

# Etude expérimentale et numérique de réservoirs d'hydrure de magnésium

- **Financement** : Région Rhône-Alpes / I.P. NESSHY SES6-518271 (2006-2011)
- **Laboratoire d'accueil** : CNRS - Institut NEEL et CRETA (P. De Rango)  
- LEGI (Ph. Marty)



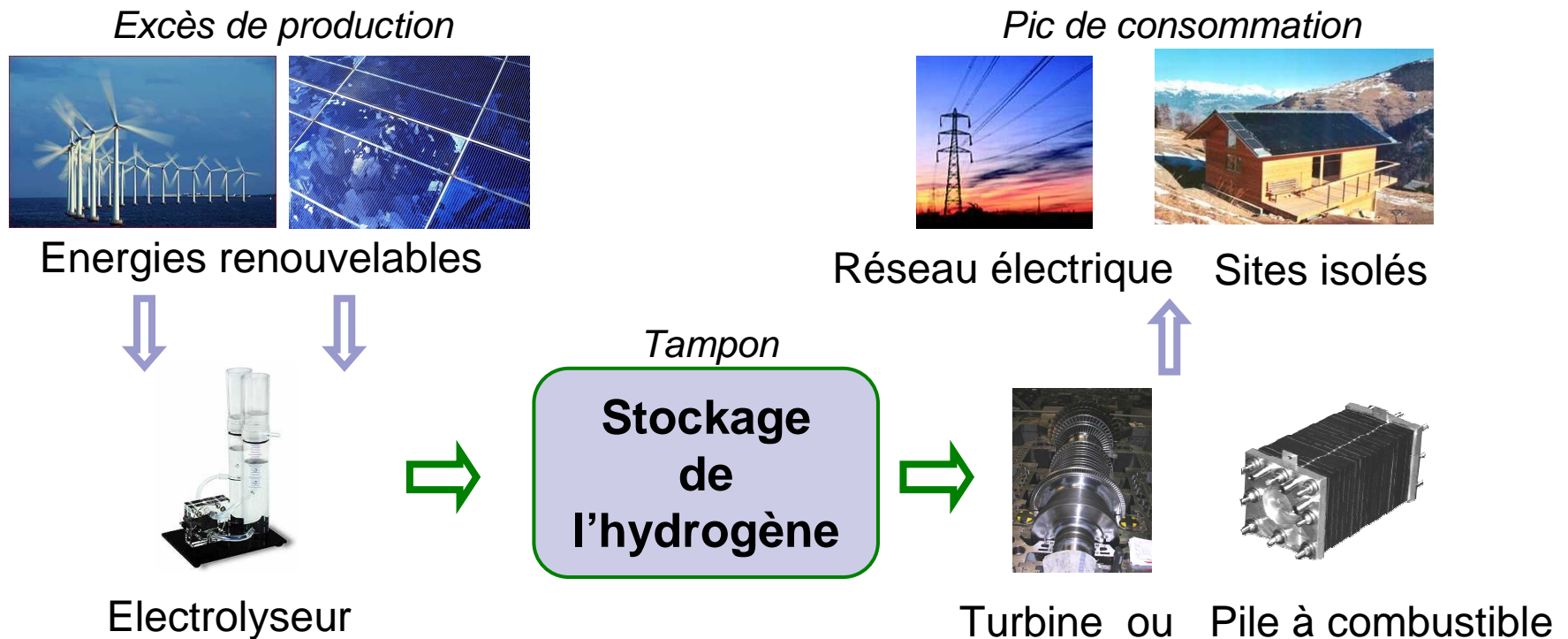
# Plan de l'exposé

- Introduction
- Etude du matériau
- Fonctionnement d'un réservoir de  $\text{MgH}_2$
- Gestion thermique du réservoir
- Réservoir de 110 g d' $\text{H}_2$

# Contexte énergétique

Energies renouvelables ⇨ intermittentes

Stockage de l'énergie électrique : - Batteries (faibles capacités)  
- Conversion en hydrogène





# Le stockage de l'hydrogène

- Gazeux : 200, 350, 700 bars.

Acceptabilité, non adapté aux grandes quantités d'hydrogène.

- Liquide : - 253 °C

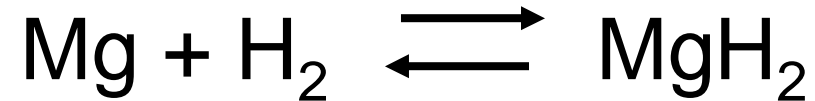
Boil-off, énergie de liquéfaction = 30% du PCI de H<sub>2</sub>.

- Solide : sous forme d'hydrure

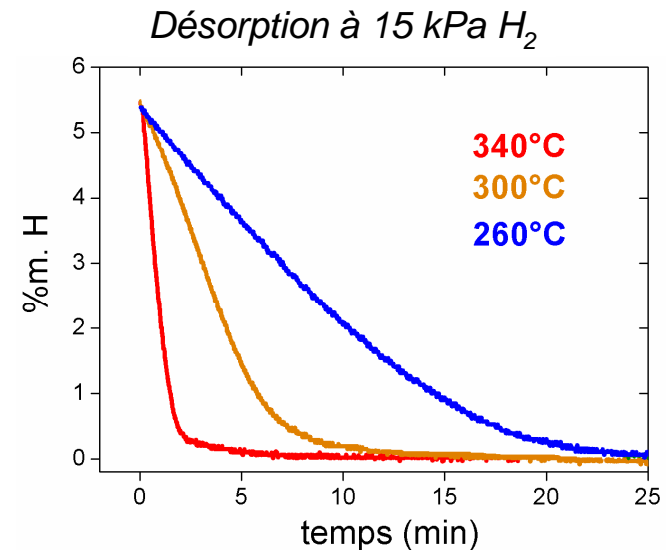
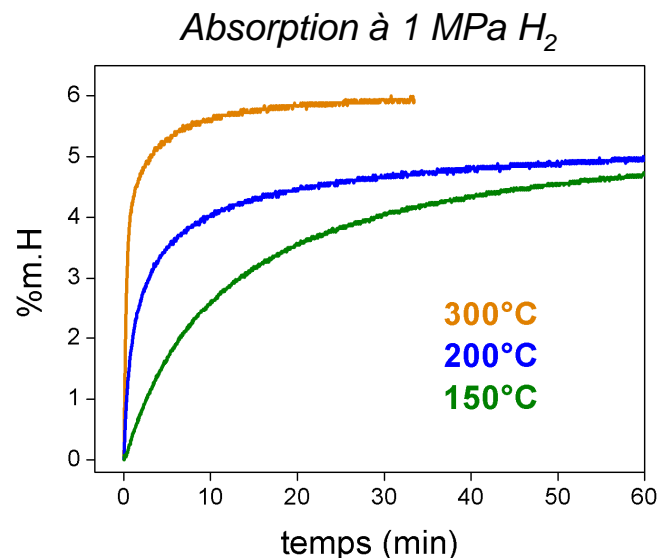
Stockage à faible pression

Exemples : **Mg**, LaNi<sub>5</sub>, Ti-V-Cr, NaAlH<sub>4</sub>, NaBH<sub>4</sub>...

# Stockage dans $\text{MgH}_2$



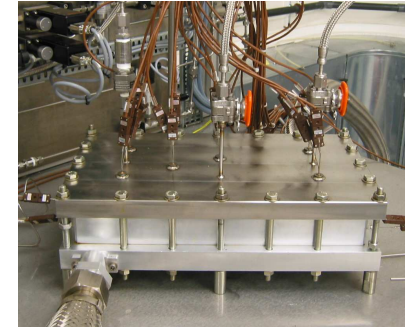
- + Faible coût / abondant
- + Biocompatible
- + Grande capacité de stockage réversible (7,6 %m.)
- Très grande stabilité thermodynamique ( $T > 300 \text{ °C}$ )
- Réaction hautement exo – endothermique  $\Delta H 75 \text{ kJ/molH}_2$
- Cinétiques de réaction faibles (10 h)  $\rightarrow$  Nécessité de « l'activer »



# Etudes antérieures

## ■ Expérimentales

- HDW (Allemagne) : TiFe
- Toyota (Japon) : TiCrMn
- Ovonic (USA) : AB<sub>2</sub>
- CEA Grenoble : MnNiSn



- Daimler-Benz (1982) : MgH<sub>2</sub>      Cinétiques trop lentes
- Johnson-Matthey (2005) : MgH<sub>2</sub>      Gestion thermique inexistante

## ■ Numériques

- Jemni et Ben Nasrallah (1993) : LaNi<sub>5</sub>
- Mat, Aldas et Kaplan (2002) : LaNi<sub>5</sub>
- Askri (2003) : MgH<sub>2</sub> (Radiatif)
- Marty (2006) : MgH<sub>2</sub> (Echangeur)

Modèle cinétique simplifié

Pas de recul sur les paramètres expérimentaux



# Problématique de la thèse :

Collaboration à Grenoble: *Institut NEEL + LEGI*

**Expérimentale + Numérique**

**Matériau → Réservoirs**

**Faisabilité du stockage de l'hydrogène  
dans un réservoir de  $\text{MgH}_2$  ?**



# Plan de l'exposé

- Introduction
- Etude du matériau
- Fonctionnement d'un réservoir de  $\text{MgH}_2$
- Gestion thermique du réservoir
- Réservoir de 110 g d' $\text{H}_2$

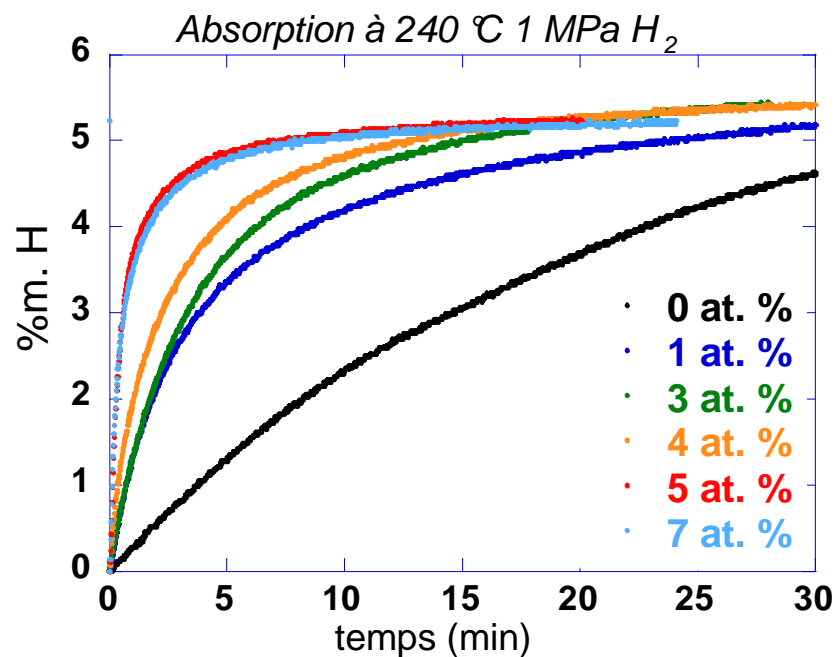


# Le matériau

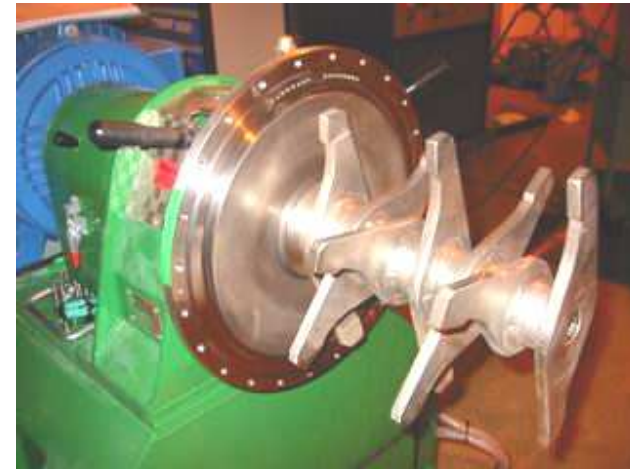
## *Elaboration et activation*

### Etude CNRS transférée à l'industrie (Drôme)

- Poudre de Mg (40  $\mu\text{m}$ )  $\rightarrow$  hydruration autoclave :  $\text{MgH}_2$  (brut)
- Co-broyage du  $\text{MgH}_2$  avec l'alliage Ti- V-Cr, (brevet IN n $^\circ$ WO2007096527 )



*Mécanosynthèse dans un broyeur à billes*  
*Lot de 1 kg de poudre activée*



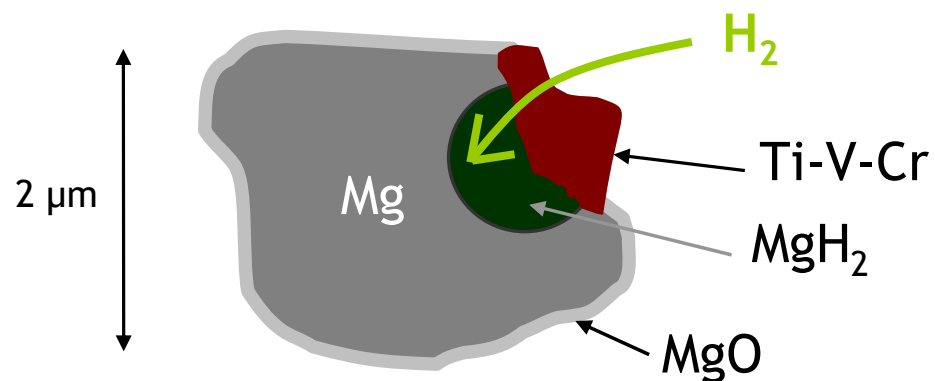
Poudre pyrophorique (à manipuler sous argon)

# Le matériau

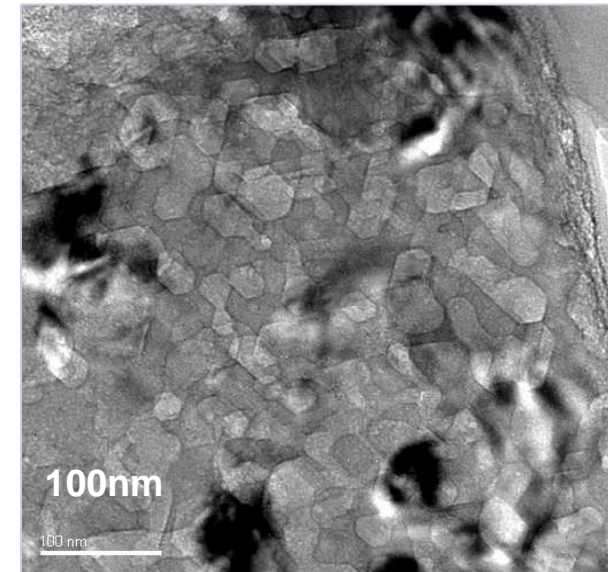
## *Elaboration et activation*

### Conséquences du co-broyage

- Réduction de la granulométrie
- Création d'une microstructure nano-structurée
- Alliage mécanique avec l'additifs



*Observation TEM de Mg activé*



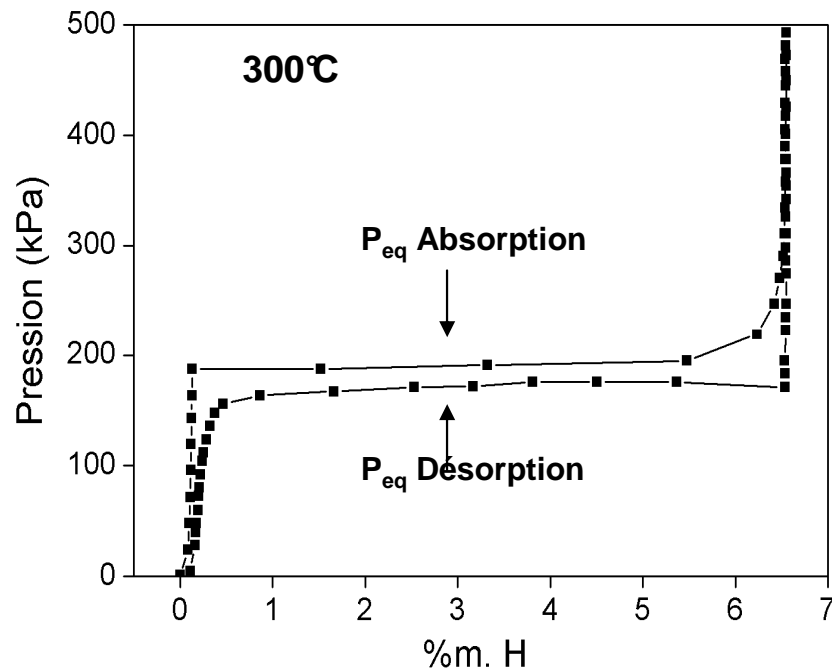
[De Rango 2007]

# Le matériau

## *Dispositif de caractérisation*

Appareil de Sievert :  $\alpha = f(T, P, t)$

*Isotherme PCT*



## Cinétique à T constante

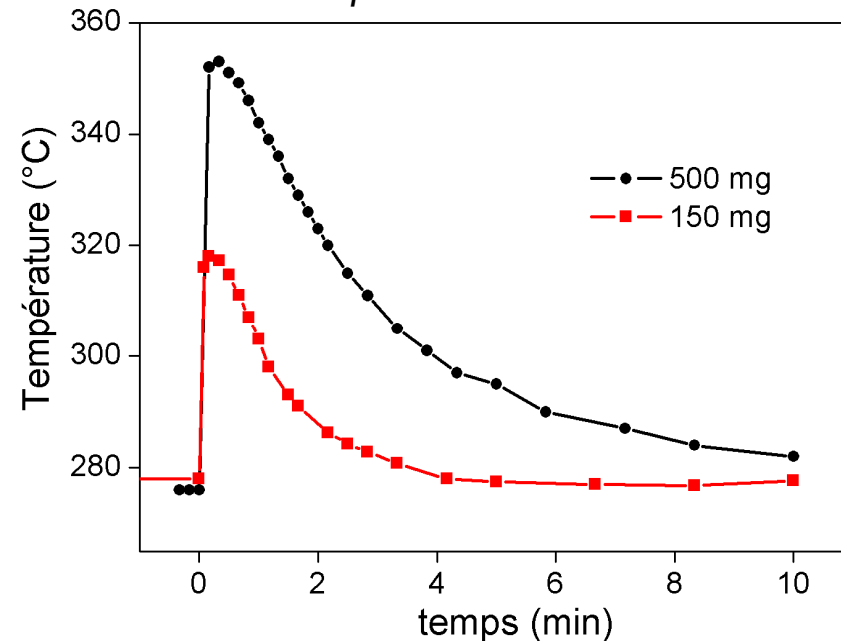
Réaction exo - endothermique

→ Pic de température  $\Delta T > 50$  °C

Porte échantillon adapté :  $\Delta T < 10$  °C

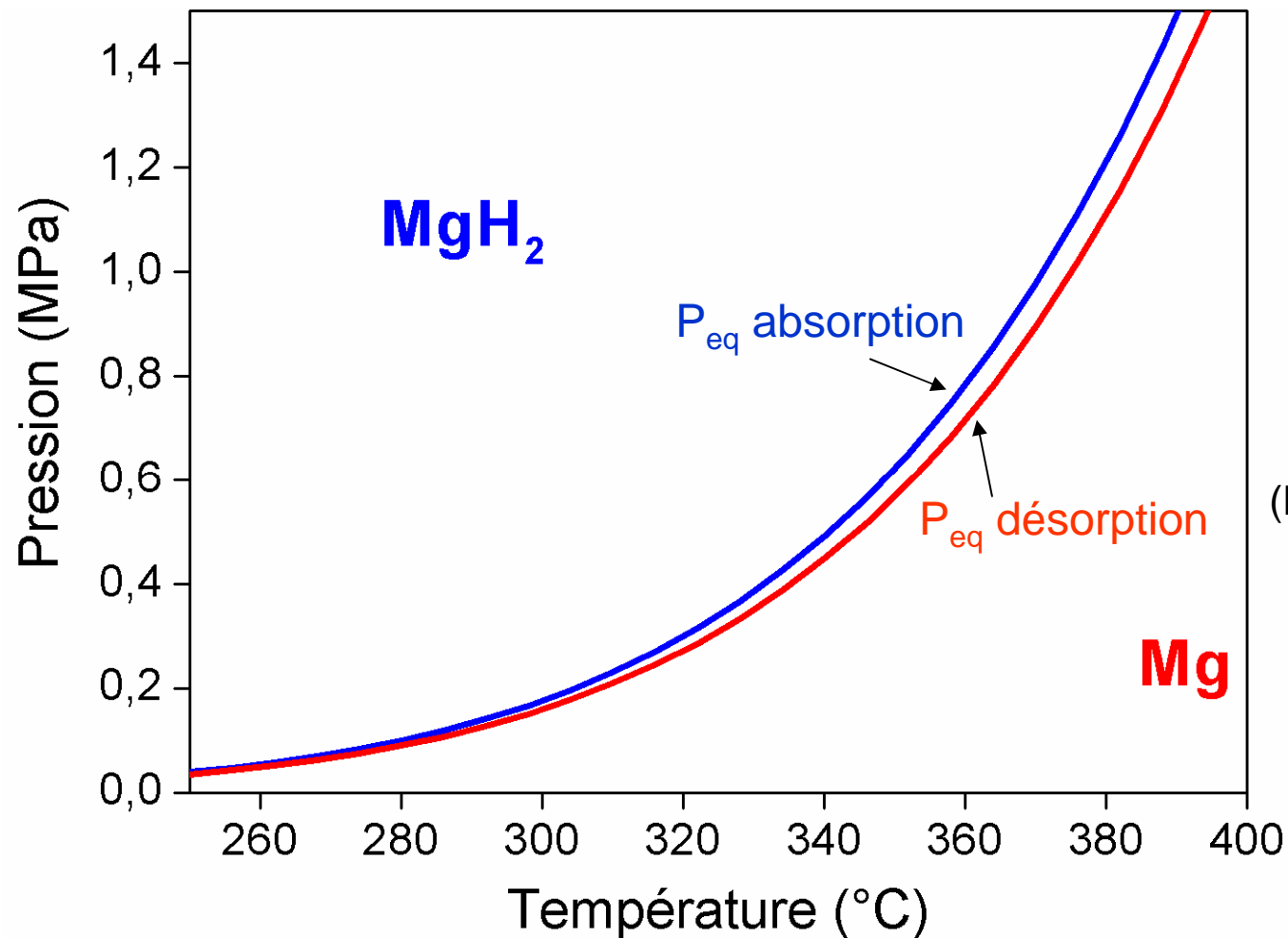
- échange de chaleur favorisé
- inertie thermique importante

*Absorption à 280 °C et 1 MPa*



# Le matériau

## *Thermodynamique*



Loi de Van't Hoff :

$$\frac{P_{eq}}{P^\circ} = e^{\frac{\Delta H^\circ}{RT} - \frac{\Delta S^\circ}{R}}$$

$$\Delta H^\circ = -75000 \text{ J/molH}_2$$

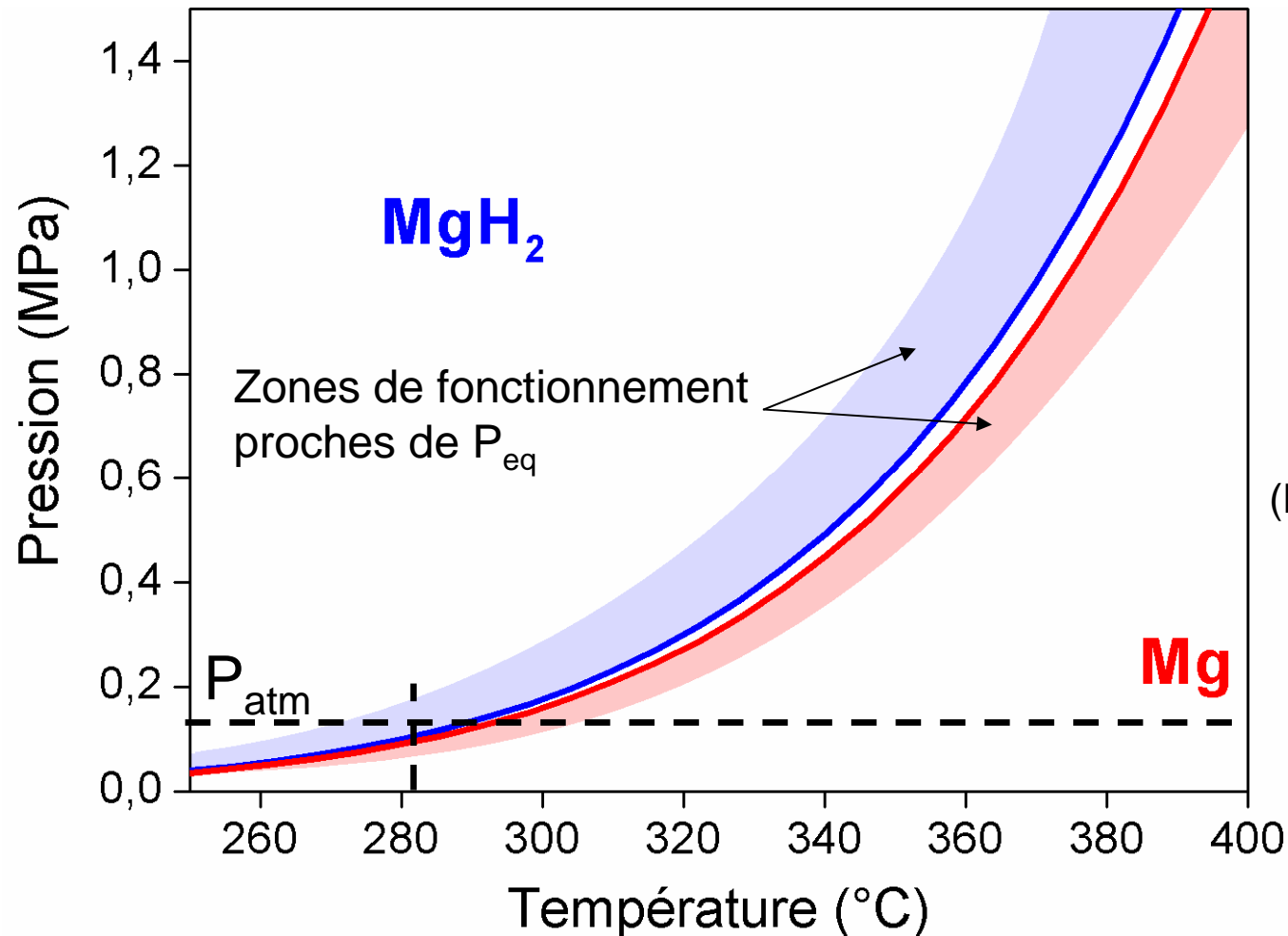
$$\Delta S^\circ = -135,6 \text{ J/K/molH}_2$$

(Paramètres intrinsèques)

# Le matériau

## Thermodynamique

- $P > P_{atm} \rightarrow T > 280 \text{ °C}$
- Fonctionnement près de  $P_{eq}$   
(pour des masses importantes)



Loi de Van't Hoff :

$$\frac{P_{eq}}{P^\circ} = e^{\frac{\Delta H^\circ}{RT} - \frac{\Delta S^\circ}{R}}$$

$$\Delta H^\circ = -75000 \text{ J/molH}_2$$

$$\Delta S^\circ = -135,6 \text{ J/K/molH}_2$$

(Paramètres intrinsèques)

# Le matériau

## Cinétiques près de l'équilibre

Paramètres extrinsèques

→ fonction des conditions d'élaboration

- Mécanisme de réaction

Equation d'Avrami :

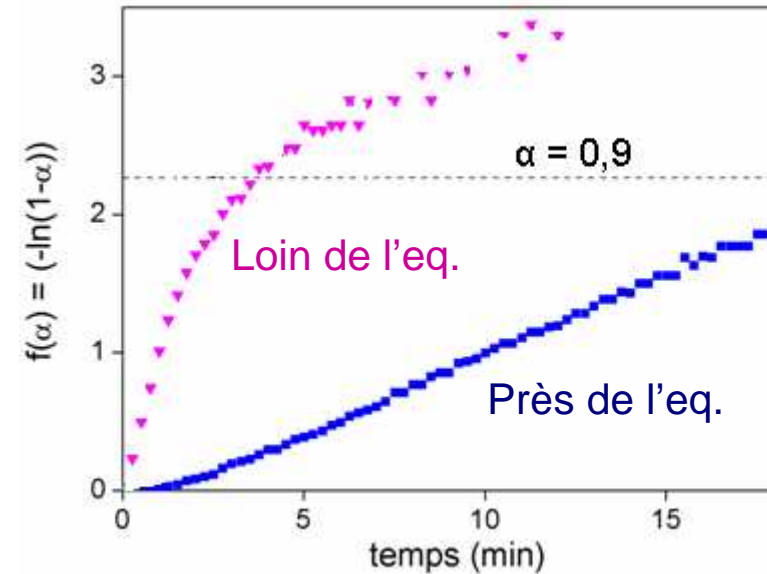
$$k(P,T) \cdot t = (-\ln(1-\alpha))$$

- Loi de pression

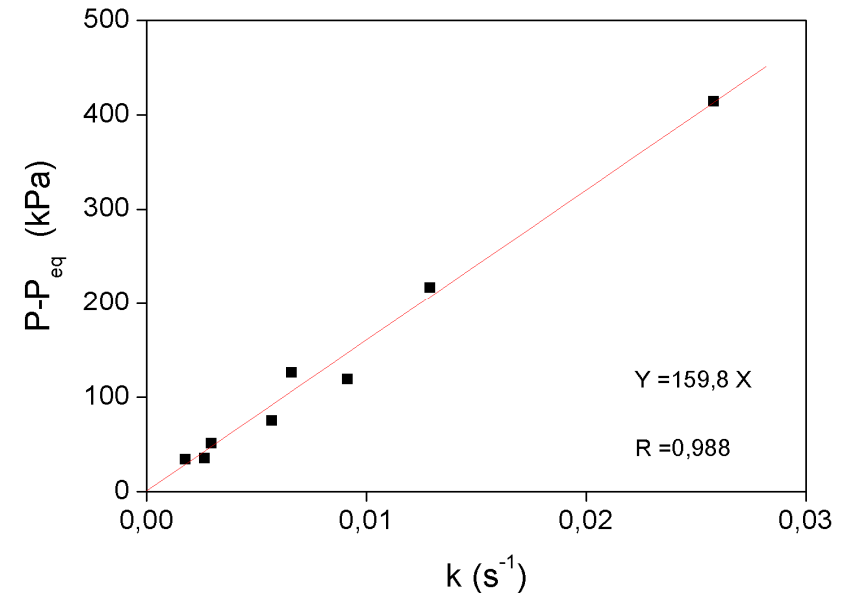
- Loi d'Arrhénius

$$\Rightarrow k = C_a \cdot \frac{P - P_{eq}}{P_{eq}} \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Linéarisation du taux d'hydruration à 300 °C



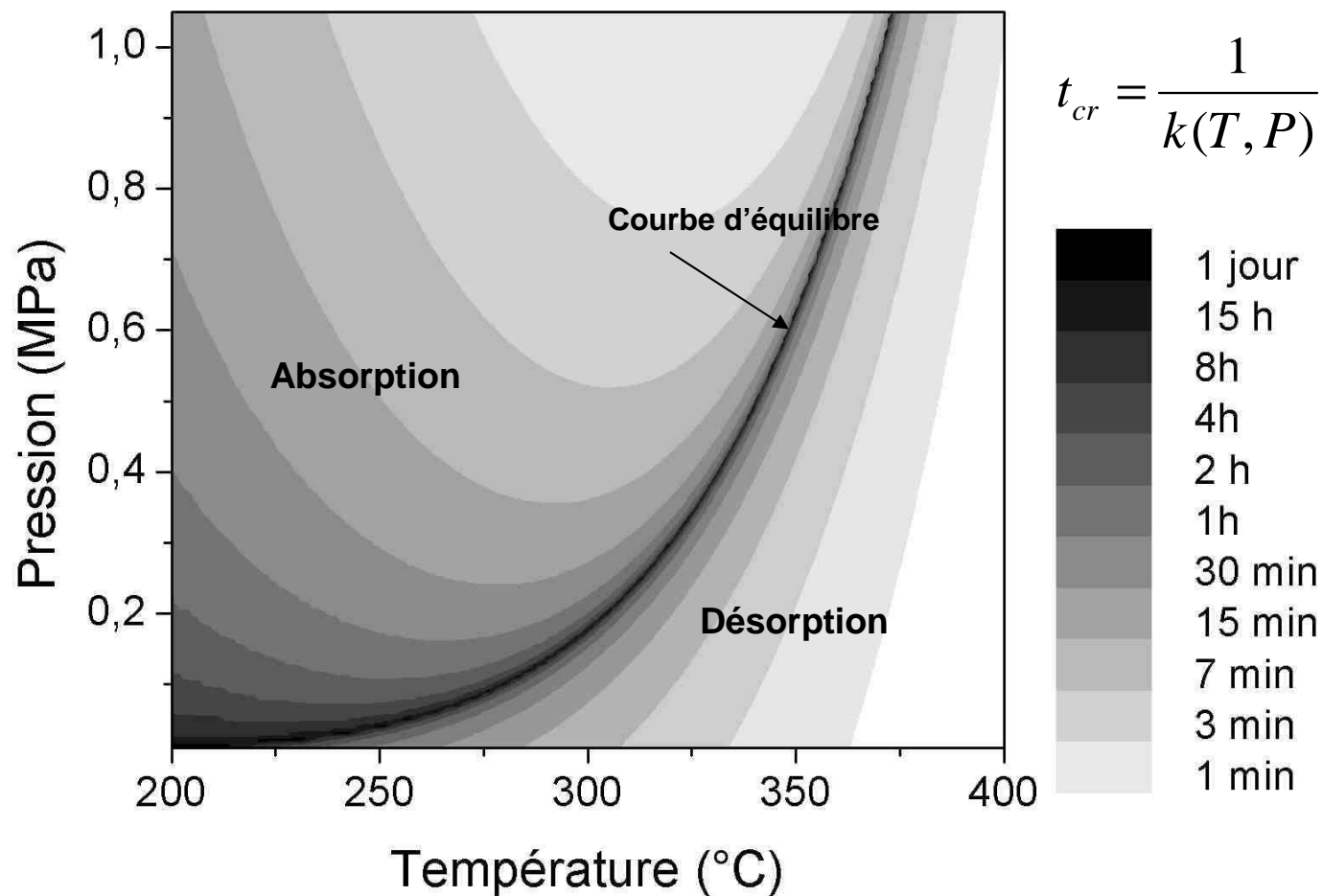
Dépendance du coefficient  $k$  à la pression d' $H_2$  à 300 °C



# Le matériau

## Cinétiques

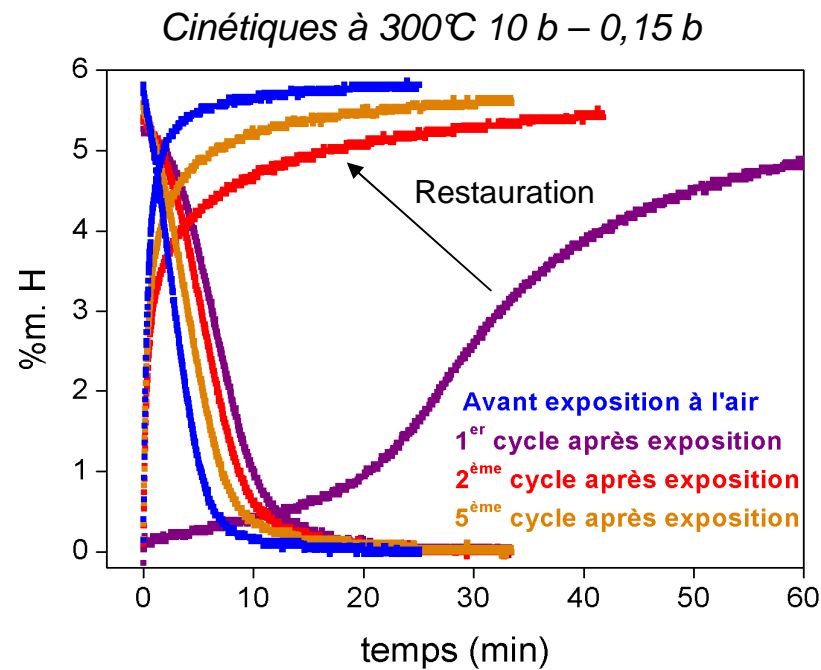
*Temps caractéristique de réaction  
selon la température et la pression*



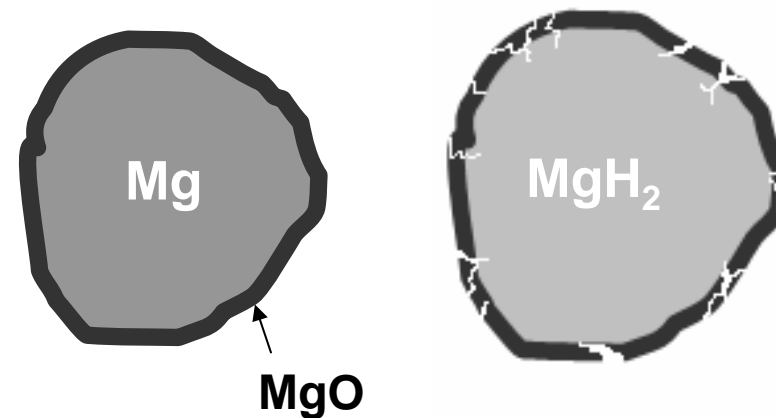
# Le matériau

## Dégradation

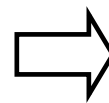
- Exposition à l'air de Mg activé (1h)



Lors du 1<sup>er</sup> cycle après exposition



- Pas de détérioration par RX
- Restauration au cours de l'hydruration suivant l'exposition



- Couche passivante en surface des grains
- Rupture lors de l'hydruration suivante



# Le matériau

## Dégradation

- Exposition à l'air de  $\text{MgH}_2$  activé

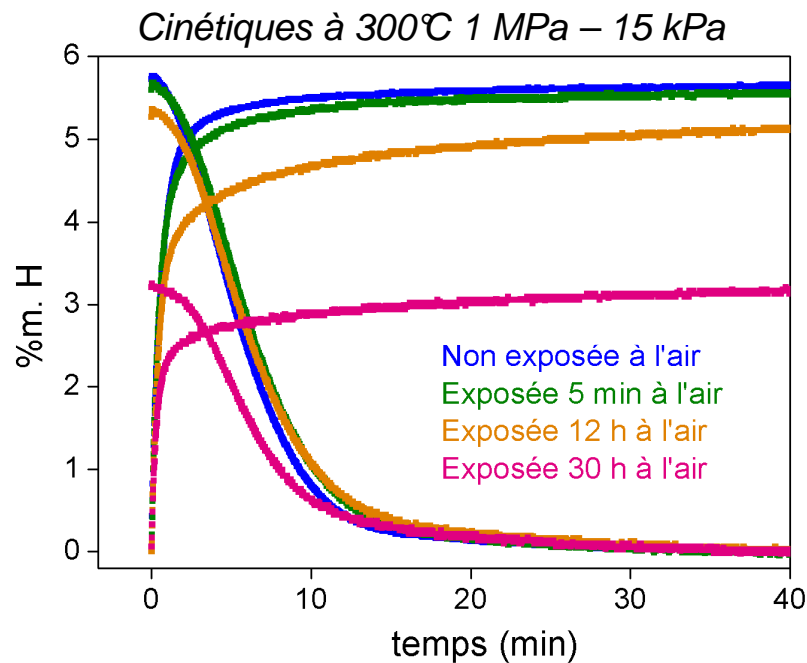
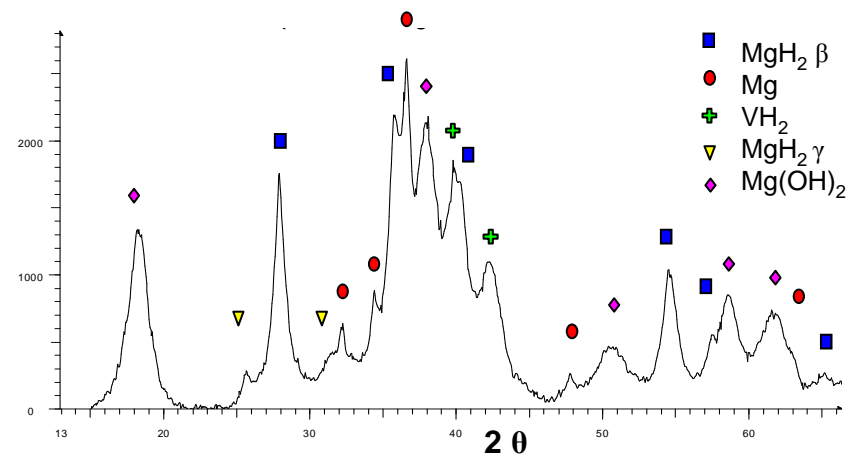
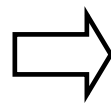


Diagramme RX après 10 jours d'exposition à l'air



- Cinétiques non affectées
- Diminution permanente de la capacité de stockage

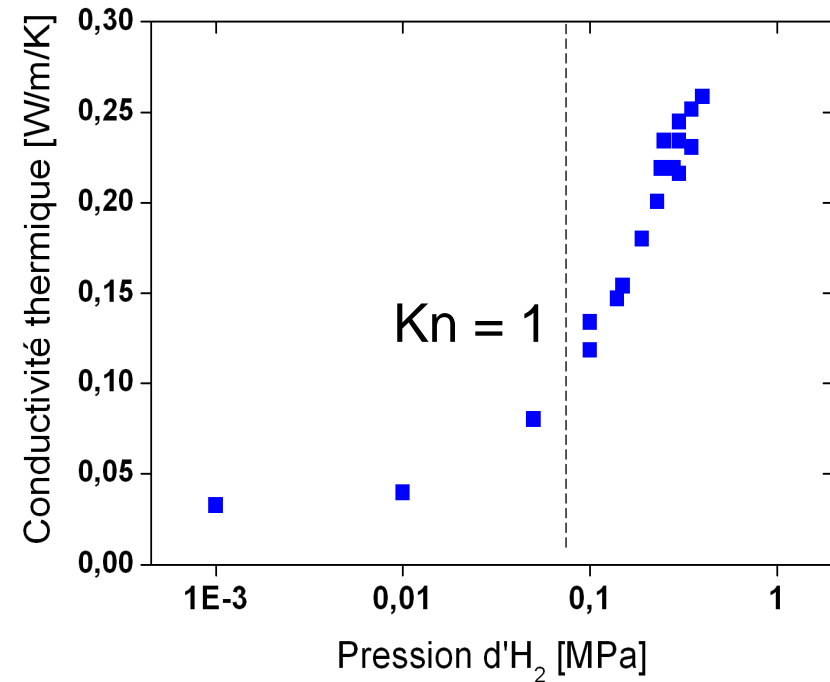
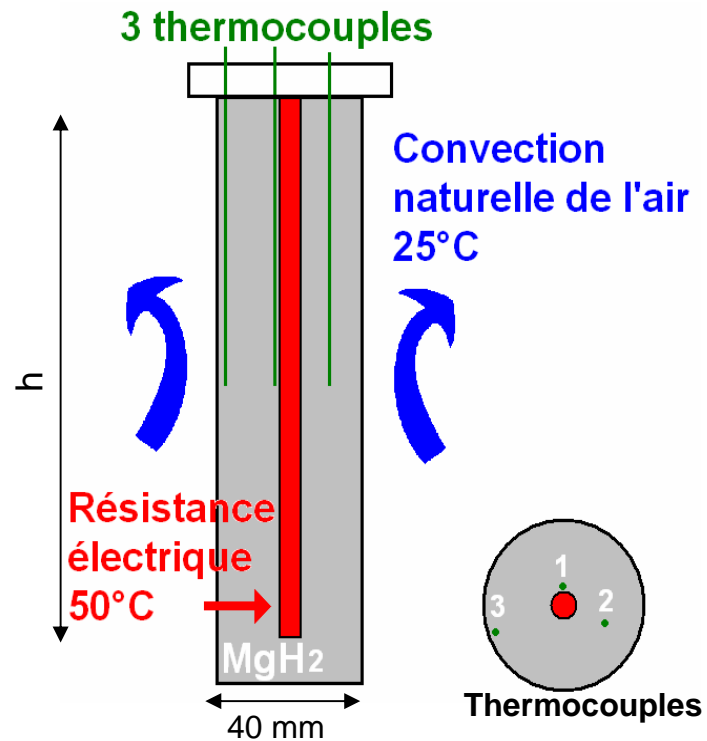


- Formation de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  dans le volume des grains (visible aux RX)

# Le matériau

## Conductivité thermique

- Mesures stationnaires
- Poudre non cyclée



- Observation de l'effet Knudsen

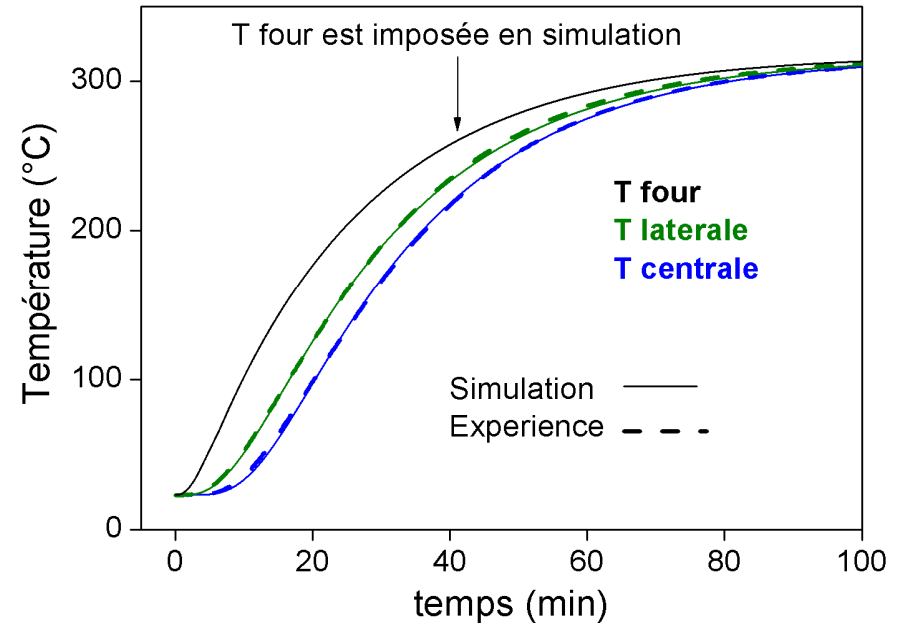
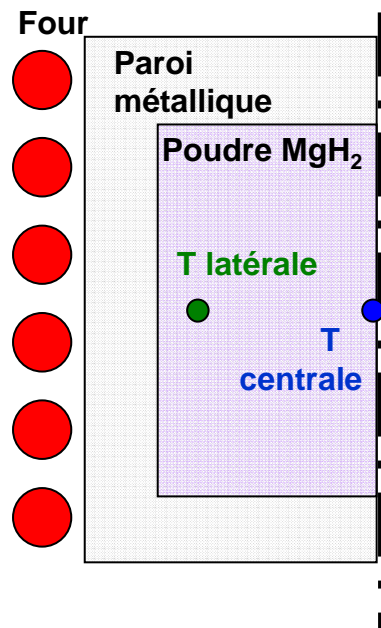
$$Kn = \frac{\text{Libre parcours moyen}}{\text{Diamètre des pores}}$$

- Très faible  $\lambda$  ( $< 0,5$  W/m/K)
- Diminue à basse pression

# Le matériau

## *Conductivité thermique*

- Mesure instationnaire : 20 – 300 °C
- Poudre cyclée 5 fois
- Pression = 0,3 MPa



## **Simulation - expérience**

Identification inverse

$$\lambda = 0,48 \text{ W/m/K } (\pm 0,05)$$

In-situ

Influence du frittage de la poudre !

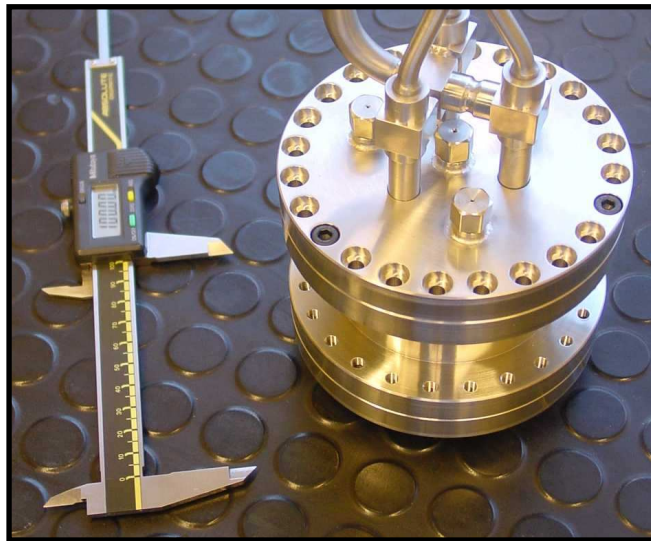


# Plan de l'exposé

- Introduction
- Etude du matériau
- **Fonctionnement d'un réservoir de  $\text{MgH}_2$**
- Gestion thermique du réservoir
- Réservoir de 110 g d' $\text{H}_2$

# Réservoir $MgH_2$

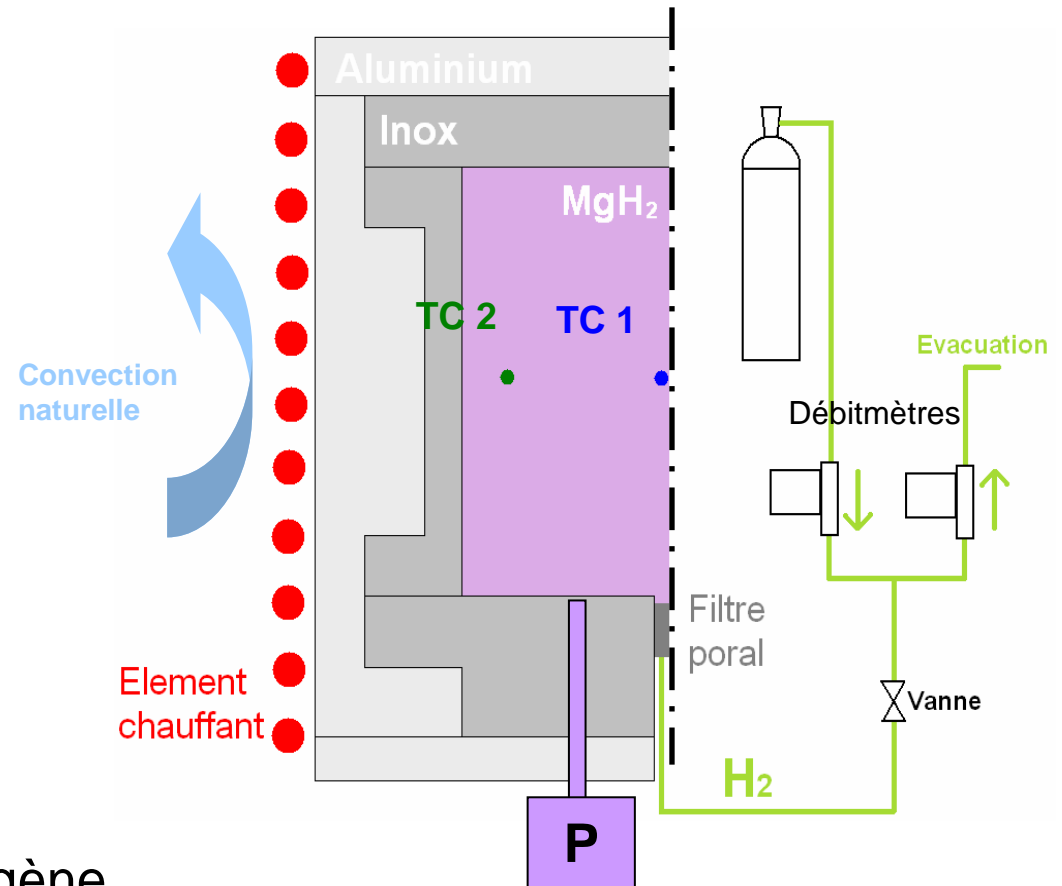
Projet Européen : Hystory



Volume interne :  $270 \text{ cm}^3$   
**120 g** de poudre activée

Réservoir instrumenté :

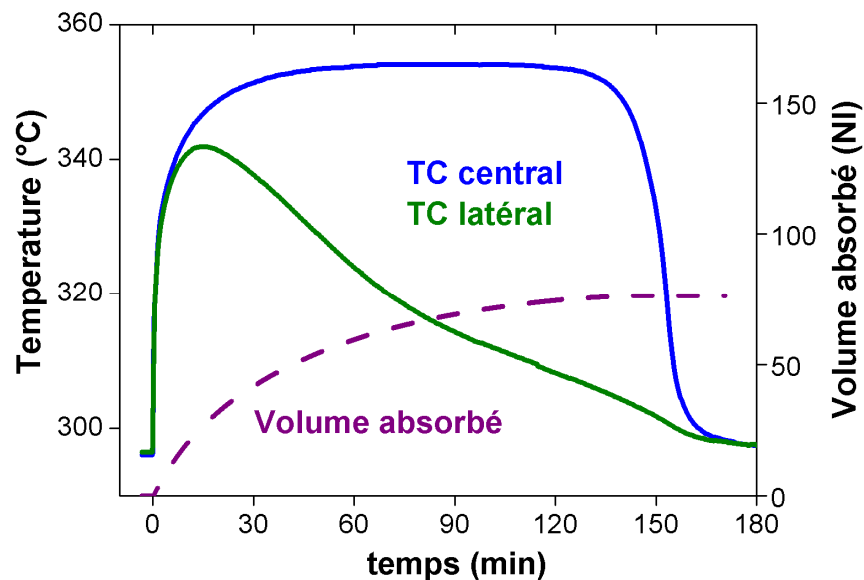
- Débit entrée/sortie d'hydrogène
- Températures dans le lit de poudre
- Pression d'hydrogène dans le lit



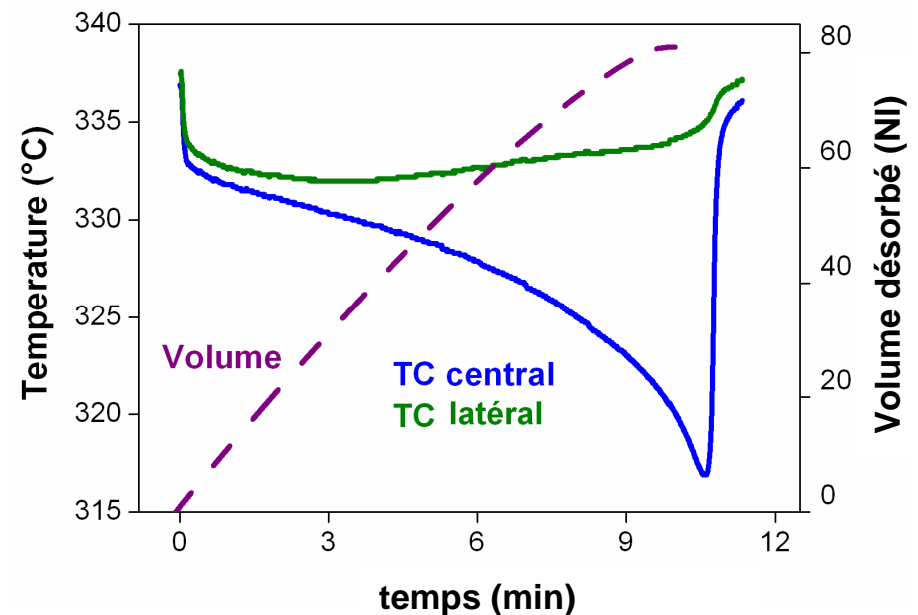
# Réservoir $MgH_2$

## Fonctionnement expérimental

Chargement en  $H_2$  à 300 °C et 0,75 MPa



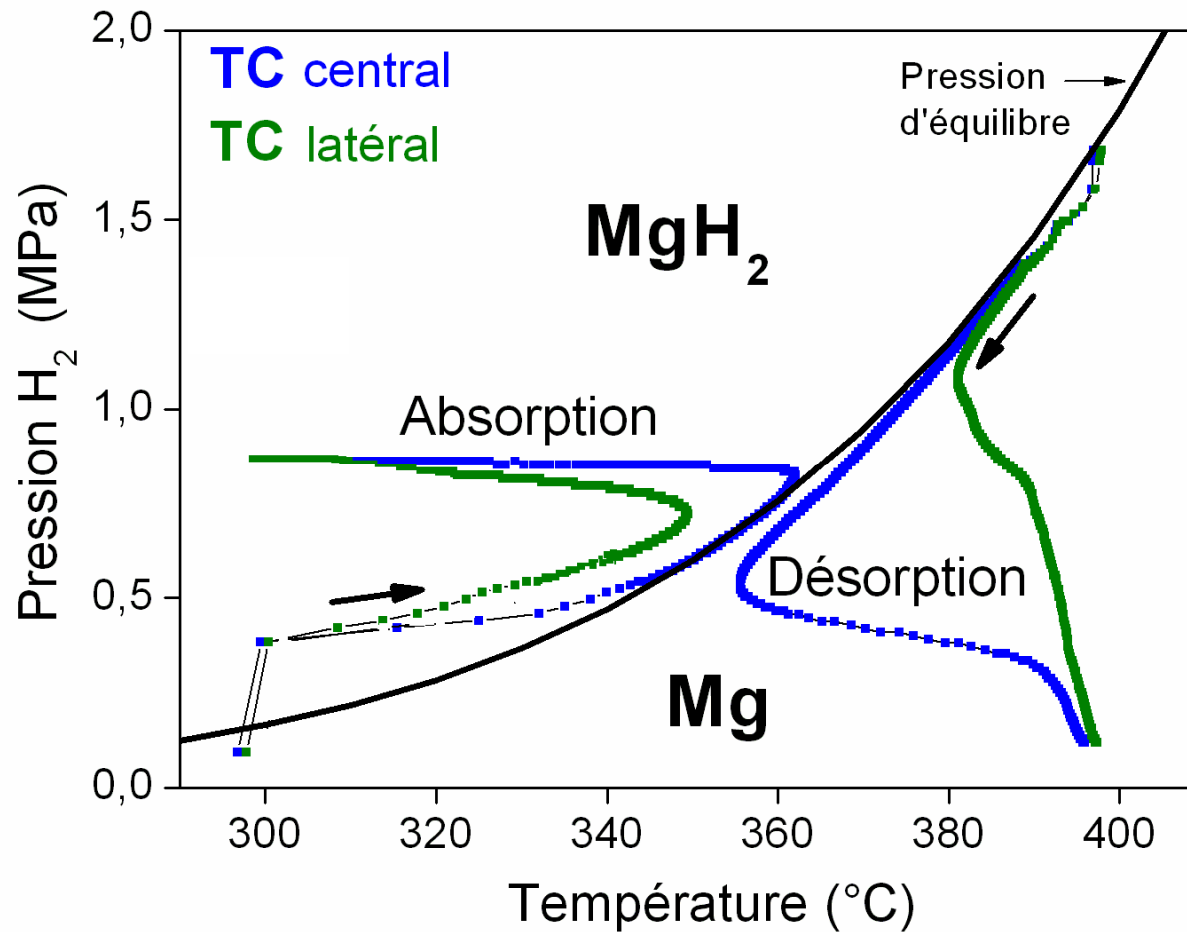
Déchargement en  $H_2$  à 340 °C et 0,1 MPa



- Réaction inhomogène
- Temps de chargement  $\gg$  temps de réaction (dans les mêmes conditions initiales)

# Réservoir $\text{MgH}_2$

*Fonctionnement expérimental*



Sorption limitée par la **thermique**

# Réservoir MgH<sub>2</sub>

## Modélisation numérique

FLUENT<sup>®</sup> 6.4 + Subroutine en C

Volumes finis - 2D axisymétrique

Hypothèses:

- H<sub>2</sub> : gaz parfait
- Equilibre local de température
- Transferts radiatifs négligés

- Equation de la chaleur

$$\rho \cdot C_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} + (\rho_g \cdot C_{p_g}) \cdot \vec{V} \cdot \vec{\nabla} T = \lambda \cdot \nabla^2 T + s$$

$$\rho \cdot C_p = \varepsilon \cdot \rho_g \cdot C_{p_g} + (1 - \varepsilon) \cdot \rho_m \cdot C_{p_m}$$

$$s = \tau \cdot \frac{d\alpha}{dt} \cdot \frac{-\Delta H^0}{M}$$

$$\lambda_{\text{eff}} = 0,48 \text{ W/m/K}$$

$\alpha$  : Taux d'hydruration

$\tau$  : densité d'hydrogène  
maximum dans le matériau



# Réservoir MgH<sub>2</sub>

## *Modélisation numérique*

- Bilan de masse et Darcy

$$\varepsilon \cdot \frac{\partial \rho_g}{\partial t} + \text{div}(\rho_g \cdot \vec{V}) = \tau \cdot \frac{d\alpha}{dt}$$

$$\vec{\nabla}P = -\frac{\eta}{K} \cdot \vec{V} \quad \text{Equilibre entre frottement visqueux et gradient de pression}$$

- Simplification :

Porosité grande et vitesse faibles  $\rightarrow \vec{\nabla}P = 0$

Influence de l'écoulement d'hydrogène: **négligeable ?**

# Réservoir MgH<sub>2</sub>

*Modélisation numérique – simplification de l'écoulement*

- Convection  $\ll$  Conduction thermique

$$P_e = \frac{L \cdot V \cdot \rho_g \cdot C_{p_g}}{\lambda} \ll 1$$

- Chaleur sensible du gaz entrant  $\ll$  Energie de réaction

$$C_{p_{\text{gaz}}} \cdot \Delta T \ll \Delta H^\circ$$

- Effet négligeable des gradients de pression sur les cinétiques

$$N = \text{erreur sur } \frac{d\alpha}{dt} \ll 1$$



# Réservoir MgH<sub>2</sub>

*Modélisation numérique – simplification de l'écoulement*

## Construction du nombre N

- Quasi-stationnarité (énergie et bilan de masse)

→ Variations lentes de pression et de température durant la sorption

- Pilotage thermique de la sorption

$$C = \frac{t_{\text{conduction}}}{t_{\text{réaction}}} \gg 1$$

# Réservoir MgH<sub>2</sub>

*Modélisation numérique – simplification de l'écoulement*

$$N = \frac{\lambda \cdot L_{gaz}^2 \cdot \eta}{P_{in}^2 \cdot \frac{\Delta H^2}{R^2 T_{eq}^3} \cdot K \cdot L_{th}^2}$$

$\lambda$ : conductivité thermique effective

M: masse molaire H<sub>2</sub>

$\eta$ : viscosité dynamique

$\Delta H$ : enthalpie de réaction

K: perméabilité du matériau

L: longueur caractéristique de diffusion

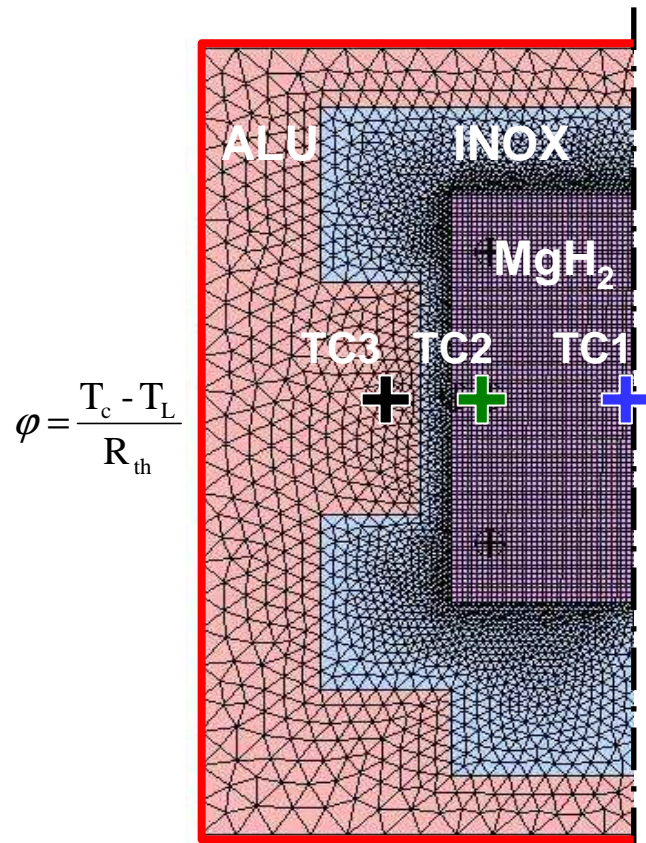
*Accepté par Int. J. Heat and Mass Transfer*

Si  $N \ll 1$ , l'écoulement peut être négligé.

Dans notre cas,  $N = 0,024$ . Les transferts de masse sont négligés.

# Réservoir à MgH<sub>2</sub>

## Modélisation numérique



$T_c$  = T de consigne

$T_L$  = T limite

$R_{th}$  = résistance thermique

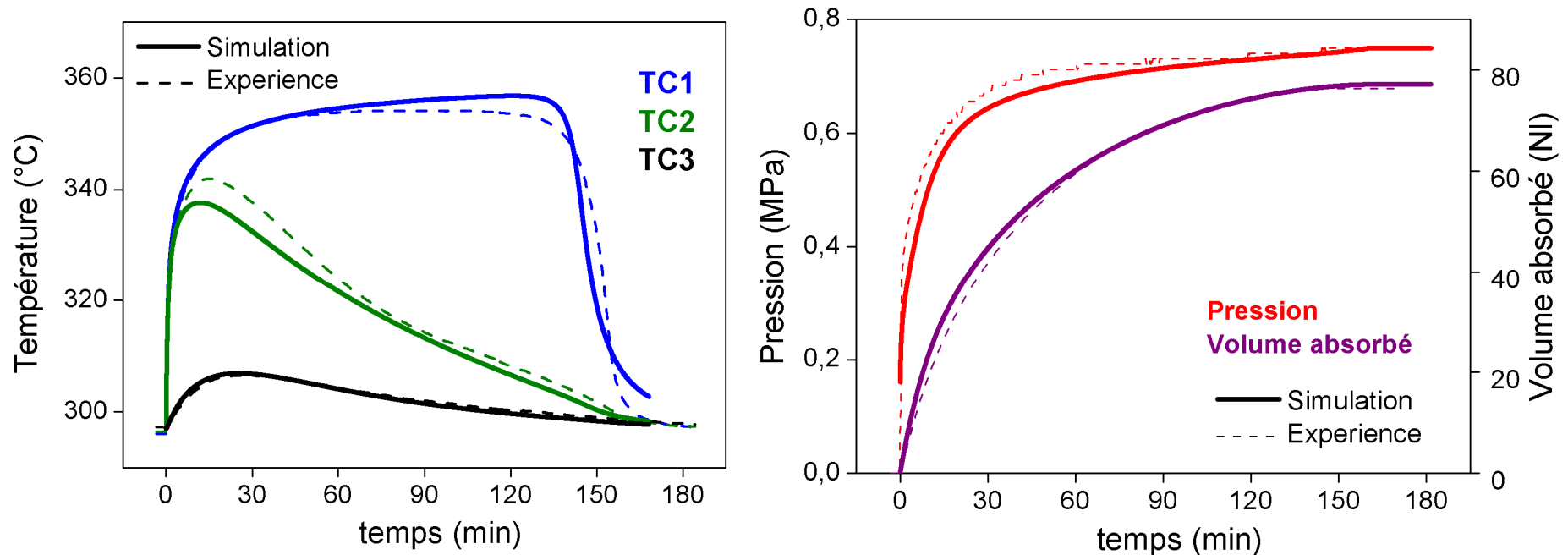
- Calcul de la pression interne P:
  - Homogène dans l'espace
  - Variable en temps

$$dm_{H_2} = m_{\text{entrée}} - m_{\text{consommée}}$$

# Réservoir à $\text{MgH}_2$

## Modélisation numérique

Chargement en  $\text{H}_2$  à 300 °C et 0,75 MPa



Très bon accord entre expérience et simulation

- Temps de réaction
- Evolution des paramètres

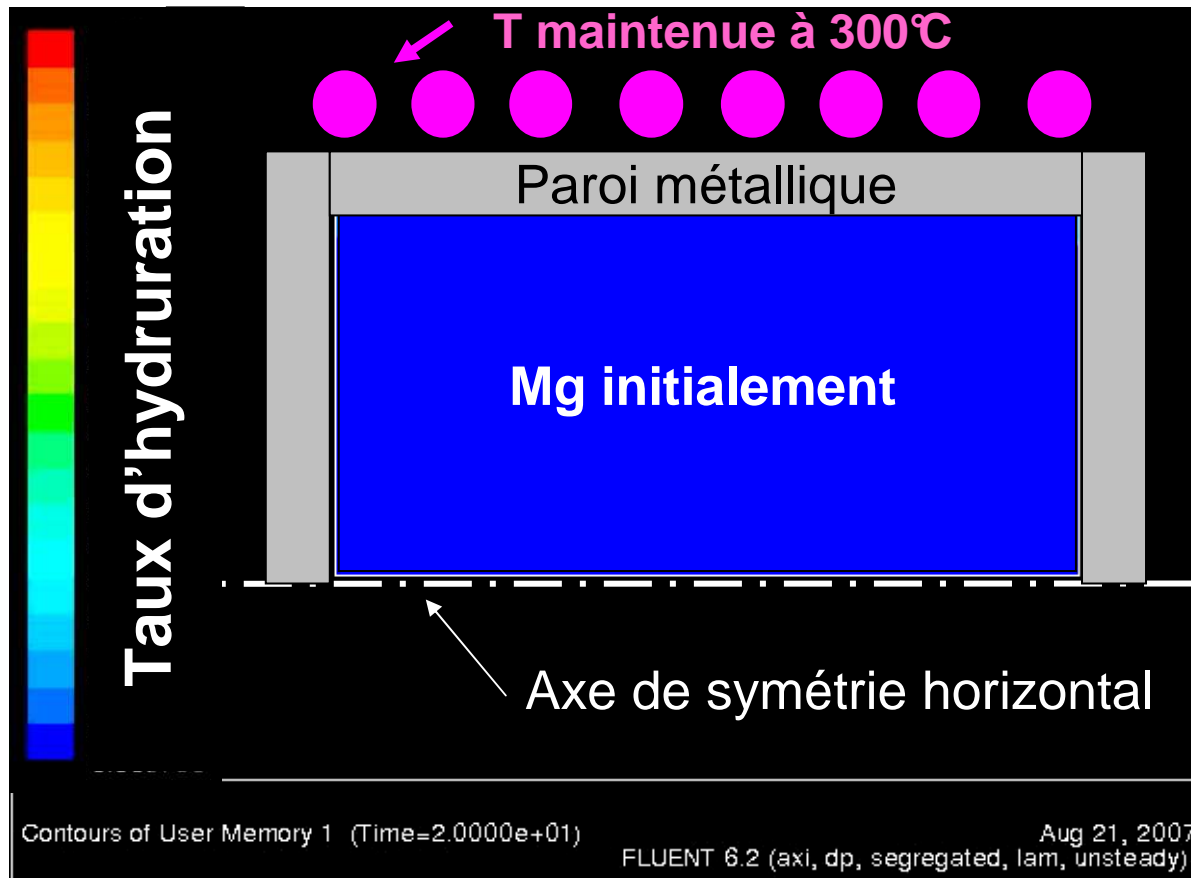
# Réservoir à $\text{MgH}_2$

*Modélisation numérique*

Chargement en  $\text{H}_2$  à 300 °C et 0,75 MPa

$\text{MgH}_2$

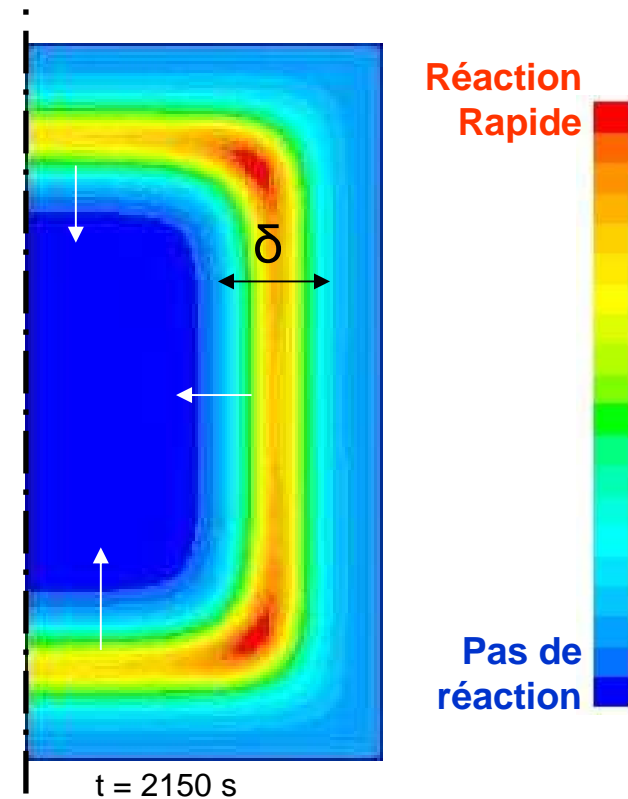
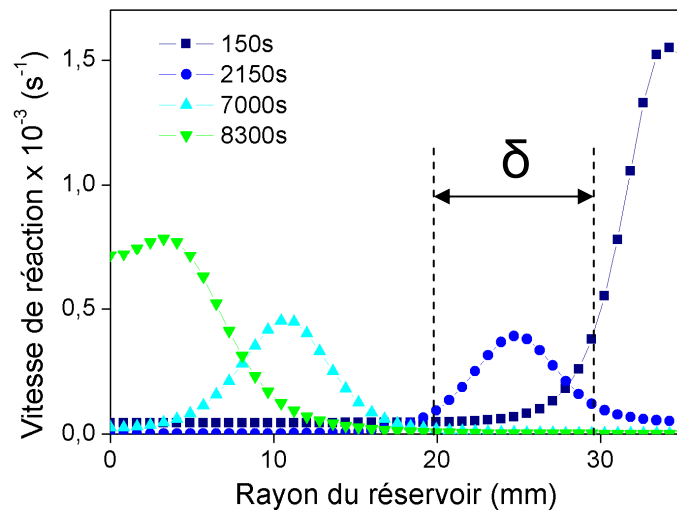
Mg



# Réservoir à $\text{MgH}_2$

## Modélisation numérique

- Vitesse de réaction  $\frac{d\alpha}{dt}$  non uniforme
- Front de réaction de largeur  $\delta$
- $\delta$  : diffusion de chaleur / exothermie



Cartographie des vitesses de réaction

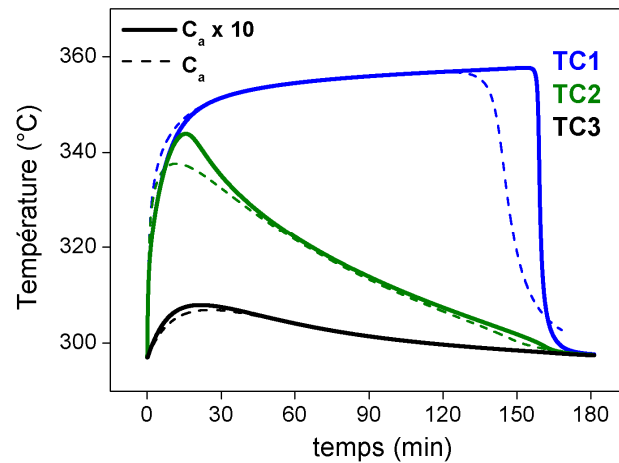


# Réservoir à $\text{MgH}_2$

## Modélisation numérique

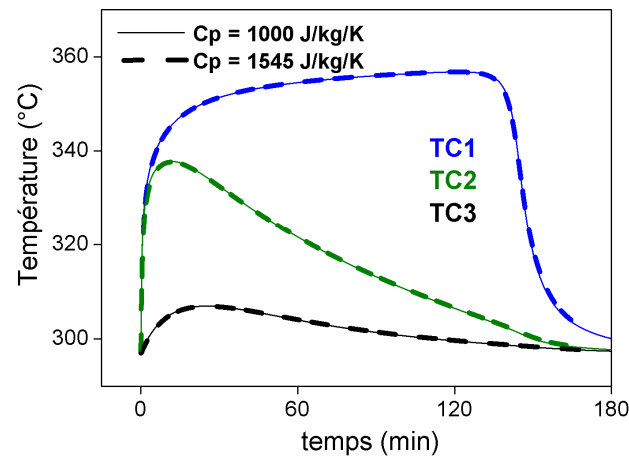
- Etude paramétrique

### Cinétique $C_a$



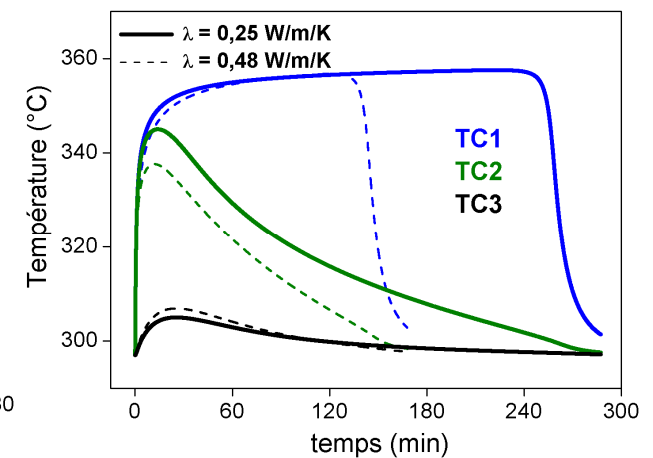
Evolution des températures

### $C_p$ de $\text{MgH}_2$

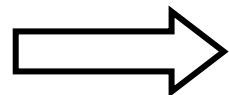


Pas d'influence

### Conductivité thermique $\lambda$



Temps de chargement



Contrôle thermique du chargement

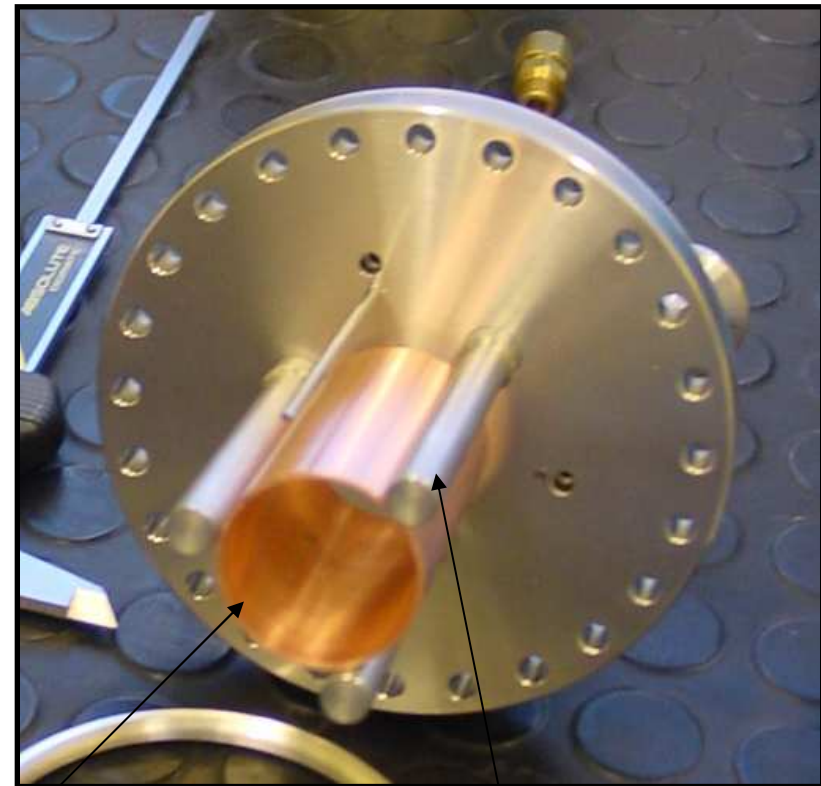
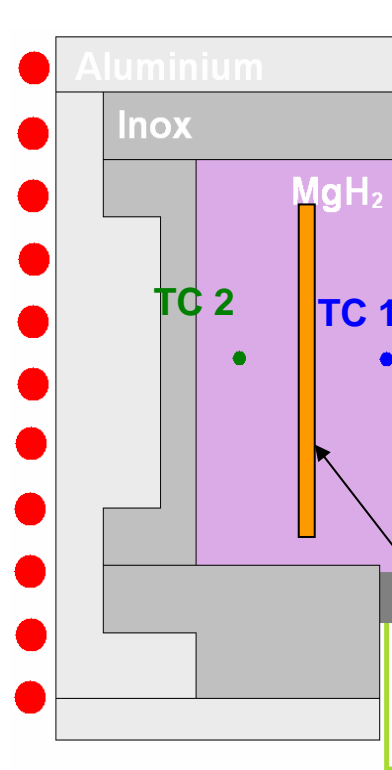


# Plan de l'exposé

- Introduction
- Etude du matériau
- Fonctionnement d'un réservoir de  $\text{MgH}_2$
- **Gestion thermique du réservoir**
- Réservoir de 110 g d' $\text{H}_2$

# Gestion thermique

*Premier échangeur annulaire*

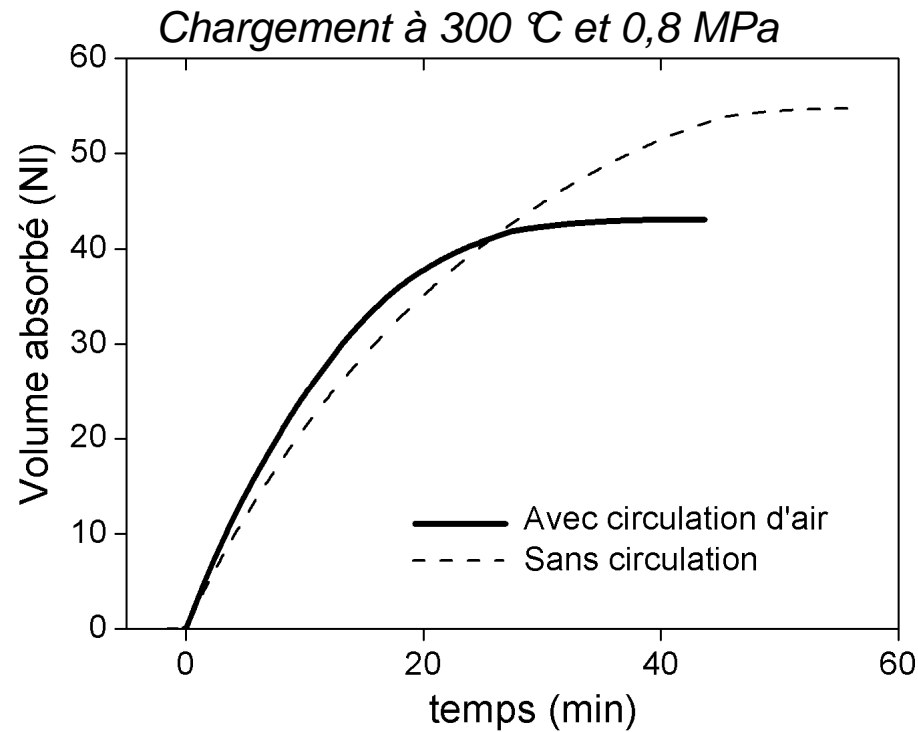


Anneau de cuivre

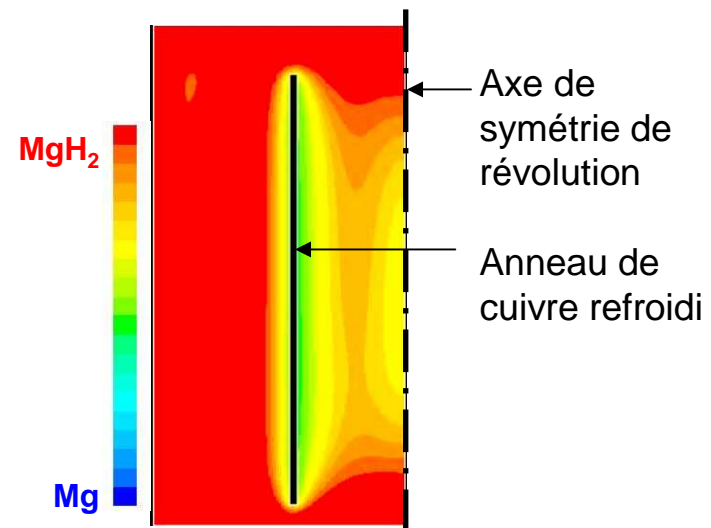
Doigt froid

# Gestion thermique

## *Premier échangeur annulaire*



## *Taux d'hydruration en fin de réaction*



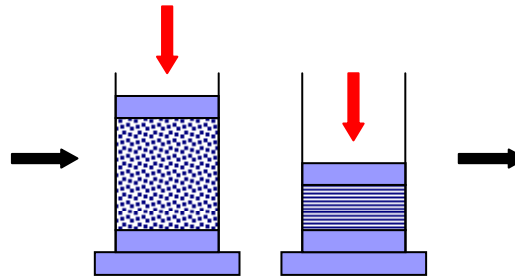
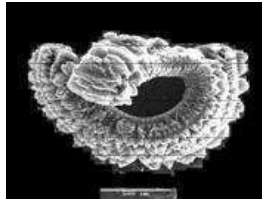
Absorption plus rapide mais incomplète : Gradients thermiques trop importants

➔ Conductivité thermique des poudres trop faibles

# Gestion thermique

(collaboration PROMES)

*Evolution du matériau*



Mélange  $MgH_2$  +  
Graphite Naturel  
Expansé (GNE) 5 %m.

+

Compression  
uniaxiale du  
mélange (1 t/cm<sup>2</sup>)

Disques usinables  
Faible réactivité à l'air

Réduction de porosité (0,7 → 0,4)

⇒ Densité volumique  
de stockage X 2 à 1 t/cm<sup>2</sup>

$$\rho_{H \text{ disque}} = 60 \text{ kg/m}^3$$

$$\rho_{H \text{ liquide}} = 71 \text{ kg/m}^3$$

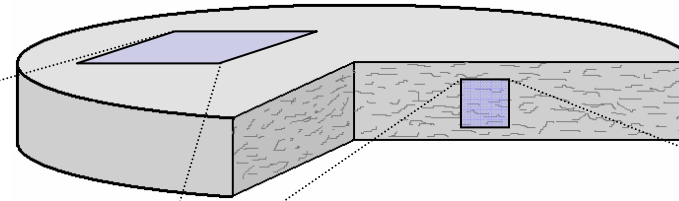
Disque :  
h = 1 cm; Ø 10 cm  
→ **52 NI d'H<sub>2</sub>**

Brevet F 0759689

# Gestion thermique

*Evolution du matériau*

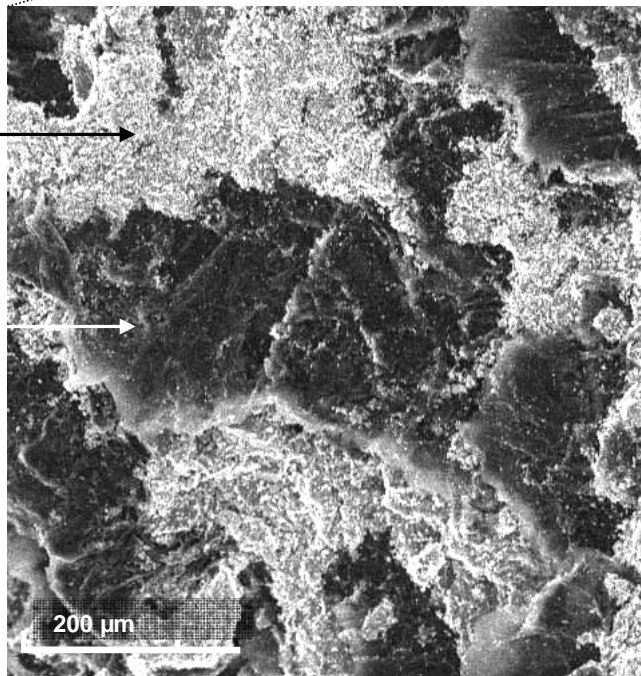
↓  
Axe de  
compression



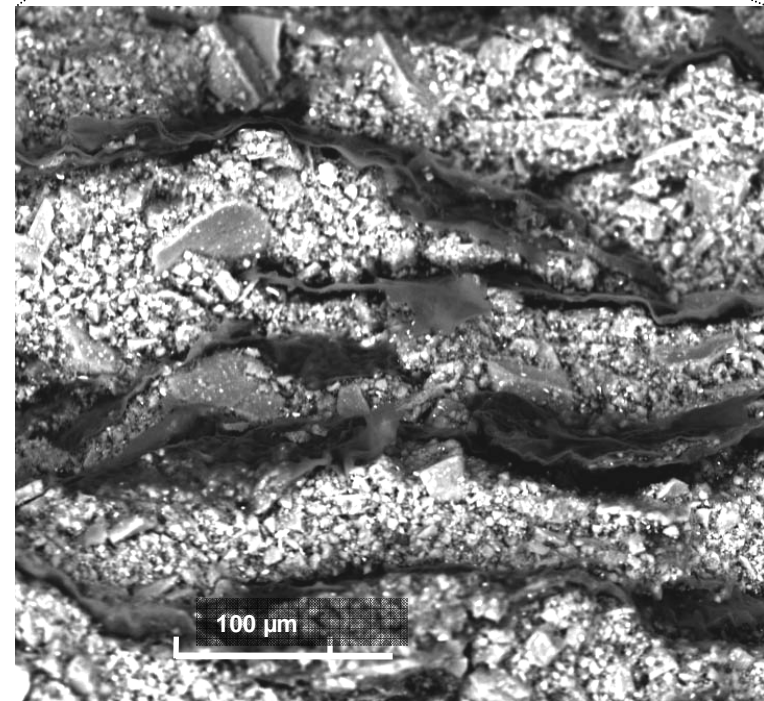
Clichés MEB

MgH<sub>2</sub> →

GNE →



Dans le plan de compression



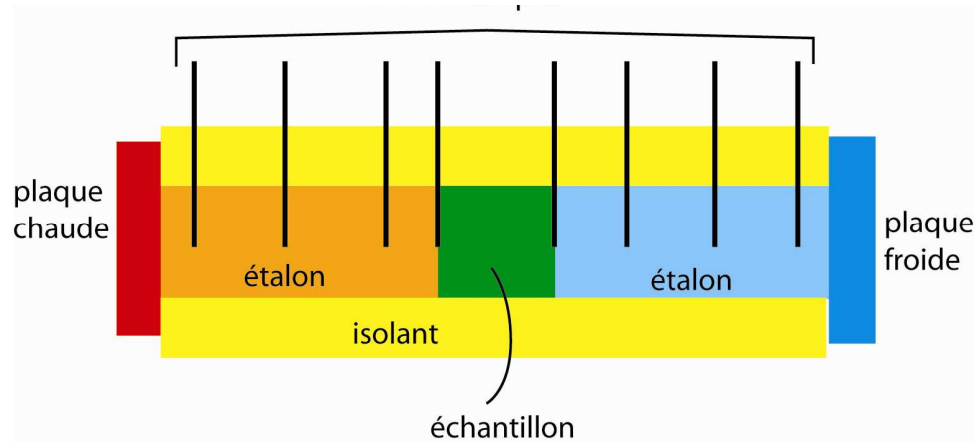
Dans l'axe de compression

# Gestion thermique

## *Evolution du matériau*

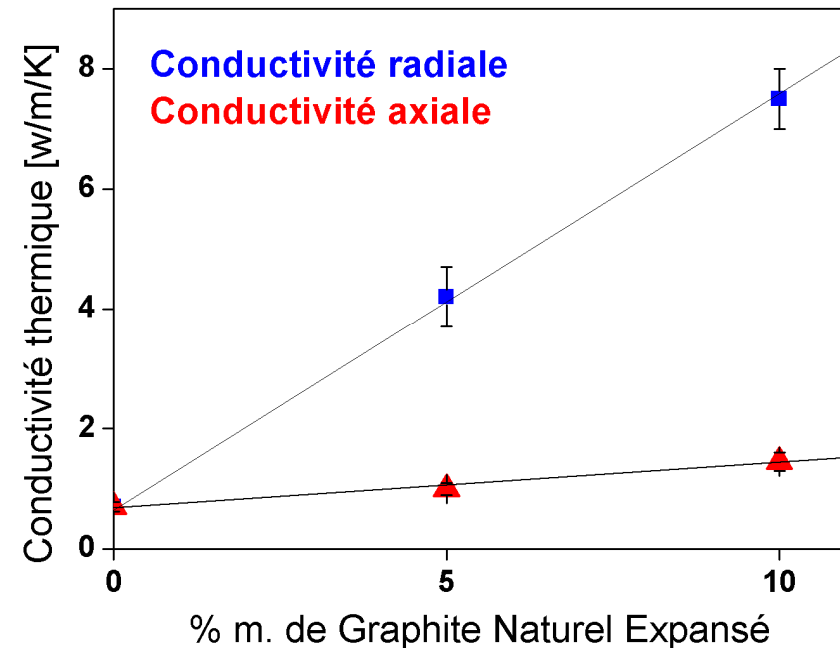
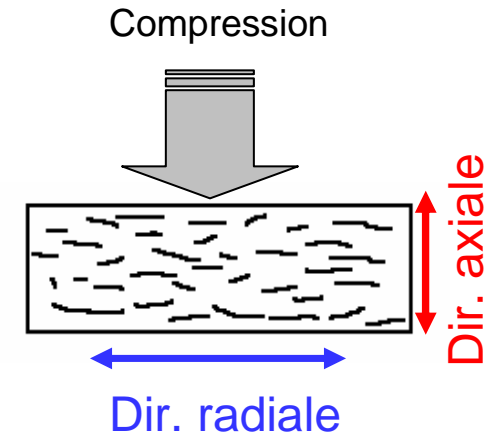
Mesure de la conductivité thermique

Laboratoire PROMES : R. OLIVES



Forte anisotropie :

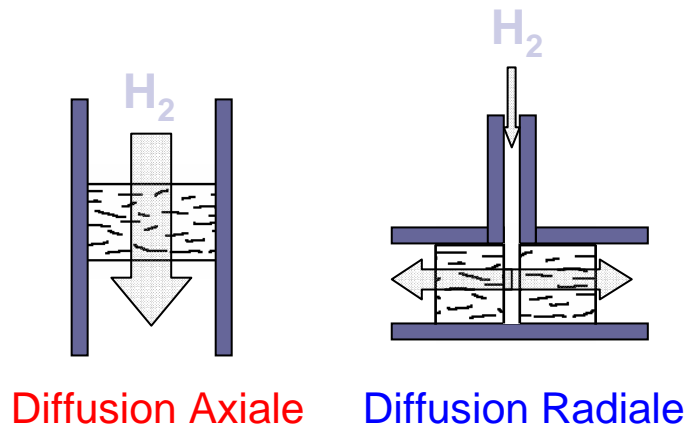
Alignement des feuillets de graphite lors de la compression



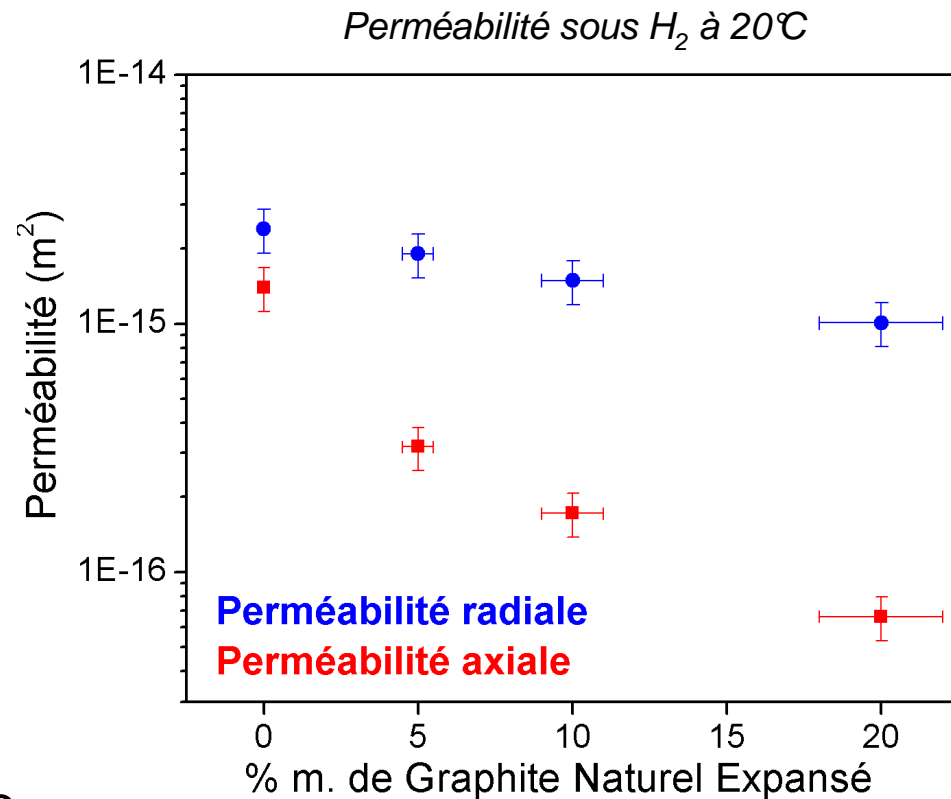
# Gestion thermique

## *Evolution du matériau*

Porosité réduite = faible perméabilité



- Anisotropie due à la compression
- Diffusion radiale facile
- Dimensionnement des disques pour minimiser les gradients de pression

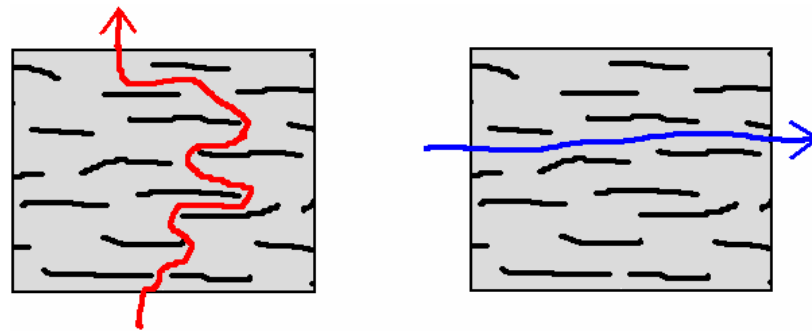




# Gestion thermique

## *Evolution du matériau*

Porosité réduite = faible perméabilité ?

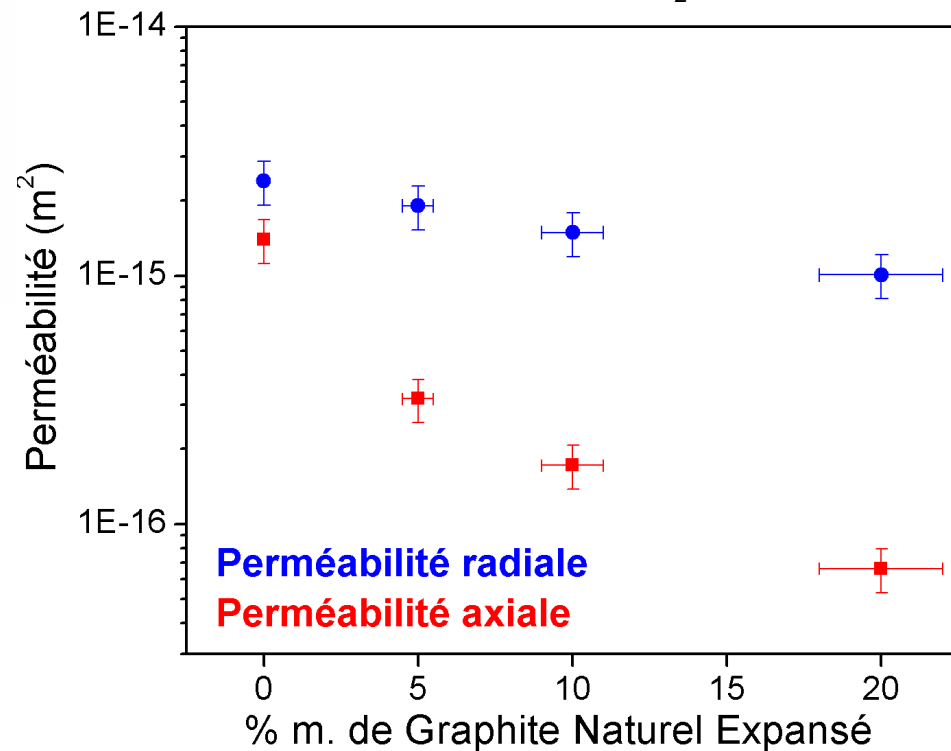


Diffusion axiale

Diffusion radiale

- Anisotropie due à la compression
- Diffusion radiale facile
- Dimensionnement des disques pour minimiser les gradients de pression

Perméabilité sous  $H_2$  à 20°C

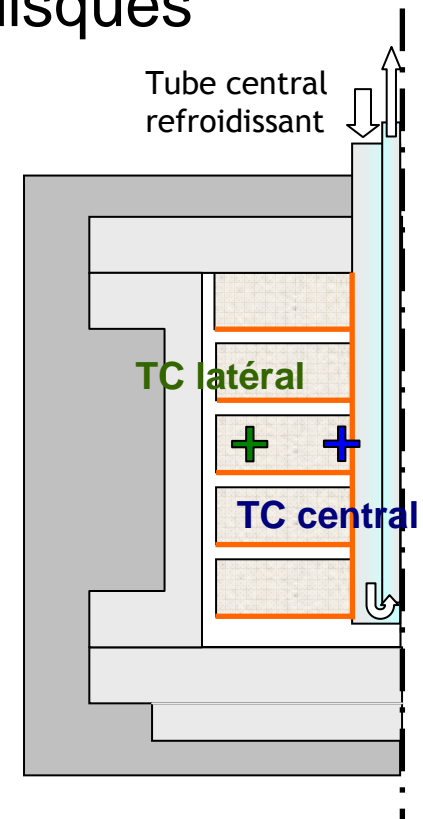
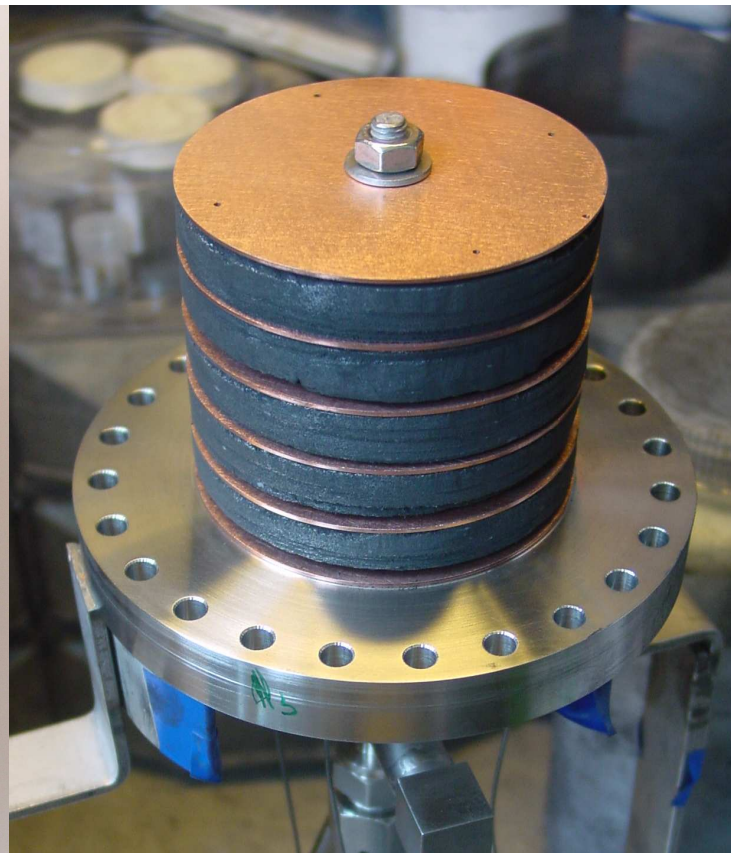
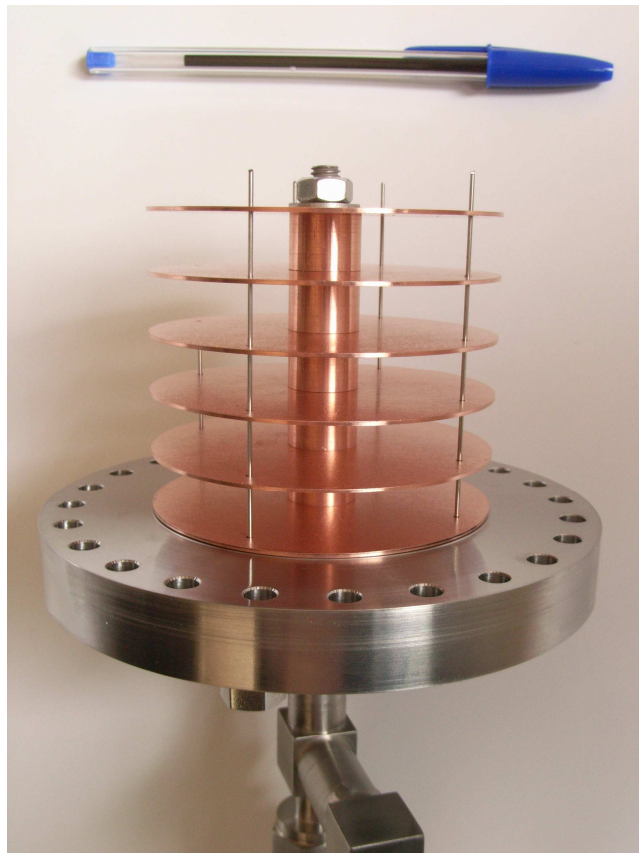


# Gestion thermique

*Test en réservoir*

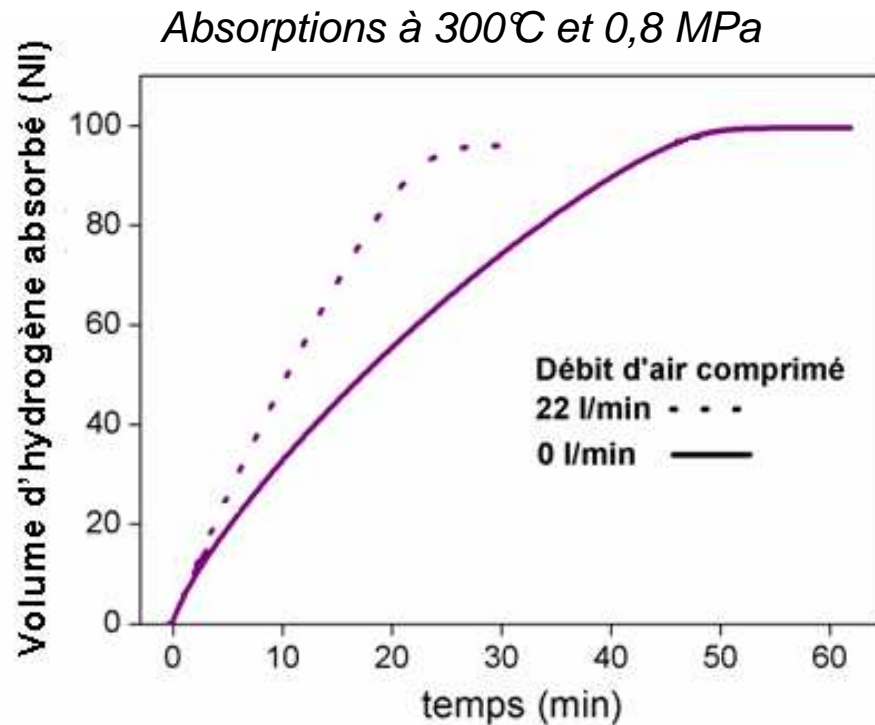
Modèle numérique + mesures expérimentales

Conception d'un échangeur adapté aux disques

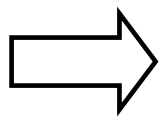


# Gestion thermique

## Test en réservoir

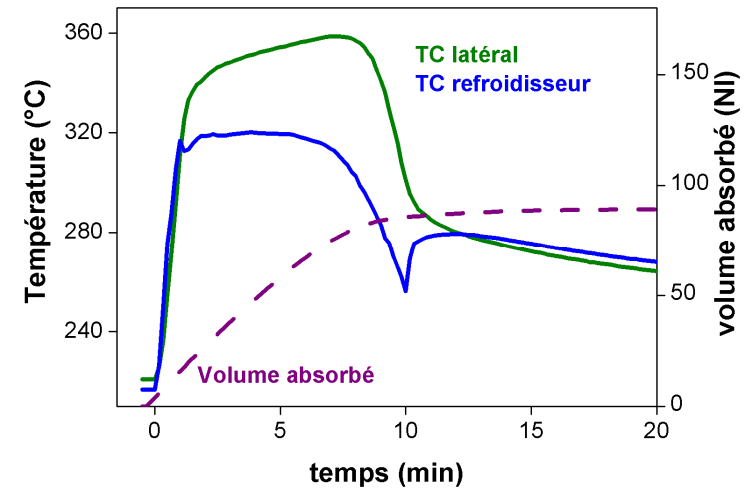


Débit d'air => vitesse de chargement

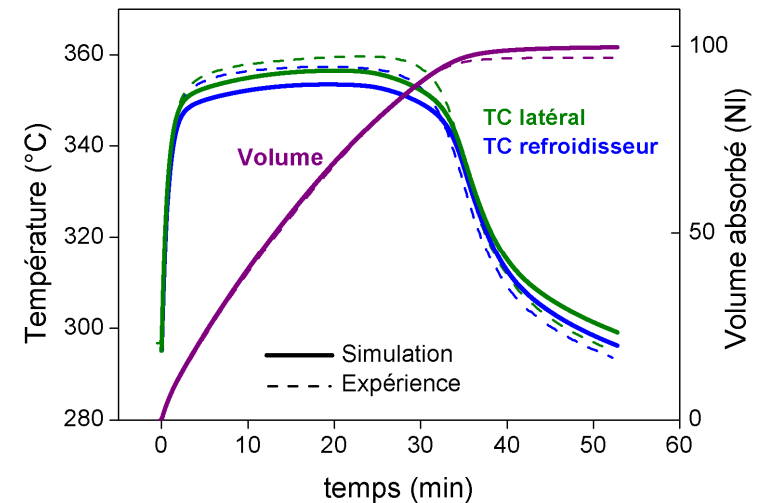


- Bonnes performances
- En accord avec la modélisation

Absorption à 220°C - 1,5 MPa  
et 30 l/min d'air



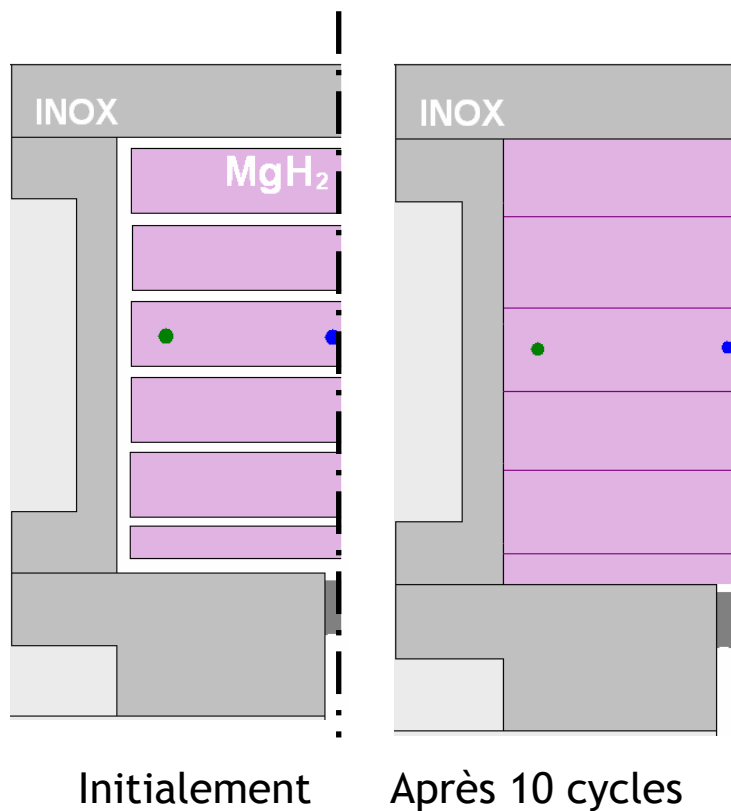
Absorption à 300°C - 0,8 MPa  
et 5 l/min d'air



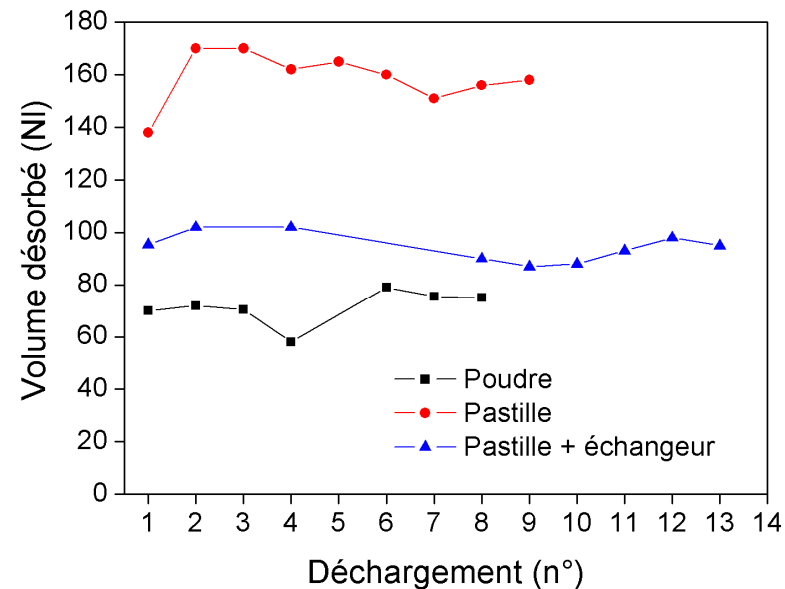
# Gestion thermique

*Point à étudier*

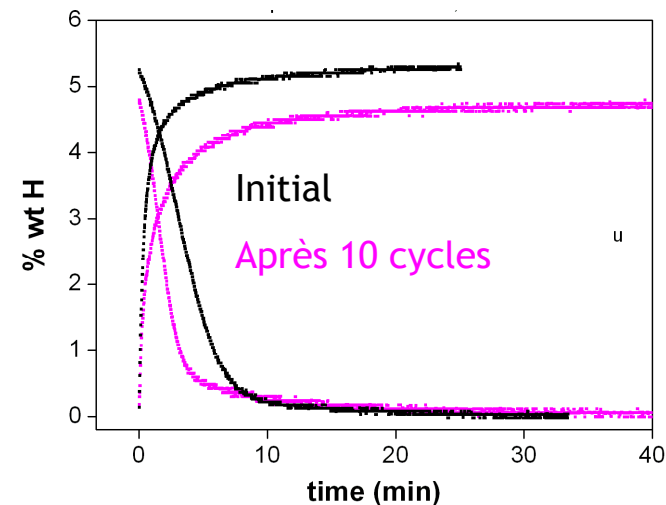
Gonflement des disques



*Capacité des réservoirs*



*Cinétique à 300°C et 1 MPa – 15 kPa*

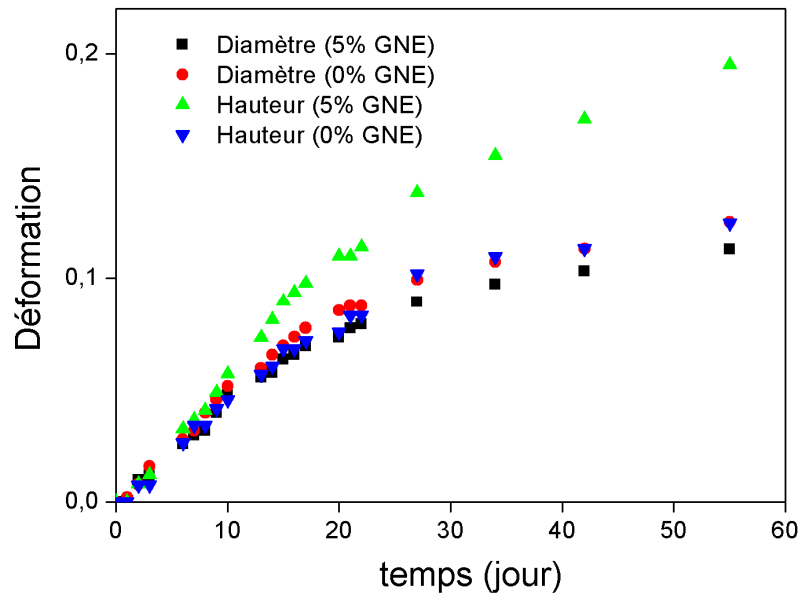


# Gestion thermique

## Point à étudier

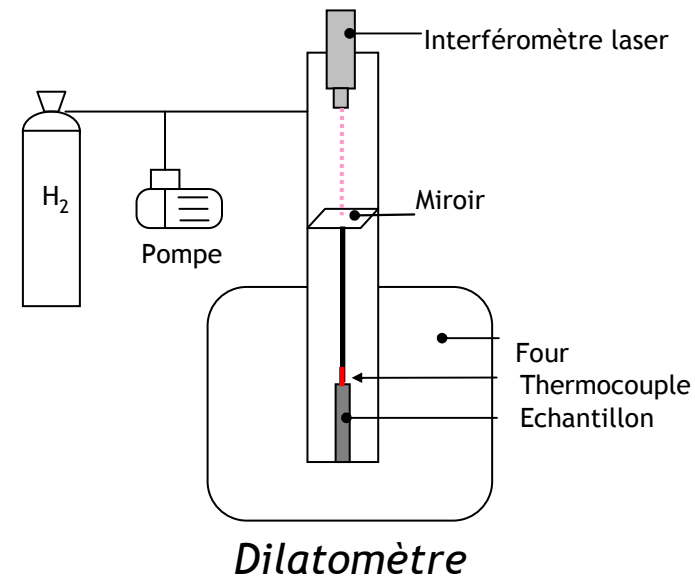
- Pollution à l'air
  - Jusqu'à 20 % de déformation sur  $MgH_2$

Déformation de  $MgH_2$  compacté exposés à l'air




Formation de  $Mg(OH)_2$  : dégradation de la capacité de stockage

- Changement d'état d'hydruration
  - Déformations mesurés  $\Delta l/l < 0,5 \%$
  - Déformations réversibles



- Coalescence des pores au cours des cycles ?



# Plan de l'exposé

- Introduction
- Etude du matériau
- Fonctionnement d'un réservoir de  $\text{MgH}_2$
- Gestion thermique du réservoir
- Réservoir de 110 g d' $\text{H}_2$



# Réservoir de 110 g d'H<sub>2</sub>

## *Conception*

- Contrôle thermique du processus de sorption
  - Conductivité améliorée (MgH<sub>2</sub> + GNE)
  - Echangeur à ailettes + refroidisseur à air
  - Chauffage interne lié à l'échangeur (1500 W)
  
- Densité de stockage
  - MgH<sub>2</sub> compacté (1,8 kg<sub>MgH<sub>2</sub></sub> → 1200 NI H<sub>2</sub>)
  - Géométrie cylindrique
  - Hauteur > diamètre

# Réservoir de 110 g d'H<sub>2</sub>

## Conception

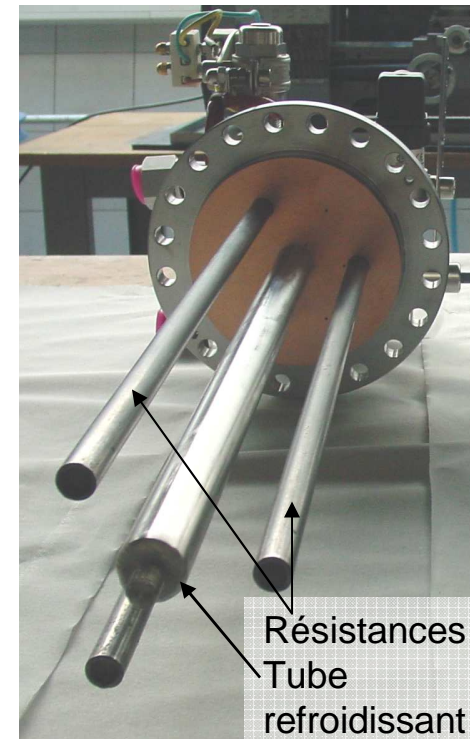
Projet Européen : *NESSHy* SES6-518271 (2006-2011)



- Filtre
- Vanne
- Soupape de sécurité

- Ailettes
- Bagues de cuivres
- Résistances
- Tube refroidissant

*Réservoir sans ailette*



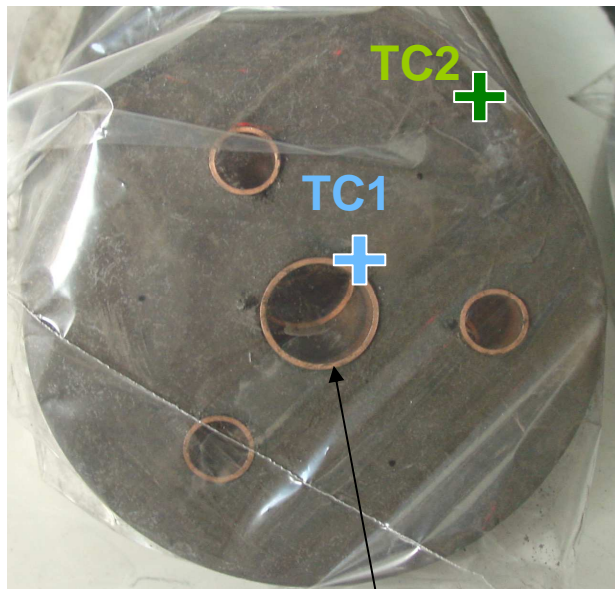
Brevet F 0759690



# Réservoir de 110 g d'H<sub>2</sub>

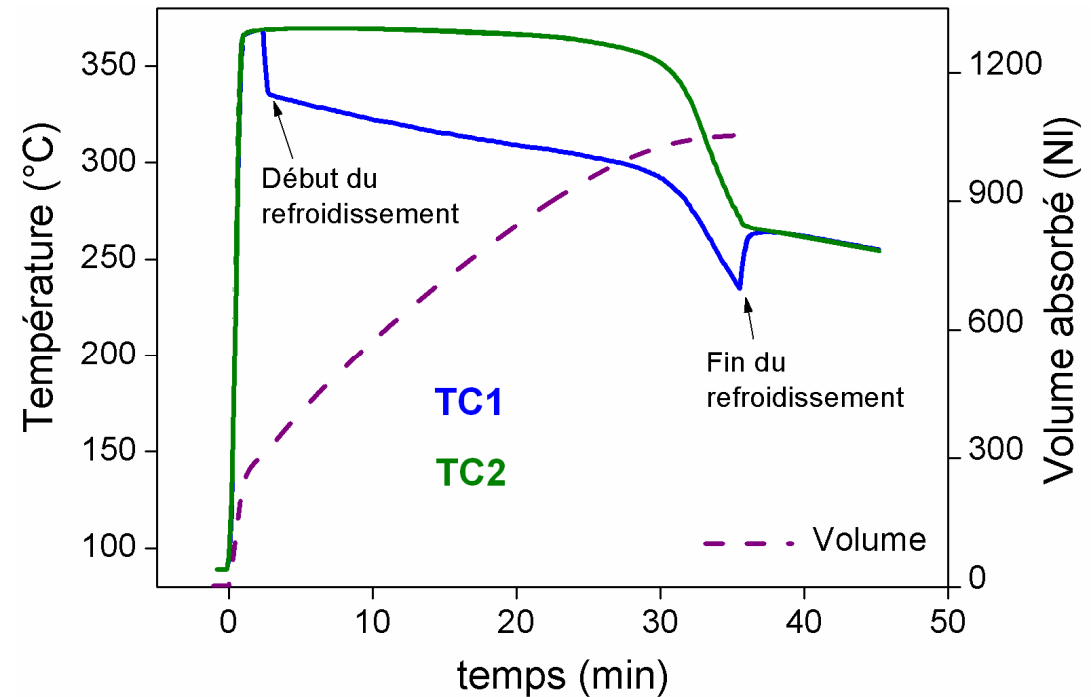
## Fonctionnement

Position des thermocouples dans le disque à mi-hauteur



Refroidissement

Absorption à 90 °C et 1 MPa

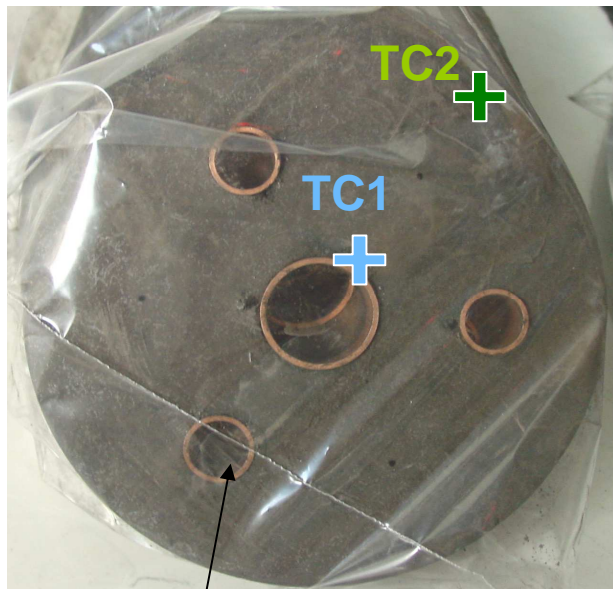


- Chargement en 35 minutes
- Départ à 90 °C
- Limitation par l'efficacité du refroidisseur

# Réservoir de 110 g d'H<sub>2</sub>

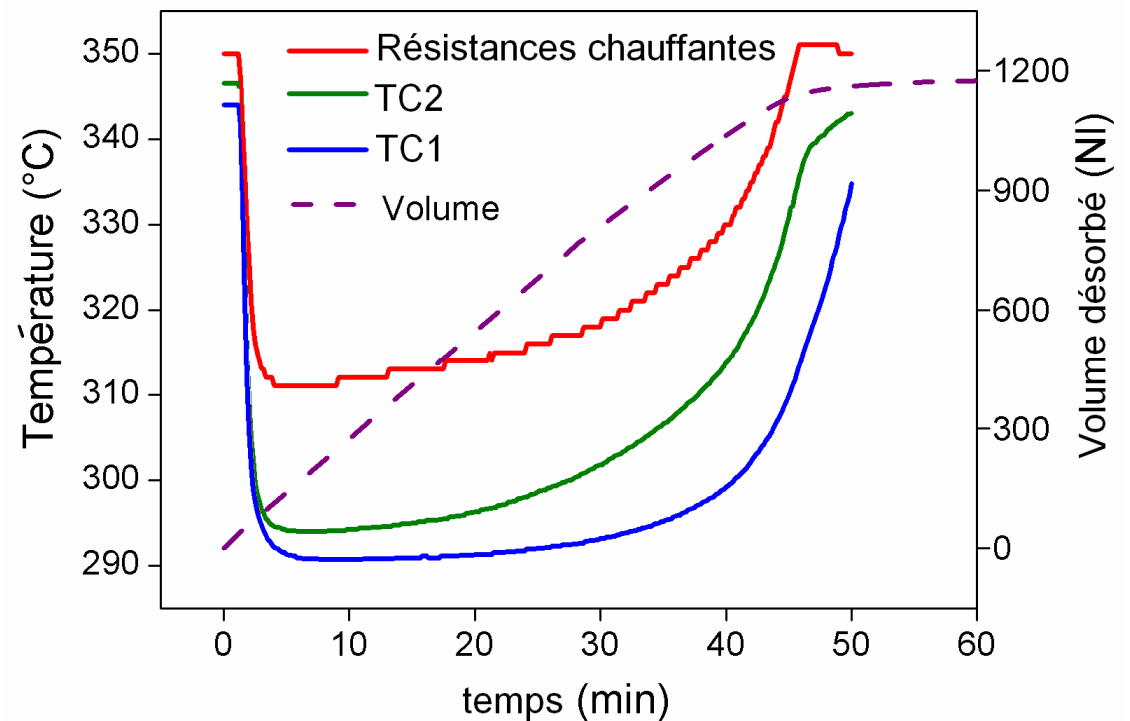
## Fonctionnement

Position des thermocouples dans le disque à mi-hauteur



Chauffage

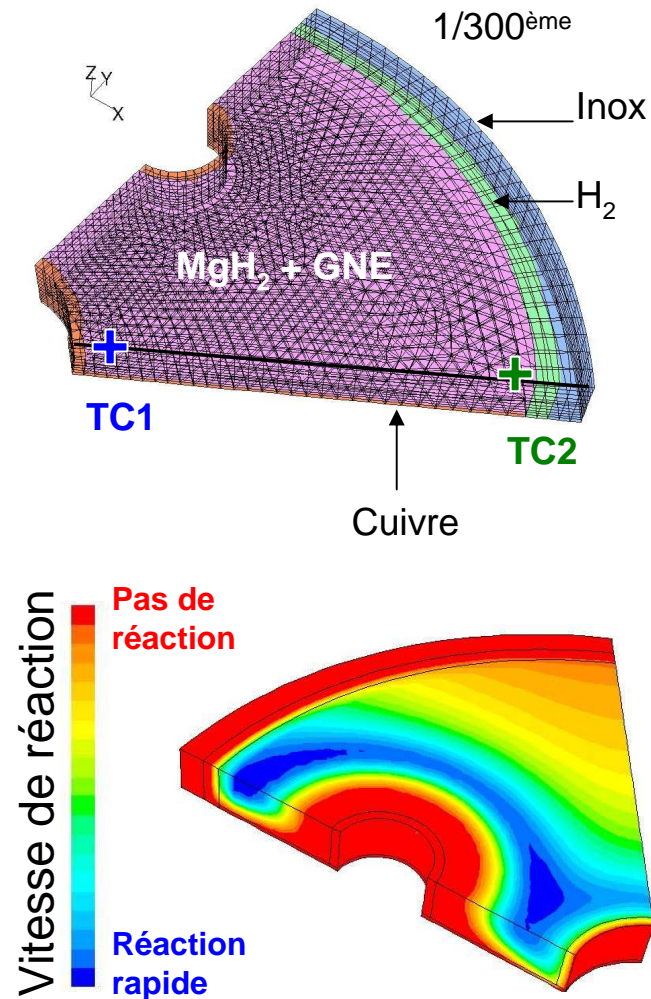
Désorption à 350 °C et 0,12 MPa



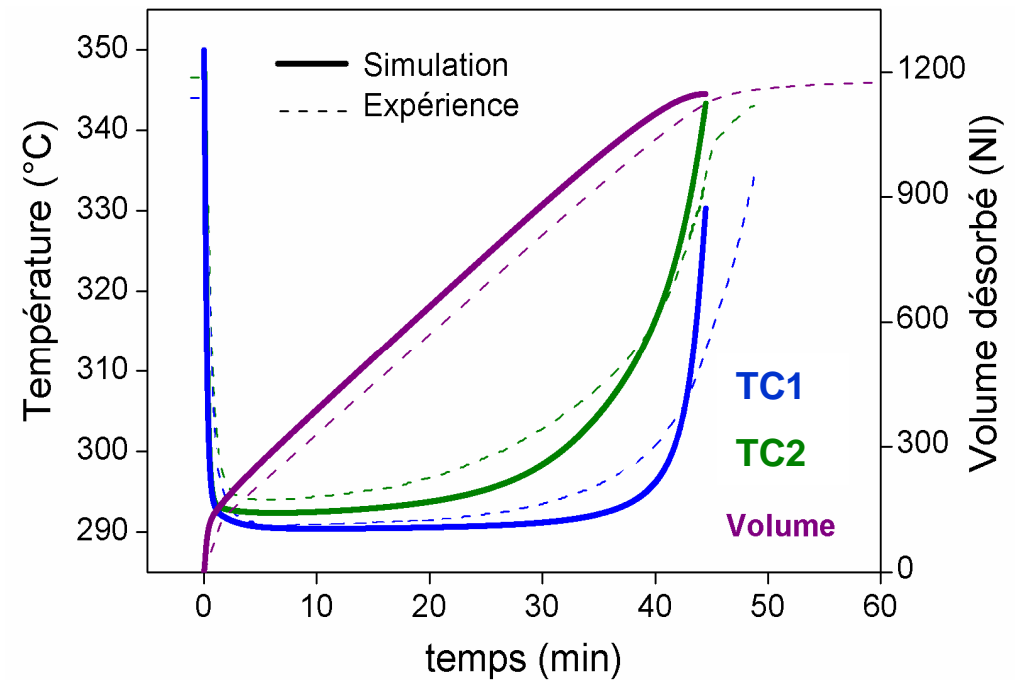
- Déchargement en 45 minutes
- 1200 NI stocké (6% $m_{\text{matériau}}$ , 0,8 % $m_{\text{système}}$ )
- Limitation par la puissance des résistances

# Réservoir de 110 g d'H<sub>2</sub>

## Modélisation



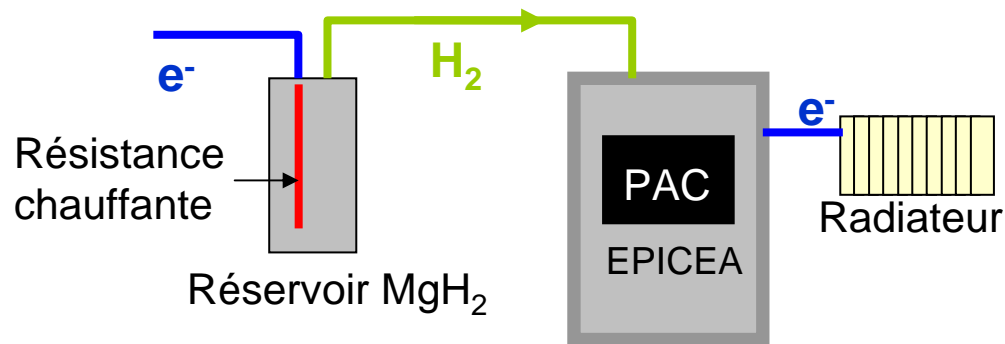
Désorption à 350 °C et 0,12 MPa



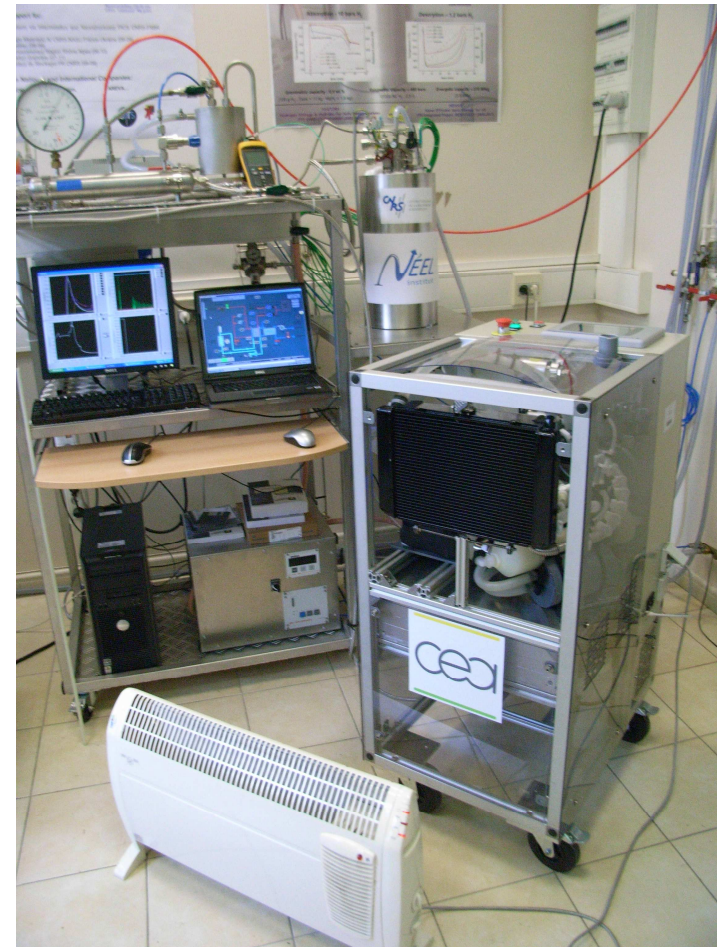
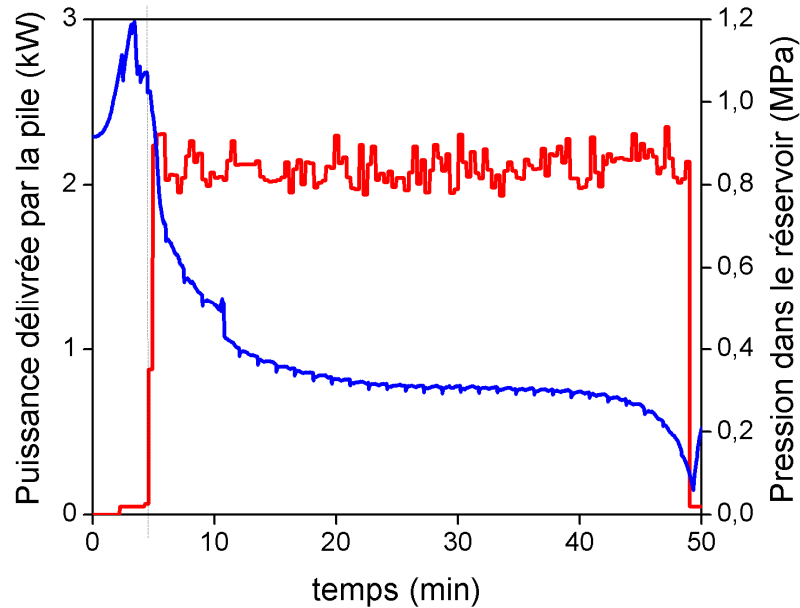
- Accord satisfaisant expérience / simulation

# Réservoir de 110 g d'H<sub>2</sub>

*Couplage avec une pile à combustible*



2,2 kW durant 45 min (90 g H<sub>2</sub>)





# Conclusion

- Faisabilité du stockage de  $H_2$  dans un réservoir  $MgH_2$
- Caractérisation du matériau → code de calcul fonctionnel
- Compréhension du fonctionnement du réservoir
- Gestion thermique du système (2 brevets)
- Conception et réalisation d'un réservoir de 1,8 kg d'hydrure  
1200 NI  $H_2$  ; 3,7 kWh ; 0,8 %m. $H_2$  (système) ; 480 b (système)



# Perspectives

- Conception de réservoirs à une échelle supérieure
- Récupération de la chaleur de réaction dans un matériau à changement de phase
- Couplage thermique du réservoir avec une pile SOFC



# Perspectives

- Conception de réservoir à une échelle supérieure
- Récupération de la chaleur de réaction dans un matériau à changement de phase
- Couplage thermique du réservoir avec une pile SOFC

**Merci de votre attention**