

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)

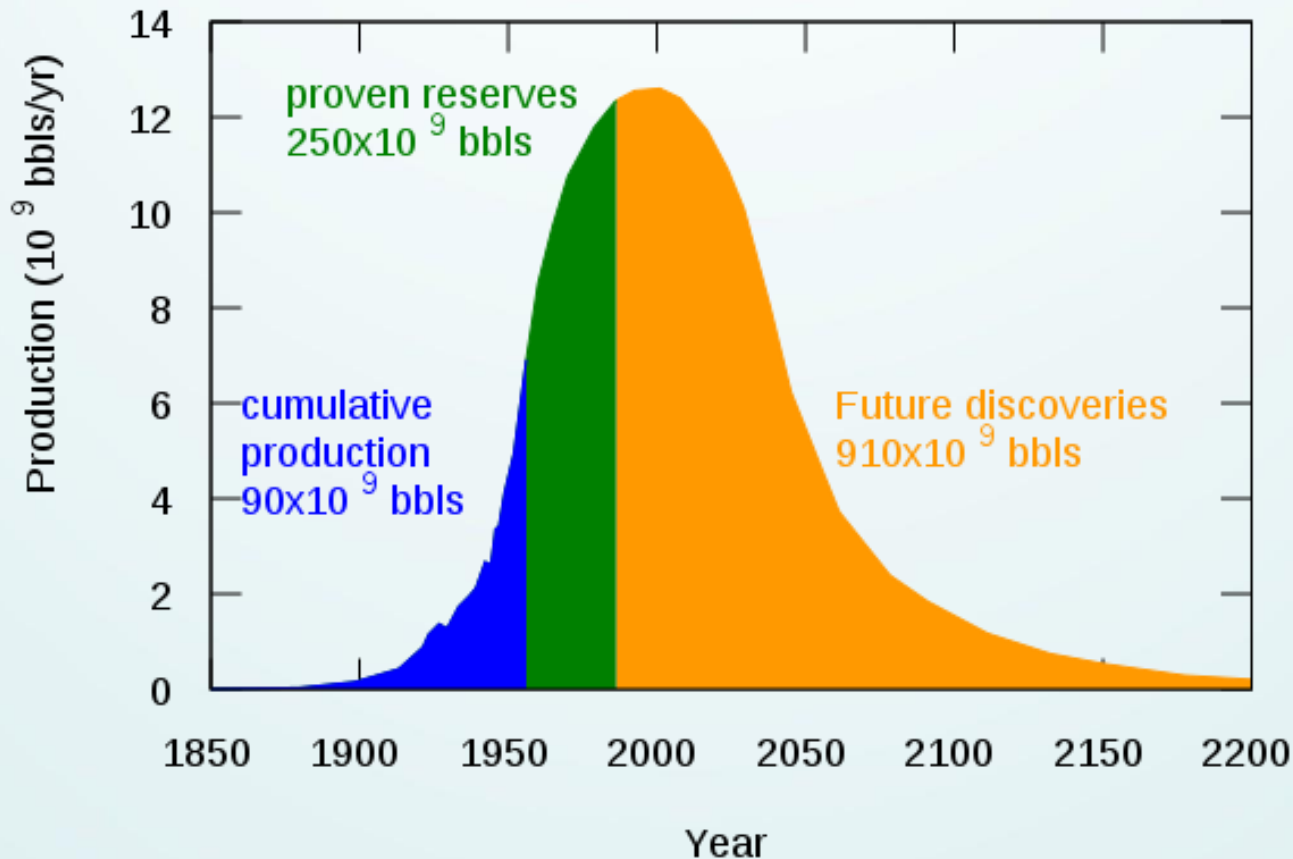
Stockage chimique (physi- et chimisorption)

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

⇒ Conclusions

Une transition énergétique inéluctable...

Des réserves fossiles limitées : la notion de peak oil !

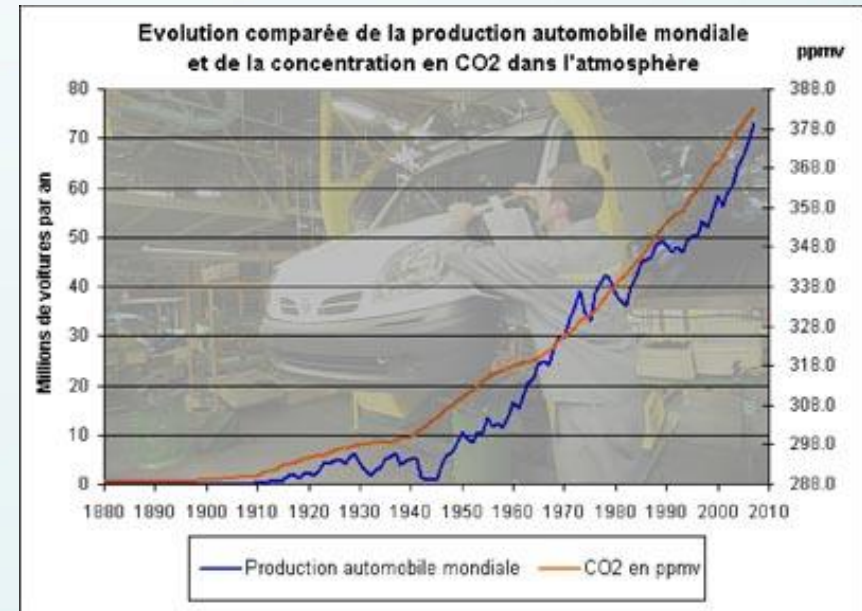
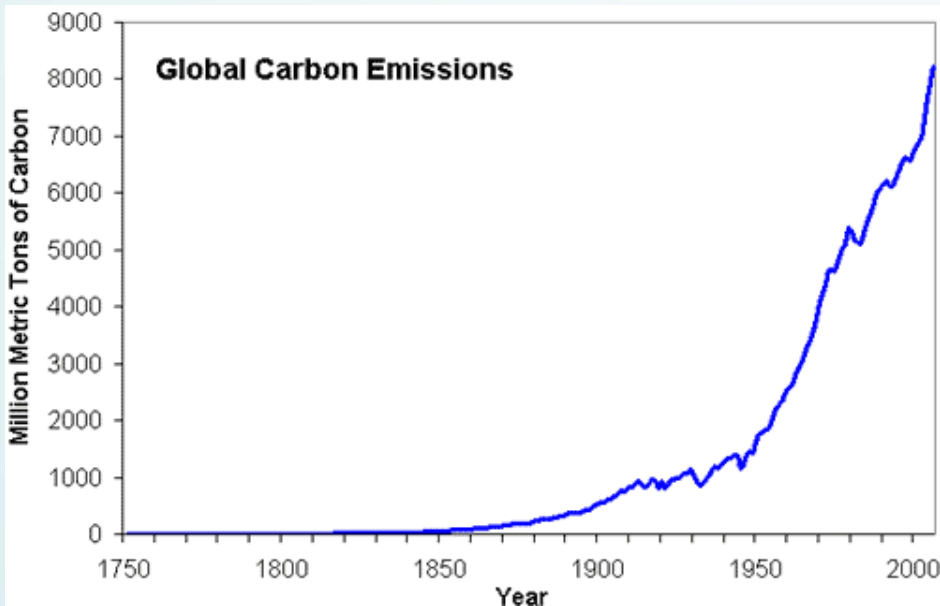


Une transition énergétique inéluctable...

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).

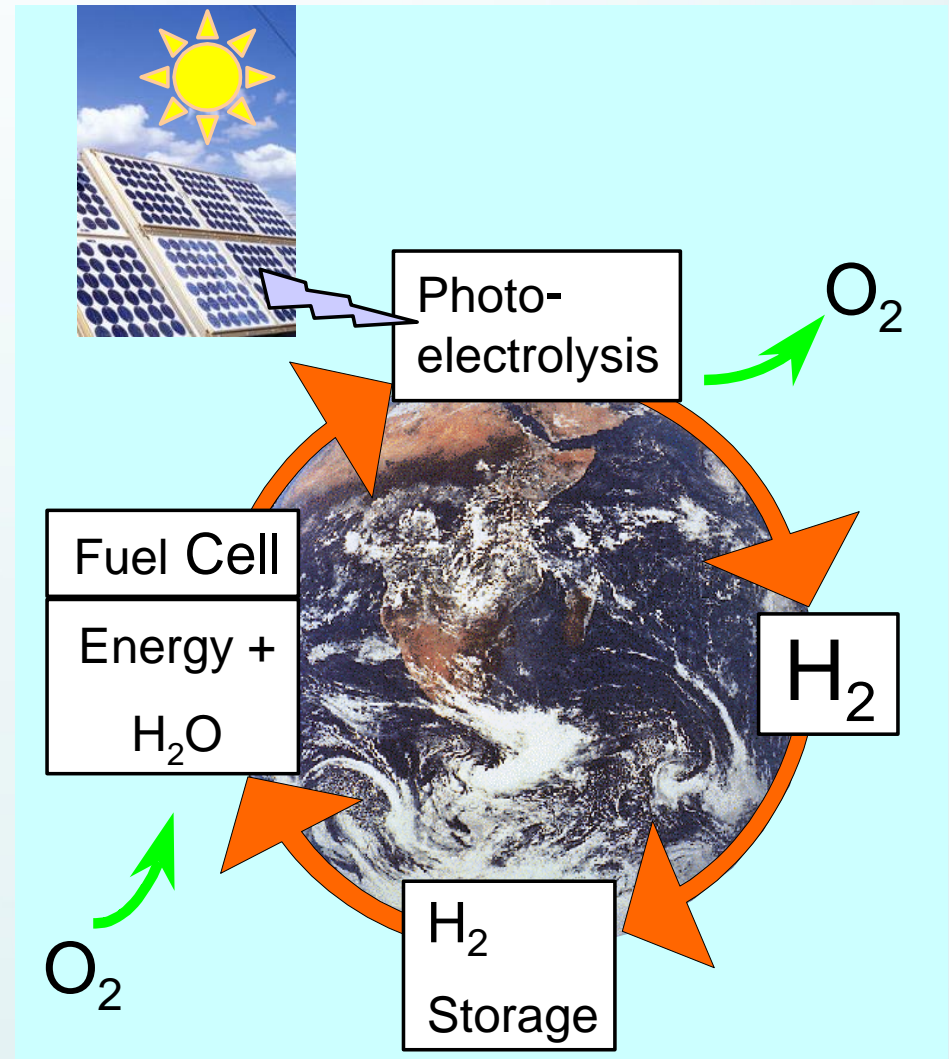
L'hydrogène comme vecteur d'énergie

- ✓ 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



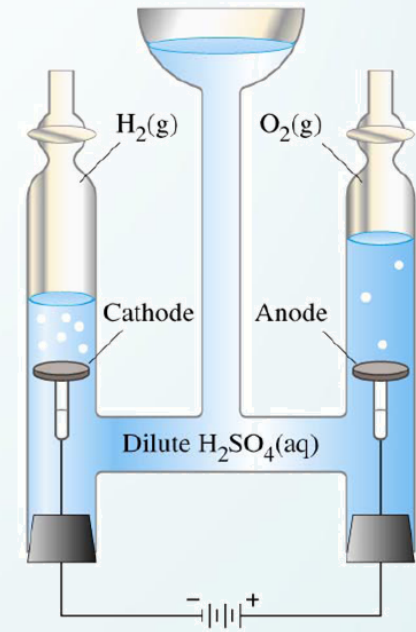
Dans l'eau



Production de l'hydrogène

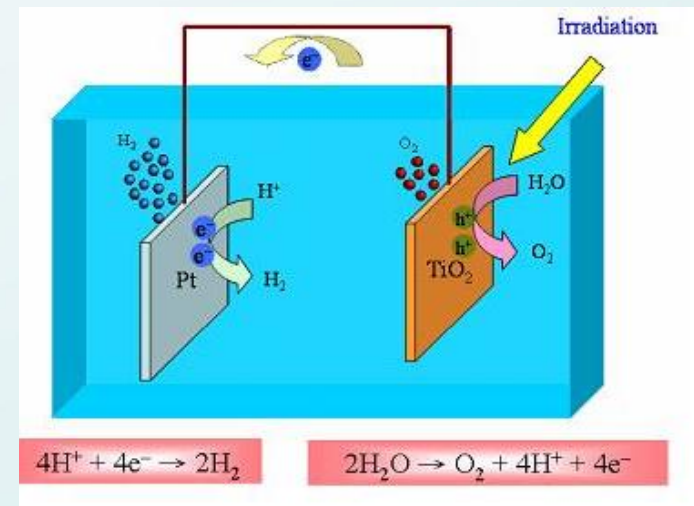
Électrolyse de l'eau :

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



Photocatalyse de l'eau :

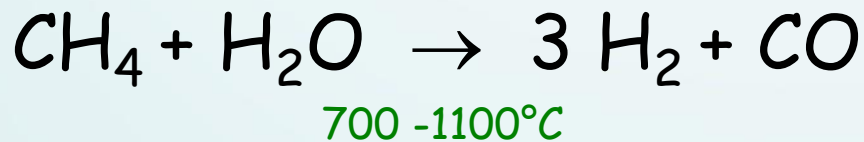
- A l'aide de photo-catalyseur (TiO_2)
(effet Honda-Fujishima)



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 :



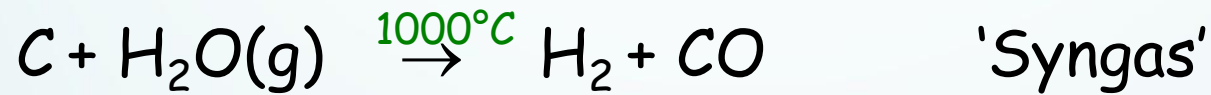
Gaz synthétique 'Syngas'



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 ?

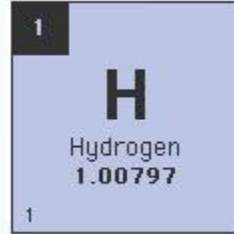
- ✓ Volume de 44800 dm^3
- ✓ Sphère de diamètre 4.40m



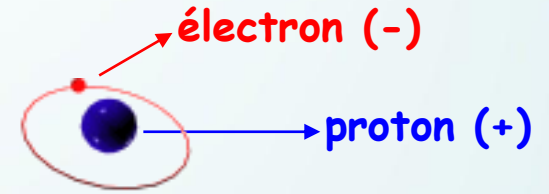
Besoin impératif d'augmenter la capacité volumique et la capacité massique de l'hydrogène !

Stockage de l'hydrogène

Hydrogène moléculaire



Hydrogène atomique



Stockage physique

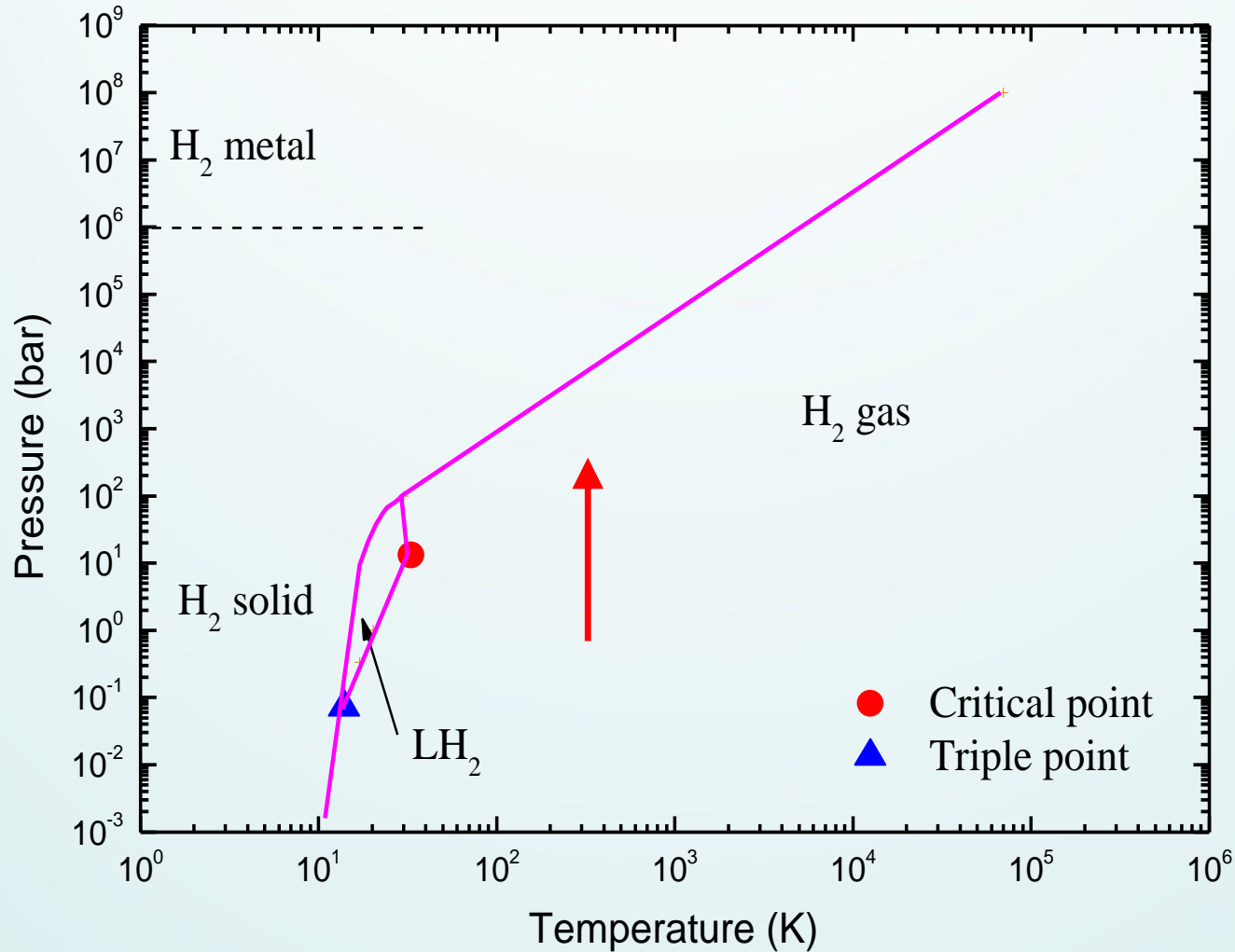
Gaz
Liquide
Physisorption

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



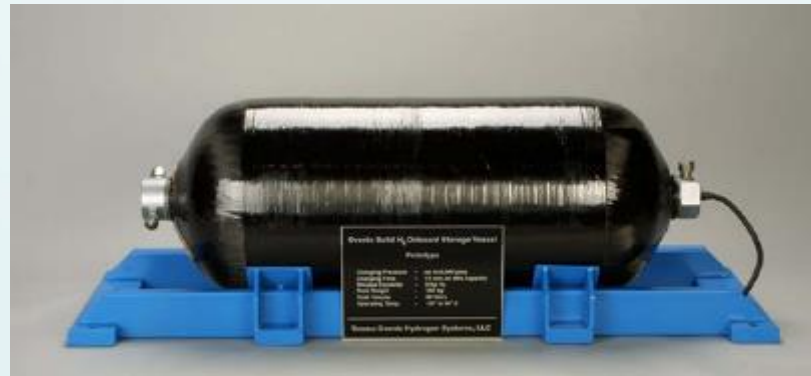
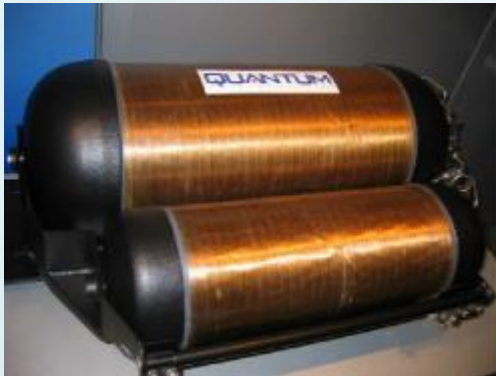
Stockage sous pression

↳ Technologie « haute pression »

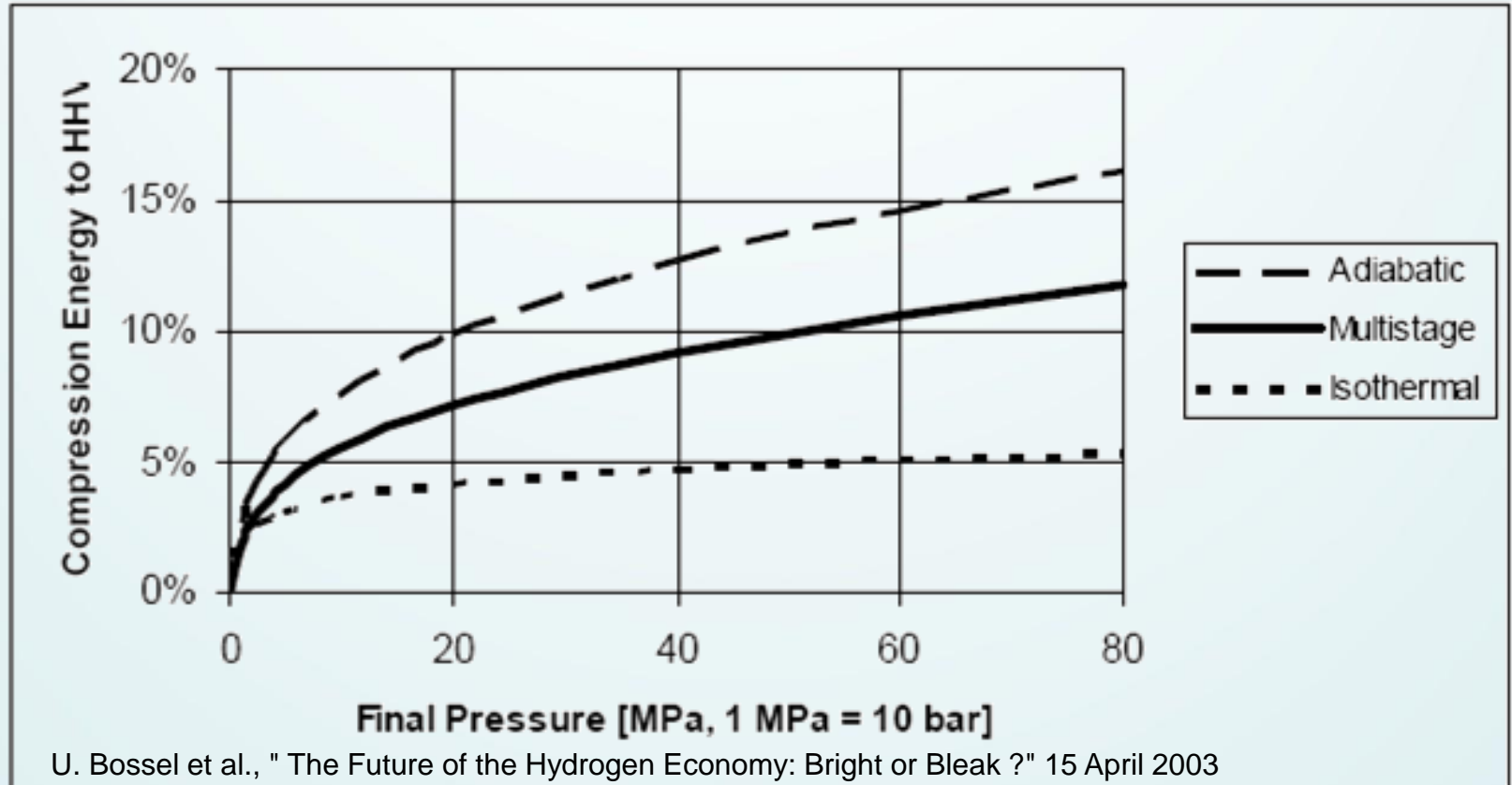
- Structures en fibre bobinée (verre, aramide, carbone)
- Enveloppe étanche + Structure travaillante + Couche externe
- Masse réduite
- Diminution des risques de rupture explosive
- Pressions de stockage beaucoup plus élevées

Pression de 350 bar en « standard »

Pression de service de 700 bar en développement



Stockage sous pression

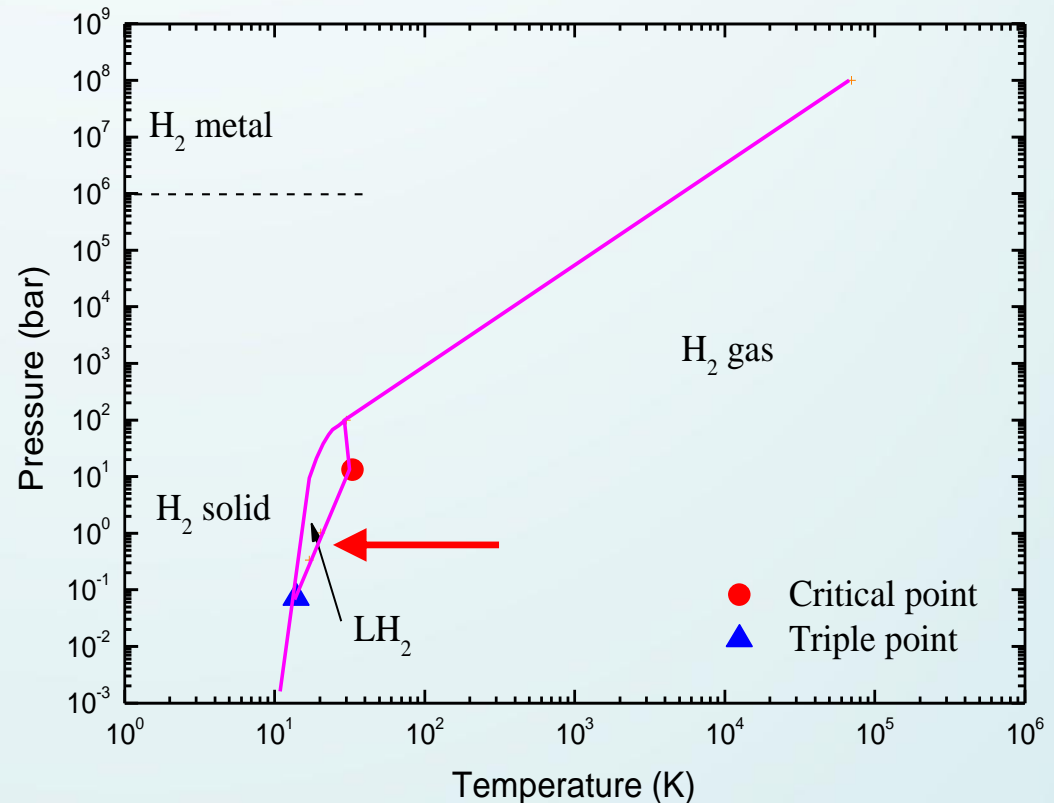


Energie requise pour la compression par rapport à la quantité d'énergie stockée

Hydrogène liquéfié

Propriétés thermodynamiques de 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 N₂ liquide
- De 80 K à 20 K par un cycle frigorifique à l'hydrogène (Détente de Joule Thompson).

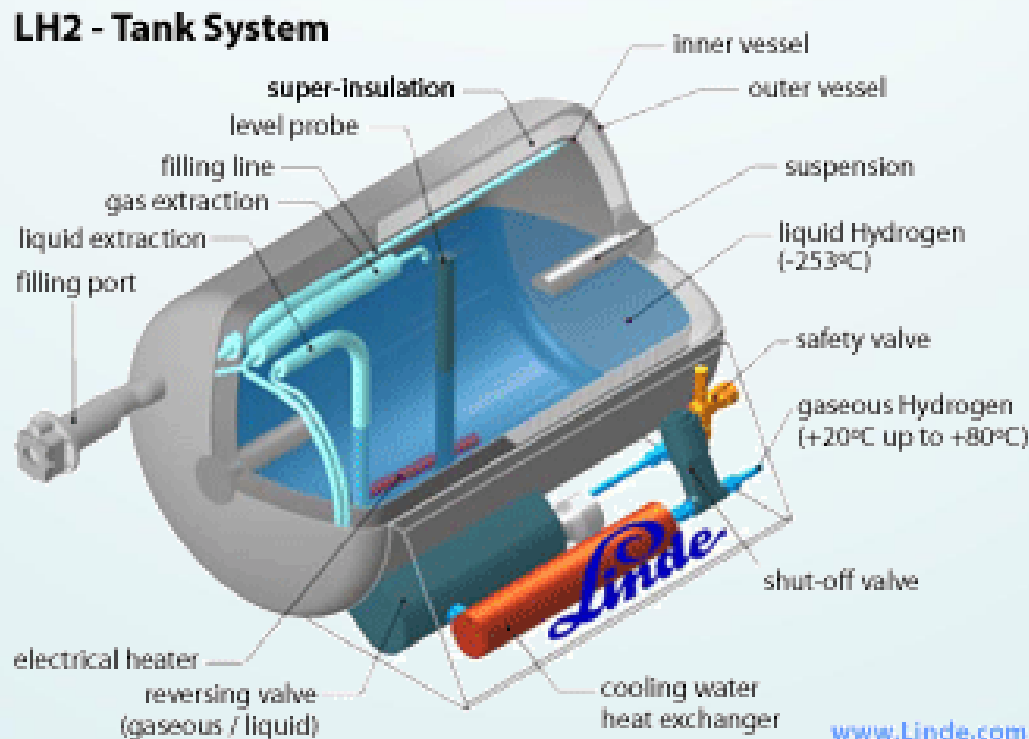
Le cycle de Brayton

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

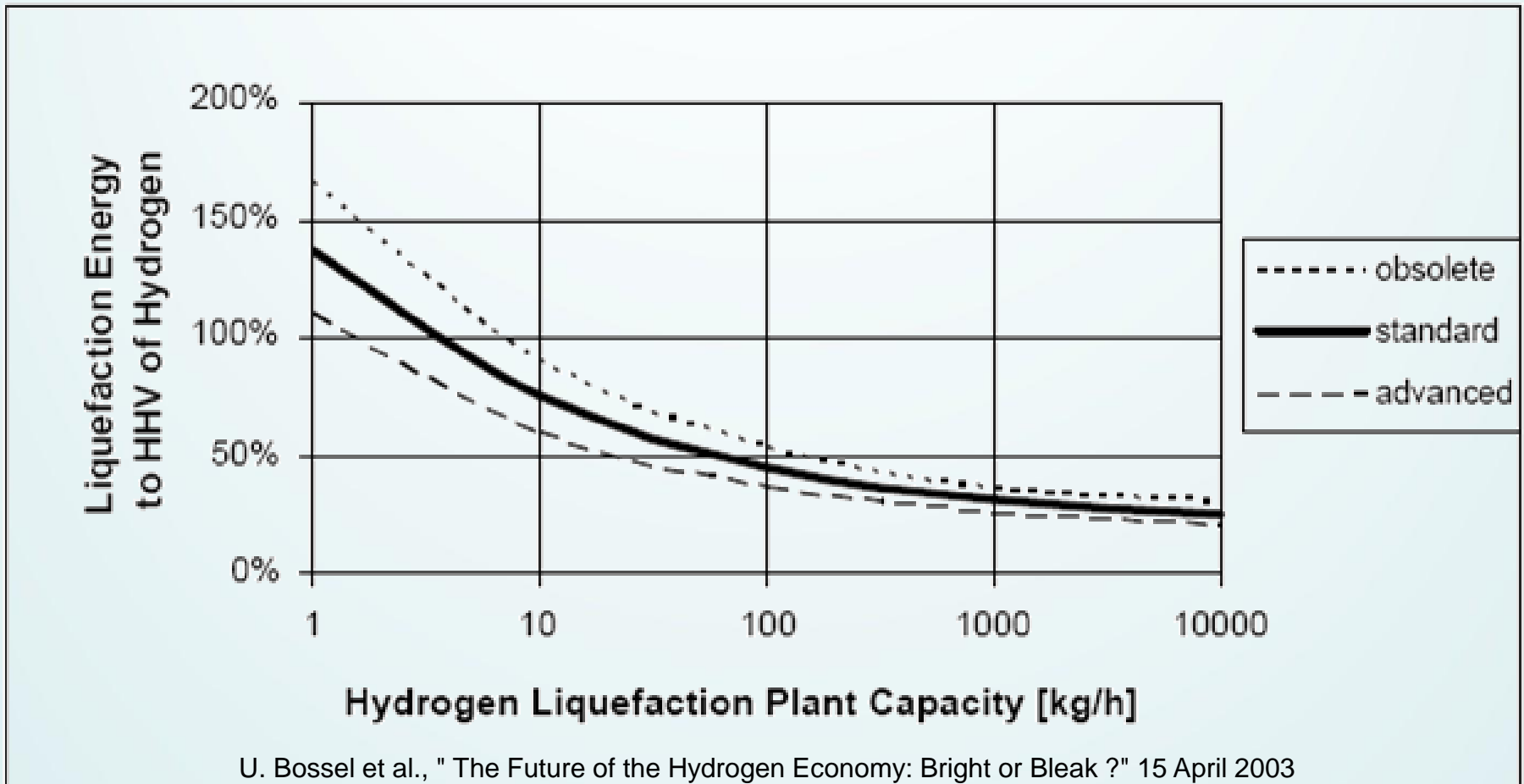
Hydrogène liquéfié

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

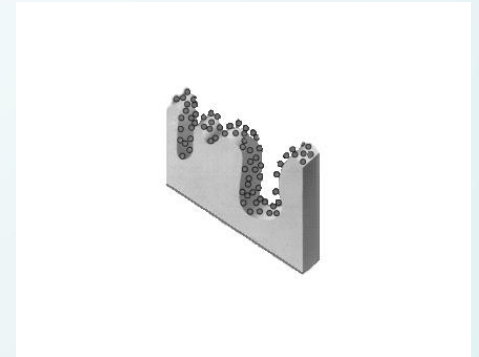
Phénomène d'adsorption (physisorption d' H_2 moléculaire)

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

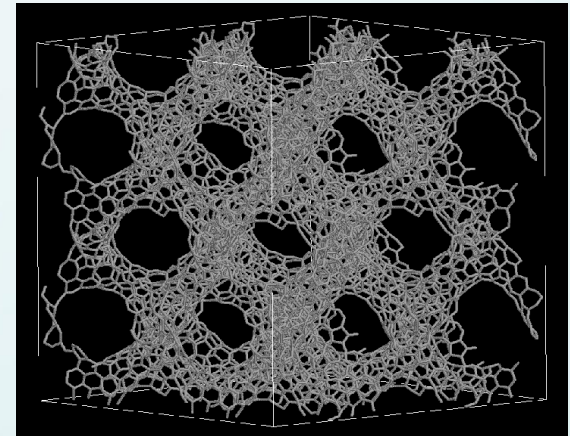


Hydrogène physisorbé

Charbons actifs, nanofibres :

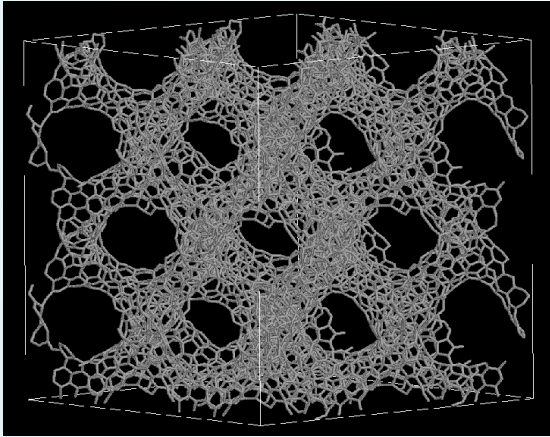


Répliques carbonées :

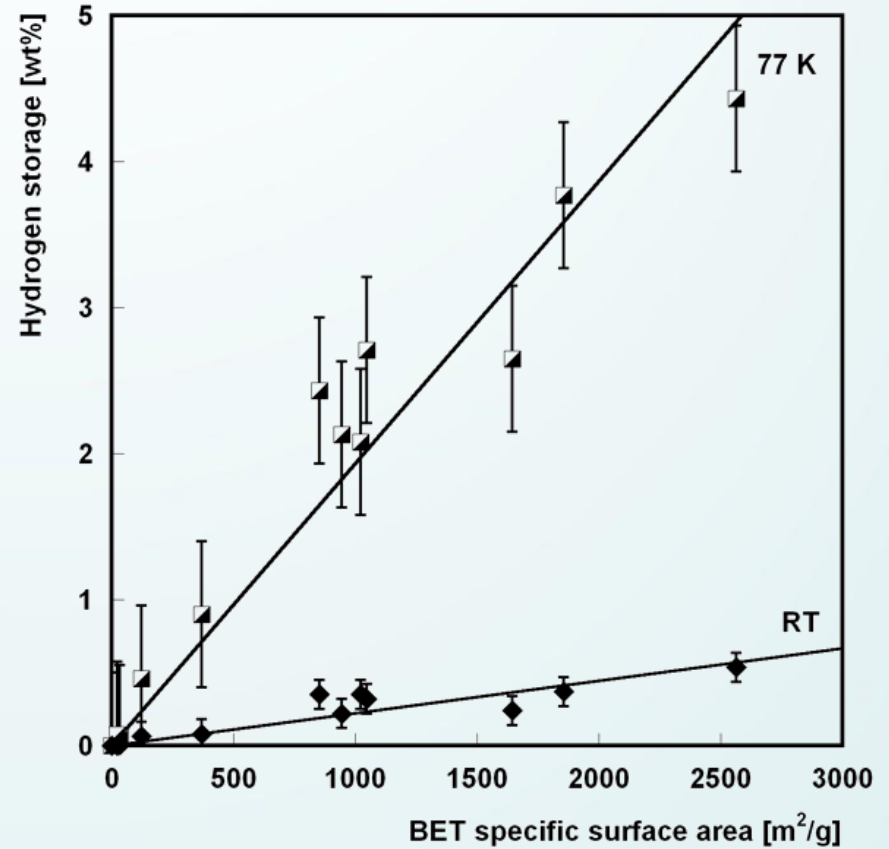
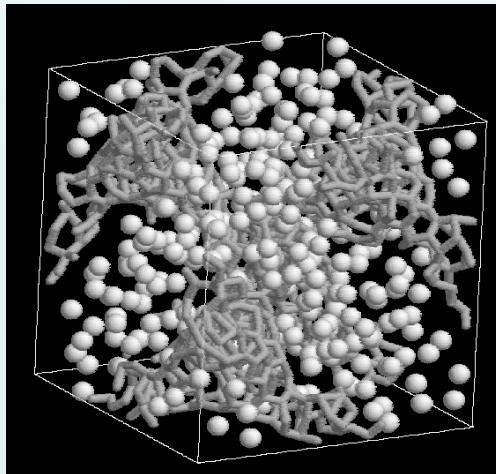


Hydrogène physisorbé

Réplique de carbone



Adsorption H_2

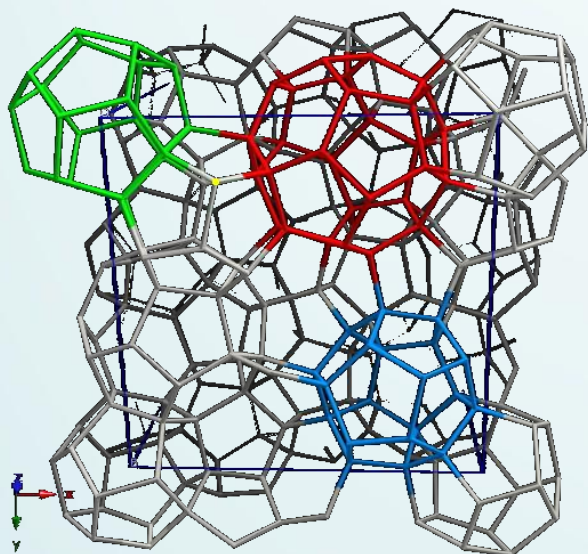


B. Panella and M. Hirscher, Adv. Mat. 17, 538-541 (2005)

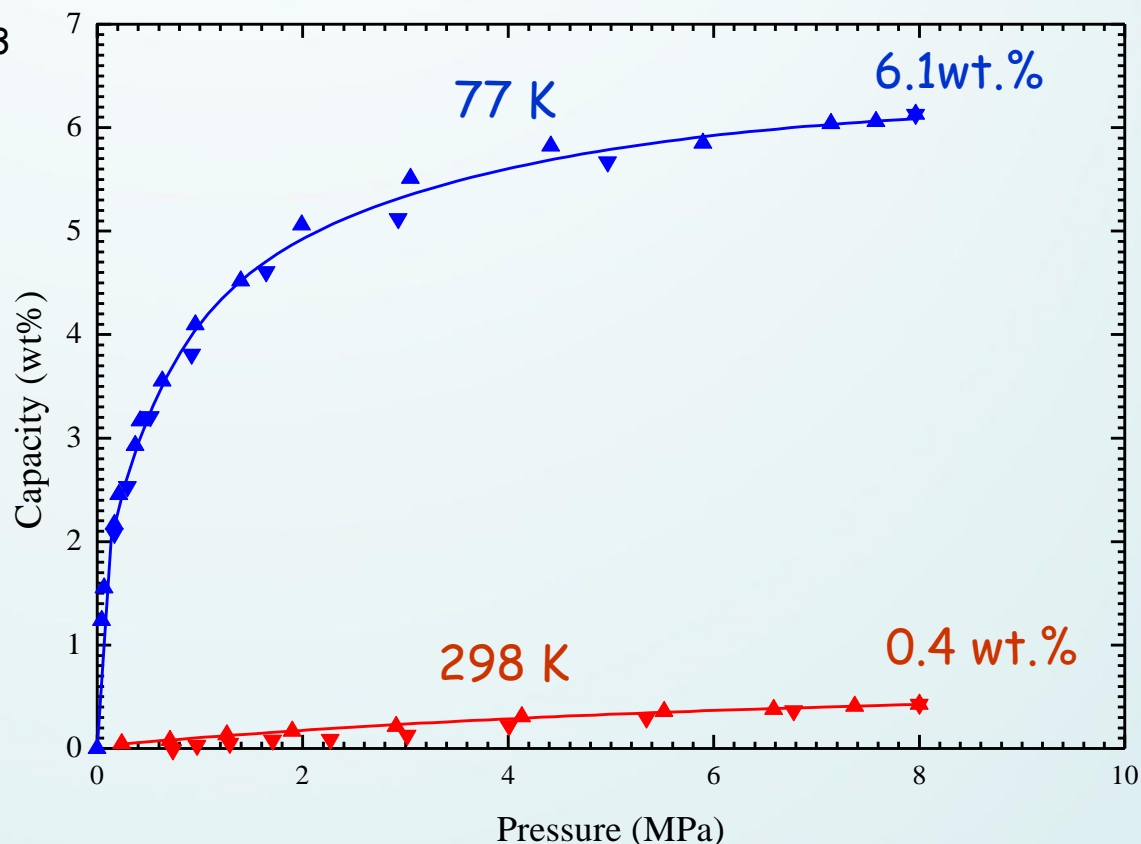
Hydrogène physisorbé

Matériaux organométalliques MIL-101

Adsorption dans les composés de type terephthalate MIL-101



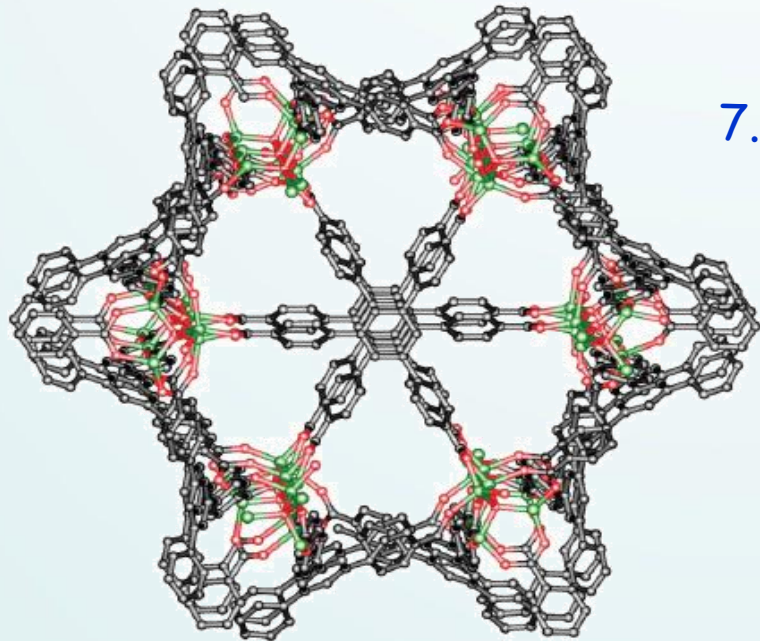
$$S_a = 5,500 \text{ m}^2/\text{g}$$



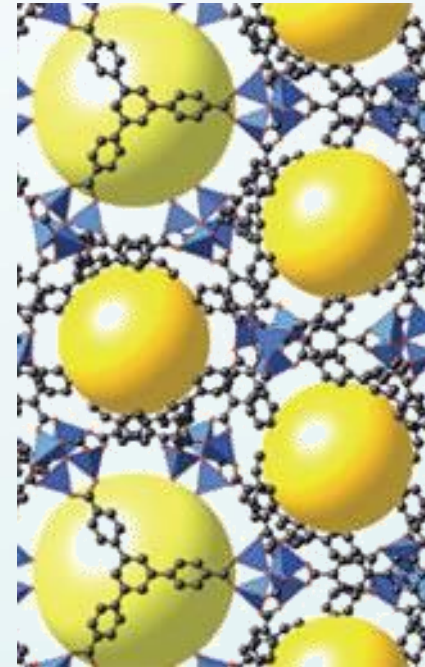
Hydrogène physisorbé

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

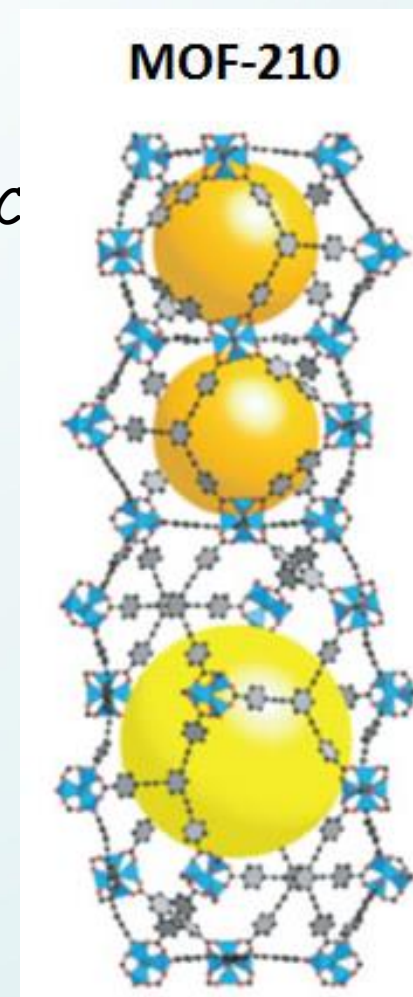
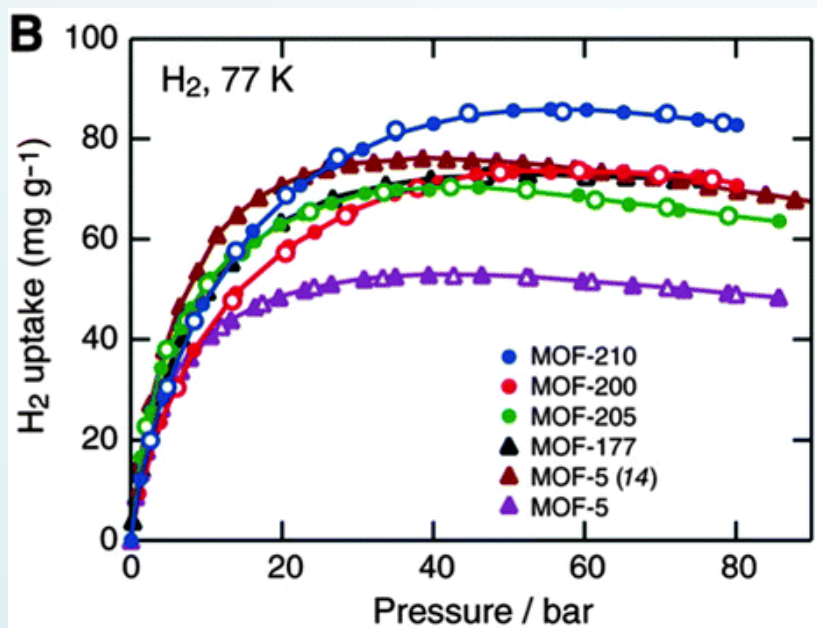
Metal-Organic Frameworks MOF-210

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

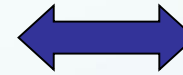
Hydrures métalliques

Hydrures complexes

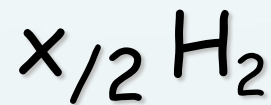
Systeme M6tal - Hydrog6ne



+



+



ΔQ

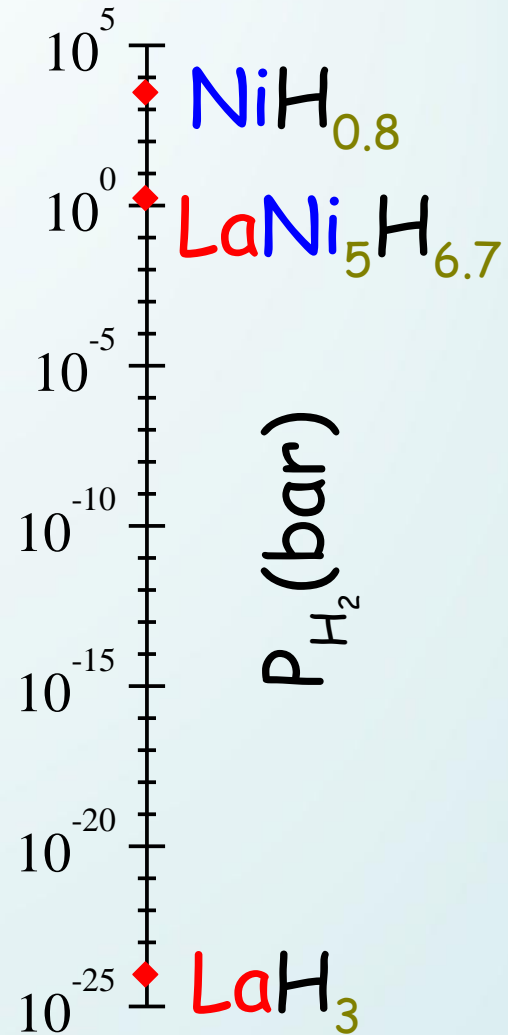
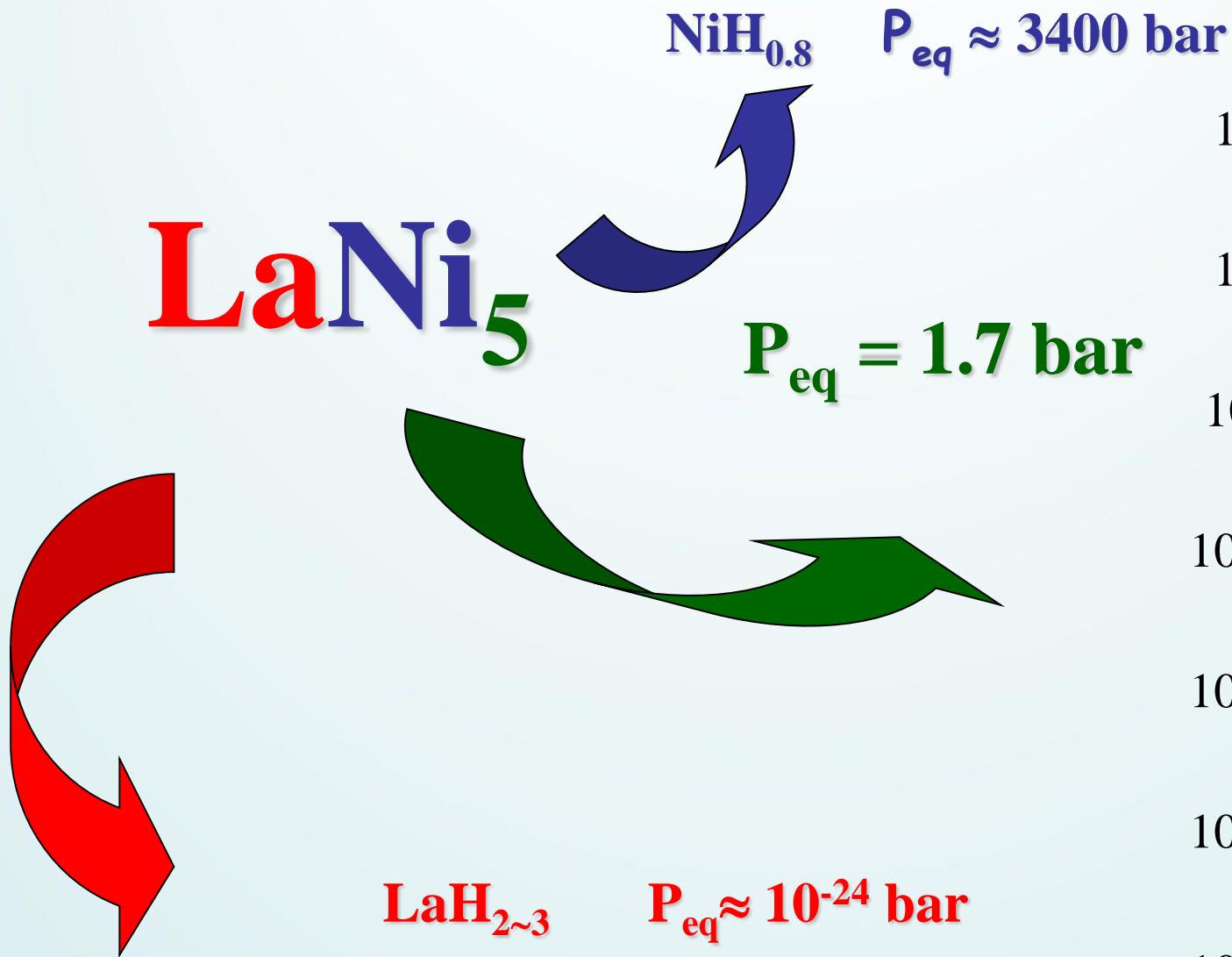


P_{H_2}



↪ Réaction réversible à température et pression ambiante

Pression d'équilibre à 25°C

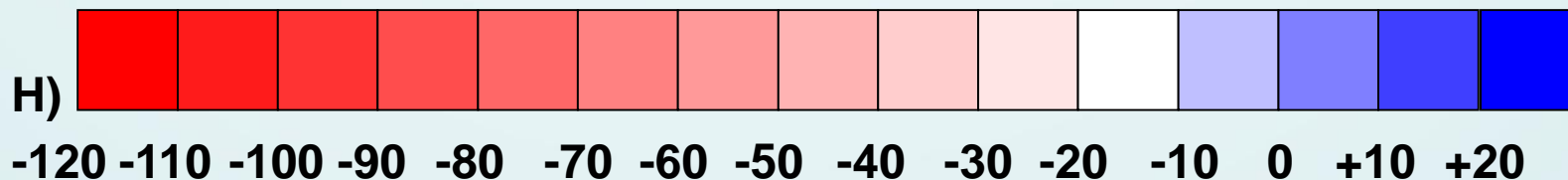


Hydrures des éléments purs

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|----|-----------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| 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 | | | | | | | | | |

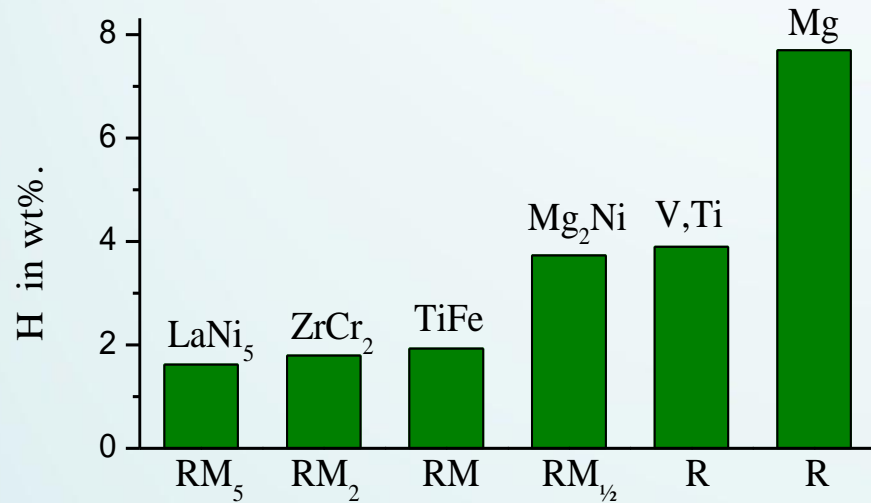
| | | | | | | | | | | | | | |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |
| Th | Pa | U | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No | Lr |

ΔH
(kJ/mol H)

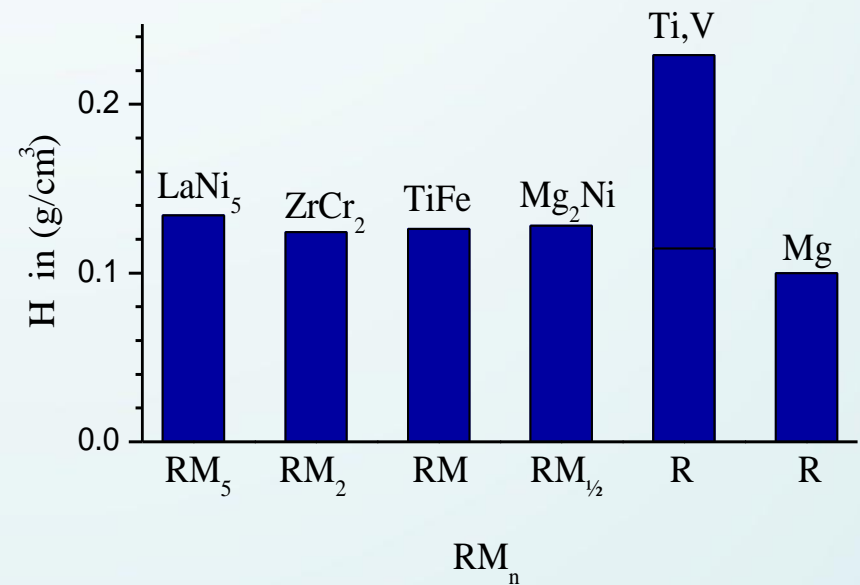


Comparaison entre différents composés métalliques

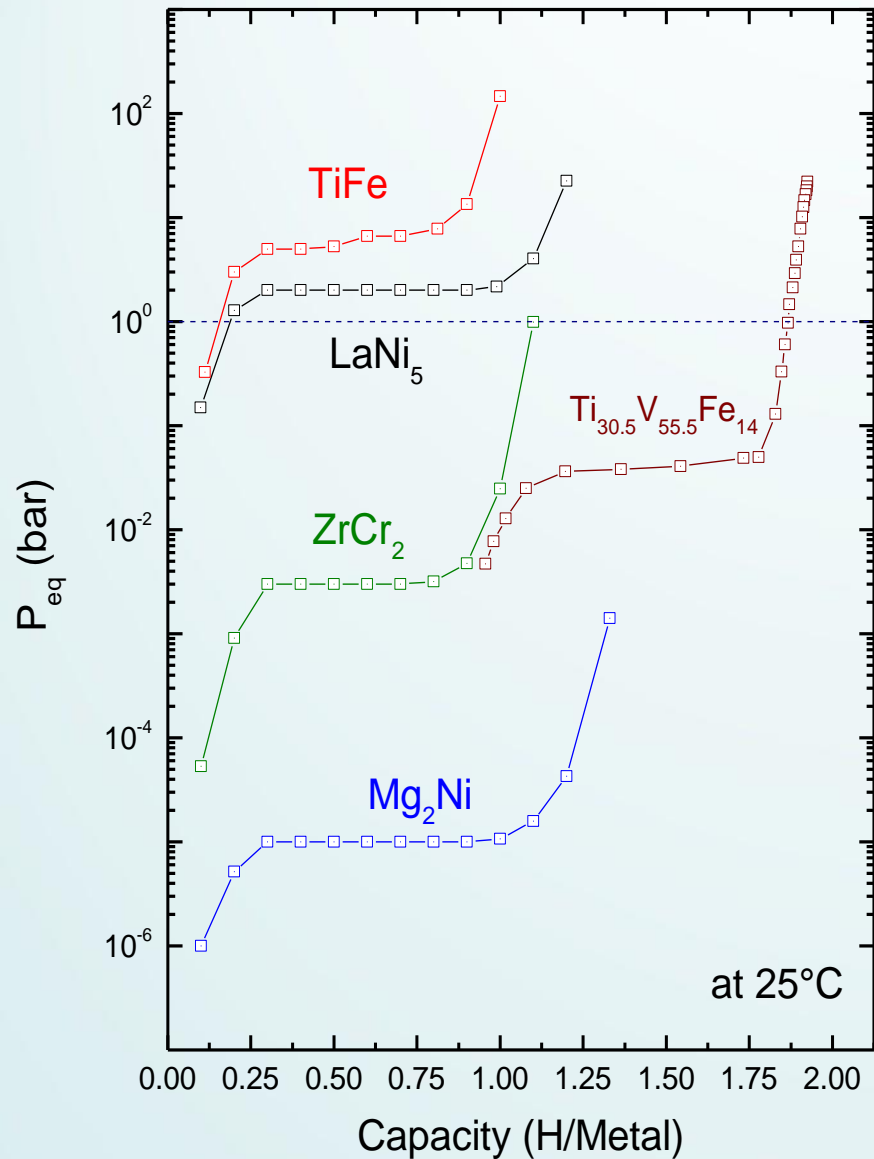
Capacités massiques



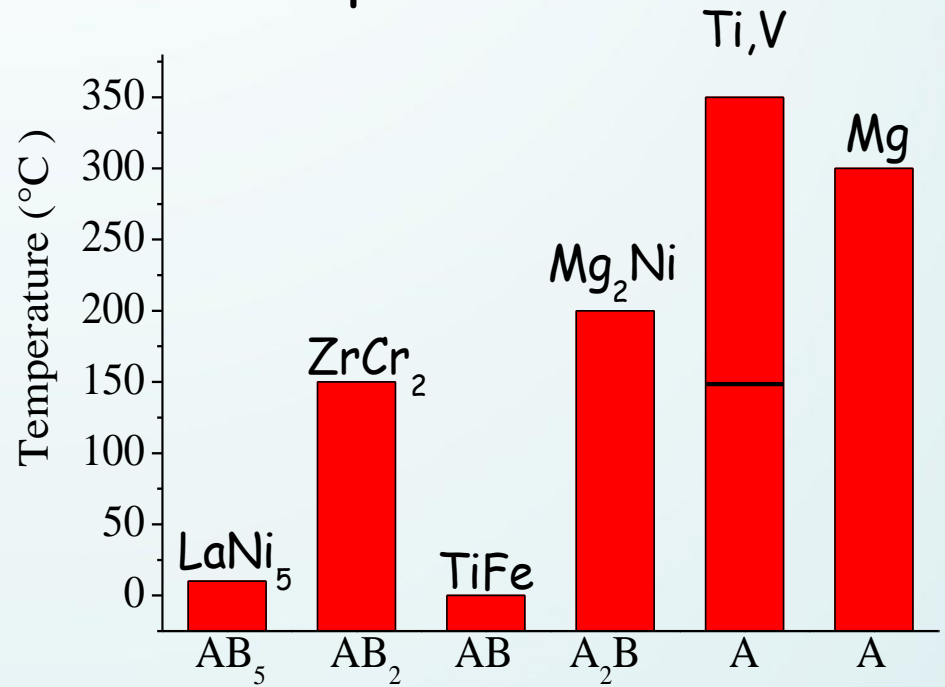
Capacités volumiques



Comparaison entre différents composés métalliques



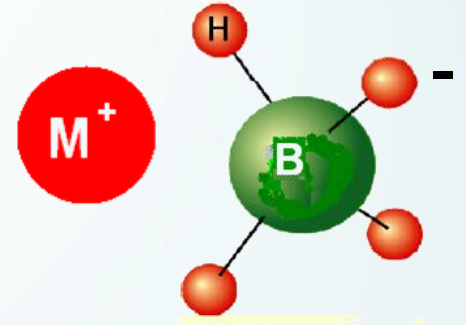
Température nécessaire pour 1 atm.



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

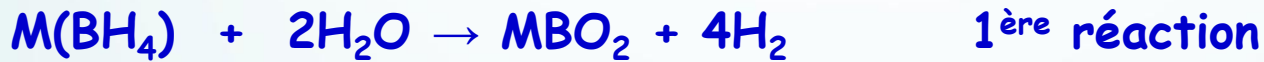


Cinétiques lentes, catalyseurs, températures élevées...

| 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

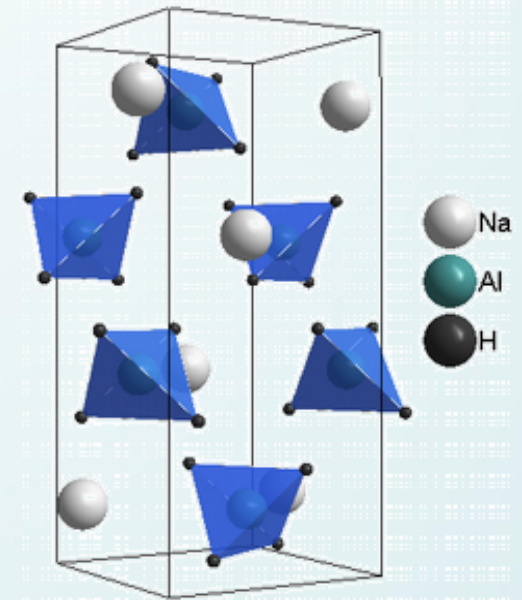
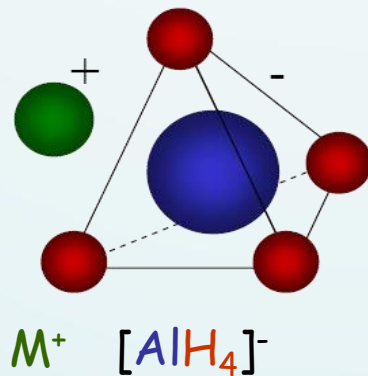
$\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ cristallise dans la solution, recyclage des borates...

| 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+}



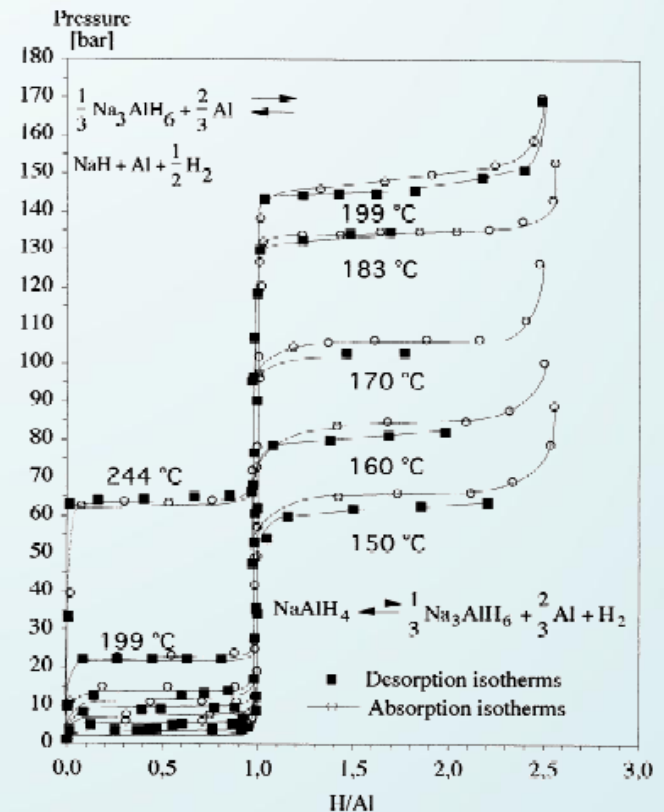
La réaction de désorption à lieu en 3 étapes pour NaAlH₄ :



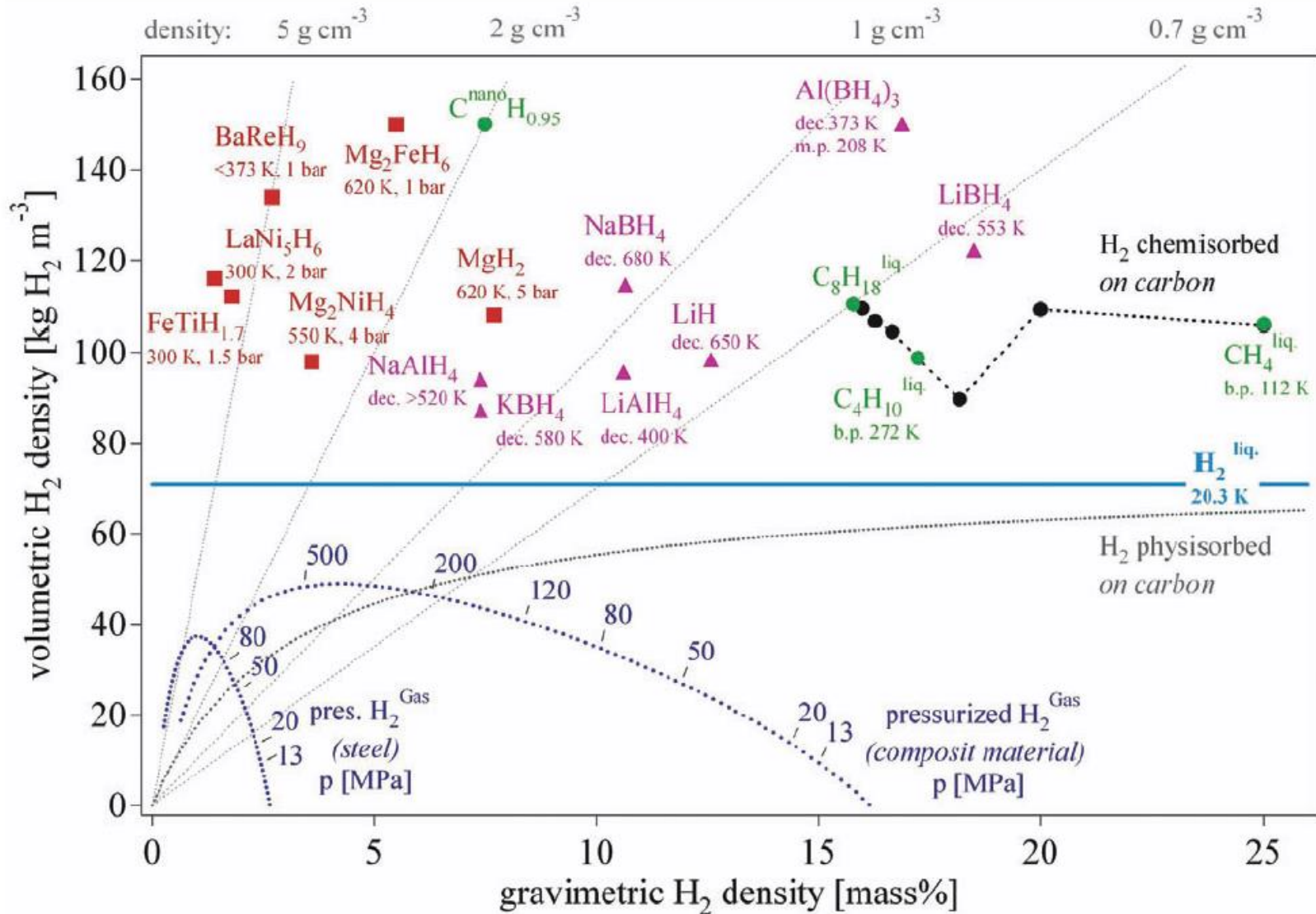
Seule les deux premières réactions sont réversibles !

| 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)



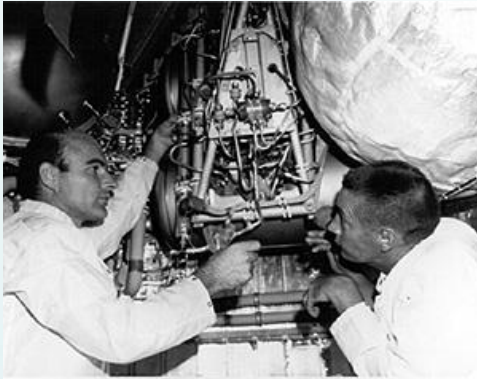
Comparaison entre différents modes de stockage



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

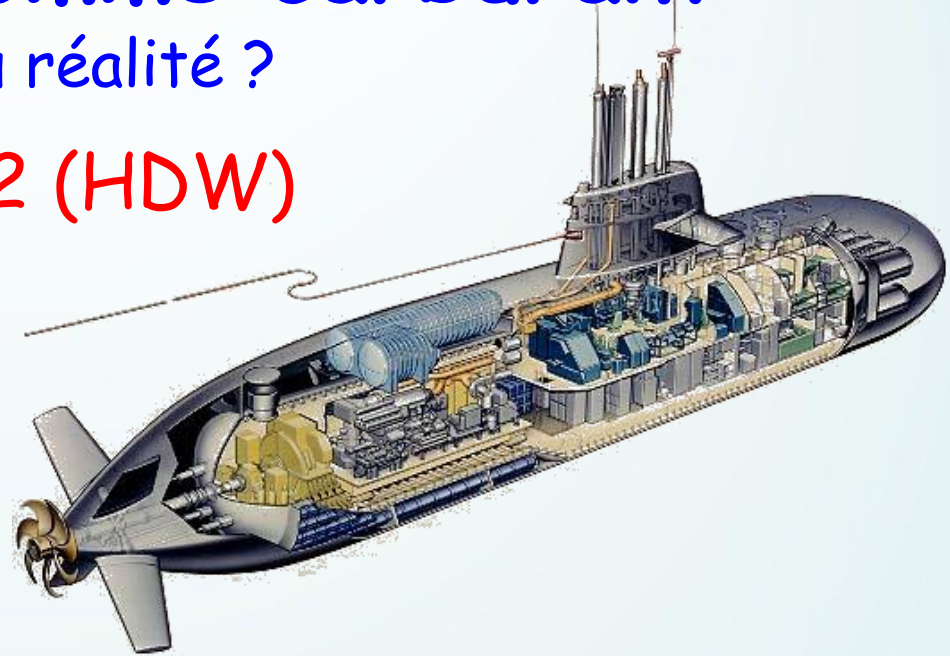
L'hydrogène comme carburant

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

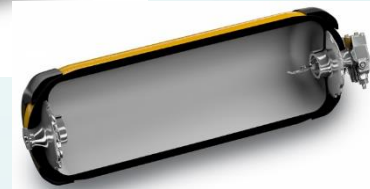
Rêve ou réalité ?

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

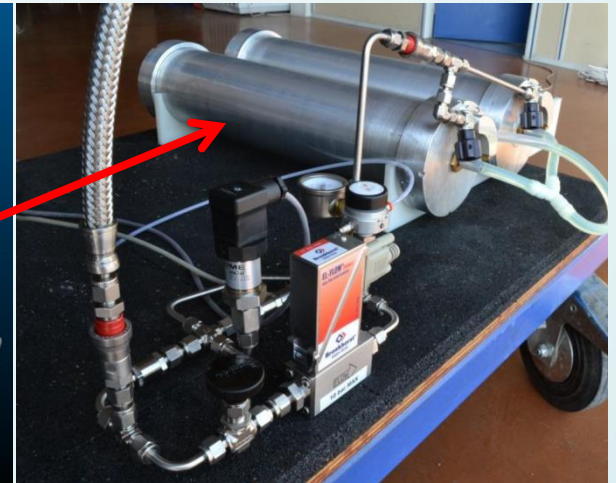
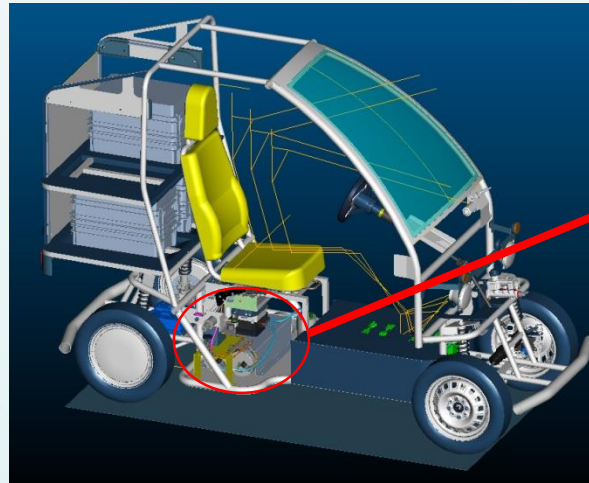
Rêve ou réalité ?

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 ?

