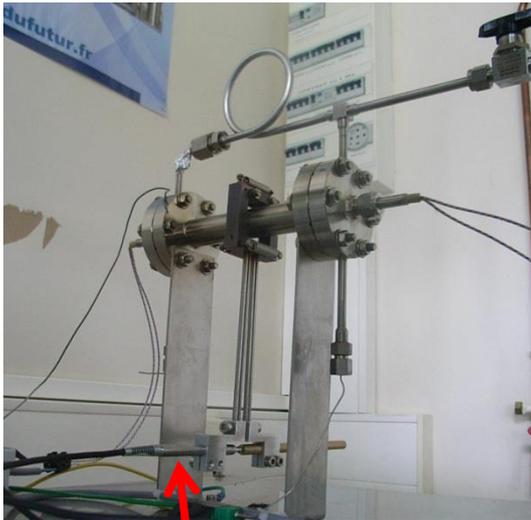
■ Mg  
■  $MgH_2$

■ Solid PCM  
■ Liquid PCM

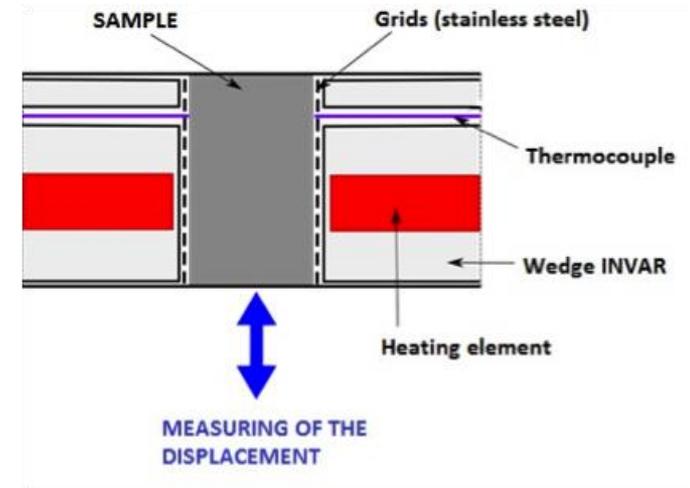


# In-situ dilatometry measurements

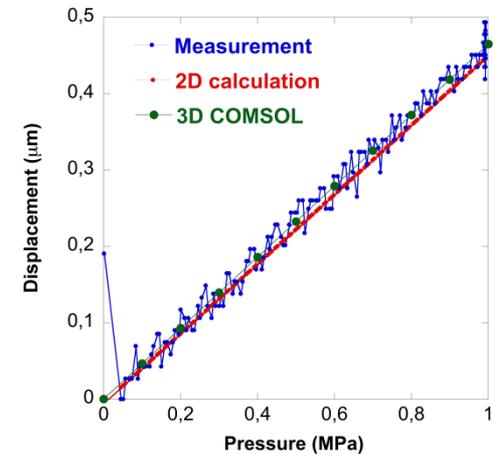
## Experimental set-up



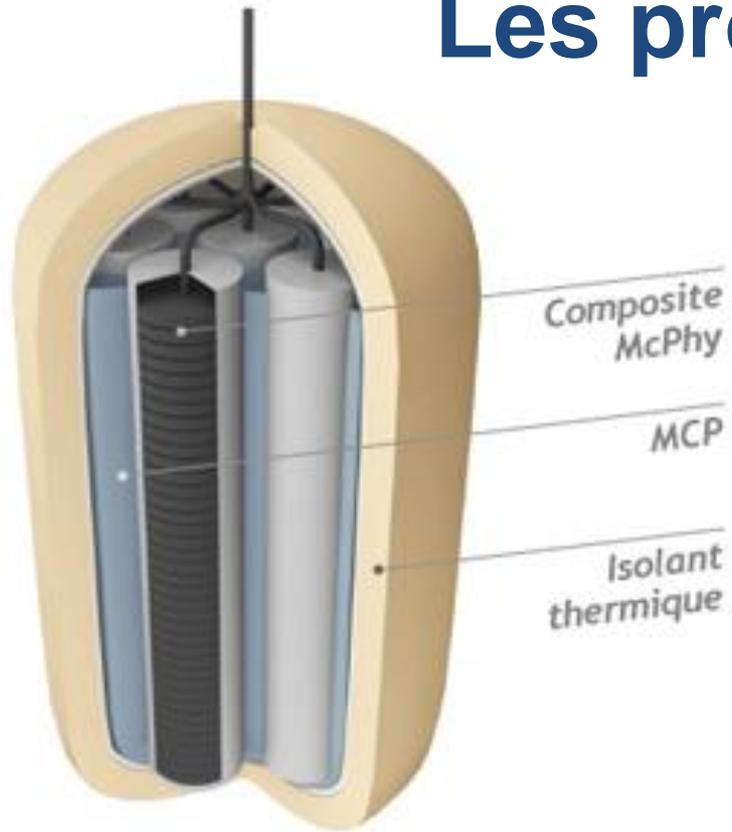
**LVDT Dilatometer**  
:  
Accuracy 0,5  $\mu\text{m}$   
Amplification x 9.6



## Pressure calibration of the LVDT dilatometer



# Les produits McPHY





Groupes de dosage / pesage



Vue d'ensemble

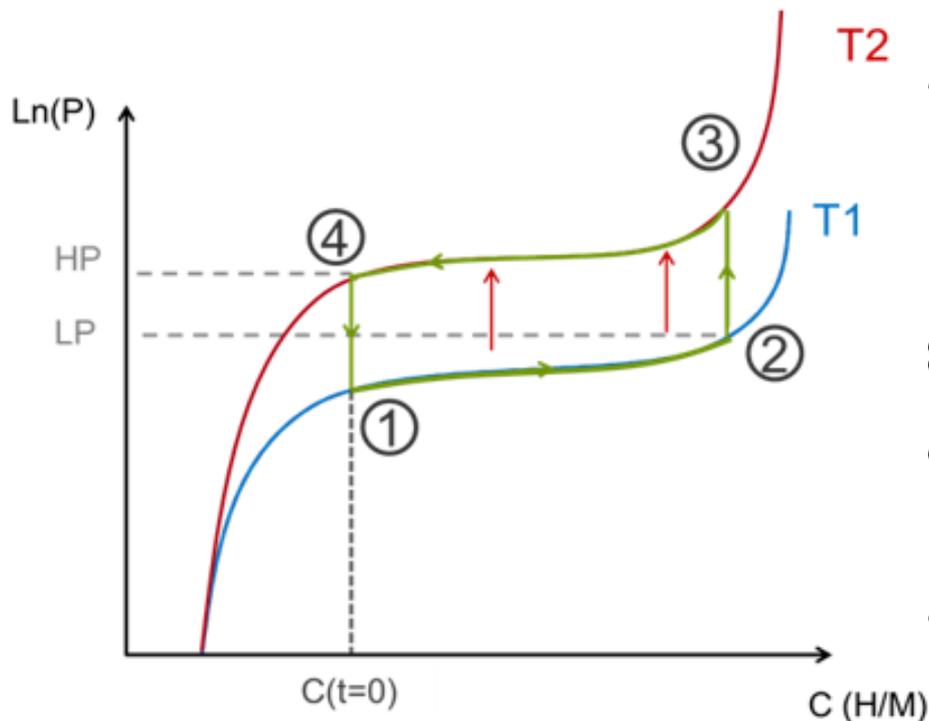


Mélangeur

# Les hydrures comme compresseurs d'hydrogène

Financement Carnot Energies du Futur, collaboration CEA-LITEN/CNRS

Application visée: Compression de l'hydrogène pour les stations-services (réservoirs à 700 bars)

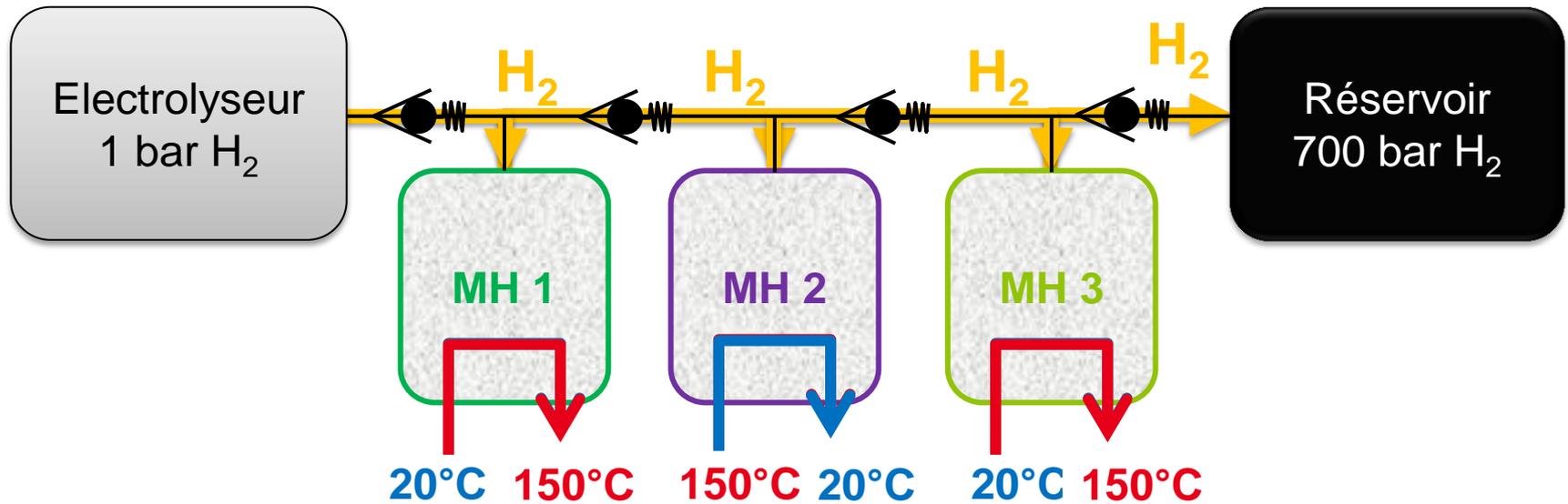


Exploitation d'un  $\Delta T$  source chaude et froide

Récupération d'énergie thermique fatale comme source chaude ( $<150^\circ \text{C}$ )

# Principe

Exemple d'une compression multi-étagée pour atteindre 700 bars



# Conclusion

- Plus de 10 ans de R&D pour aboutir à une solution industriellement viable
- Large soutien régional et européen
- TRL 6 atteint grâce notamment à l'Institut Carnot « Energies du futur »
- Technologie actuellement exploitée par McPhy
- Comme pour le stockage de chaleur, le stockage d'hydrogène nécessite une recherche pluridisciplinaire incluant:  
*Matériaux - thermique - écoulements*