

114.19
SOCIÉTÉ DES ÉLECTRICIENS
DES ÉLECTRONICIENS
ET DES RADIOÉLECTRICIENS
(S.E.E.)

10, av. Pierre Larousse - 92240 MALAKOFF

INIS-mj--3116
FR 760 2033

1013

Congrès national de la S.E.E.: évolution du problème de
l'énergie dans le monde. Conséquences sur la production
et l'utilisation d'énergie électrique.
Biarritz, France, 30 septembre-4 octobre 1975

22

LE STOCKAGE DE L'HYDROGÈNE
ET LES PROBLÈMES QUI S'Y RATTACHENT

par MM.

SCHMITT et P. JONVILLE (*Institut BATTELLE, GENEVE*)

LE STOCKAGE DE L'HYDROGENE ET LES PROBLEMES QUI S'Y RATTACHENT

Par MM. R. SCHMITT et P. JONVILLE

*Institut BATTELLE-Genève
Groupe des Générateurs Electrochimiques*

RÉSUMÉ

La limitation des ressources en combustibles fossiles a entraîné la recherche active de carburants synthétiques dont la production puisse s'affranchir, à plus ou moins brève échéance, de ces ressources. A long terme, c'est l'hydrogène qui apparaît comme étant le meilleur candidat de remplacement des carburants classiques. Parmi les possibilités de stockage à bord d'un véhicule automobile, c'est son absorption dans un hydrure métallique qui constitue la solution la plus attrayante. Compte tenu des limitations pondérales que présente ce mode de stockage, l'emploi de cet hydrogène dans un moteur à combustion interne ne peut être envisagé que pour des véhicules urbains à faible rayon d'action. L'utilisation optimale de son contenu énergétique sera assurée grâce à l'emploi des piles à combustible. La mise au point d'une telle chaîne de stockage-propulsion nécessite cependant des efforts importants de recherche et de développement, aussi bien quant à l'étude des hydrures qu'en ce qui concerne la technologie des piles à combustible.

THE STORAGE OF HYDROGEN
AND THE PROBLEMS IT INVOLVES

by R. SCHMITT and P. JONVILLE

BATTELE-Geneva
Electrochemical Generator Group.

ABSTRACT

The limitation of fossil fuel resources has brought about active research in the field of synthetic fuels which, in the more or less near future, could lead to freedom from dependence on production of the former. On a long-term basis, hydrogen would appear to be the best candidate as a substitute for conventional fuels. Among the possibilities of storage in a motor vehicle, its absorption in a metallic hydride provides the most attractive solution. Account taken of the weight limitations of this storage method, the use of hydrogen in an internal combustion engine can be envisaged only for short-range urban vehicles. Optimal use of its energy content will be made possible by means of fuel cells. The development of such a storage-propulsion chain nevertheless requires considerable work in research and development, both for the study of hydrides and the technology of fuel cells.

DIE LAGERUNG VON WASSERSTOFF UND DIE DAMIT VERBUNDENEN PROBLEME

von R. SCHMITT, und P. JONVILLE

Ingenieure Elektrochemische Aggregate, Institut Battelle Genf.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Begrenzung der Vorräte an fossilen Brennstoffen führte zur aktiven Forschung nach synthetischen Kraftstoffen, deren Erzeugung kurz- bis mittelfristig gesehen von diesen Ressourcen befreit. Langfristig scheint Wasserstoff die meisten Chancen zum Ersatz der herkömmlichen Brennstoffe zu haben. Unter den Unterbringungsmöglichkeiten in einem Automobil ist die Absorption zu einem Metallhydrid die verlockendste Lösung. In Anbetracht der mengenmässigen Grenzen dieser Lagerung kann die Verwendung von Wasserstoff in einem Verbrennungsmotor nur für Stadtfahrzeuge mit einem geringen Aktionsradius vorgesehen werden. Die optimale Ausnutzung des energetischen Inhalts ist Dank der Verwendung von Kraftstofftabletten gewährleistet. Die Entwicklung einer derartigen Lager-Antriebs-Kette erfordert jedoch bedeutende Forschungs- und Entwicklungsanstrengungen sowohl in bezug auf die Erforschung des Hydrids, wie in bezug auf die Technologie der Kraftstofftabletten.

EL ALMACENAMIENTO DEL HIDROGENO Y LOS PROBLEMAS DERIVADOS

Por R. SCHMITT y P. JONVILLE

Institut Battelle - Genève
Grupo de los Generadores Electroquímicos

RESUMEN

La limitación de los recursos en cuanto a combustibles fósiles ha dado lugar a la investigación activa de combustibles sintéticos, cuya producción pueda liberarse, a plazo más o menos largo, de dichos recursos. A largo plazo, el hidrógeno parece ser el mejor candidato de sustitución de los combustibles clásicos. Entre las posibilidades de almacenamiento a bordo de un vehículo automóvil, la solución más atractiva parece ser su absorción en un hidruro metálico. Cuenta habida de las limitaciones ponderales que presenta este sistema de almacenamiento, el empleo de este hidrógeno en un motor de combustión interna únicamente puede ser considerado para vehículos urbanos de radio de alcance reducido. La utilización óptima de su contenido energético podrá ser obtenida por medio del empleo de pilas de combustible. La creación de semejante cadena de almacenamiento—propulsión precisa, no obstante, importantes esfuerzos de investigación y desarrollo, tanto para el estudio de los hidruros como por lo que respecta a la tecnología de la pilas de combustible.

LE STOCKAGE DE L'HYDROGENE ET LES PROBLEMES QUI S'Y RATTACHENT

1 - INTRODUCTION.

Si l'on considère la situation mondiale actuelle sur le plan énergétique et que l'on tienne compte de l'accroissement constant de la consommation d'énergie primaire dans les années à venir, se pose alors la question de savoir pendant combien de temps nous pourrions encore faire appel aux combustibles d'origine fossile, notamment pour répondre aux besoins de la traction automobile, lesquels représentent à eux seuls 25 à 30 % de la consommation des produits pétroliers. Au cours de ces dernières années, l'accroissement de cette consommation a été sensiblement compensé par la découverte de gisements nouveaux. Il est à prévoir que cet équilibre sera rompu prochainement et qu'à long terme ces produits devront être progressivement remplacés par des combustibles synthétiques qui ne seront plus dérivés du pétrole dans un premier temps, puis du charbon dans un avenir plus lointain.

Parmi les nombreux combustibles de synthèse qui ont été pris en considération (réf.1), quatre possibilités peuvent être retenues à moyen puis à long terme; ce sont :

- | | |
|---------------|--------------------|
| - le méthane | CH ₄ |
| - le méthanol | CH ₃ OH |
| - l'ammoniac | NH ₃ |
| - l'hydrogène | H ₂ |

En effet, leur fabrication peut s'affranchir partiellement des ressources fossiles (méthane, méthanol), et même totalement dans le cas de l'ammoniac et de l'hydrogène.

Le tableau 1 permet de comparer les différentes caractéristiques de ces combustibles.

L'analyse comparative des avantages et des inconvénients que présentent ces combustibles montre que si le méthanol peut être envisagé comme combustible pour l'application à l'automobile à court et à moyen terme, une solution à long terme serait avantageusement fondée sur la généralisation de l'emploi de l'hydrogène.

Cependant, l'introduction de l'hydrogène comme carburant dans le secteur de l'automobile impose qu'un moyen convenable de stockage à bord du véhicule soit développé. Actuellement, les trois possibilités de stockage, à savoir :

- le gaz comprimé sous pression élevée,
- l'hydrogène liquéfié,
- sa forme condensée dans un hydrure métallique,

sont en cours d'évaluation sur des voitures d'essais (réf. 2,3,4).

Combustible Caractéristiques	CH ₄	CH ₃ OH	NH ₃	H ₂
Etat standard (TPN)	gazeux	liquide	gazeux	gazeux
Densité sous forme liquide	0,424	0,79	0,71	0,07
Point d'ébullition (°C)	- 162	65	- 33	- 253
Densité d'énergie massique (kcal/kg)	11 943	4 777	4 444	28 663
Densité d'énergie volumique du liquide (kcal/dm ³)	5 065	3 777	3 110	2 044
limites d'inflammabilité dans l'air (volume %)	5,0 - 15,0	6,7 - 36,5	15,5 - 27,0	4,0 - 74,2
Toxicité : dose maximale tolé- rable (p.p.m.)	non toxique	200 (irritant)	100 (irritant)	non toxique
Formes possibles de transport . . .	liquide (cryogénique)	liquide	liquide (sous pression)	gazeux (sous pression) liquide (cryogénique) solide (hydrures)
Avantages	- diversité de production - coût peu élevé - disponible à l'état natu- rel	- facilité de transport et de manu- tention - coût peu élevé - utilisation possible de la chaleur nucléaire pour la synthèse	- indépen- dant possible à l'égard des sour- ces de carbone	- contenu énergétique élevé - non toxique - non polluant - disponibi- lité illimitée - diversité de fabrication
Inconvénients	- lié aux sources de carbone - polluant	- lié aux sour- ces de car- bone - très toxi- que - polluant	- toxique - polluant - coût éle- vé	- coût relati- vement élevé - problèmes de stocka- ge, de transport et de manu- tention

Tableau 1 : Principales caractéristiques des combustibles de synthèse

2 - COMPARAISON DES MOYENS DE STOCKAGE DE L'HYDROGENE A BORD D'UN VEHICULE.

Il est intéressant d'examiner les trois possibilités de stockage de l'hydrogène et d'analyser dans quelle mesure elles sont capables de satisfaire aux exigences requises par cette application et qui sont notamment :

- Une capacité de stockage massique et volumique élevée.
- Une pression et une température de stockage aussi proches que possible de l'ambiante.
- Des conditions de manipulation n'imposant pas de normes de sécurité trop sévères.
- Une durée de stockage quasi illimitée.
- Des frais d'investissement et des coûts d'exploitation acceptables.

2.1 - Hydrogène comprimé.

Le stockage de l'hydrogène sous forme comprimée entraîne l'utilisation de récipients très résistants et relativement lourds qui exigent une surveillance constante et des contrôles répétés pour satisfaire aux normes de sécurité.

Les cylindres en acier permettent de stocker l'hydrogène sous une pression allant jusqu'à 200 bars. Leur contenu en hydrogène est habituellement de 10 Nm³ dans un volume utile de 50 l et pour un poids total de 56 kg environ. La quantité d'hydrogène stocké est de 0,9 kg et la densité de stockage que l'on peut ainsi atteindre est voisine de 1,6 % en poids. Des cylindres en alliage léger permettent d'augmenter la capacité de stockage jusqu'à 2,2 % en poids. Pour certaines applications spatiales, des récipients sphériques en alliage de titane ont été développés, qui ont permis d'atteindre une capacité de stockage égale à 5 % sous une pression de 300 bars (réf. 5).

On espère que la mise en œuvre future de matériaux composites, renfermant des fibres de graphite, de verre ou de bore, portera la densité de stockage des cylindres actuels à 3 % en poids environ.

Ces solutions avancées présentent néanmoins un rapport coût/performance défavorable, et, en dépit des améliorations technologiques possibles, elles présenteront toujours un risque notable en cas d'accident. Un autre inconvénient qui découle de cette solution réside dans les frais élevés de compression de l'hydrogène, l'énergie correspondante ne pouvant être réutilisée que pour une très faible part.

2.2 - L'hydrogène liquide.

Ce mode de stockage nécessite le maintien de l'hydrogène à sa température de liquéfaction, soit - 253°C. Pour remplir cette condition, il est fait appel à une évaporation contrôlée de l'hydrogène lui-même, évaporation dont la vitesse correspond à une perte de 0,5 à 1 % par jour dans les conditions les plus favorables.

Dans le cas où l'on voudrait stocker 10 kg d'hydrogène, la perte serait au minimum de 50 g par jour, soit 600 l de gaz environ. Un tel stockage ne peut donc être réalisé que dans des endroits bien ventilés.

A cet inconvénient, s'ajoute le coût de la liquéfaction de l'hydrogène, qui comprend trois étapes distinctes : la purification, la transformation ortho-para et la liquéfaction proprement dite.

L'hydrogène est livré normalement sous un degré de pureté voisin de 99,8 à 99,9 %. Les impuretés sont essentiellement l'oxygène et l'azote, qui se condensent avant l'hydrogène au cours de l'opération de liquéfaction.

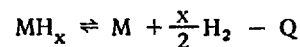
L'hydrogène existe sous deux formes isomères, dites ortho et para. A la température ambiante, l'hydrogène gazeux consiste en un mélange des deux formes qui contient 75 % O-H₂. A l'état liquide, à - 253°C, il ne contient que 0,2 % O-H₂. La transformation ortho-para est fortement exothermique, ce qui signifie que, au cours de la liquéfaction, il faut éliminer cette chaleur de transformation en plus de la chaleur latente de liquéfaction. La liquéfaction de l'hydrogène nécessite théoriquement une quantité totale d'énergie de 3,88 kWh/kg H₂. Compte tenu du rendement thermodynamique des installations de liquéfaction, l'énergie qui est réellement nécessaire s'élève à 14 kWh/kg H₂.

Grâce à des améliorations d'ordre technologique, cette valeur pourrait être abaissée à 10 kWh/kg, soit encore 30 % du contenu énergétique de l'hydrogène (34 kWh/kg).

2.3 - Stockage de l'hydrogène dans les hydrures

Les hydrures sont constitués par des combinaisons entre l'hydrogène et un ou plusieurs autres éléments, à l'intérieur desquelles la liaison peut être de nature très différente (ionique, covalente, métallique ou mixte) et conditionnée par conséquent, dans une très large mesure, la stabilité de ces composés. Les plus stables d'entre eux sont les hydrures ioniques (ou salins) tels que LiH, CaH₂, alors que les plus instables se rencontrent parmi les hydrures covalents comme B₂H₆ et AlH₃. Certains de ces derniers forment par ailleurs souvent des polymères (réf. 6).

Pour le stockage de l'hydrogène, nous nous intéressons aux hydrures métalliques qui résultent en général de la combinaison de l'hydrogène avec des éléments de transition ou certains de leurs alliages (TiH₂, LaNi₅H_{6,7}, FeTiH_{1,9}). Ces composés présentent un caractère métallique fortement marqué, à tel point qu'on peut les considérer comme des alliages hydrogène-métal. Leur composition peut s'écarter de la stoechiométrie dans de très larges intervalles, et leur stabilité est extrêmement variable d'une combinaison à l'autre. Ils sont caractérisés en particulier par la réversibilité de la réaction :



qui s'effectue parfois avec une cinétique très rapide et s'accompagne toujours d'un effet thermique, qui est d'autant plus important que l'hydrure est plus stable. On notera que la réaction de décomposition de l'hydrure est endothermique et qu'elle s'effectue le plus souvent, à une température déterminée, sous une pression constante (on trouve ici une analogie très étroite avec les systèmes liquide-vapeur).

Lorsqu'une masse d'hydrure est en équilibre avec une atmosphère d'hydrogène, la relation qui lie la pression à la température du système est de la forme :

$$\text{Log } PH_2 = -\frac{A}{T} + B$$

de laquelle l'enthalpie de réaction peut se déduire du coefficient A par une simple relation de proportionnalité.

L'extraction de l'hydrogène est effectuée, soit en chauffant l'hydrure au-dessus de sa température de décomposition, soit par un abaissement de la pression gazeuse au-dessous de sa pression d'équilibre.

A titre d'exemple, la figure 1 représente le tracé des caractéristiques pression-température d'un certain nombre d'hydrures connus (réf. 7). Le tableau 2 indique quelques-unes de leurs propriétés de stockage.

Réaction	Teneur en poids (%)		Température d'équilibre sous 1 atm. (°C)	Énergie et décomposition	
	théorique	réversible		Kcal/mole H ₂	kWh/kg H ₂
Li + 1/2 H ₂ ⇌ LiH	12,6	12,6	800	43,4	25,2
Mg + H ₂ ⇌ MgH ₂	7,65	7,5	280	17,8	10,3
Ca + H ₂ ⇌ CaH ₂	4,8	4,8	920	41,7	24,2
Ti + H ₂ ⇌ TiH ₂	4,0	2,6	630 - 1000	29,6	17,2
Mg ₂ NiH _{0,3} + 1,95 H ₂ ⇌ Mg ₂ NiH _{4,2}	3,77	3,5	250	15,4	8,9
FeTiH _{0,1} + 0,92 H ₂ ⇌ FeTiH _{1,95}	1,84	1,7	- 19	7,1	4,1
LaNi ₅ + 3,35 H ₂ ⇌ LaNi ₅ H _{6,7}	1,5	1,3	+ 10	7,2	4,2
MmNi ₅ + 3 H ₂ ⇌ MmNi ₅ H ₆	1,36	1,1	- 45	2,8	1,6

Tableau 2 - Caractéristiques de stockage de certains hydrures métalliques

Il ressort clairement, dans le cas du stockage à bord d'un véhicule, que seuls sont à prendre en considération les hydrures des métaux légers et de leurs alliages, cela en raison de leur teneur massique en hydrogène relativement élevée. Ils sont cependant très stables, et ils ne peuvent être décomposés qu'à une température assez élevée et avec un apport thermique souvent excessif. Ainsi, l'hydrure de magnésium MgH₂ présente un rapport massique théorique égal à 7,65 %, mais sa décomposition n'intervient qu'à partir de 280°C sous une pression de 1 atmosphère; qui plus est, son enthalpie de décomposition représente, à elle seule un tiers de la chaleur de combustion de l'hydrogène désorbé.

2.4 - Comparaison des différents modes de stockage

Les caractéristiques des méthodes possibles de stockage de l'hydrogène sont rassemblées dans le tableau 3.

Mode de stockage Caractéristiques	H ₂ comprimé	H ₂ liquéfié	H ₂ condensé dans un hydrure
Capacité massique (kg H ₂ /100 kg système)	1,6 (acier) 2,2 (alu)	18	4 à 5
Capacité volumique (kg H ₂ /100 dm ³ système)	1,4	5,5	~ 5
Pression de stockage (atm.) à température ambiante	200	1 à 8	1 à 10
Température de stockage (°C) . . .	ambiante	- 253	ambiante
Pertes au stockage (% par jour)	nulles	0,5 à 1	nulles
Dépense énergétique	élevée	très élevée	faible

Tableau 3 - Caractéristiques comparées des différents modes de stockage de l'hydrogène

Le stockage de l'hydrogène gazeux sous pression élevée est essentiellement pénalisé par la faible valeur de la capacité massique et volumique relative à ce système. A cela s'ajoutent les risques qui accompagnent l'emploi de pressions élevées. Cette solution n'est donc pas indiquée à bord d'un véhicule.

Le stockage cryogénique de l'hydrogène n'est pas non plus recommandable dans ce cas, à cause des dangers qu'il présente (pertes constantes) et du coût de sa liquéfaction. La surveillance permanente dont il doit être l'objet, limite son emploi à des usages très particuliers (applications aéronautiques et spatiales).

Ce sont finalement les hydrures métalliques qui semblent pouvoir satisfaire au mieux les exigences que requiert ce type de stockage.

Étant donné qu'aucun des hydrures déjà connus ne réunit toutes les qualités nécessaires, il est donc indispensable d'en modifier les caractéristiques en les adaptant aux spécifications qui leur sont imposées, notamment en ce qui concerne :

- Leur capacité massique de stockage.
- Leur température de désorption.
- Leur enthalpie de décomposition.
- La cinétique d'échange.

Un avantage déterminant que présente ce mode de stockage réside dans une plus grande sécurité d'emploi, car, en cas de rupture du réservoir, l'endothermicité de la réaction de désorption provoque un refroidissement rapide de la masse d'hydrure, ce qui réduit à la fois la pression d'équilibre et la vitesse de la réaction de décomposition.

3 - POSSIBILITÉS D'UTILISATION DE L'HYDROGENE COMME CARBURANT POUR L'AUTOMOBILE.

Toutes les études visant à la définition d'un véhicule électrique convergent autour d'un même problème : l'autonomie de ce véhicule et son incidence sur les performances en accélération. C'est ainsi qu'interviennent des considérations qui tiennent compte à la fois de la quantité d'énergie embarquée à bord du véhicule, du poids de son mode de stockage et de conversion sous une forme utilisable, ainsi que du rendement de cette conversion.

Indépendamment du contenu énergétique théorique du système de stockage d'énergie, ici l'hydrogène dans un hydrure, il faut examiner la chaîne à travers laquelle cette énergie sera finalement transformée en énergie mécanique transmise aux roues.

La combustion de l'hydrogène dans un moteur thermique, couplé directement ou non aux roues, constitue une solution qui est techniquement faisable dans l'immédiat, mais qui ne conduit à l'obtention que de faibles rendements (10 à 20 % en pratique, réf. 8).

A noter que la puissance spécifique des moteurs thermiques (turbine, moteurs à pistons) est élevée (0,5 à 2 kW/kg).

En revanche, la conversion directe du contenu énergétique potentiel de l'hydrogène en énergie électrique dans une pile à combustible constitue la solution la plus avancée, car, échappant aux limitations imposées par la loi de Carnot, cette conversion peut s'opérer en pratique avec un rendement allant de 40 à 60 %. A leur désavantage, les piles à combustible souffrent encore de deux handicaps, qui sont : une puissance massique relativement faible (de l'ordre de 10 à 15kW/kg, réf. 9) et un état de développement qui n'est encore qu'à un stade pré-industriel. Il est néanmoins raisonnable de penser que ces deux obstacles seront surmontés dans un avenir relativement proche, en même temps que leur coût sera abaissé et leur durée de vie améliorée.

C'est pourquoi, en raison de la souplesse relative que permet cette solution dans la définition de l'autonomie face à celle des performances instantanées, d'une part, et du rendement élevé de conversion qui résulte de son utilisation, d'autre part, la pile à combustible constitue le moyen le plus approprié pour mettre à profit le contenu énergétique élevé de l'hydrogène.

En dépit de toutes les améliorations technologiques qui leur seront apportées dans l'avenir, ces générateurs souffriront encore, par rapport aux moteurs thermiques, d'une puissance spécifique moins élevée, d'un facteur 5 environ. L'hybridation de la pile par une batterie d'accumulateurs possédant, elle, une puissance massique élevée, permettra de pallier cet inconvénient sans grever par trop le poids de l'ensemble, grâce à un dimensionnement judicieux de cette dernière.

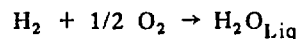
4 - CONCEPTION DU VÉHICULE ÉLECTRIQUE FONCTIONNANT A L'HYDROGENE.

Dans la chaîne : réservoir d'hydrogène (hydrure) - pile à combustible - moteur électrique - transmission mécanique, il faut en premier lieu examiner les conditions dans lesquelles les deux premiers maillons peuvent être associés et, en particulier, examiner dans quelles limites la conception du réservoir peut être adaptée aux conditions de fonctionnement du générateur.

4.1 - Conditions de fonctionnement d'une pile à combustible hydrogène-air.

Bien que le rendement d'une pile à combustible ne soit pas subordonné au théorème de Carnot, la transformation de l'énergie chimique en énergie électrique ne s'y effectue pas avec une efficacité absolue, car un certain nombre de limitations théoriques et pratiques vont venir altérer le rendement de cette transformation.

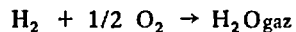
Les variations d'enthalpie (ΔH), d'énergie libre (ΔG) et d'entropie (ΔS) qui accompagnent la formation de la molécule d'eau à la température T selon :



se combinent dans l'équation générale

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

Le terme ΔH correspond ici au pouvoir calorifique supérieur de l'hydrogène ($\Delta H = -68320$ cal/mole). C'est en se référant à cette valeur que doit être calculé le rendement réel global d'une pile fonctionnant à basse température. Parfois, en effet, ce rendement est calculé à partir du pouvoir calorifique inférieur, qui est la chaleur réactionnelle correspondant à :



et qui est égale à -57800 cal/mole, soit $33,6$ kWh/kg.

C'est en revanche à partir de cette valeur qu'est calculé le rendement d'un moteur à combustion interne, auquel cas la chaleur de condensation de l'eau (10.520 cal/mole) ne peut être prise en considération.

On remarquera donc que, au lieu de comparer le rendement d'une pile à combustible avec celui d'un moteur à combustion interne, en se référant à des valeurs différentes, il sera préférable d'exprimer le contenu énergétique utilisable du combustible. Ainsi, une pile fonctionnant sous une tension moyenne de $0,65$ volt délivre $17,4$ kWh par kilogramme d'hydrogène consommé, alors qu'un moteur thermique fonctionnant avec un rendement moyen de 12% ne fournit que $4,0$ kWh/kg H_2 .

Le terme ΔG (- 56 690 cal/mole) correspond à la quantité maximale d'énergie qui peut être recueillie sous forme électrique, soit 32,94 kWh/kg H_2 . Le rendement théorique de la réaction électrochimique d'oxydation de l'hydrogène est donc égal à :

$$\frac{\Delta G}{\Delta H} = 83 \%$$

La perte correspond au terme $T\Delta S$, lequel représente la quantité d'énergie qui est obligatoirement recueillie sous forme de chaleur lors d'une transformation isotherme.

La tension aux bornes de la pile est donnée par la relation :

$$E_0 = - \frac{\Delta G}{nF}$$

et elle vaut 1,23 volt à 25°C.

La tension E délivrée par la pile en fonctionnement est toujours inférieure à cette valeur théorique en raison de l'irréversibilité des réactions électrochimiques (polarisation d'interface aux électrodes, polarisation de concentration résultant des phénomènes d'apport, chutes ohmiques dans les électrodes et l'électrolyte).

Le rendement de la pile est donc égal à :

$$\frac{E}{E_0} = \frac{E}{1,23}$$

et le rendement énergétique global s'écrit :

$$S = \frac{\Delta G}{\Delta H} \cdot \frac{E}{E_0} = \frac{\Delta G/nF}{\Delta H/nF} \cdot \frac{E}{E_0} = \frac{-E}{\Delta H/nF} = \frac{E}{1,48}$$

La tension aux bornes de la pile, donc son rendement, décroît lorsque le courant débité augmente et la perte d'énergie correspondante est dissipée sous forme de chaleur selon trois processus :

- Rendement thermodynamique $\frac{\Delta G}{\Delta H} < 1$.
- Phénomènes de polarisation aux électrodes.
- Pertes ohmiques diverses.

Cette chaleur est dissipée pour moitié environ dans l'électrolyte, le reste étant évacué par l'excès d'air qui ventile les cathodes. L'expression de la puissance électrique fournie en fonction du courant débité passe par un maximum, si bien qu'il faut rechercher une solution de compromis entre une puissance spécifique maximale (obtenue en pratique pour E voisin de 0,5 volt) et un rendement acceptable. On admet généralement que le point de fonctionnement optimal se situe aux alentours de $0,7 \pm 0,05$ volt. Dans ces conditions, le rendement de la pile est égal à $57 \pm 4 \%$ et le rendement énergétique global à $47 \pm 3 \%$.

Avec une bonne approximation, on peut donc considérer que la moitié de l'énergie de combustion de l'hydrogène sera dissipée sous forme de chaleur. Il en résulte un fonctionnement à une température de $50^\circ - 80^\circ C$, qui est maintenue grâce à un circuit de refroidissement dans lequel l'électrolyte intervient notamment comme fluide caloporteur. Cette température de

fonctionnement supérieure à l'ambiante favorise notamment la cinétique des réactions électrochimiques (réduction des surtensions aux électrodes) et elle permet de réduire les pertes ohmiques électrolytiques internes. Dans l'hypothèse où 50 % de cette chaleur résiduelle est dissipée dans l'électrolyte, c'est environ 15.000 à 17.000 calories par mole d'hydrogène consommé qui devront être évacuées dans un circuit de refroidissement extérieur. Nous verrons plus loin comment cette quantité de chaleur sera mise à profit pour extraire l'hydrogène de son réservoir.

4.2 - Aspects fonctionnels du stockage de l'hydrogène dans un hydrure.

Les propriétés très particulières des hydrures peuvent être exploitées pour le stockage de l'hydrogène alimentant une pile à combustible, en gardant présent à l'esprit :

a) que l'hydrure doit être capable de libérer son hydrogène sous une pression suffisante pour alimenter la pile (1 atmosphère au minimum).

b) qu'il faut disposer d'une quantité de chaleur suffisante pour décomposer l'hydrure, à la température qui correspond à cette pression d'alimentation.

c) que la cinétique d'absorption-désorption et celle du transfert thermique doivent être suffisamment rapides pour alimenter la pile avec un débit d'hydrogène correspondant à ses besoins, et cela quelle que soit la puissance qui lui est demandée. Ce point est particulièrement important dans les périodes transitoires (démarrage, accélérations).

Ces différents problèmes vont être étudiés plus spécifiquement en se penchant sur un cas concret correspondant à un véhicule urbain.

4.3 - Étude d'un cas : véhicule urbain.

L'aspect non polluant de la combustion de l'hydrogène constituant un de ses traits saillants, il nous paraît intéressant d'étudier l'architecture de son système de stockage et de conversion d'énergie pour en évaluer les performances globales.

4.3.1 - Structure du véhicule et répartition des masses - performances.

En se fondant sur des estimations récentes (réf. 9), il est possible de choisir comme modèle un véhicule dont les caractéristiques seraient les suivantes :

véhicule seul	475 kg
pile 11,5 x 11,3	130 kg (11,5 kW - 11,3 kg/kW)
moteur et commande	52 kg (8,7 kg - 6 kg/kW)
stockage H ₂ (hydrure)	75 kg (3 kg H ₂ , 4 %)
réservoir démarrage	13 kg
poids à vide	745 kg
charge utile	340 kg
poids total en charge	1 085 kg.

En fonctionnant à la puissance nominale de la pile (11,5 kW), ce véhicule serait capable de rouler à une vitesse de 80 km/h. Des pointes de vitesse à 90 km/h sont possibles, correspondant à la puissance maximale de la pile (14,3 kW).

L'autonomie de ce véhicule, roulant à 80 km/h serait alors égale à 375 km, et de l'ordre de 250 km en circulation urbaine lors de laquelle la surpuissance est utilisée plus fréquemment.

Il est intéressant d'évaluer l'énergie spécifique massique, théorique et pratique, du système en se fondant sur le contenu énergétique de l'hydrogène, qui est égal à 33 kWh/kg en théorie (combustion électrochimique) et à 18 kWh/kg en pratique (rendement pile égal à 55 %, tension pile moyenne 0,67 volt). Le tableau 4 indique les valeurs de cette densité d'énergie, selon le nombre des éléments qui entrent dans le calcul.

Système considéré	Poids total (kg)	Densité d'énergie théorique (Wh/kg)	Densité d'énergie pratique (Wh/kg)
		33 kWh/kg H ₂ 99 kWh stockés	18 kWh/kg H ₂ 54 kWh stockés
Réservoir d'hydrogène seul	75	1 320	720
Réservoir + pile	205	483	263
Réservoir + pile + système de démarrage	218	454	248
Réservoir + pile + système de démarrage + moteur + commande	270	367	200

Tableau 4 - Evaluation de la densité d'énergie du système de stockage-conversion dans le véhicule

Abstraction faite du moteur électrique, on voit que le système de stockage possède une densité globale d'énergie qui est 7 à 8 fois plus élevée que celle des batteries actuelles et qu'elle dépasse tout ce qu'il est possible d'atteindre avec les accumulateurs les plus performants. On constate aussi que l'extension de l'autonomie du véhicule diminuerait relativement peu la valeur de cette densité d'énergie.

4.3.2 - Étude de la faisabilité et des conditions de fonctionnement.

Les propriétés physico-chimiques de l'hydrure, ainsi que les caractéristiques de fonctionnement et la structure du réservoir de stockage, comme celles de la pile, ne peuvent être considérées que dans leur ensemble, car tous ces éléments interfèrent les uns sur les autres. Ainsi, par exemple, faudra-t-il accorder entre elles la température de désorption de l'hydrogène et la température de l'électrolyte, puis régler le débit de l'électrolyte au flux de chaleur nécessaire pour décomposer l'hydrure, compte tenu de sa chaleur latente de décomposition.

4.3.2.1 - Faisabilité pondérale et volumique.

En choisissant comme base de calcul un contenu massique en hydrogène égal à 5 % au moins dans l'hydrure, hypothèse qui est admise par un certain nombre d'auteurs (réf. 5, p. 457), ce rapport devient voisin de 4 % pour le réservoir complet (soit 75 kg pour 3 kg d'hydrogène). Le bilan pondéral s'établit de la manière suivante :

- masse d'hydrure 50 kg
- poids du réservoir 20 kg
- fluide caloporteur 5 kg

Quant au volume occupé par ce réservoir, une première estimation, fondée sur la densité apparente de la masse d'hydrure, sa conductibilité thermique et le flux de chaleur à apporter, permet de prévoir une valeur globale de 60 litres.

4.3.2.2 - Faisabilité au point de vue thermique.

La réaction de décomposition de l'hydrure, qui s'identifie sur le plan thermodynamique à une transformation liquide-vapeur, exige une certaine quantité de chaleur qui est très variable selon le type d'hydrure (voir tableau 2).

D'une manière générale, il est souhaitable que la stabilité thermique de l'hydrure soit relativement peu élevée pour ne nécessiter qu'un faible apport thermique et pour que la pression d'hydrogène reste suffisante à basse température (problème du démarrage à froid). En même temps, cette stabilité doit être suffisante de sorte que, si le véhicule est exposé au soleil par exemple, la pression dans le réservoir n'atteigne pas une valeur trop élevée.

4.3.2.3 - Faisabilité sur le plan cinétique.

Au point de vue de la cinétique réactionnelle, la question doit être examinée en régime stationnaire (elle se ramène alors essentiellement au problème du transfert thermique) et en régime transitoire. Ce dernier point se rattache au problème du démarrage et à celui des accélérations.

Il est à prévoir qu'une limitation au transfert thermique n'apparaîtra ni au niveau de la pile, ni à celui de la capacité de transport thermique de l'électrolyte. Cette limitation pourrait se situer au stade de l'échange thermique entre le fluide caloporteur et la masse d'hydrure. Le réservoir d'hydrure devra donc être conçu avant tout comme un échangeur de chaleur, pour lequel différentes structures (tubulaire, à plaques, à lamelles) peuvent être envisagées et qui correspondent à des technologies qui sont actuellement bien maîtrisées.

Bien que l'on puisse imaginer diverses approches pour le résoudre, le problème du démarrage est certainement un des plus difficiles à traiter, et cette difficulté va croissant au fur et à mesure que la stabilité thermique de l'hydrure augmente. En effet, il faut porter dans ce cas le réservoir à une température de plus en plus élevée pour que la pression d'hydrogène soit suffisante. La quantité de chaleur correspondante est donc fonction :

- de l'écart entre la température initiale et la température minimale de fonctionnement.
- de la chaleur spécifique des matériaux qui constituent l'ensemble pile-électrolyte-réservoir-hydrure.
- de la masse de chacun de ces composants.

La capacité calorifique globale de l'ensemble pile-réservoir peut être évaluée sur la base du poids de chaque constituant et de la chaleur spécifique moyenne des matériaux.

Élément	Poids (kg)	Cp (cal/g/°C)	Q (cal/°C)
Coeur de pile.....	87,4	0,18	
Accessoires.....	31,1	0,12	3,10 . 10 ⁴
KOH.....	11,5	1,00	
Réservoir.....	20	0,12	
Hydrure.....	50	0,24	1,94 . 10 ⁴
KOH.....	5	1,00	

La capacité calorifique de l'ensemble est donc voisine de $5 \cdot 10^4$ cal/°C. Dans le cas extrême où la température doit être portée de -20° à $+80^\circ\text{C}$ ($t = 100^\circ$), il faut donc fournir $5 \cdot 10^6$ calories. Cette quantité de chaleur correspond à la combustion de 173 g d'hydrogène ($pci = 57.800$ cal/mole). Si l'on admet une période de démarrage égale à 10 minutes, la puissance thermique correspondante est égale à 35 kW. Si l'on ajoute à cela le fait qu'à basse température la puissance de la pile est fortement réduite (d'un facteur 4 à 5 à -20°C), il est évident qu'un système annexe de démarrage doit être prévu.

Un certain nombre de solutions peut être envisagé pour résoudre ce problème, en fonction du type de véhicule et de son utilisation (véhicule particulier, taxi, véhicules postaux, etc.).

Afin, par exemple, de réduire la quantité de chaleur qui est nécessaire au préchauffage de l'ensemble, on peut envisager de fractionner le réservoir principal en plusieurs parties qui seraient chauffées successivement.

Dans le cas d'une flotte de véhicules (taxis, livraisons), un moyen de démarrage non autonome mais simple peut être envisagé. Il consiste en un préchauffage électrique alimenté par une prise de courant dans le garage. On montre en effet très facilement que l'alimentation par batteries conduirait à un poids excessif d'accumulateurs.

Pour le véhicule particulier, qui nécessite un système autonome de démarrage, une solution élégante réside dans l'emploi d'un réservoir annexe contenant de l'hydrogène. Contenant 200 g d'hydrogène, il pèserait 13 kg environ, soit le poids d'une batterie d'accumulateurs ordinaire. Pour des raisons de sécurité et d'encombrement, l'hydrogène n'est pas stocké sous forme comprimée (200 bars); il est contenu dans un hydrure dont la pression d'équilibre est encore voisine de 1 atm. à -20°C et dont le rapport massique peut ne pas dépasser 2 %. La recharge en hydrogène du réservoir de démarrage peut être effectuée par le réservoir principal lorsque la pression dans ce dernier est suffisante.

Enfin, il faut considérer le cas des fortes accélérations, qui demandent momentanément un débit d'hydrogène accru (puissance de la pile maximale, rendement plus faible). Selon les cas, on pourra tirer parti de l'hydrogène contenu dans les volumes morts ou bien utiliser le réservoir de démarrage. L'aptitude du réservoir principal à fournir des débits instantanés élevés peut être évaluée en tenant compte : de la cinétique de transfert thermique dans le réservoir de stockage, de la cinétique de décomposition de l'hydrure, ainsi que de la relation entre la chaleur spécifique de l'hydrure et sa chaleur latente de décomposition. La production de pointes de puissance très élevées peut encore être assurée par une batterie d'accumulateurs judicieusement dimensionnés.

4.3.2.4 - Faisabilité sur le plan fonctionnel.

Si l'on examine plus en détail le fonctionnement du système de stockage de l'hydrogène faisant appel à un hydrure métallique, il se pose en particulier deux problèmes, qui sont :

- la recharge du réservoir,
- le contrôle de son état de charge.

La recharge du réservoir principal de stockage peut être envisagée sous forme d'un échange standard (recharge mécanique). C'est évidemment la méthode la plus rapide. Une purge des circuits de connexion sera certainement nécessaire afin d'éviter une éventuelle pollution de la masse d'hydrure par des traces d'oxygène. Un soin attentif devra aussi être porté au raccordement du circuit de fluide caloporteur. Dans ce cas, la recharge en hydrogène peut être étalée sur une durée de plusieurs heures et être effectuée dans les meilleures conditions.

La recharge gazeuse directe du réservoir à la station-service ne peut être envisagée, pour un véhicule à usage particulier, que si elle est suffisamment brève. Sa durée dépend, pour une très large part, de la capacité du système à évacuer les calories qui sont générées par la réaction d'absorption de l'hydrogène. Le circuit de fluide caloporteur du réservoir doit être connecté à un circuit de refroidissement extérieur, et il est possible, dans ce cas, d'évaluer le débit d'eau qui est nécessaire à l'évacuation de la chaleur. Ce débit ne dépasserait pas 40 à 50 litres par minute au cours de la recharge en 10 minutes d'un hydrure dont l'enthalpie d'absorption serait aussi élevée que 10 kcal/mole H_2 . Cette solution reste à évaluer d'une manière plus précise en tenant compte de la structure du réservoir de stockage. Ce problème est en revanche considérablement simplifié lorsque l'on dispose d'un délai plus long pour la recharge (plusieurs heures à 1 nuit).

Etant donné que la désorption de l'hydrogène s'effectue sous une pression constante à une température donnée, le contrôle de l'état de charge du réservoir ne peut se faire par une simple mesure de pression. A ce problème, s'associe celui de la facturation du gaz dans le cas d'une recharge mécanique. Il ne se pose évidemment pas pour une flotte privée de véhicules (taxis, véhicules de livraison).

Pour autant qu'ils soient inviolables, différents systèmes peuvent être envisagés pour effectuer ce contrôle, tels qu'un compteur volumétrique de gaz, ou un ampère-heure-mètre branché dans le circuit électrique de la pile. Une solution plus élégante consisterait à mesurer, en fonction de son contenu en hydrogène, les variations d'une des propriétés physiques de l'hydrure telles que sa conductibilité électrique ou ses propriétés magnétiques.

5 - CONCLUSION.

En raison des avantages qui découlent de son utilisation comme carburant d'automobile, l'hydrogène est appelé à prendre le pas sur les autres combustibles synthétiques dans un avenir assez peu éloigné.

Parmi les possibilités de le stocker à bord d'un véhicule automobile, il semble que ce soient les hydrures métalliques qui constitueront la meilleure solution de compromis.

Étant donné que les quantités d'hydrogène qui pourront être emmagasinées de cette façon seront néanmoins relativement limitées, son emploi dans un moteur à combustion interne ne conduirait qu'à l'obtention d'autonomies très limitées, en raison du faible rendement de ce mode de propulsion. Cette solution peut cependant être envisagée à relativement court terme pour des véhicules urbains qui pourraient se contenter d'un rayon d'action restreint.

En vue d'une meilleure utilisation du contenu énergétique de l'hydrogène stocké, il apparaît plus avantageux de s'orienter vers l'utilisation des piles à combustible, qui permettent, à partir de la même quantité d'hydrogène, de produire une quantité d'énergie 4 à 5 fois plus forte que ne le font les moteurs à combustion interne.

Cependant, cette solution attrayante que constitue l'association du stockage de l'hydrogène dans un hydrure avec sa combustion dans une pile ne peut être mise en pratique dans l'immédiat. Des efforts importants de recherche et de développement sont en effet encore nécessaires, tant en ce qui concerne les hydrures et leur mise en œuvre qu'en ce qui touche aux piles à combustible.

Dans le domaine des hydrures, les programmes de recherche doivent être orientés notamment vers une amélioration :

- de leur capacité massique de stockage.
- de leurs conditions d'absorption-désorption (température, pression, quantité de chaleur mise en jeu, cinétique d'échange).
- de leur insensibilité chimique à l'égard des différentes impuretés que peut contenir l'hydrogène.

Bien qu'elles se trouvent actuellement à un stade de développement nettement plus avancé, les piles à combustible ne pourront être généralisées dans leur emploi que si :

- leur densité de puissance.
- leur durée de vie et leur fiabilité.
- leurs caractéristiques de fonctionnement à basse température (aptitude à la mise en route rapide).

peuvent subir encore des améliorations notables, et cela à condition que leur coût de production puisse atteindre une valeur raisonnable.

RÉFÉRENCES

1. *Synthetic Fuels, where we stand today*, Automotive Engineering, Oct. 1974, pp.38-43.
2. S. WALTERS, Mech. Engineering, March 1974, pp.40-41.
3. W. F. STEWARD, F. J. Edeskuty, Mech. Engineering, June 1974, pp.22-28.
4. J. J. REILLY, K. D. HOFFMAN, G. STRICKLAND, R. H. WISWALL, 26th Power Sources Symposium, Atlantic City, New Jersey, April 1974.
5. *Neue Kraftstoffen auf der Spur*, Bundesministerium für Forschung und Technologie, Bonn 1974, Gersbach & Sohn Verlag, 8 Munich 34, Barer Strasse 30, p. 425.
6. C. GALES, CEA/CENG, Note CENG/ASP No. 73-02.
7. P. JONVILLE, H. STÖHR, R. FUNK, M. KORNMANN; *The Hydrogen Economy Miami Energy (THEME) Conference*, March 1974, S8-25.
8. J. T. SALIKI, IEEE Trans. on Ind. Appl., Vol. 1 A-9, No. 5, Sept/Oct. 1973, pp.516-532.
9. Y. BREELLE, *Utilisation des piles à Hydrogène en traction urbaine*, Congrès FISITA, Paris, 13 - 17 mai 1974.

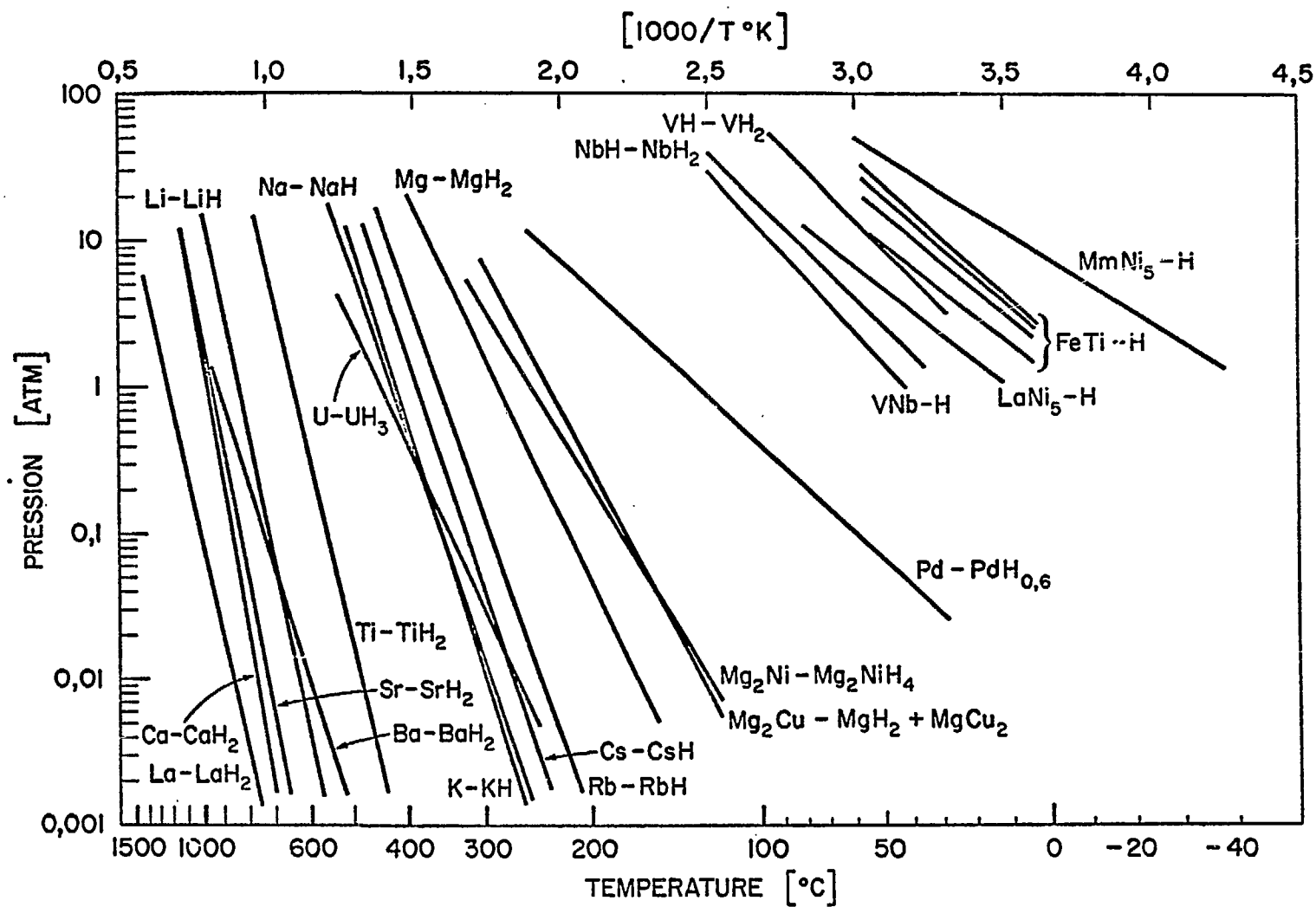


Figure 1 — Relation entre la température et la pression d'équilibre pour différents systèmes métal-hydrure.