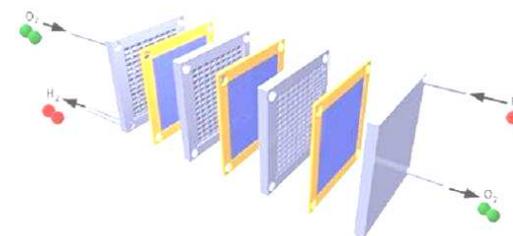


Hydrogène et Piles à combustible

C. TURPIN, chercheur CNRS

turpin@laplace.univ-tlse.fr



Avertissement:

La source de certaines photos ou schémas utilisés dans cette présentation n'est pas signalée. Elle a malheureusement été perdue au fil des « copier-coller ». L'auteur s'en excuse d'avance auprès des potentiels initiateurs de ces documents qui liraient cette présentation et qui se sentiraient « spoliés ».

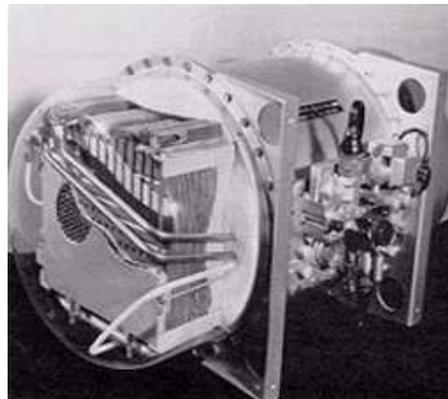
Merci d'avance de le signaler à l'adresse suivante:
turpin@laplace.univ-tlse.fr



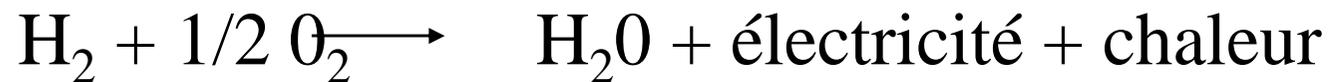
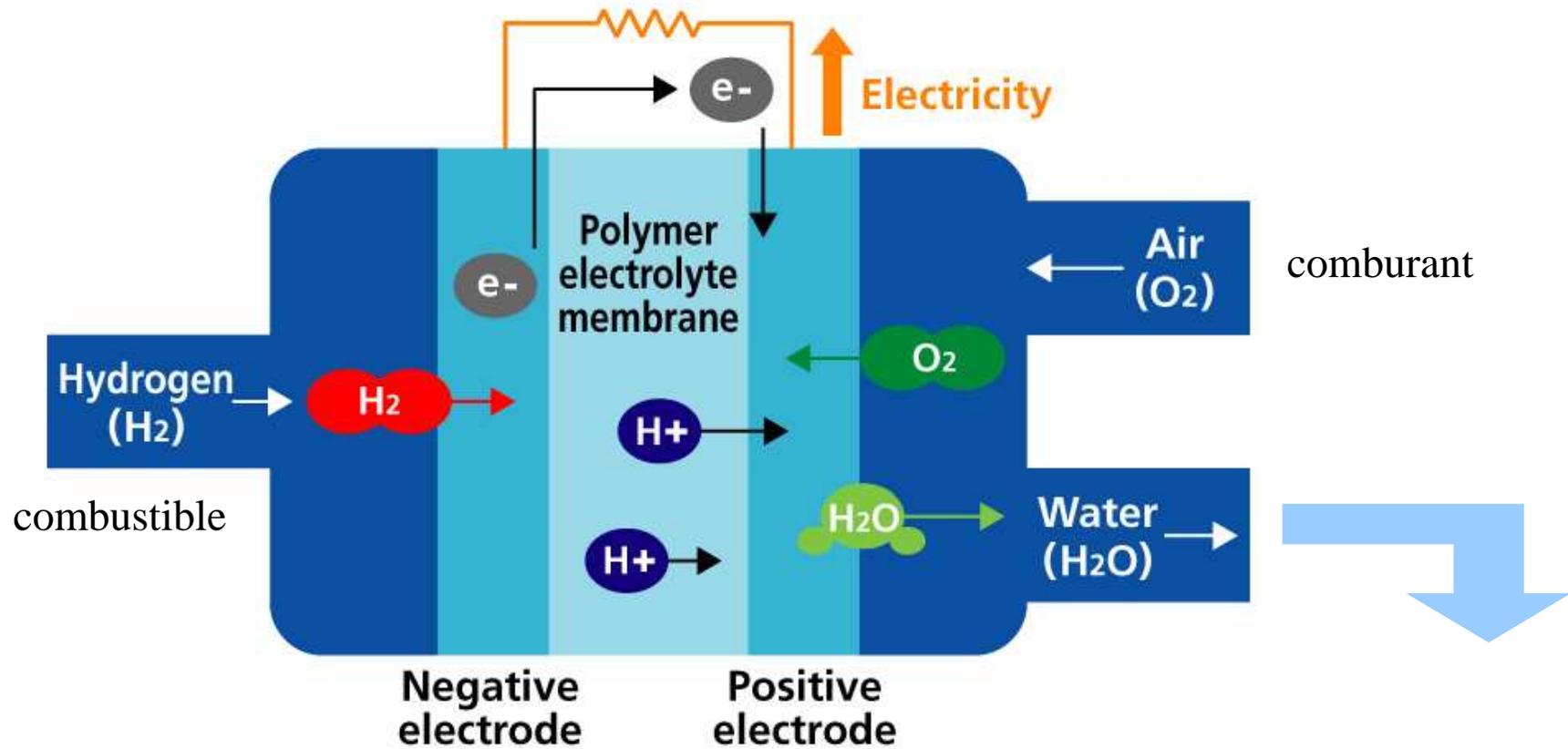
- 1760 → H. Cavendish (GB): principales propriétés de H_2
- **1839 → W. Grove (GB): 1^{ère} PAC à acide sulfurique**
- 1859 → G. Planté (F): 1^{er} accumulateur au plomb
- 1871 → Z. Gramme (B): 1^{ère} dynamo industrielle

⇒ chaîne complète de traction électrique **PROPRE**

- années 70 → General Electric: 2 modules de 1kW (GEMINI)



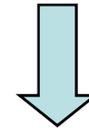
⇒ véritable point de départ





- La pile à combustible à H₂ met en œuvre la réaction d'oxydoréduction entre les couples H⁺/H₂ et O₂/H₂O

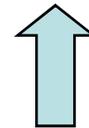
⇒ **SYNTHESE DE L'EAU**



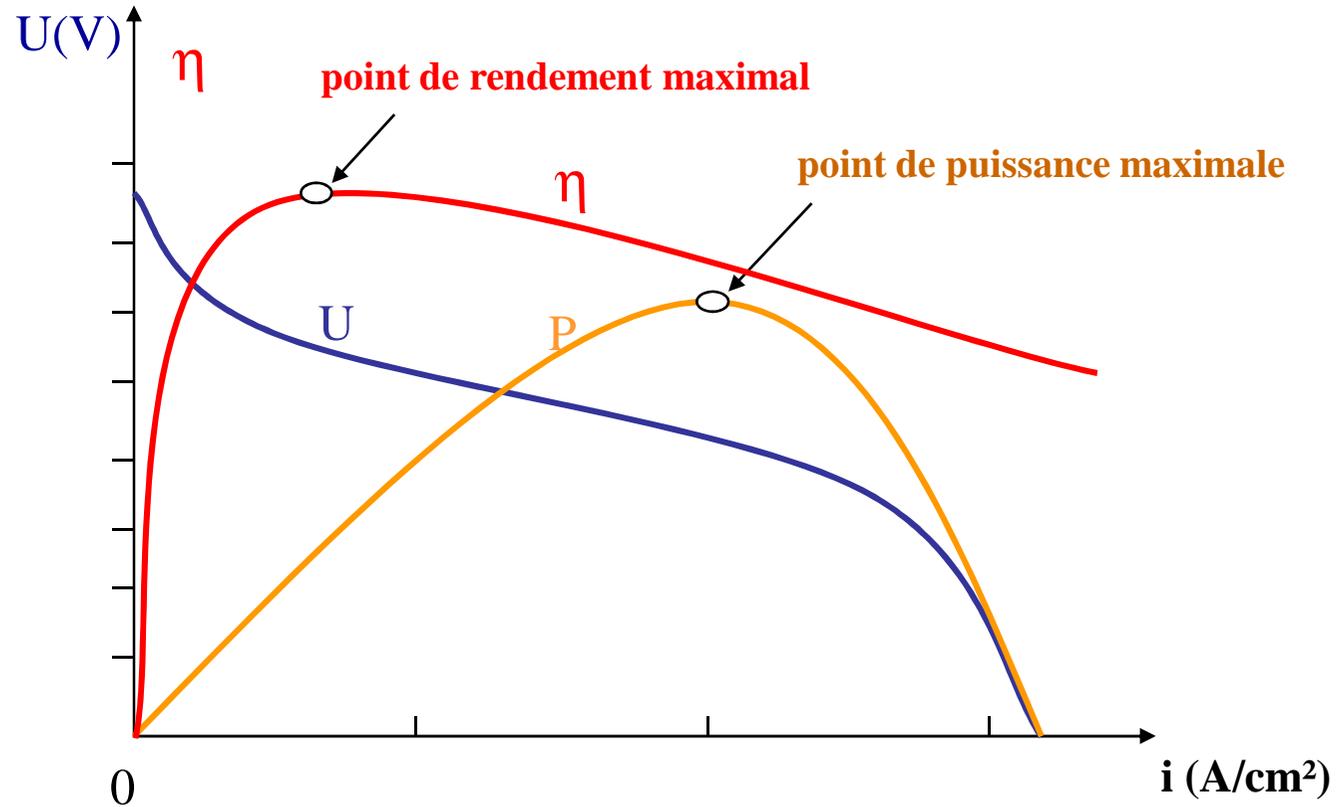
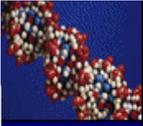
énergie électrique
chaleur

- L'électrolyse de l'eau met en œuvre les mêmes couples d'oxydoréduction

⇒ **SYNTHESE DE L'HYDROGENE**

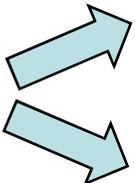


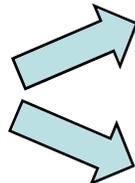
énergie électrique



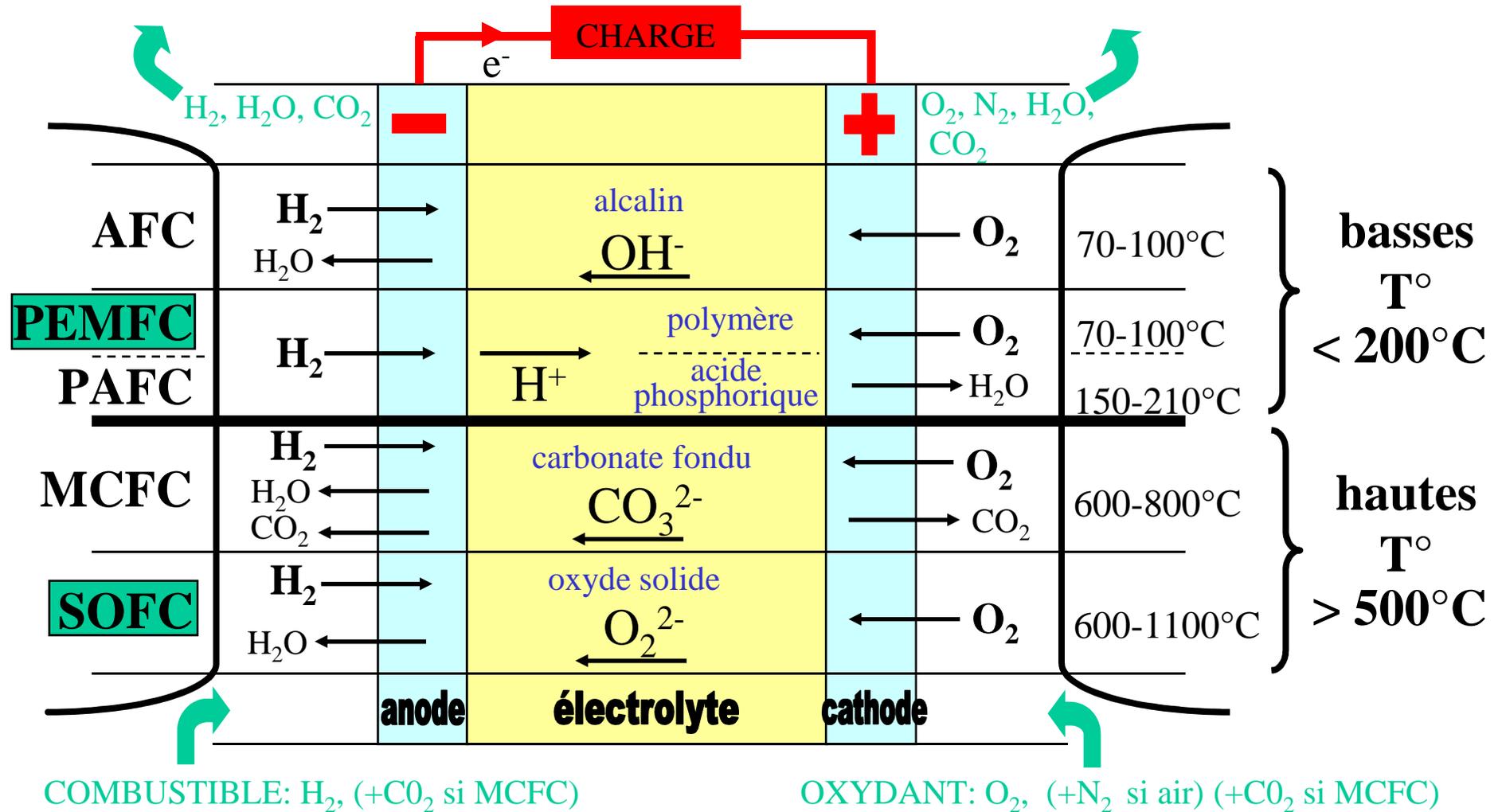
- rendement élevé même à faible charge
- faible tension \Rightarrow empilement de cellules



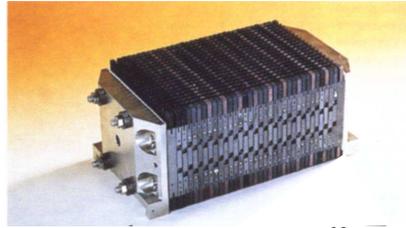
- électrolyte  NOM de la pile à combustible
nature des porteurs de charges

- classement  TEMPERATURE de fonctionnement 
 - basse (<200°C)
 - haute (>500°C)

- sigles :
 - AFC : Alkaline Fuel Cell
 - DMFC : Direct Methanol Fuel Cell (PEM)
 - FC : Fuel Cell
 - MCFC : Molten Carbonate Fuel Cell
 - PAFC : Phosphoric Acid Fuel Cell
 - PEMFC : Proton Exchange Membrane Fuel Cell
 - SOFC : Solid Oxide Fuel Cell
 - Pile à Combustible Alcaline
 - Pile à Combustible à Méthanol Direct
 - PAC : Pile à Combustible
 - Pile à Combustible à Carbonates Fondus
 - Pile à Combustible à Acide Phosphorique
 - Pile à Combustible à Membrane Echangeuse de Protons
 - Pile à Combustible à Oxydes Solides



	AFC	PEMFC	PAFC	MCFC	SOFC
puissance	1W-100kW	1W-10MW	200kW-10MW	500kW-100MW	1kW-10MW
densité de courant	0.4 A/cm ²	→ 2 A/cm ²	0.4 A/cm ²	0.3 A/cm ²	→ 1 A/cm ²
état d'avancement	mature	développement très avancé	aboutie	R&D	R&D, expérimentale
applications	espace, défense	espace, transport, stationnaires, portables	stationnaire (cogénération) bateau	stationnaire (cogénération) → sites isolés, bateau	stationnaire (cogénération), → domestiques
fabricants	IFC	Ballard, Hydrogenics, Héliion, Axane, constructeurs automobiles (Honda, GM, Toyota...)	ONSI (IFC), Fuji	MTU, ERC, MC Power	Westinghouse Delphi



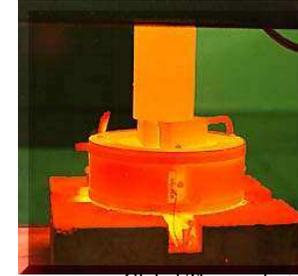
Nuvera

PEMFC

(70°C-100°C)

- montée en puissance rapide
- basse température
- pas de corrosion
- fabrication relativement aisée
- compacte

- asphyxie par le CO
- empoisonnement par le soufre
- cogénération difficile
- évacuation des calories difficile
- composants coûteux (platine)



Global Thermoelectric

SOFC

(600°C-1100°C)

- excellent rendement
- reformage interne possible
- pas de métaux précieux
- valorisation de la chaleur

- contraintes extrêmes (htes T°)
- résistivité de l'électrolyte élevée
- temps de démarrage long



PEMFC

(70°C-100°C)

- état de développement très avancé
- en petite série depuis 2010
- puissance massique : qqkW/kg*
- puissance volumique :
 - qqkW/L (PAC)*
 - >500W/L (système complet)*
- coût actuel : 1500 à 3000€/kWe
- coût visé stationnaire : 500€/kWe
- coût visé automobile: 50€/kWe

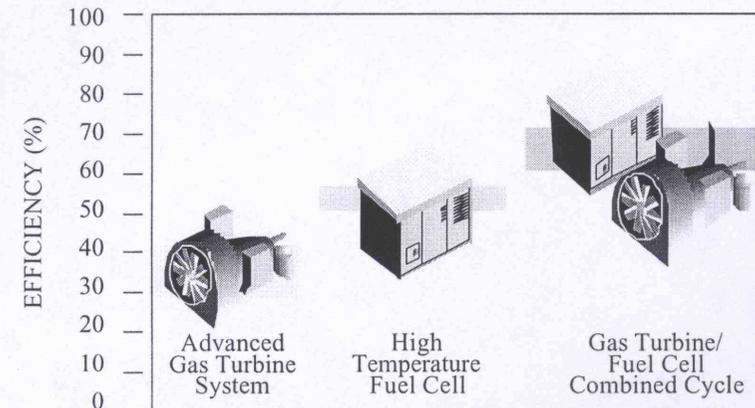
Pb : coût catalyseurs (Pt)
chaleur BT° : 80°C
fiabilité, durée de vie

*valeurs cibles

SOFC

(600°C-1100°C)

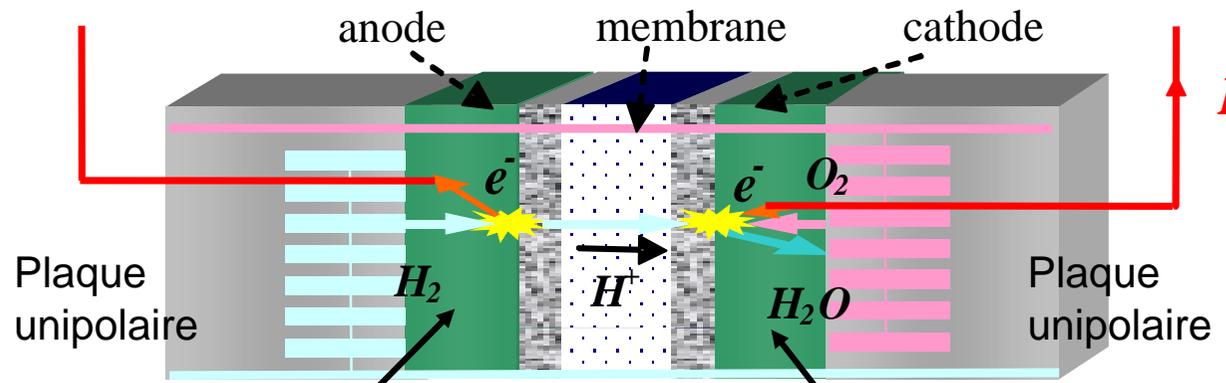
- recherche et développement
- vers 2015?
- grand espoir pour la cogénération



Pb : haute T°
tenue matériaux
fiabilité, durée de vie



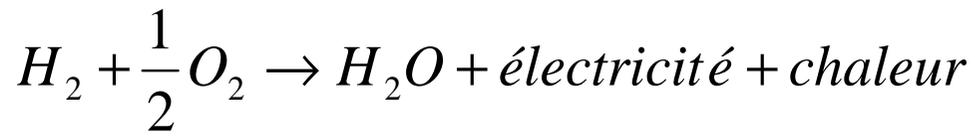
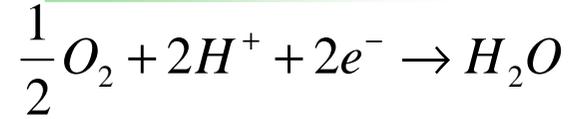
Monocellule PEMFC



Anode: oxydation



Cathode : réduction





Monocellule commerciale PEMFC H2/O2 15W testée au LAPLACE



Potentiel théorique

On définit E_{rev} comme étant la tension maximale et théorique que puisse délivrer un générateur électrochimique.

E_{rev} est le potentiel thermodynamique (réversible) théorique qui traduit la transformation de l'énergie chimique en énergie électrique :

$$E_{rev} = -\frac{\Delta G}{nF}$$

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

Energie chimique

Energie électrique

Chaleur de réaction

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \cdot \ln \left(\frac{1}{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{\frac{1}{2}}} \right) \quad (\text{loi de Nernst})$$

ΔG : énergie libre de réaction (237kJ/mol à 1bar, 25°C)
 n: nombre de moles échangées dans la réaction
 F: constante de Faraday 96485 C.mol⁻¹



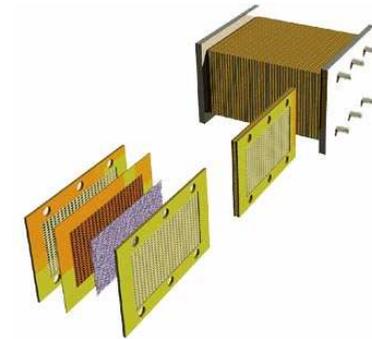
$$E^o = -\frac{\Delta G^o}{2F} = 1.23V$$

avec T=298 K et P=1 bar

1 cellule élémentaire délivre une très basse tension



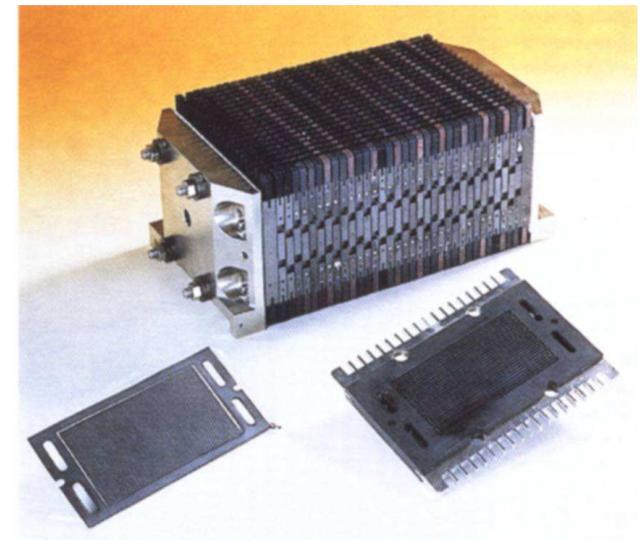
mise en série/empilement
de N cellules pour offrir des niveaux de tension plus élevés



STACK



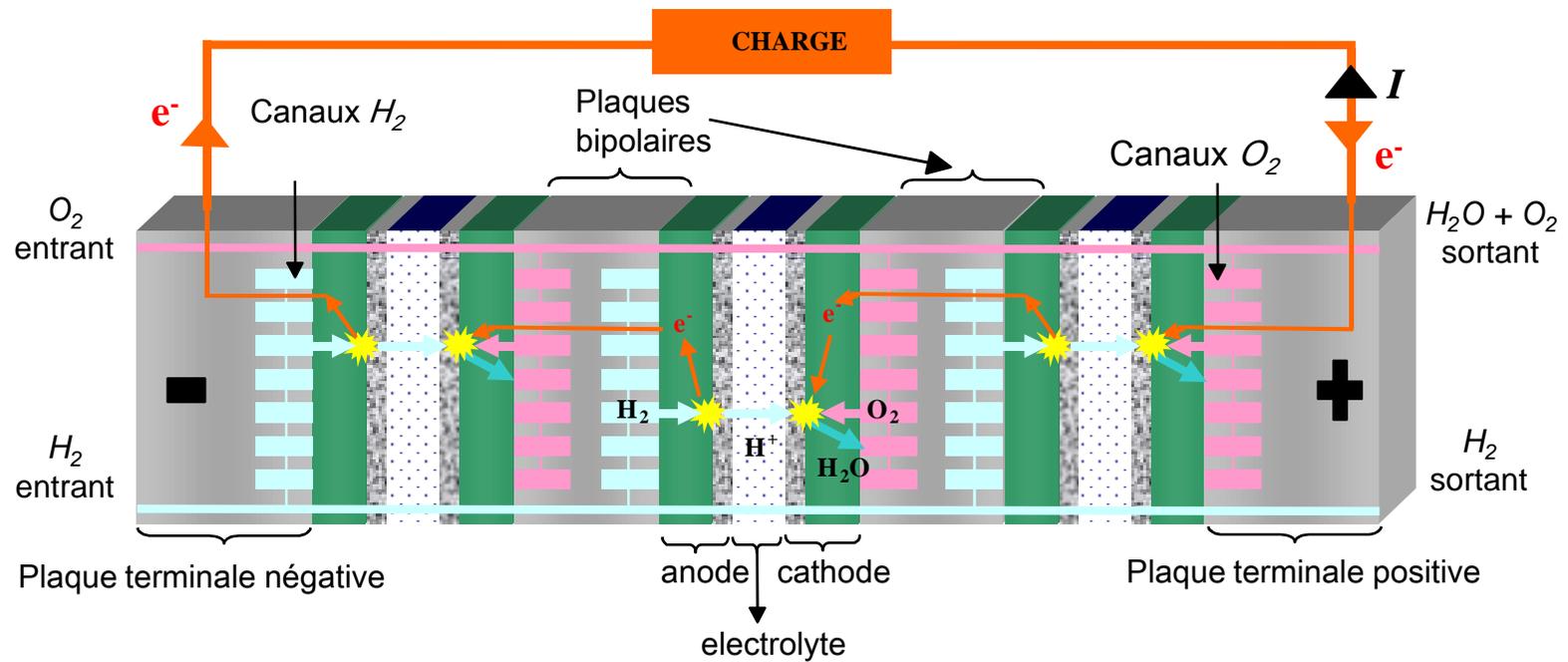
Stack de 10 cellules SOFC Global Thermoelectric



Stack de 35 cellules PEMFC (NUEVERA) 15



Stack de trois cellules PEMFC

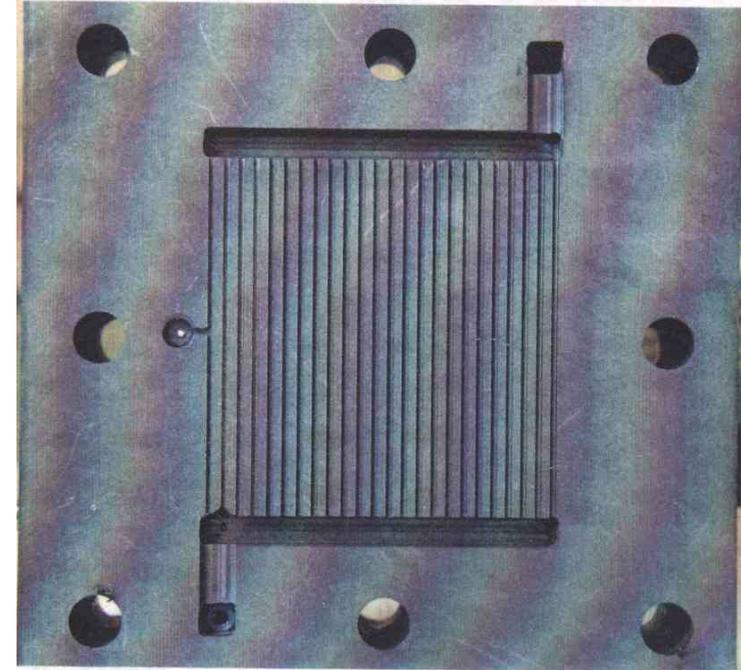




PEMFC

Fonctions multiples assurées par les plaques bipolaires :

- frontière entre deux cellules (tenue mécanique, séparation des réactifs)
- canaux d'alimentation en gaz sur 2 faces (distribution homogène)
- liaison électrique entre cellules et le circuit externe
- évacuation de l'eau produite et excès de gaz
- lien avec les échangeurs de chaleur



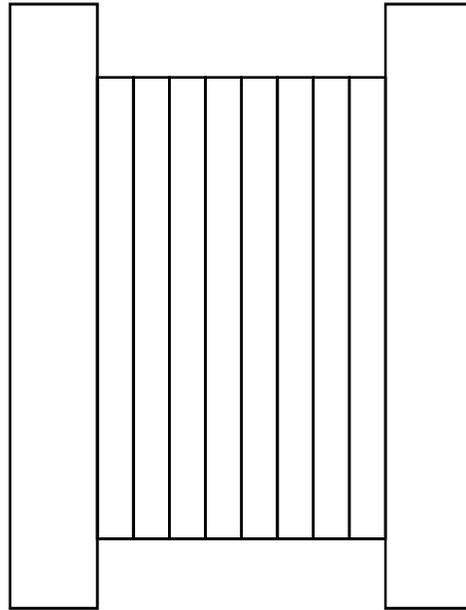
Graphite

Composite

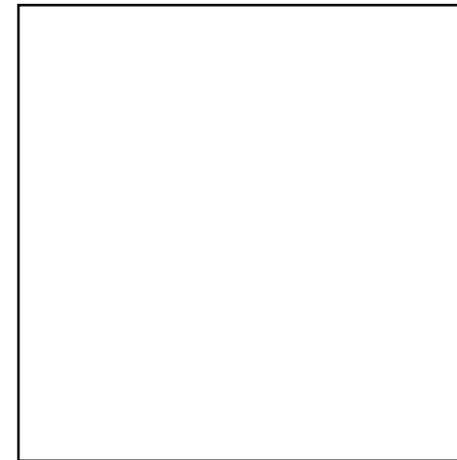
Métal



■ Degrés de liberté dans la conception d'une pile à combustible



N : nombre de cellules mises en série
⇒ tension totale du stack



S : surface d'une cellule
⇒ courant du stack

⇒ **pile sur mesure**



■ Degrés de liberté dans la conception d'une pile à combustible

■ Limites technologiques actuelles :

- $N \leq 100-200$ cellules (graphite)
- densité de courant $\leq 2\text{A}/\text{cm}^2$ (typique $0.6-0.8\text{A}/\text{cm}^2$)
- $S \leq 1000\text{cm}^2$

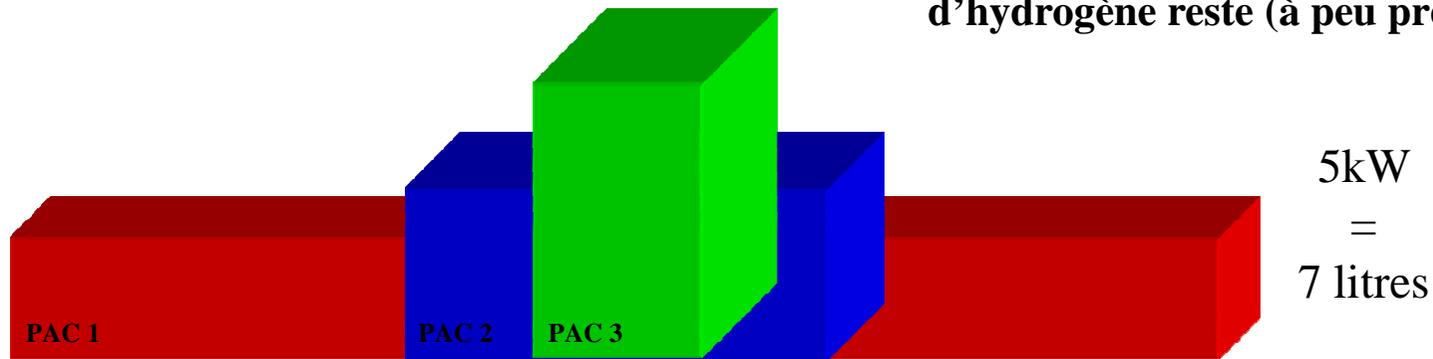
■ Caractéristiques nominales d'une cellule :

- tension d'utilisation nominale d'une cellule : $0.6\text{V}-0.7\text{V}$
- tension à vide d'une cellule : $0.9\text{V}-1\text{V}$

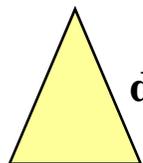
▪ Degrés de liberté dans la conception d'une pile à combustible

⇒ 3 exemples de conception d'une PEMFC de 5kW

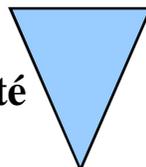
ATTENTION: le volume du réservoir d'hydrogène reste (à peu près) constant!



Electronique de puissance **Fabricants de PAC**



difficulté

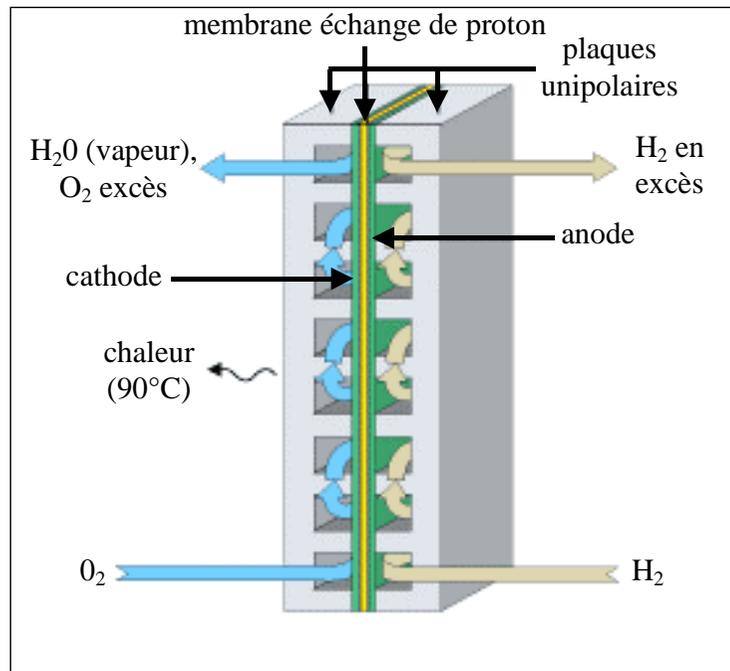


	nombre de cellules en série	tension nominale (V)	tension à vide (V)	courant nominal (A)	surface d'une cellule (cm ²)	longueur du stack (cm)	hauteur du stack (cm)	profondeur du stack (cm)
PAC 1	100	70	100	70	70	100	8.3	8.3
PAC 2	35	25	35	200	200	35	14	14
PAC 3	14	10	14	500	500	14	22.5	22.5

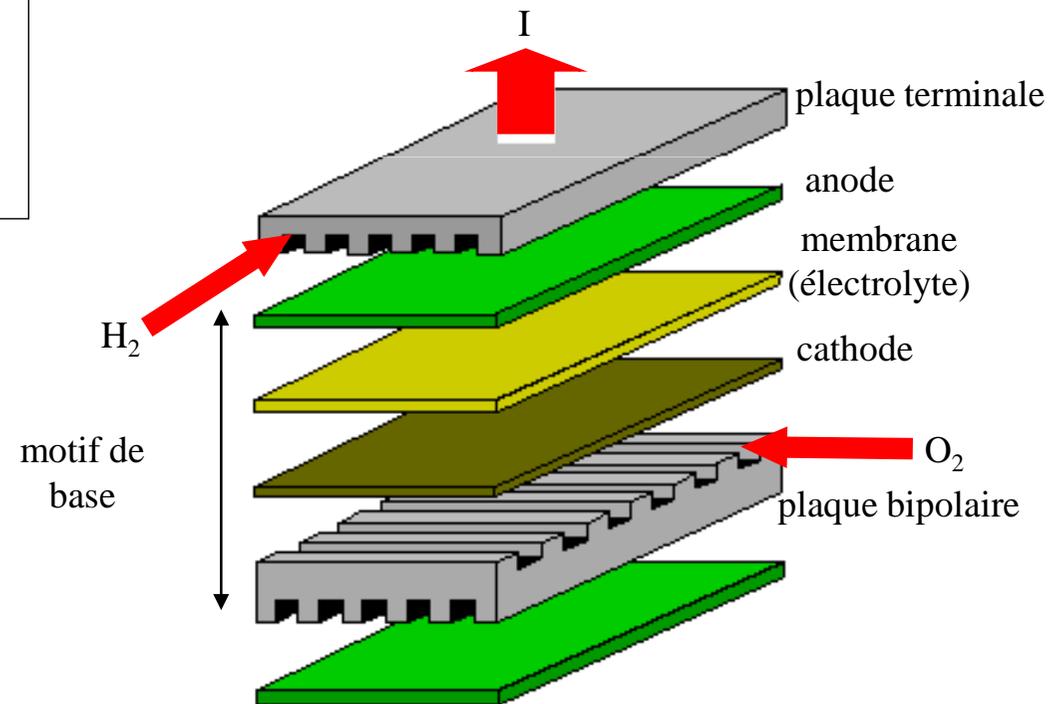
tension nominale : 0.7V

tension à vide : 1V

densité de courant nominal: 1A/cm²

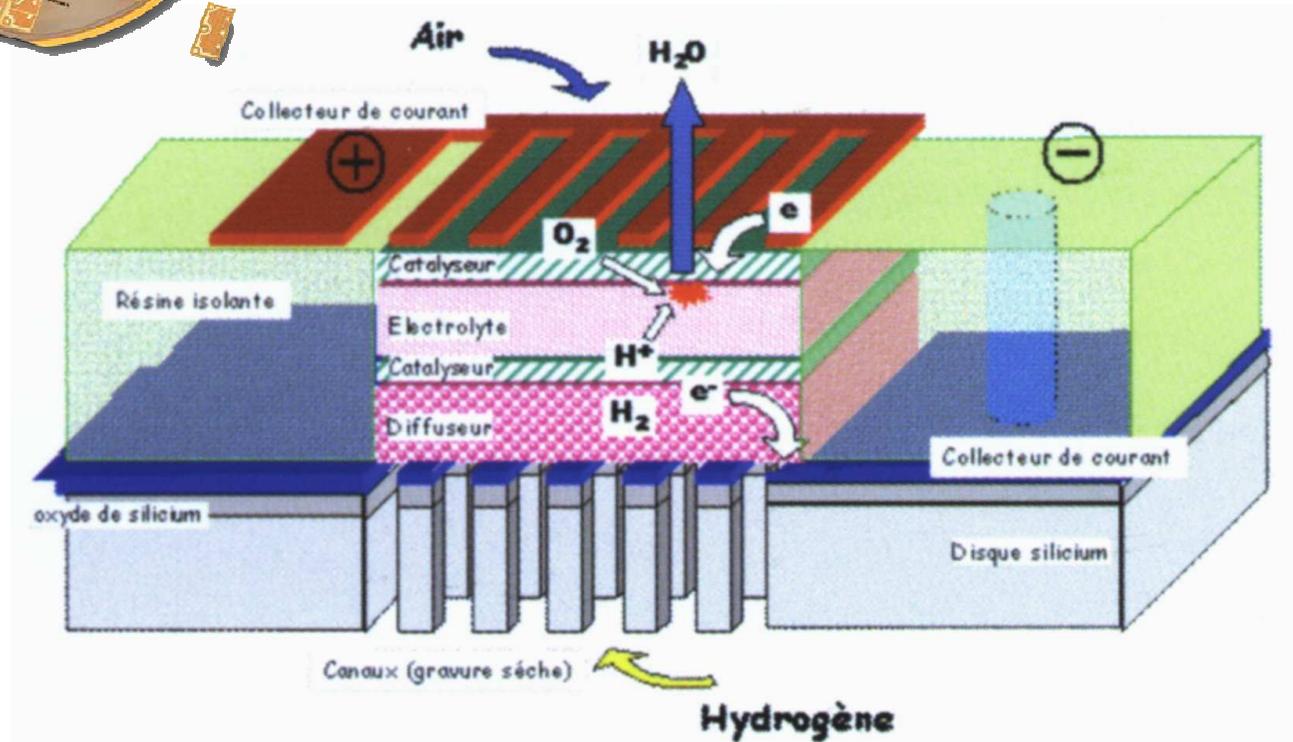
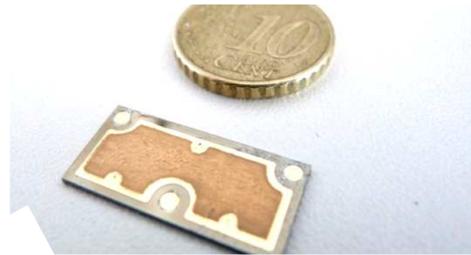
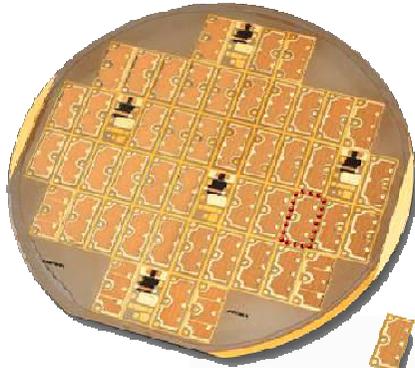


PEMFC



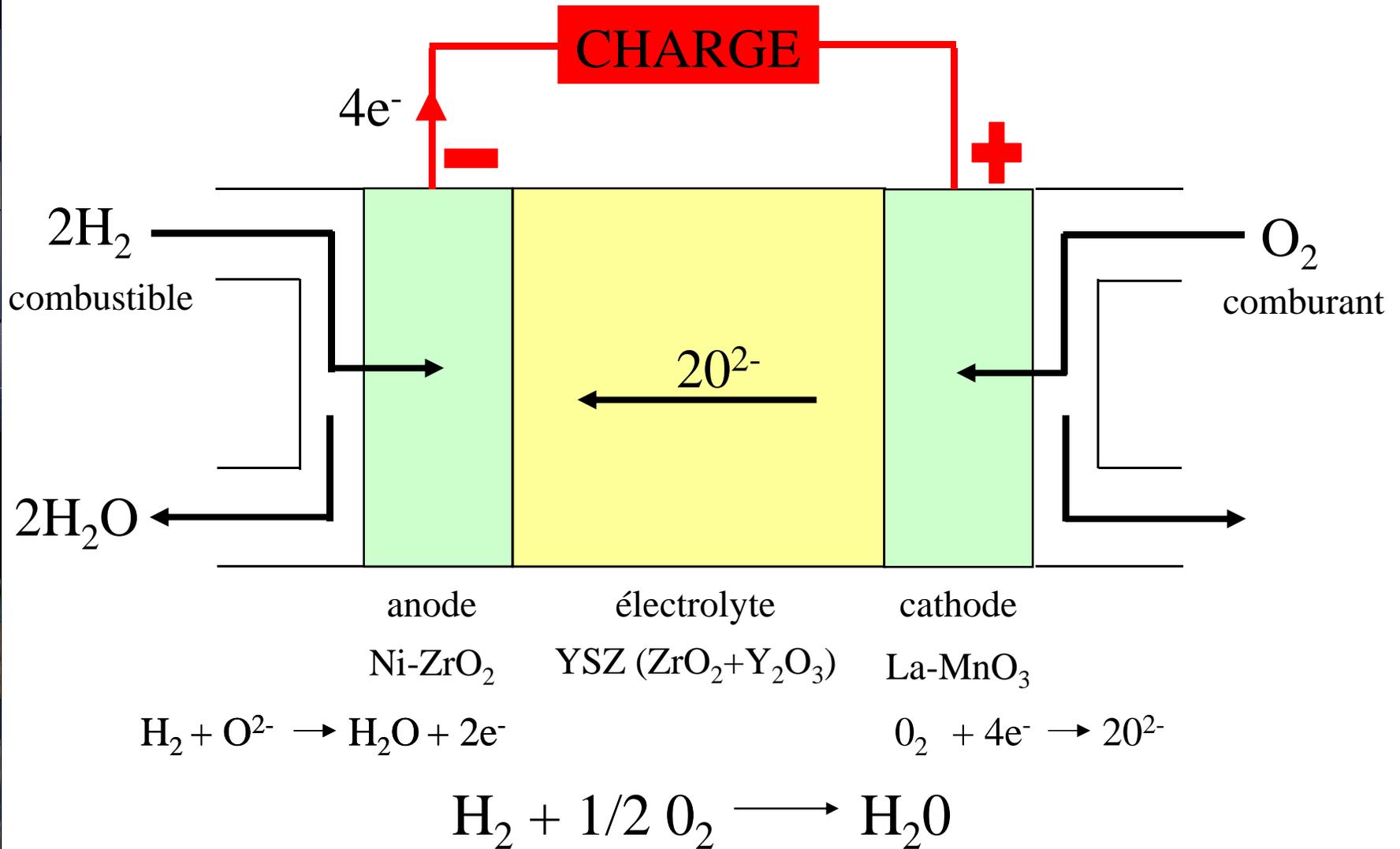
- ELECTRODES ($400\mu m$) :
feutre ou papier de carbone
+ pâte avec carbone platiné
+ PTFE ou Téflon (hydrophobe)
- ELECTROLYTE ($100\mu m$) :
Nafion, DOW, Aciplex, Gore
- PLAQUES BIPOLAIRES :
graphite, acier inoxydable, composite

PEMFC (faibles puissances)

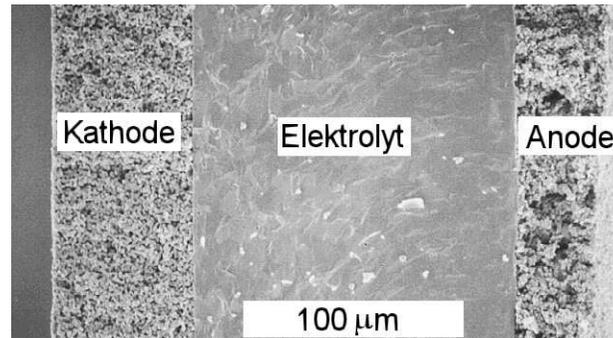


Cellule élémentaire (dépôt sur un substrat silicium)

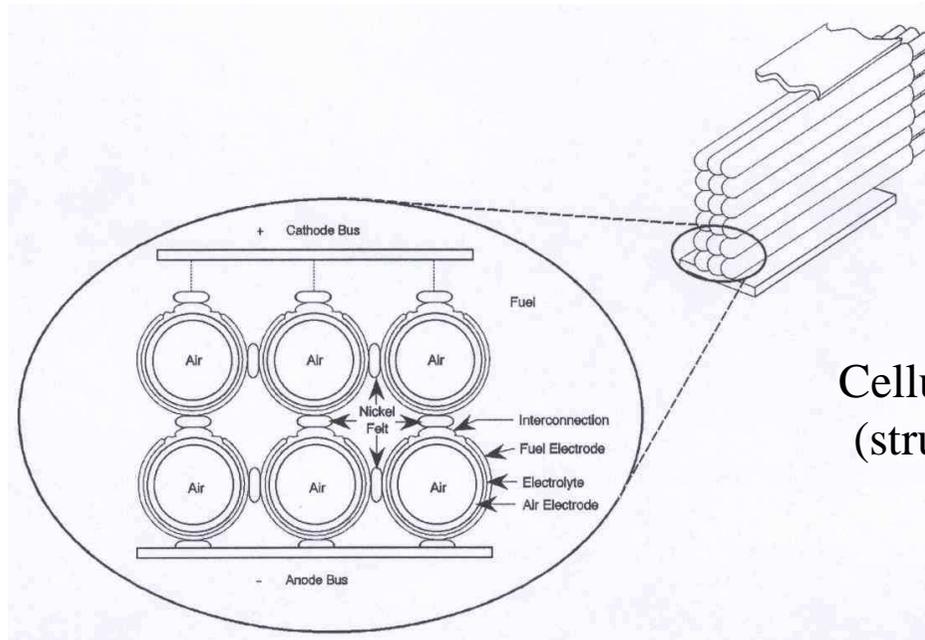
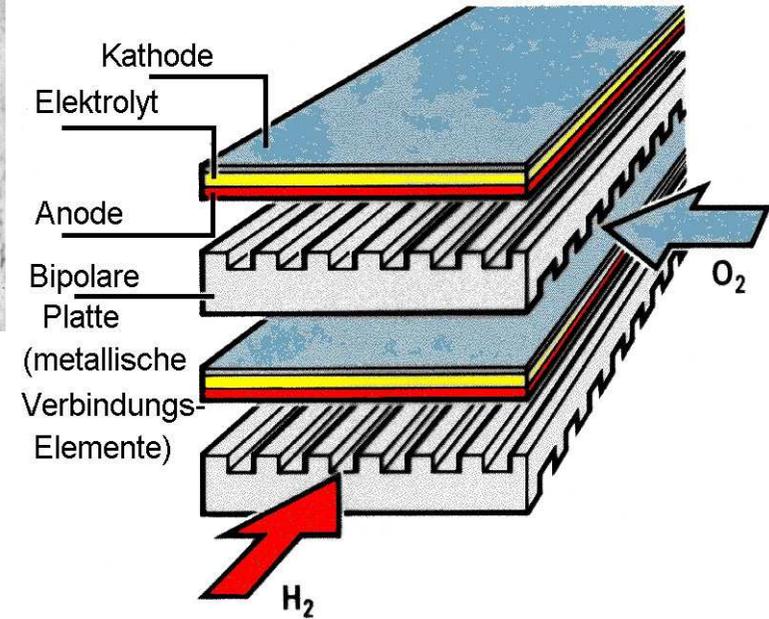
SOFC



SOFC



Cellule élémentaire (structure plane)

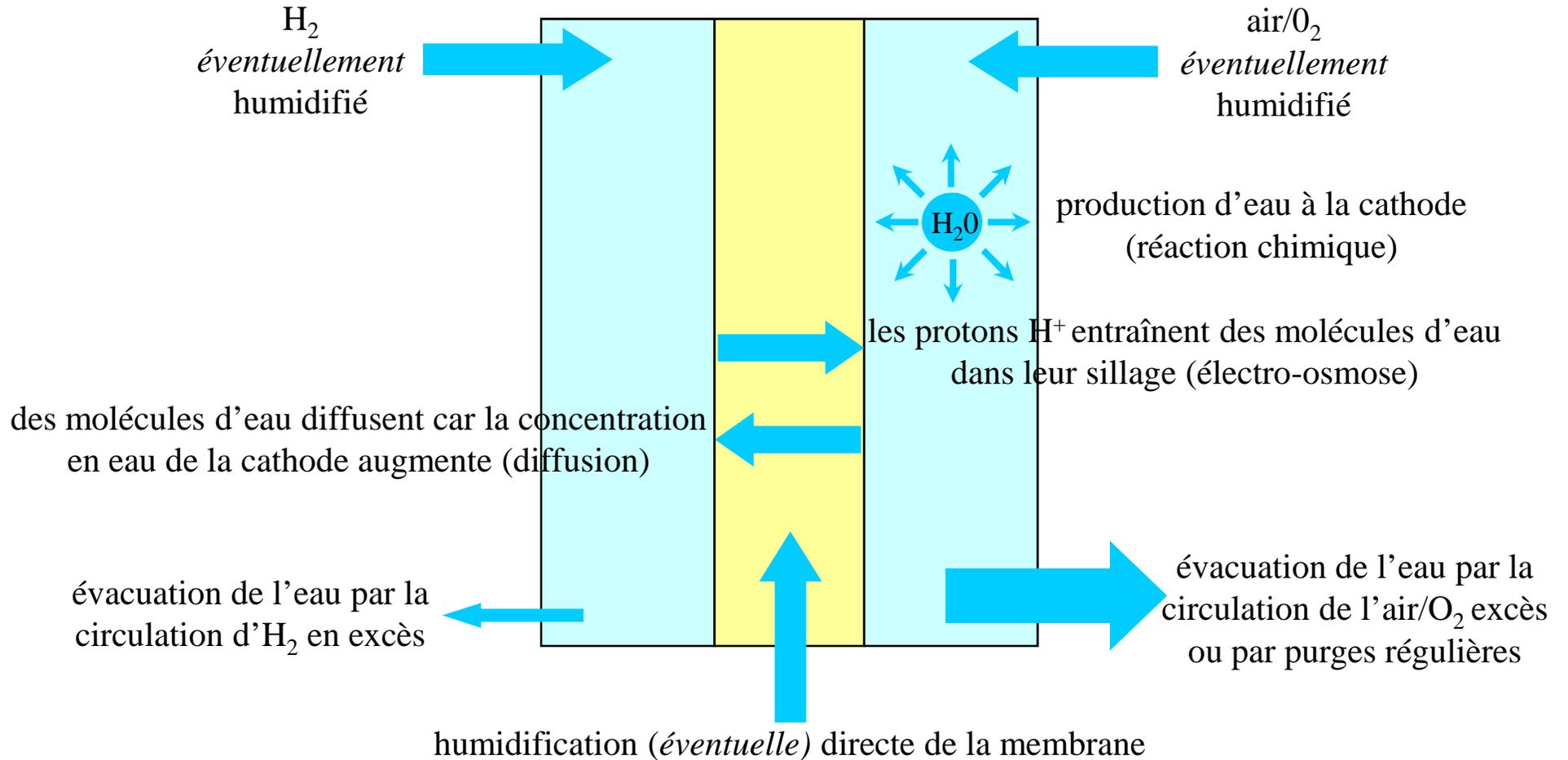


Cellules élémentaires (structure tubulaire)



PEMFC

Un point clé : la gestion de l'eau
 anode électrolyte cathode



PEMFC

Hydratation de la membrane

- obligatoire pour la majorité des cas (point sensible de cette technologie)
⇒ risque d'assèchement de la membrane ⇒ rupture de la membrane
- certaines membranes peuvent cependant s'en passer
⇒ ex : la membrane Gore présente une bonne conductivité ionique à 50/60°C
- 2 moyens classiques d'hydratation :
 - **hydratation des gaz (H_2 et/ou O_2) à l'entrée**
⇒ avantage : simplicité
⇒ inconvénient : membranes des cellules du cœur du stack difficiles à hydrater
 - **circuit d'eau hydratant directement chaque membrane**
⇒ avantage : permet d'assurer le contrôle de la température de la PAC (préchauffage pour le démarrage ou refroidissement)
⇒ inconvénient : complexe et délicat à réaliser



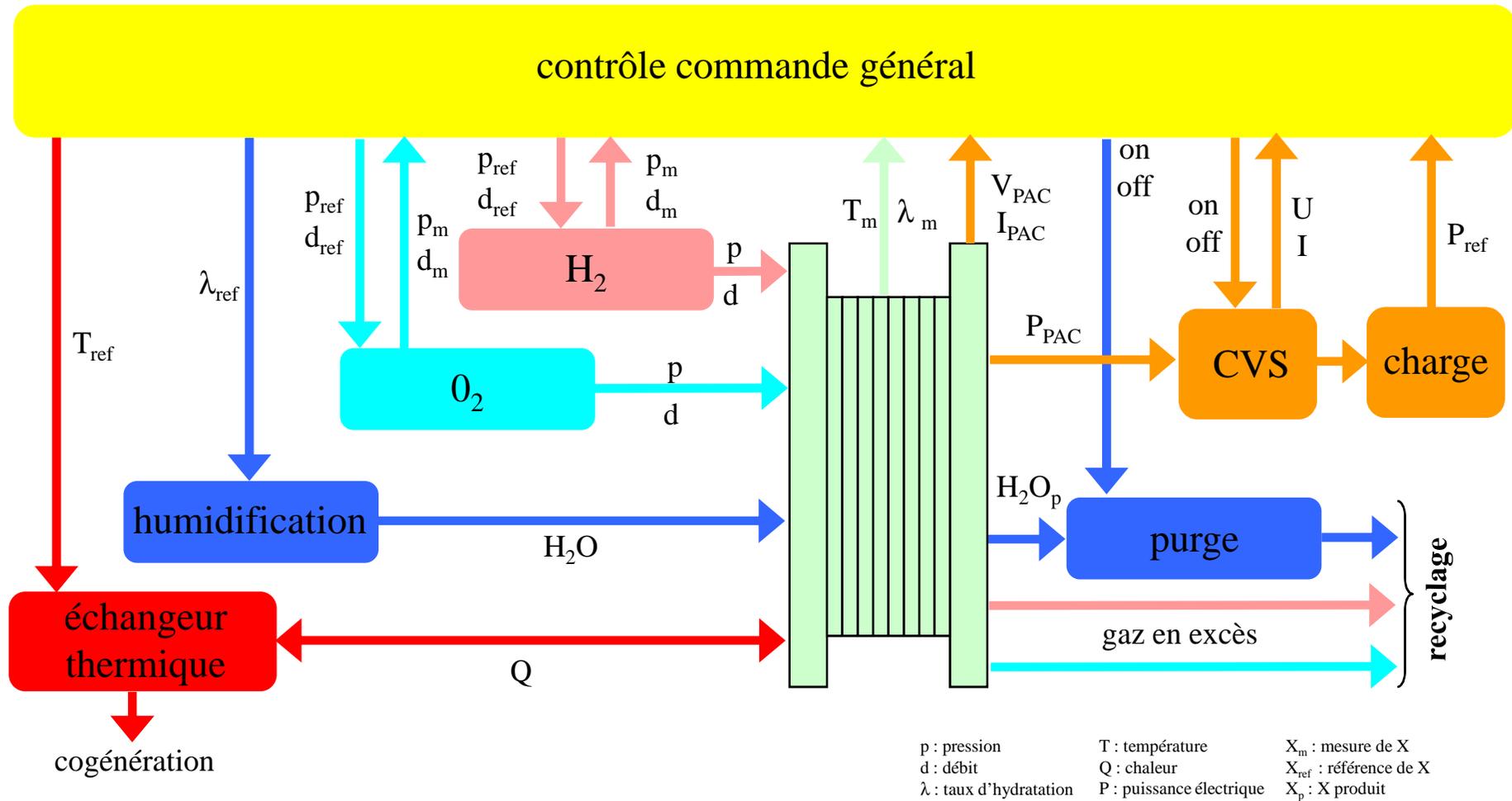
PEMFC

Refroidissement de la pile à combustible

- très important pour contrôler le point de fonctionnement en température et garantir un certain niveau de performances
- 4 moyens classiques de refroidissement :
 - **voie naturelle** : évacuation par convection et radiation au niveau des surfaces externes + circulation de l'air en excès à la cathode
 - **refroidissement par air pulsé** (ventilateurs) pour des PAC compactes
 - **circuit de refroidissement par air dédié**
 - **circuit de refroidissement par eau dédié**
⇒ peut servir à hydrater les membranes

PEMFC

Mise en œuvre d'une pile à combustible H₂/O₂



LES TRANSPORTS

- aérospatial
- automobile
 - deux roues
 - rail
 - camions
- transport maritime
 - sous-marins
 - aéronautique





Les Transports

- Deux roues
- Véhicules légers
- Véhicules lourds (rail – route)
- Transport maritime et sous-marins
- APU (Auxiliary Power Unit)

Plus de 600 systèmes mobiles à PAC en circulation dans le Monde (août 2005)



Source : AFH2

Prototype GM Sequel 2005
Pile PEM de 73 kW. Stockage hydrogène (8 kg)
sous 700 bars. Batterie Li ion 65 kW.
Autonomie 480 km.



DaimlerChrysler

- PAC 86 kW « Ballard » - H₂ 350 bars, hybride
- 60 en cours de fabrication dont une trentaine en circulation en sept. 2005 (15 aux USA)



California Hydrogen Highway

- En mars 2005: déjà 16 stations pour 95 véhicules
- En 2010: 2000 véhicules prévus avec 100 stations
- Autres projets similaires en Allemagne, Canada, Norvège



L'AUTOMOBILE



Source: AFH2

Toyota - FCHV-adv modèle 2009.
Livraison de 100 ex. prévu aux USA à
partir de 2010.

2009 - Peugeot 307 cc FiSyPAC
Prototype électrique (batteries Li-ion JCS)
équipé d'une pile à combustible CEA-PSA
de 20 kWe en "range extender".



Source: AFH2

L'AUTOMOBILE



Source: AFH2

2010 - Hyundai Tucson iX35
FCEV hybride (Li polymère 21 kW) 100 kW -
Bipolaires métalliques - Hydrogène 700 bars/5.6 kg
- Autonomie 640 km.

Prototype AUDI Q5 HFC présenté en octobre 2010.
Equipé d'une pile de 98 kW, hybridée avec une batterie
Li-ion de 1.3 kWh. Elle emporte 3,2 kg d'hydrogène
sous 700 bars pour une autonomie de 250 km.



Source: AFH2

LES APPLICATIONS STATIONNAIRES



Source: AFH2

**Générateur stationnaire de secours de 20 kW
Hélion Hydrogen Power - 2005**

Tertiaire, hôpitaux...

Résidentiel



Source: AFH2

**Pile stationnaire pour l'habitat particulier Ebara
Ballard / Tokyo Gas - 2008**

LES APPLICATIONS PORTABLES OU NOMADES



Proto de téléphone "FLASK" de chez NEC - 2008,



Chargeur de batteries HORIZON Fuel Cell Technologies MiniPak. Puissance 2W (5V - 400 mA). Cartouche d'hydrogène stocké sur hydrure rechargeable chez soi avec HydroFILL. Capacité cartouche: 15 Wh. 2010.



Proto Samsung



Source: AFH2

TOSHIBA Dynario DMFC (Méthanol)
Chargeur à pile DMFC pour nomade. Pré-commercialisé en novembre 2009 (3000 ex. distribués) au prix de 220 euros. Courant de charge 400 mA.

LES APPLICATIONS PORTABLES OU NOMADES



Source : AFH2

2004 - Caméscope de Sinclair Broadcast Group alimenté par une pile à combustible de Jadoo Power System



Source : AFH2

2005- Générateur portable de 100W à pile à combustible PEM de la société britannique Voller Energy Group



Source : AFH2

2006 - Ordinateur AVC Corp. équipé d'une pile DMFC Antig Tech. (Taiwan) de 45W pour 8h d'autonomie.



Source : AFH2

Pile 2kW – Axane - 2004

LES DEMONSTRATEURS AERONAUTIQUES

drones, avions satellites, petits avions, dirigeables, APU...



QUELQUES PROJETS AERONAUTIQUES

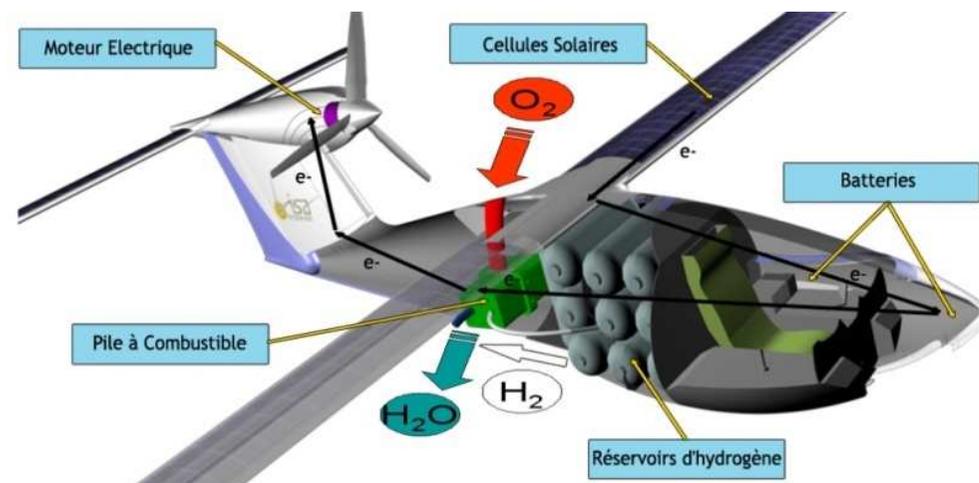
⇒ le projet **ENFICA-FC** en Italie, lancé en 2006 et censé s'achever fin 2009



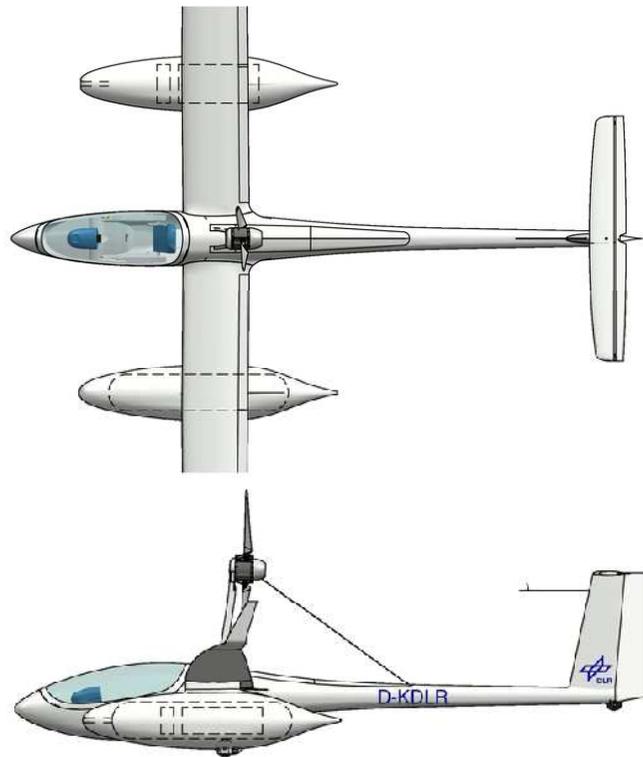
⇒ le projet **Hydrogenius** en Allemagne, qui ambitionne un baptême de l'air en 2010



⇒ le projet français **APACHE** lancé début 2009



QUELQUES PROJETS AERONAUTIQUES



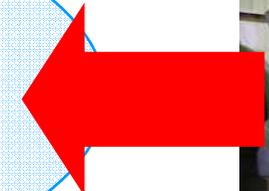
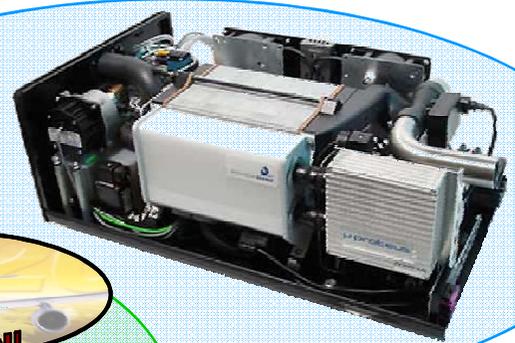
Drawing of the fuel-cell Antares DLR-H₂.

C. TURPIN



Copyright 2008 Lange Aviation GmbH

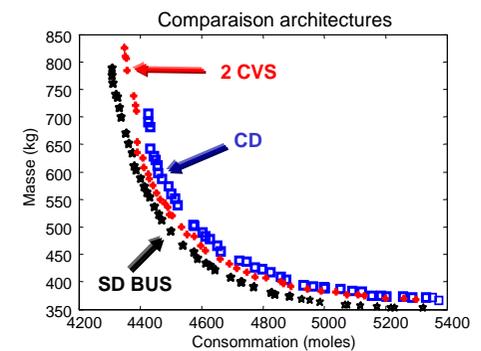
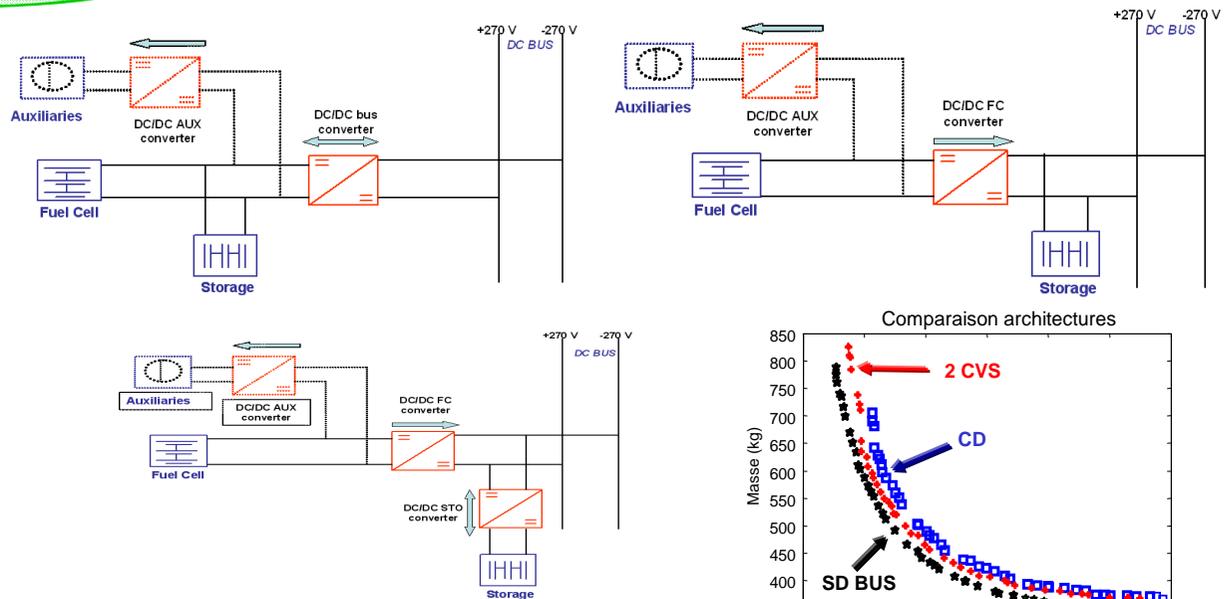
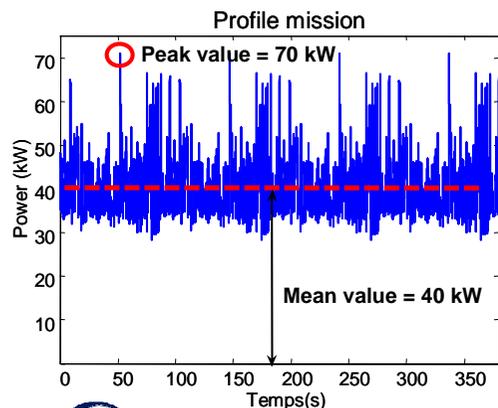
Projet européen CELINA AIRBUS - DASSAULT



Remplacement de la RAT (éolienne) pour le réseau de secours par une PAC hybridée par des supercondensateurs.

Architectures retenues et comparées:

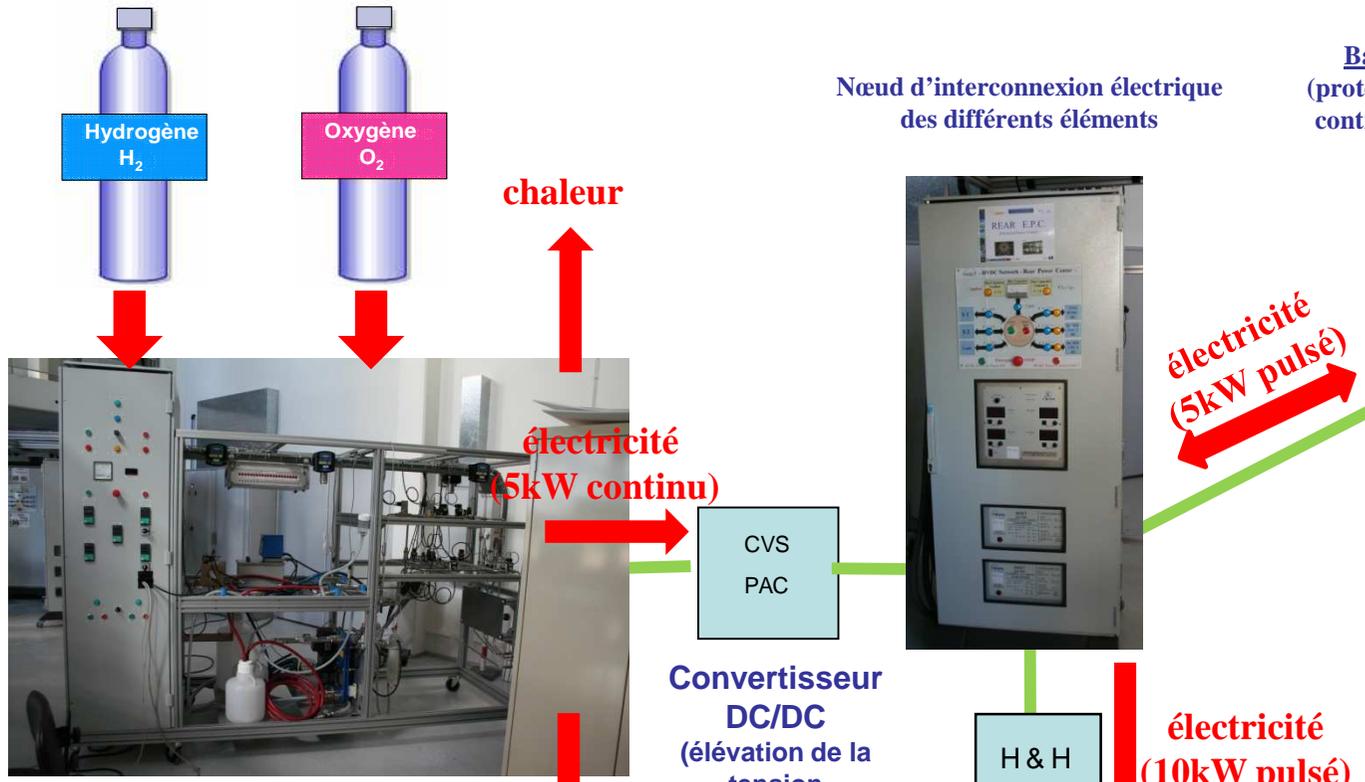
Mission à réaliser:



Collaboration AIRBUS/LAPLACE (projet ISS)



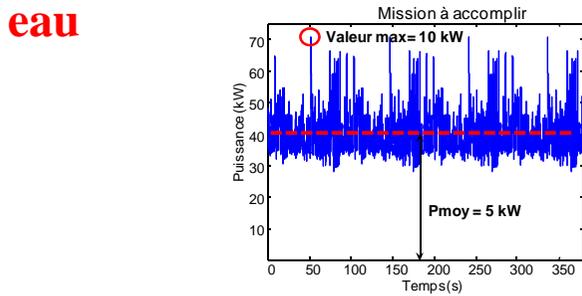
Validation expérimentale (suite du projet CELINA) : groupe électrogène de secours à pile à combustible couplée à des supercondensateurs pour avion



Banc de supercondensateurs
(protection de la pile à combustible contre les variations rapides de la mission électrique)



Réaction chimique au sein de la pile à combustible:
 $H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$
+ électricité
+ chaleur



Charge électrique pilotable (émulation de la mission à remplir)

Superviseur
(chef d'orchestre des échanges d'énergie)



PEMFC:

- la faisabilité des piles à combustible n'est plus à prouver
- baisser les coûts
- augmenter la durée de vie

SOFC:

Encore beaucoup de travail...



Platine et piles à combustible :

		voiture de 50kW (70ch)	50€/g _{Pt}
2011	0,5g _{Pt} /kW	25g _{Pt}	1250€
	0,2g _{Pt} /kW	10g _{Pt}	500€
2020	0,1g _{Pt} /kW	5g _{Pt}	250€

Si 15 millions (25% du marché actuel)
de véhicule à PEMFC/an,
alors 75 tonnes de Pt/an à terme.



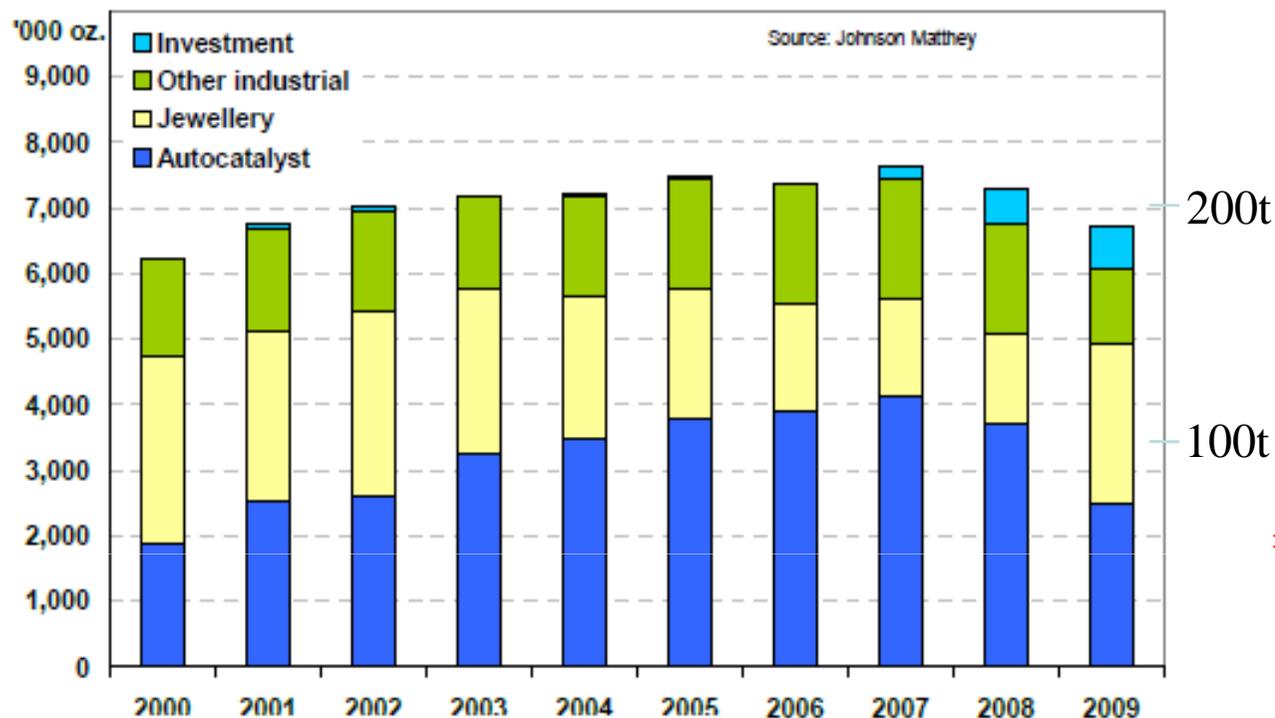
Source : AFH2

PASSAT Lingyu, collaboration Volkswagen et Shanghai Auto
- 2008 - PaC de 55 kW + batterie Li-ion - Autonomie de 300
km avec un seul réservoir d'hydrogène sous pression.

1 cheval DIN = 0,736 kW

Eléments sur le platine

Consommation mondiale de platine (millier d'onces):



A ce jour, principalement utilisé dans les pots catalytiques et la bijouterie (Chine).

15 millions de véhicules à PEMFC/an
=> +30%/an de Pt consommé.



Consommation de platine par pot catalytique (g)

	Gasoline				Diesel Pt
	Pt	Pd	Rh	sum	
Euro 1	1.80	-	0.36	2.16	
Euro 2	0.92	1.75	0.38	3.05	2.14
Euro 3	0.38	2.53	0.42	3.33	4.74
Euro 4	0.57	2.42	0.48	3.48	4.99
Euro 5	0.63	2.66	0.53	3.82	5.74
Euro 6	0.64	2.72	0.54	3.90	5.85

Source: BOFA Merrill Lynch/Johnson Matthey

Platine: production mondiale estimée par pays (Kg)

Country	2004	2005	2006	2007	2008
Australia	200	111	209	142	200
Botswana	500	300	300	700	600
Canada	1 000	7 000	7 500	7 000	7 000
Colombia	1 209	1 082	1 438	1 526	1 500
Ethiopia			5	9	10
Finland	705	800	800	800	800
Japan	750	760	760	770	770
Poland	20	20	20	20	20
Russia	28 000	29 000	29 000	27 000	23 000
Serbia		3	2	2	2
South Africa	153 239	163 711	168 125	160 940	146 140
United States	4 040	3 920	4 290	3 860	3 580
Zimbabwe	4 438	4 834	4 998	5 306	5 642
Total	194 000	212 000	217 000	208 000	189 000

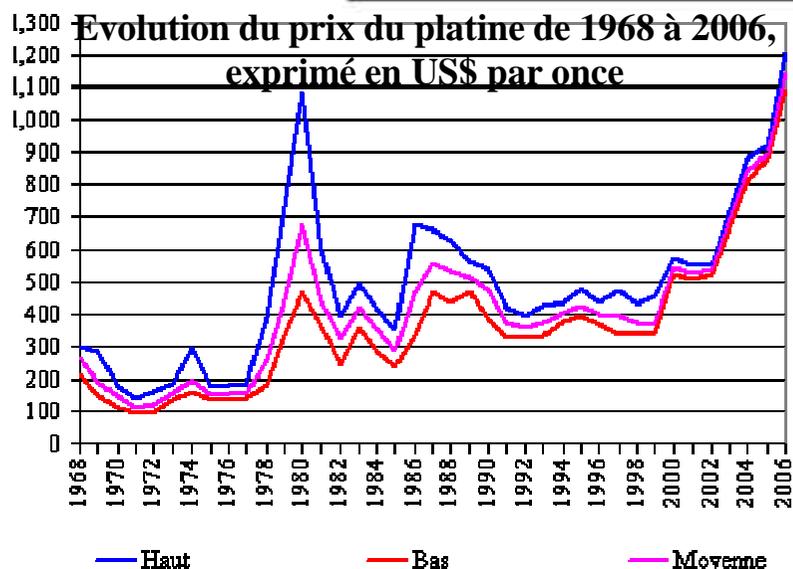
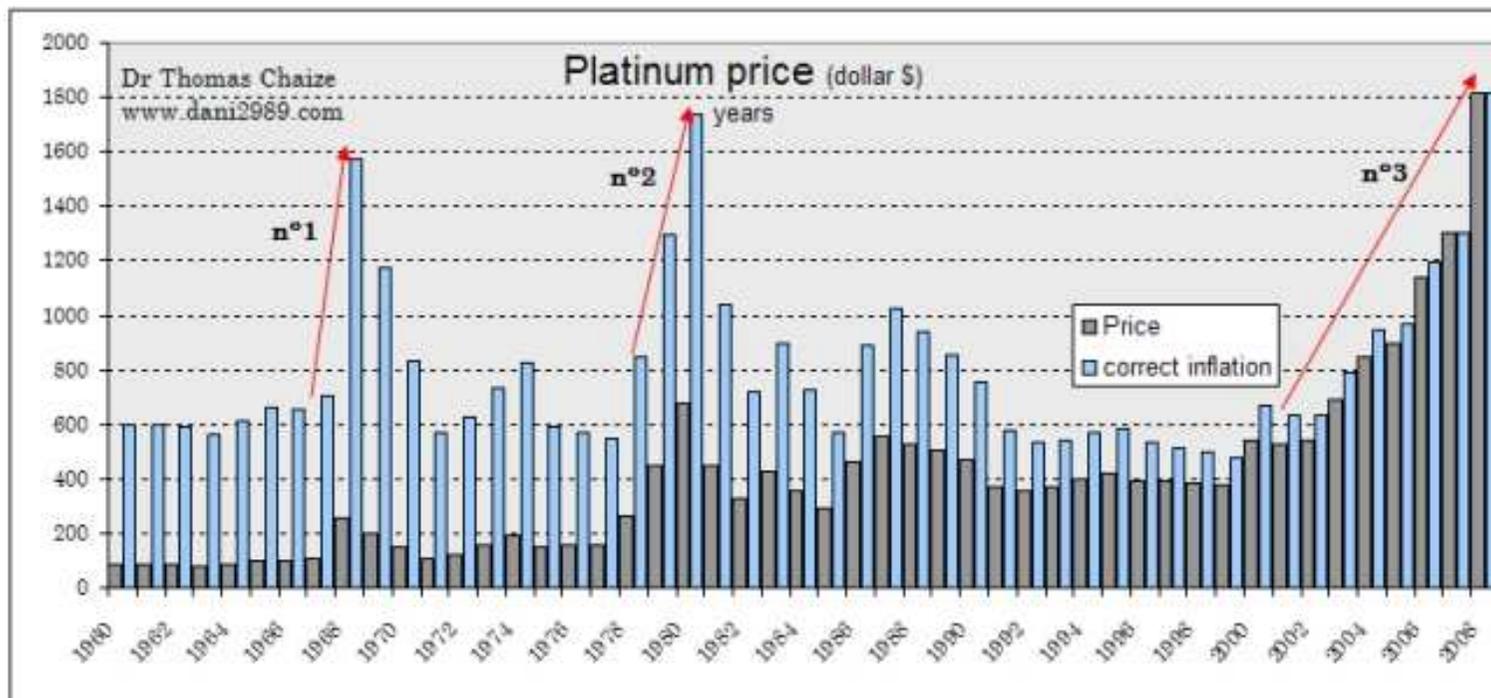
<http://minerals.usgs.gov/>



Platine natif

C. TURPIN

- En 2008, l'offre mondiale était répartie comme suit :
- 86% issue de l'extraction minière,
 - 14% issue du recyclage des catalyseurs automobiles



Johnson Matthey prévoit que le prix du platine oscille entre 1 550 \$ et 1 900 \$ par once et s'élève en moyenne à 1 750 \$ par once au cours du semestre 2011 à venir.

soit 44€/g Pt en 2011.

Source : Secrétariat de la CNUCED selon les données statistiques de Johnson Matthey

Table I

PGE Deposits in the Bushveld Complex According to Different Authors^a

Author(s)	Year	Reference	Reserves, million oz		Resources, million oz		Deposits, million oz	
			Pt	Pd	Pt	Pd	Pt	Pd
Merensky Reef								
Von Gruenewaldt	1977	(4)	-	-	-	-	318	136
Vermaak	1995	(5)	-	-	-	-	345	180
Cawthorn	1999	(6)	77	35	400	221	-	-
Vermaak and van der Merwe	2000	(7)	55	33	524	302	-	-
UG2 Chromitite								
Von Gruenewaldt	1977	(4)	-	-	-	-	398	330
Vermaak	1995	(5)	-	-	-	-	379	237
Cawthorn	1999	(6)	116	69	403	354	-	-
Vermaak and van der Merwe	2000	(7)	99	65	431	281	-	-
Platreef								
Von Gruenewaldt	1977	(4)	-	-	-	-	123	135
Vermaak	1995	(5)	-	-	-	-	59	66
Cawthorn	1999	(6)	10	11	136	136	-	-
Vermaak and van der Merwe	2000	(7)	11	11	168	171	-	-
All of the Bushveld Complex								
Crowson	2001	(1)	-	-	-	-	820	720

^aThe depths to which these deposits have been calculated vary. Von Gruenewaldt used 1.2 km. Vermaak's estimates vary between 1 to 2 km. Cawthorn used a depth of 2 km. Crowson gave no information

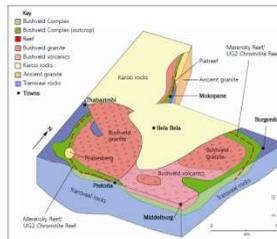


Fig. 2. Block diagram of an oblique view from the southeast of the Bushveld Complex, showing the distribution of the platinum-bearing Merensky Reef and UG2 Chromitite Reef in depth. Outcrop of the Bushveld Complex on the surface is shown in blue. The occurrence of depth in the diagram is vertical. The layers probably correlate with the same ones shown. For more the middle and lower layers (greater than 3 km depth) to younger granites and sedimentary rocks (like the Kariakoo Supergroup).

En 2009, réserves exploitables de platine en Afrique du Sud > 600 million oz soit 17400 tonnes correspondant à 75% des réserves connues du monde.

Soit 23200 tonnes de RESERVES MONDIALES EXPLOITABLES pour le platine (consommation actuelle: 200 tonnes/an)

C. TURPIN

The Platinum Group Element Deposits of the Bushveld Complex in South Africa

By R. Grant Cawthorn

School of Geosciences, University of the Witwatersrand South Africa

Platinum Metals Review, Volume 54 Issue 4 October 2010 Pages 205-215.

"Even with current mining methods, technology and prices, there are **many decades to a century of extractable PGE ore already known in the Bushveld Complex.**

With around 350 million oz of platinum per vertical km depth, the enormous deposits of PGE in the Bushveld Complex can be confidently relied upon to provide a major proportion of the demand needs for a long time into the future."

Table II

PGE Reserves, Resources and Annual Refined Production Reported by the Major Platinum Mining Companies in South Africa for 2009^a

Company	Reserves, million oz	Resources ^b , million oz	Annual refined production ^c , million oz	
			3PGE ^d + Au	3PGE + Au
Anglo Platinum	171	632 ^f	4.8	2.5
Implats	26 ^g	133 ^g	2.6	1.2
Lonmin	45	178	1.2	0.7
Northam Platinum	8	129	0.4	0.2
Totals	250	1072	9.0	4.6

^aThese values are for the Bushveld Complex (i.e. they exclude Zimbabwe in all cases and toll refining in the case of Anglo Platinum and Implats). All data are taken from public sources published by the respective mining companies up to the end of calendar year 2009

^bUnless otherwise stated, resources are inclusive of reserves

^cProduction data compiled by Alison Cowley, Principal Market Analyst, Johnson Matthey, August 2010

^d3PGE = Pt, Pd and Rh

^e5PGE = Pt, Pd, Rh, Ir and Ru

^fResources quoted by Anglo Platinum are exclusive of reserves

^gReserves and resources quoted by Implats are for platinum only

PGE = platine, palladium et rhodium

PEMFC:

- la faisabilité des piles à combustible n'est plus à prouver
- baisser les coûts
- augmenter la durée de vie

**... et l'hydrogène...
production (propre)
et stockage**

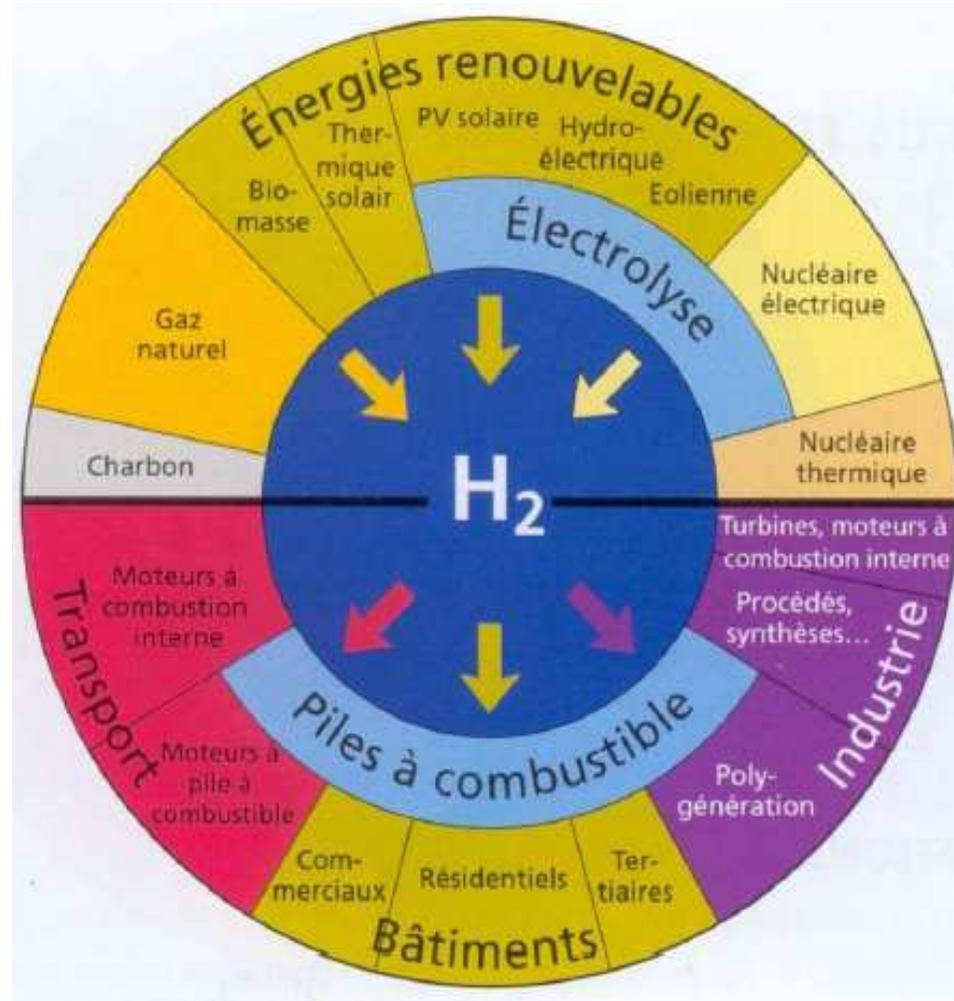
Répartition par source de la production mondiale d'hydrogène (2006)

Source	Nm ³ /an (milliards)	Part
Gaz Naturel	264	48%
Pétrole	165	30%
Charbon	99	18%
Electrolyse	22	4%
Total	550	100%

Production de CO₂

**... même pour l'électrolyse actuellement ...
(électricité majoritairement à partir de combustibles fossiles)**

Beaucoup de possibilités pour produire l'hydrogène :
Une chance?! Une opportunité!?)



Source: European Commission

+ précurseurs d' H_2

Les technologies

Thermochimiques

- Vaporeformage du gaz naturel (CO₂ et soufre)
- Oxydation partielle (réaction entre carburant et oxygène)
- Reformage autotherme (valorisation de la réaction exothermique)
- Gazéification du charbon (réaction thermique avec l'eau mais production de CO).
- Reformage biomasse : Traitement des matières végétales (phase expérimentale)

 **Production de CO₂ à éliminer**

Electrolytiques



Electrolyseurs (alcalins essentiellement)

Thermiques

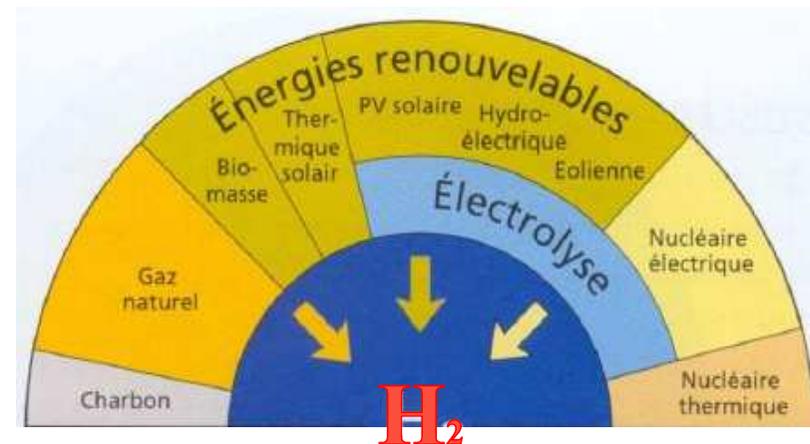


Vapocraquage :
Valorisation thermique d'une centrale nucléaire ou d'une centrale solaire à concentration

Photolytiques



Microbes photosynthétiques
Photoélectrolyse



Coût de production & coût final de l'hydrogène pour différentes sources de production

Hydrogène issu de:	Coûts production (€/GJ)	Coût final (€/GJ)
Gaz Nat. (VR centralisé)	5-8	22-30
Gaz Nat. (VR décentralisé)	7-12	28-33
Biomasse	17-22	33-40
Electrolyse	20-25	35-40
<i>Essence (Référence 2003)</i>	6	7

Electrolyse:

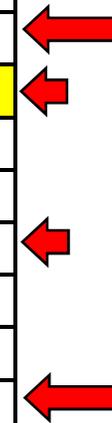
- Coût production élevé, mais coût final acceptable.
- A ce jour, technologie valable pour une production isolée géographiquement.

Les précurseurs d'hydrogène

Définition : Substance chimique réagissant avec une autre pour produire du H₂.

Avantage majeur : Facilité de stockage (sous forme solide ou liquide) et de production

Matériaux	Mécanisme de réaction libérant du dihydrogène	Densité énergétique relative à		
		Production initiale (MJ/kg)	Production finale (MJ/kg)	Moyenne (MJ/kg)
Li	$\text{Li} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{LiOH} + \frac{1}{2}\text{H}_2$	17.1	5.0	11.0
Na	$\text{Na} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + \frac{1}{2}\text{H}_2$	5.2	3.0	4.1
Be	$\text{Be} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Be}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$	26.7	5.6	16.1
Mg	$\text{Mg} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$	9.9	4.1	7.0
Ca	$\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$	6.0	3.2	4.6
Al	$\text{Al} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + \frac{3}{2}\text{H}_2$	13.3	4.6	9.0
Si	$\text{Si} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2$	17.1	8.0	12.6
Fe	$\text{Fe} + \frac{4}{3}\text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{3}\text{Fe}_2\text{O}_3 + \frac{4}{3}\text{H}_2$	5.7	4.2	4.9
Zn	$\text{Zn} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_4 + 2\text{H}_2$	7.3	3.6	5.5
LiH	$\text{LiH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{LiOH} + \text{H}_2$	30.4	10.0	20.0
NaH	$\text{NaH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + \text{H}_2$	10.0	6.0	8.0
CaH ₂	$\text{CaH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2$	11.4	6.5	9.0
NaBH ₄	$\text{NaBH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}_2 + \text{NaBO}_2$	25.4	14.6	20.0

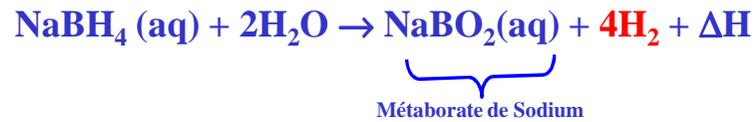


Inconvénient majeur : leur fabrication plus ou moins polluante et gourmande énergétiquement.



Les précurseurs d'hydrogène Le Borohydrure de Sodium (NaBH₄)

Produit de synthèse

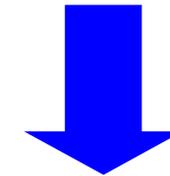


- 👍 Forte densité massique (20MJ/kg)
- 👎 Nature hygroscopique (R14)
- 👎 Métaborate de sodium nocif pour les fourmis
- 👎 Nécessite un catalyseur (Ruthénium)
- 👎 NaBO₂ solide à température ambiante (évacuation)

Prototype de réacteur avec production à la demande



CEA Liten + STMicroelectronics + BIC



Faibles consommateurs nomades

D'autres applications



H₂O de PSA



HydroPack™ de Millenium Cell

Le stockage actuellement maîtrisé (CGH₂ et LH₂)

Comprimé

Travail de compression

$$w = R_{H_2} \cdot T \cdot Z \cdot \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)$$

Avec $R_{H_2} = 4124 \text{ J.kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ constante hydrogène gazeux

T : Température (K)

p_1 : pression initiale

p_2 : pression finale

$$Z = \frac{K(p_1) + K(p_2)}{2 \cdot K(p)}$$

Avec K(p) facteur de correction pour H₂ $K(p) = 1 + \frac{p}{150 \text{ MPa}}$



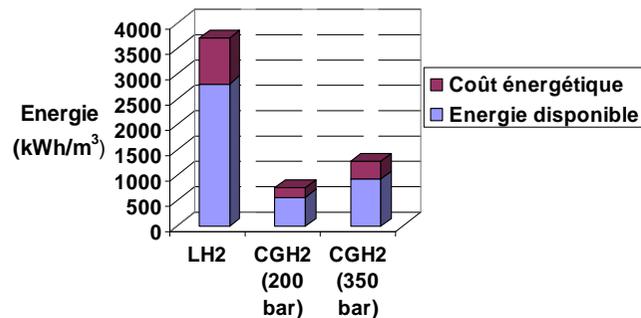
Liquéfié



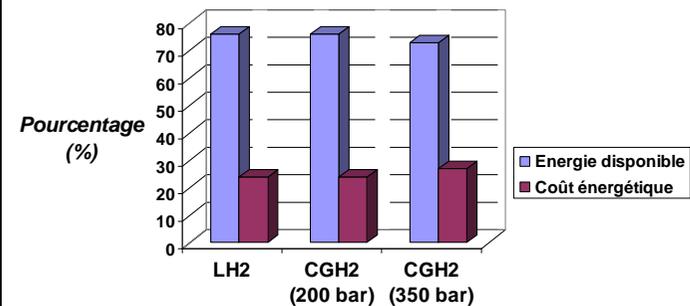
- ☺ Très maîtrisée (la solution actuelle!)
- ☺ Procédé assez simple
- ☹ Faibles rendements des compresseurs actuels

- ☺ Forte densité énergétique
- ☹ Procédé énergivore
- ☹ Taux de fuite important

Comparaison des densités énergétiques de H₂

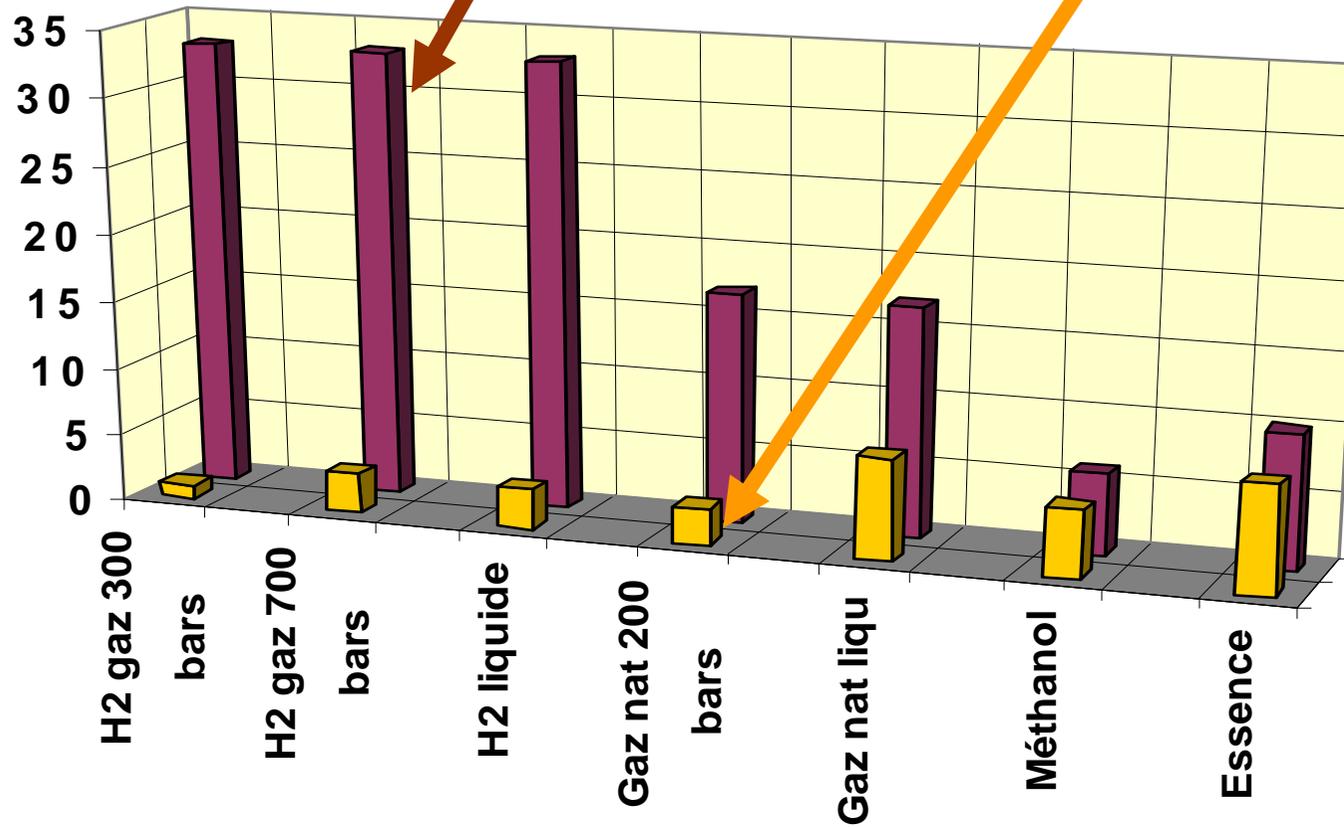


Comparaison des densités énergétiques (%)



Energie massique (kWh/kg)

Energie volumique (kWh/L)



Meilleurs accumulateurs actuels (Li-ion)	Essence	Hydrogène	Uranium
0.150 kWh/kg	10 kWh/kg	33 kWh/kg	116 000 kWh/kg

Le stockage

- Stockage de masse:
 - Cavités naturelles (ville de Kiev, 65% H₂)
- Stockage en petites quantités
 - Hydrures métalliques (2-3%)
 - Liquide cryogénique (6-7%)
 - Borohydrures de sodium (*Millenium Cell*, 8%)
 - 350 à 700 bars dans des réservoirs composites (record 13% massiques, 7-8% industriels)



Stockage liquide chez BMW

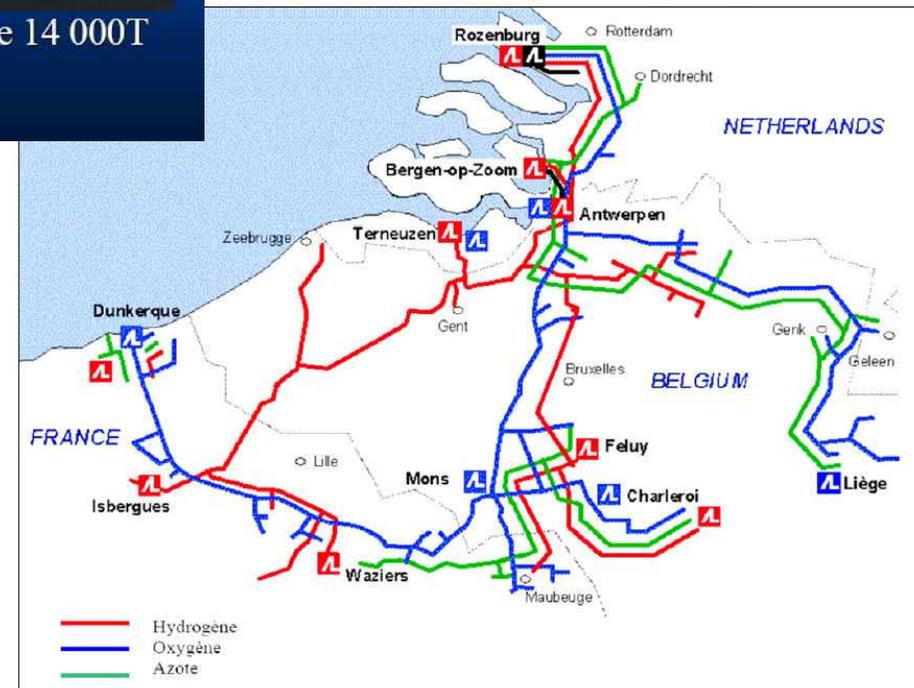


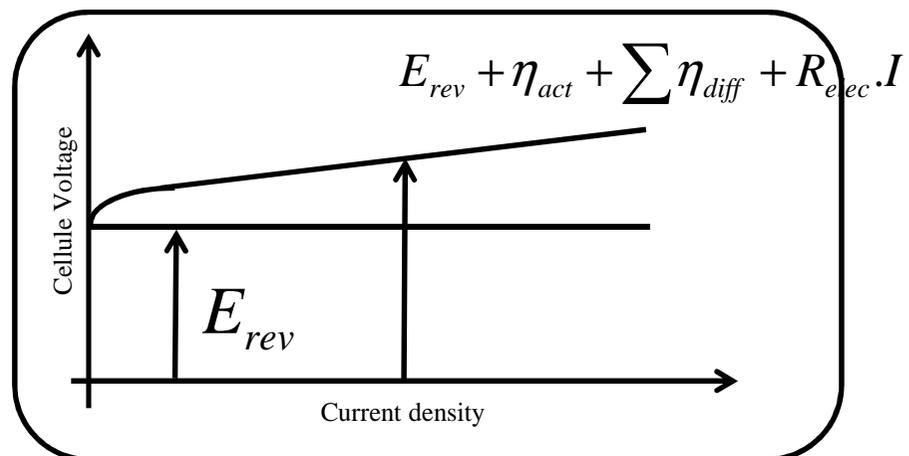
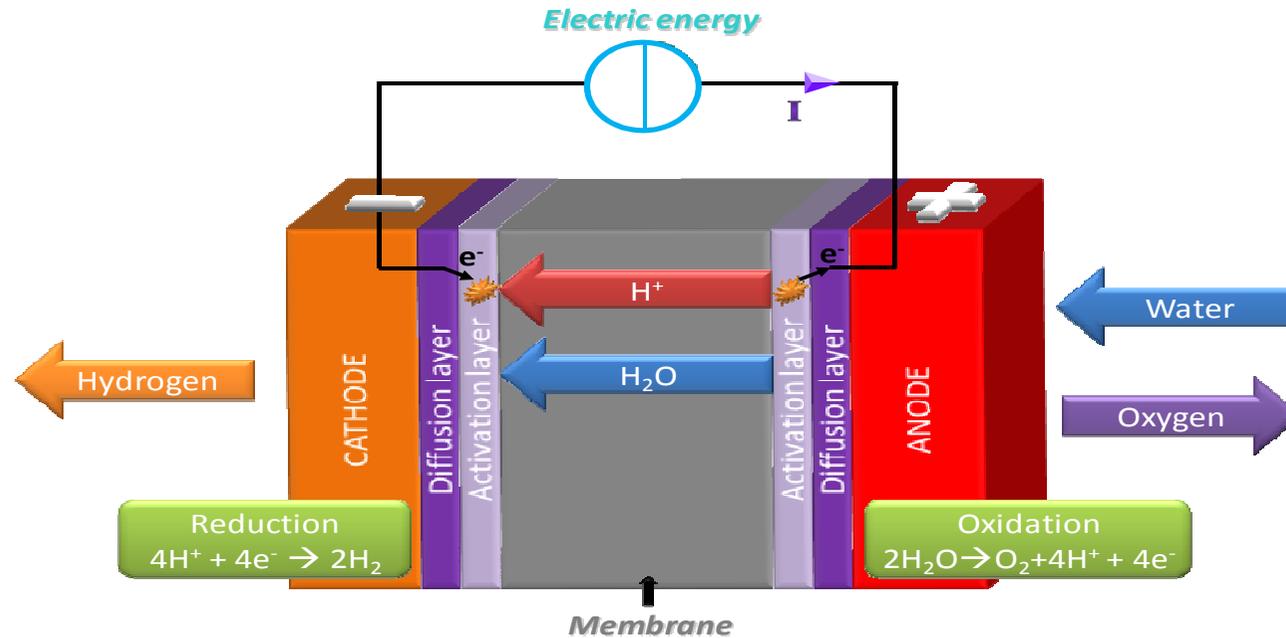
Le transport de masse

- Le cryogénique pour les transports en mer, et sur terre sur des distances moyennes
- Le gaz sous pression sur terre via les pipes: plus de 2300 km en exploitation (Air Liquide)

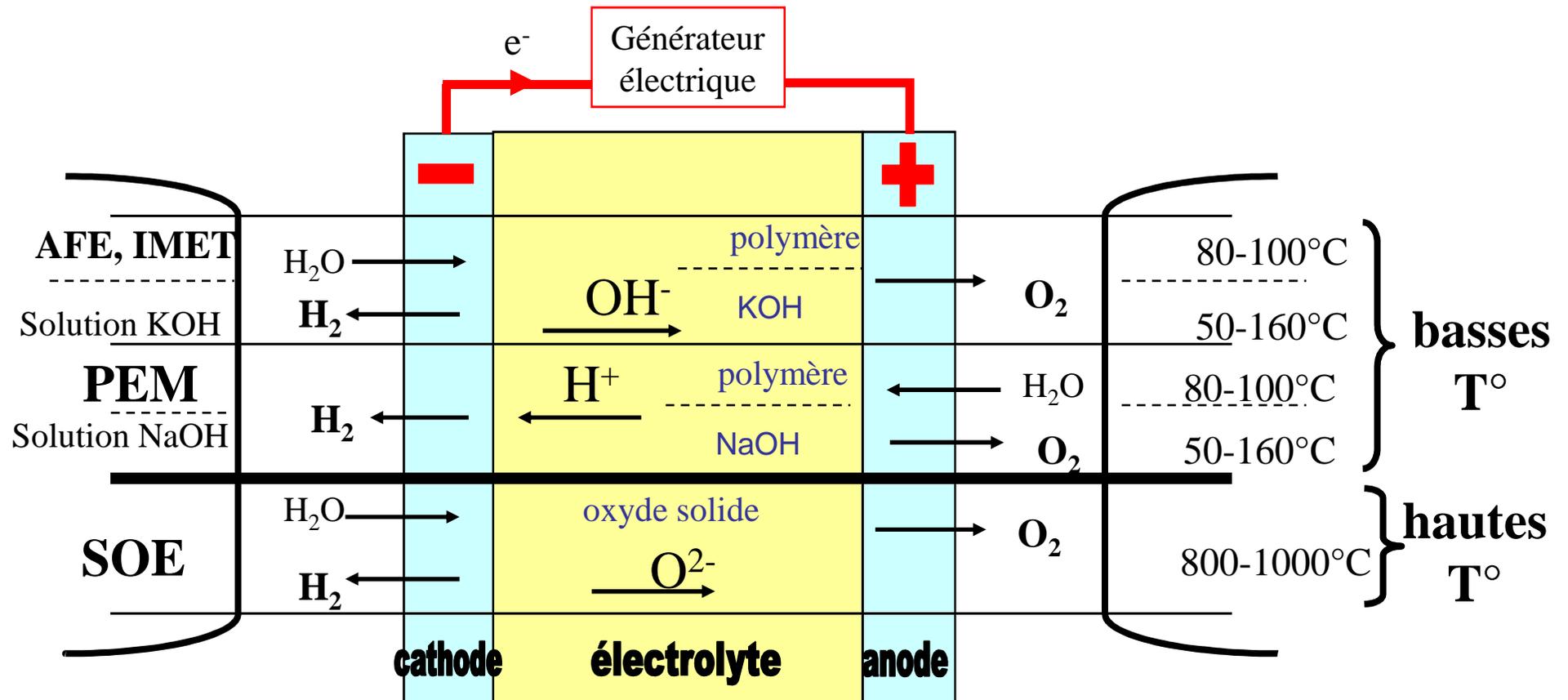


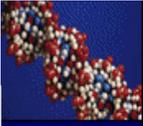
Projet japonais de 14 000T





Les grandes familles d'électrolyseurs d'eau





On caractérise un électrolyseur d'eau selon les critères suivants :

La capacité de production (Nm^3/h)

La pureté de l'hydrogène produit (%)

La pression de fonctionnement (bar)

La consommation électrique (kWh/Nm^3).

L'électrolyseur alcalin:



Caractéristiques de fonctionnement:

T°: 50-160°C

P: 3-30 bars (sans compresseur)

Conso Elec: 4-5 KWh/Nm³

Pureté H₂: 99,7 -99,9%

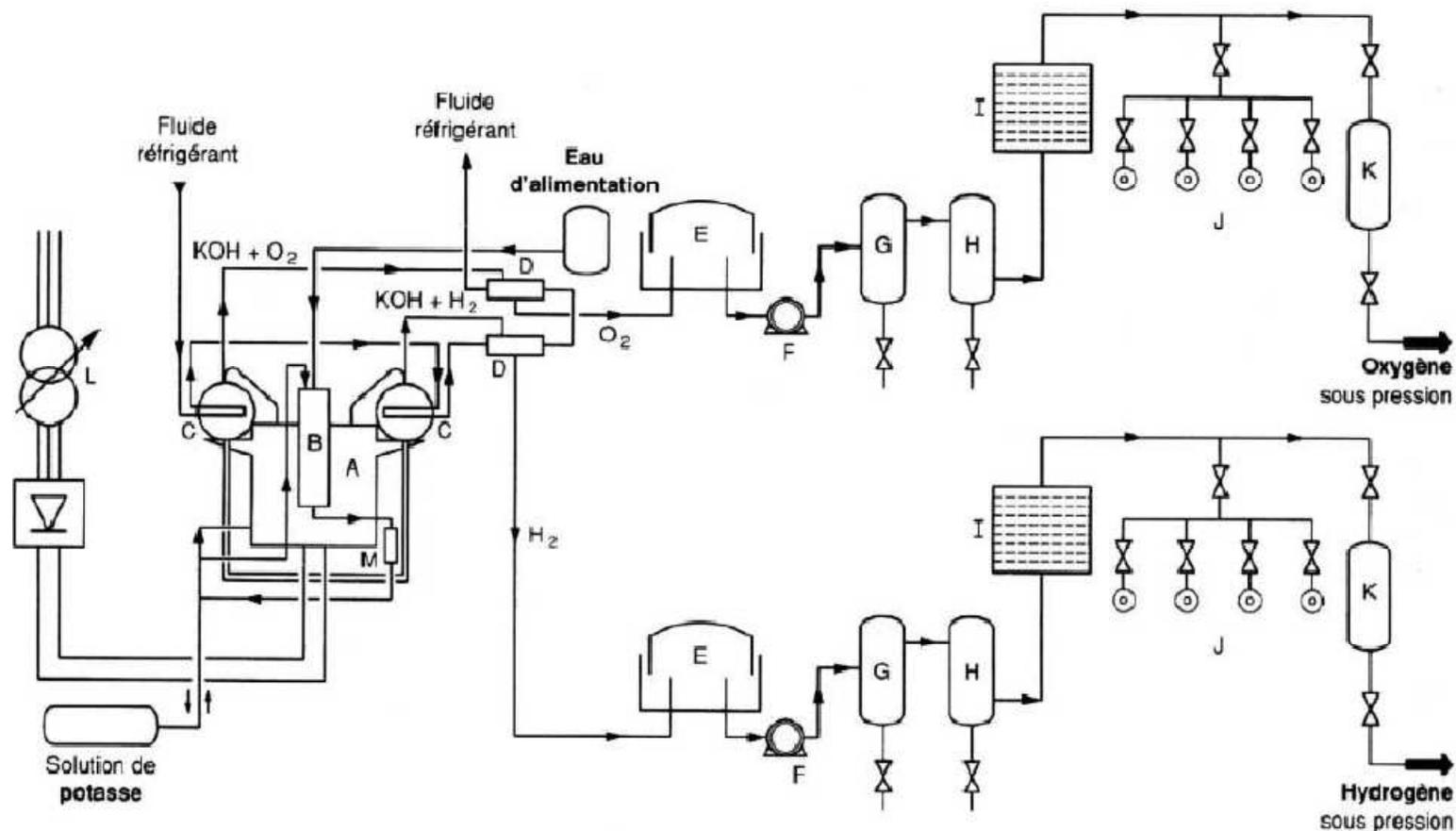
Matériaux des électrodes

Anode: Fer, Nickel

Cathode: Acier+Nickel /
Nickel+Cobalt

L'électrolyseur alcalin:

Exemple d'unité de production d'oxygène et d'hydrogène sous pression :

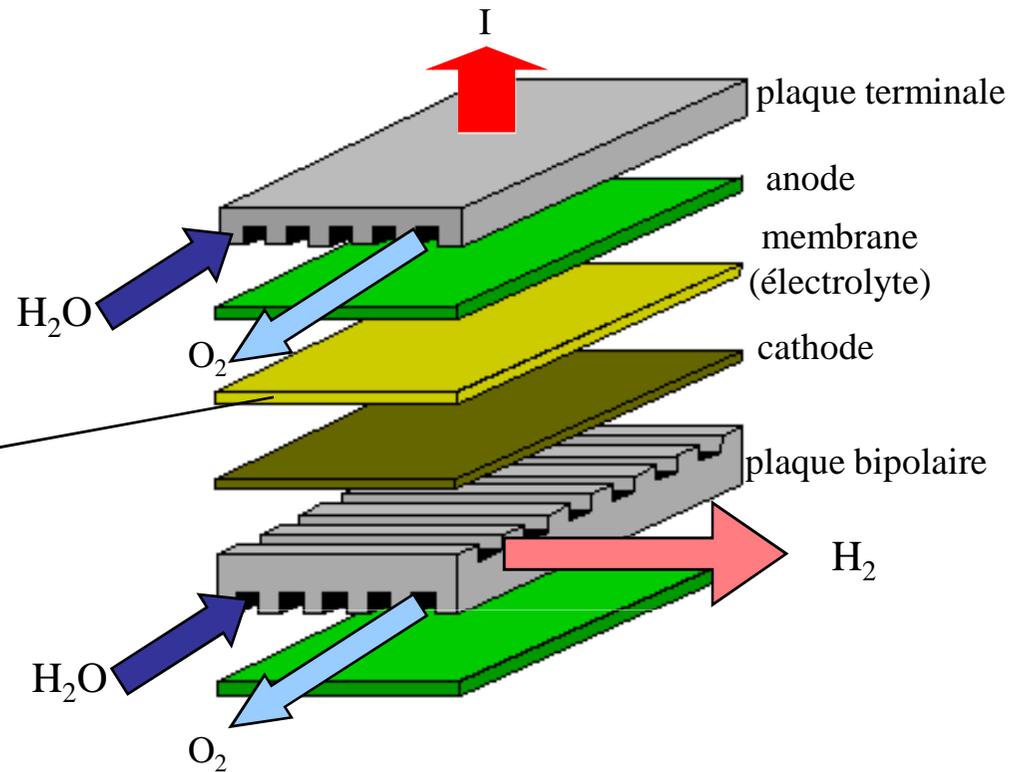
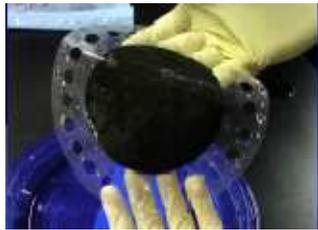


- A électrolyseur à pression atmosphérique
- B filtre
- C séparateurs de gaz
- D réfrigérants et colonnes de lavage
- E gazomètres
- F compresseurs
- G réservoirs intermédiaires

- H épurateurs
- I installations de séchage
- J dispositifs de mise en bouteille de gaz
- K réservoirs haute pression
- L alimentation électrique
- M pompe de circulation

Eléments sur l'électrolyseur d'eau

L'électrolyseur PEM



HELION Hydrogen Power

Matériaux des électrodes
Anode: Graphite+Titane / ox de Ruthénium, ox d'Iridium
Cathode: Graphite+ Platine / Platine

L'électrolyseur PEM

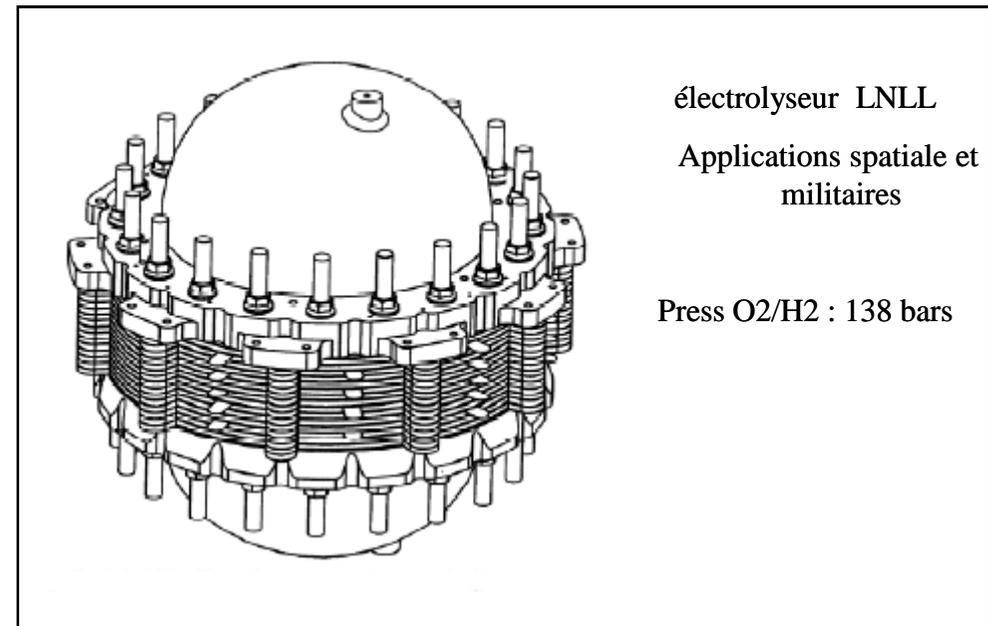
Caractéristiques de fonctionnement:

T°: 80-100°C

P: 1-200 bars

Conso Elec: 5-6 KWh/Nm³

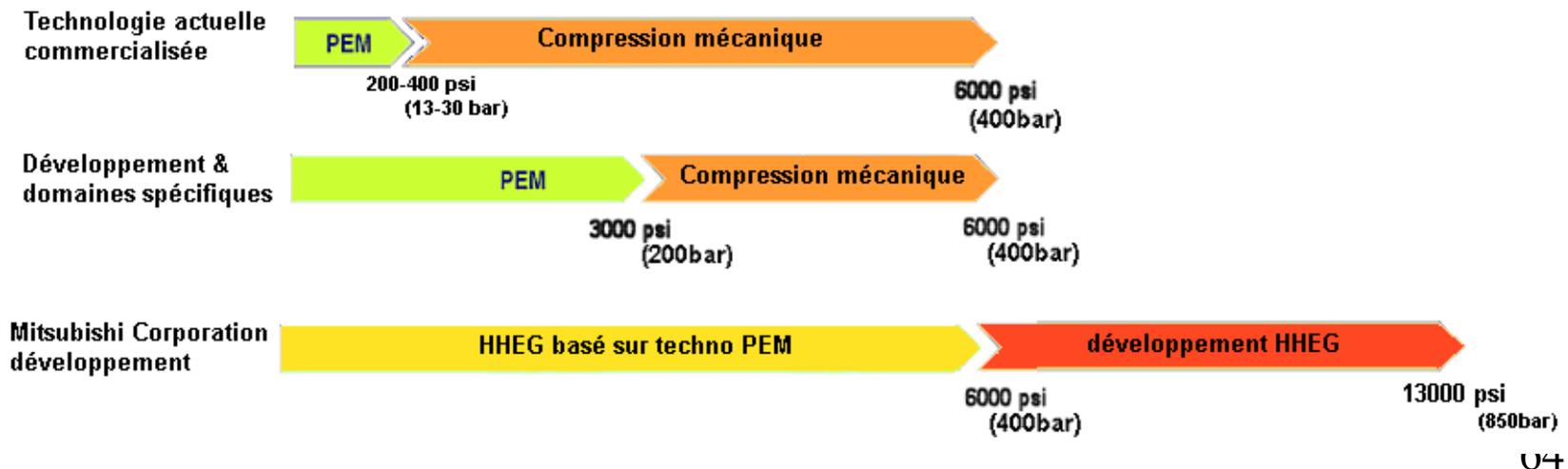
Pureté H₂: 99,999 %



électrolyseur LNLL
Applications spatiale et
militaires

Press O₂/H₂ : 138 bars

Présent et avenir



PEM vs Alcalin

	PEM	Alcalin
+	<ul style="list-style-type: none"> ▪ densité de courant élevée <ul style="list-style-type: none"> ▪ pas de corrosion ▪ fabrication relativement aisée <ul style="list-style-type: none"> ▪ compacité ▪ haute pression des gaz de sortie possible 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Technologie éprouvée ▪ pas de métaux précieux ▪ production à grande échelle maîtrisée <ul style="list-style-type: none"> ▪ Robustesse, fiabilité
-	<ul style="list-style-type: none"> ▪ évacuation des calories difficile ▪ composants coûteux (platine) <ul style="list-style-type: none"> ▪ mélange possible H₂ & O₂ (crossover via la membrane) 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ encombrement ▪ installations auxiliaires ▪ mélange possible H₂ & O₂ ▪ opération délicate (liquide) <ul style="list-style-type: none"> ▪ contamination KOH

L'électrolyseur SOE – L'Electrolyse Haute Température

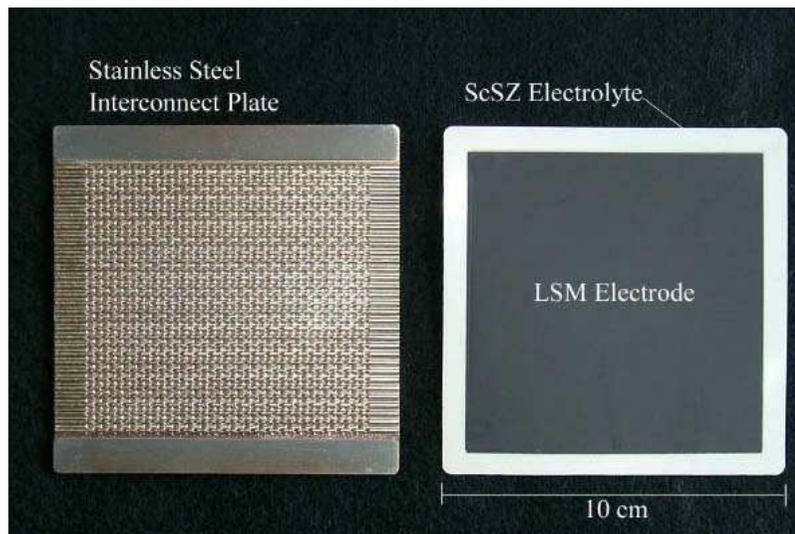
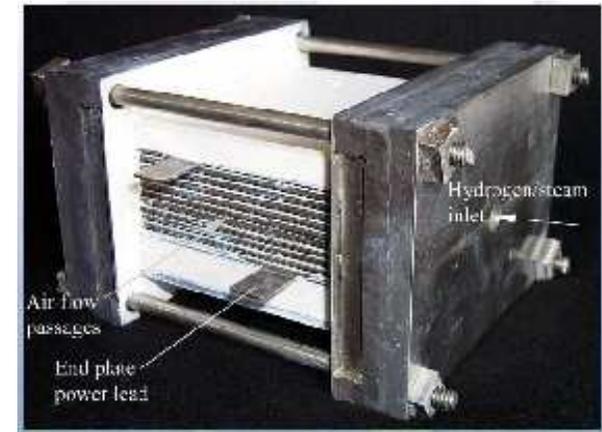
Caractéristiques (R&D):

T°: 750-950°C

P: 50 bars

Conso Elec: 3-3,5 KWh/Nm³

Pureté H₂: 99,9 % (++)



Matériaux

Anode: Céramiques (Manganèse, Lantane, Chrome, Strontium - LSM) / Nickel

Cathode: Nickel / Zirconium+ Yttrium

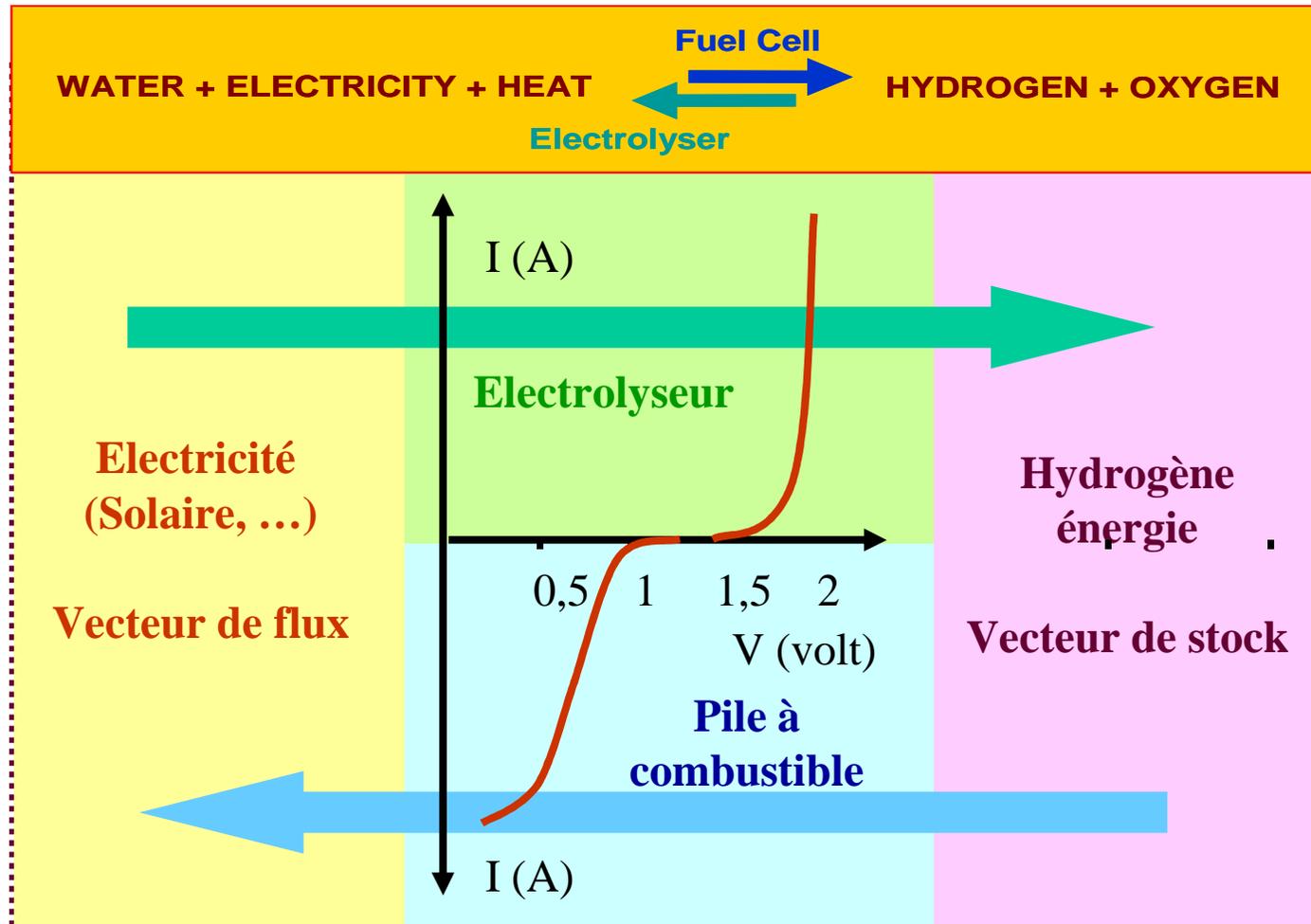
Electrolyte: Zirconium+ Yttrium



Comparatif des caractéristiques des grandes familles des électrolyseurs :

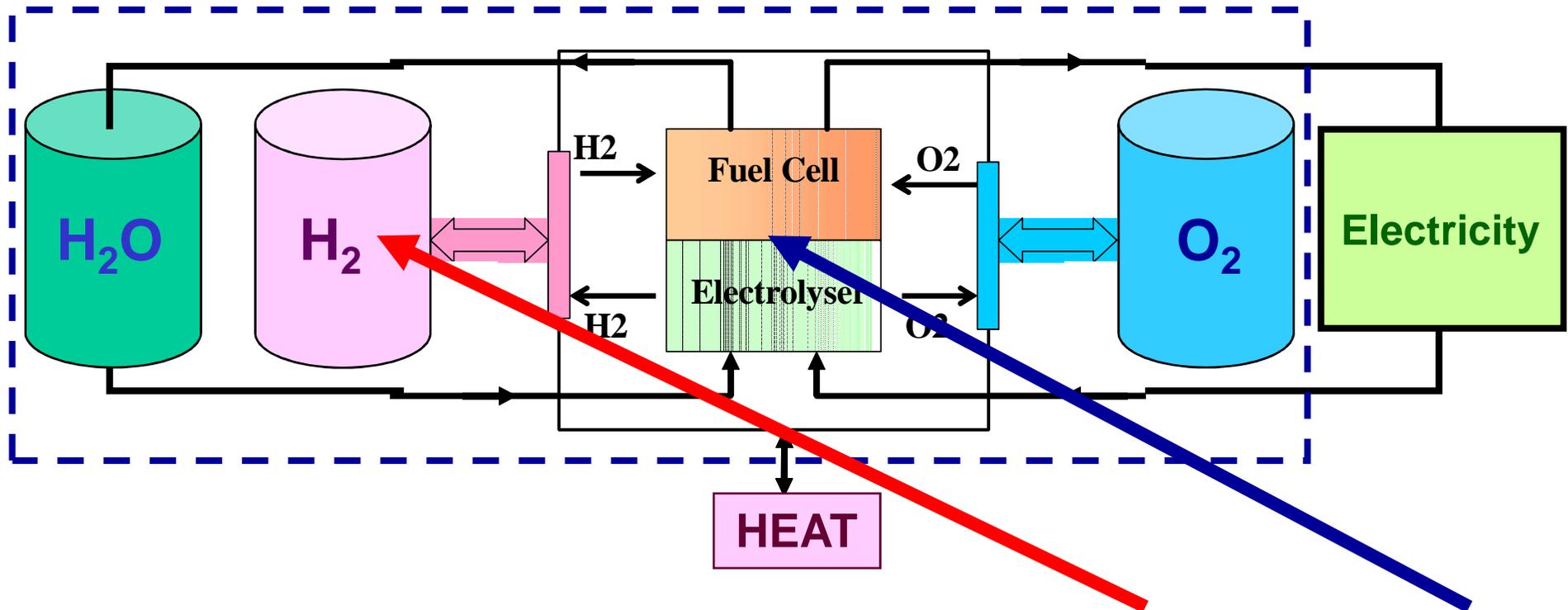
	Alcalin	PEM	SOE
densité de courant	<0,4 A/cm ²	0.2 à 4A/cm ²	?
état d'avancement	Commercialisé	Commercialisé (et R&D)	R&D, expérimental
Applications prod. H ₂	Metallurgie (Traitement thermique), fabrique semi conducteur	laboratoire, espace, militaire, transport, stationnaires	Avenir: Couplage avec HTR
Fabricants	Norsk Hydro, Avalence, Stuart Energy, Tedelyne ES	HELION, CETH Treadwell, Norsk Hydro, Proton ES, LNLL	Ceramatec

Transformation réversible électricité – H₂ Deux vecteurs énergétiques avec des propriétés complémentaires



Batterie H₂/O₂

Deux composants (charge et décharge découplées)
voire un seul dans le futur (?)



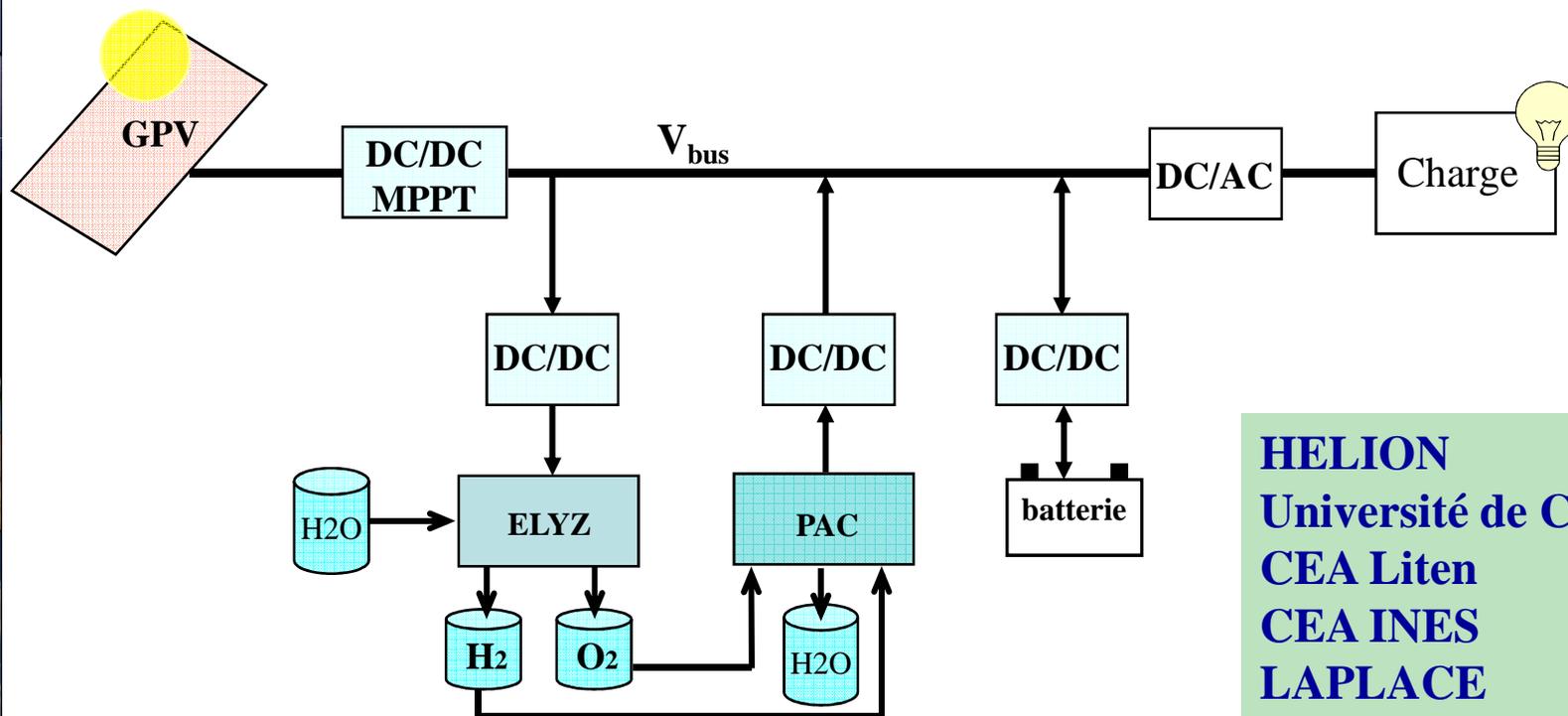
Système équivalent à une batterie
mais découplant **ENERGIE** et PUISSANCE

Alternatives : batteries redox flow batteries, pile metal air...

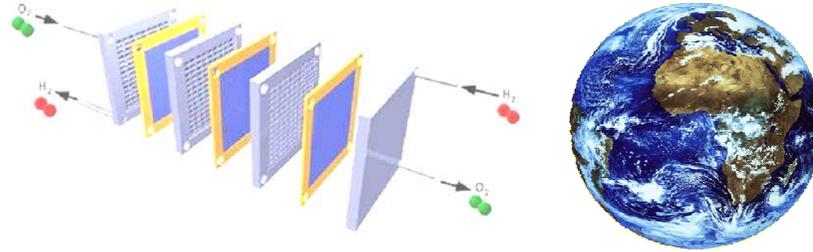
Projet ANR PEPITE, Projet MYRTE

Hydrogène électrolytique solaire pour le lissage de la production :
Secours, écrêtage réseau

Exemple d'architecture électrique hybride



HELION
Université de Corse
CEA Liten
CEA INES
LAPLACE



Conclusions et perspectives

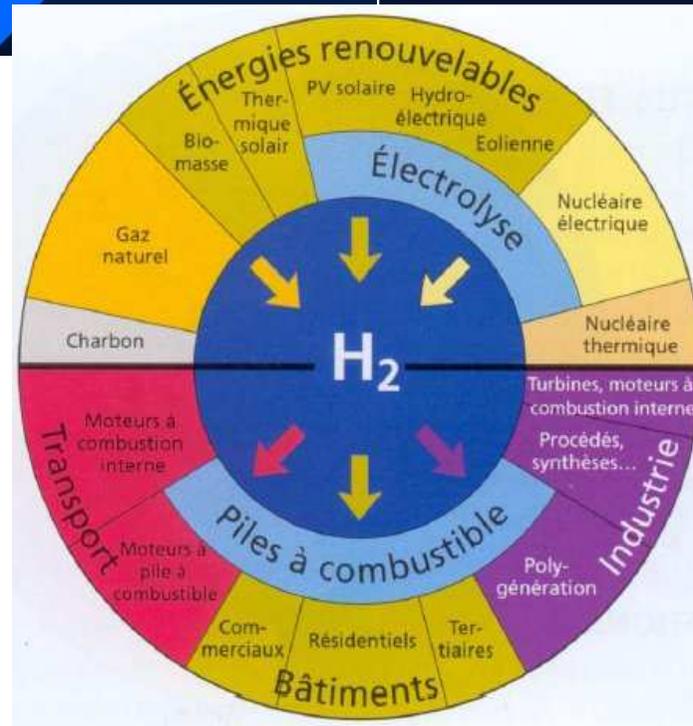
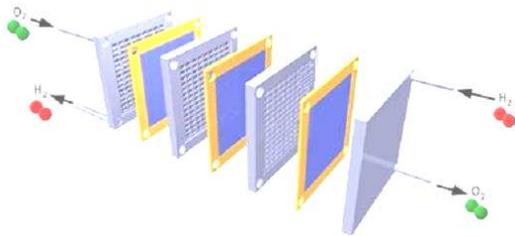


L'hydrogène: avantages

- Très abondant sur terre (eau, hydrocarbures)
- Le plus énergétique: 120 MJ/kg (2,2 GN)
- Ni polluant, ni toxique
- Le plus léger: positif pour la sécurité (diffusion rapide dans l'air, 4 GN)
- Transport maîtrisé
- Modes de production et transformation variés

L'hydrogène: inconvénients

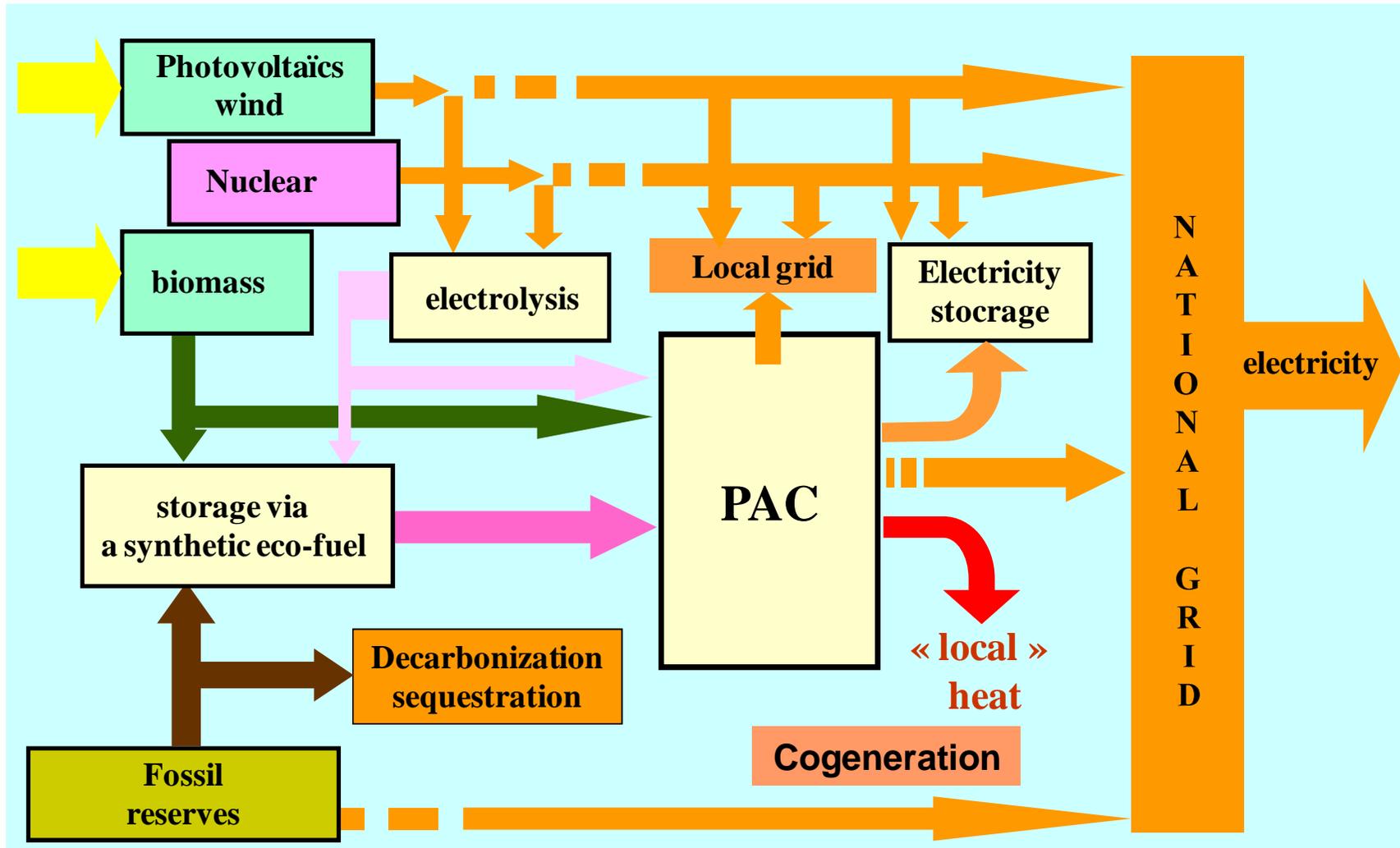
- Densité énergétique volumique basse (transport, stockage)
- Limites d'inflammabilité et de détonation avec l'air 5 fois supérieures à celles du GN mais explosion/détonation en milieu ouvert quasi impossible (vitesse de diffusion élevée)
- Énergie d'inflammation faible (20μJ pour 290μJ avec G.N.) et flamme invisible
- Mauvaise image dans le public: c'est dangereux!



Source: European Commission



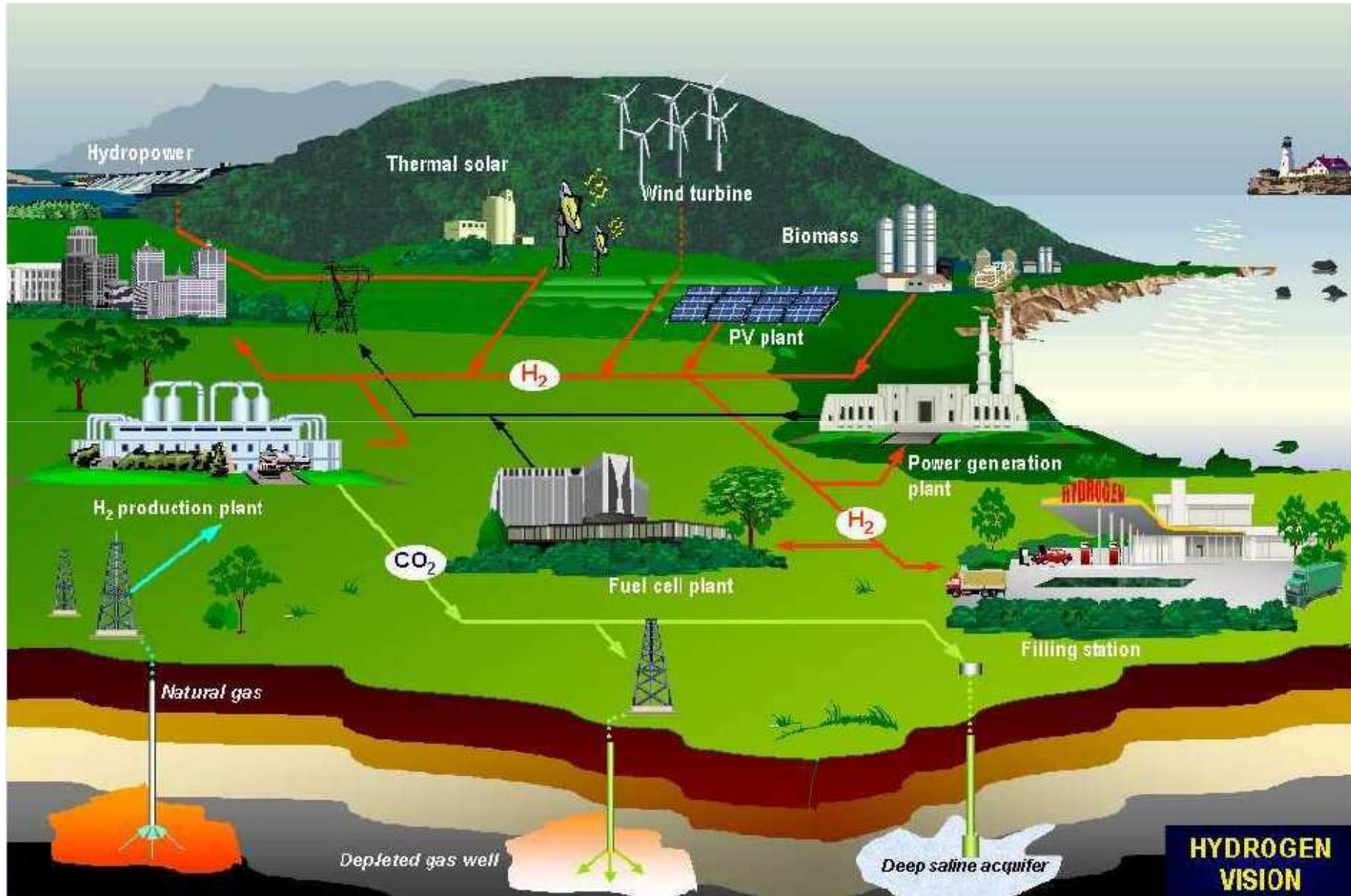
Hydrogène et pile à combustible au sein d'un bouquet énergétique

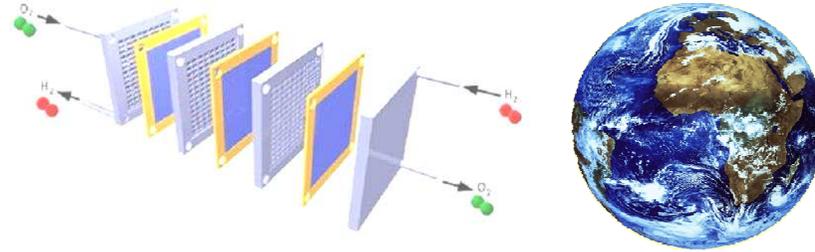


+ valorisation directe de l'H2 pour la production de chaleur (chaudières...)

Et pourquoi pas?!

Source: European Commission





MERCI de votre attention!

