



HAL
open science

Couplage d'un réservoir d'hydrure de magnésium avec une source externe de chaleur

Baptiste Delhomme

► **To cite this version:**

Baptiste Delhomme. Couplage d'un réservoir d'hydrure de magnésium avec une source externe de chaleur. Autre [cond-mat.other]. Université de Grenoble; UNIVERSITA DEGLI STUDI DI TORINO, 2012. Français. NNT : 2012GRENY024 . tel-00767941

HAL Id: tel-00767941

<https://theses.hal.science/tel-00767941>

Submitted on 20 Dec 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Physique appliquée**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Baptiste Delhomme

Thèse dirigée par **Patricia de Rango**
et codirigée par **Massimo Santarelli**

préparée au sein de l'**Institut Néel**, du **CRETA** et du **Politecnico di Torino**
dans l'**École Doctorale de Physique**

Couplage d'un réservoir d'hydrure de magnésium et d'une source ex- terne de chaleur

Thèse soutenue publiquement le **21 juin 2012**,
devant le jury composé de :

M. Jacques Huot

Professeur (IRH, Trois Rivières, Québec), Rapporteur

M. Khaled Hassouni

Professeur (LSPM, Villetaneuse), Rapporteur

M. Sassi Ben Nasrallah

Professeur (ENIM, Monastir, Tunisie), Examineur

M. Giovanni Fracastoro

Professeur (Politecnico di Torino, Italie), Examineur

M. Philippe Marty

Professeur (LEGI-UJF, Grenoble), Examineur

Mme. Patricia de Rango

Chargée de Recherche (Institut Néel-CRETA, Grenoble), Directeur de thèse

M. Massimo Santarelli

Associate Professor (DENER, Politecnico di Torino, Italie), Co-Directeur de thèse



Remerciements

Les travaux de thèse ont été réalisés en collaboration entre l'Institut Néel, le CRETA, le LEGI et le Politecnico di Torino. A ce titre je remercie toutes les personnes qui m'ont chaleureusement accueilli dans ces laboratoires.

Je remercie Monsieur Jacques Huot et Monsieur Khaled Hassouni pour avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse ainsi que Monsieur Sassi Ben Nasrallah et Monsieur Giovanni Fracastoro pour leur participation au jury.

Je tiens également à remercier le Cluster Énergie de la région Rhône-Alpes pour m'avoir octroyé une allocation de recherche.

Je remercie particulièrement Patricia de Rango, Philippe Marty et Massimo Santarelli, mes trois directeurs de thèse, pour tout ce qu'ils m'ont apporté au cours de ces quatre années, tant au niveau scientifique qu'au niveau humain.

Merci à toute l'équipe IICE, et notamment Salvatore, Laetitia, Laurence et Daniel. Merci à Maria Bacia et Eric Leroy pour le TEM, ainsi qu'à Jérôme Andrieux pour les expériences à l'ESRF. Je remercie également chaleureusement Andrea, Pierluigi, Marco, Valerio, Gustavo et Paolo pour leur aide précieuse et pour tous les bons moments passés à Turin.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à l'équipe de la formation GSI pour l'accueil chaleureux qui m'a été réservé lors de mon année d'ATER.

Un grand merci à mes trois compagnons de bricolage Manu, Dom et Bartosz, pour le temps qu'ils m'ont accordé, pour leur savoir faire, leur patience et pour tout ce que j'ai pu apprendre à leurs côtés.

Enfin, merci à Damien pour toute l'aide qu'il m'a apportée sur la caractérisation des matériaux mais également pour les inoubliables sorties VTT du midi. Merci à toute l'"équipe" du CRETA, pour tous les bons moments passés en votre compagnie...

Pour finir, merci à ma famille, à Mathilde et à tous mes amis pour le soutien moral au cours de ces dernières années.



Nomenclature

Lettres grecques

α	Taux d'hydruration	
β	Coefficient de transfert de charge	
ΔG	Enthalpie libre de Gibbs	$[J.mol^{-1}]$
ΔH	Enthalpie de réaction	$[J.mol^{-1}]$
ΔS	Entropie de réaction	$[J.mol^{-1}.K^{-1}]$
η_{act}	Surtension d'activation	$[V]$
η_{conc}	Surtension de concentration	$[V]$
η_{ohm}	Pertes ohmiques	$[V]$
λ_{MgH_2}	Conductivité thermique de l'hydrure de magnésium	$[W.m^{-1}.K^{-1}]$
μ	Viscosité dynamique	$[Pa.s]$
ν	Viscosité cinématique	$[m^2.s^{-1}]$
ϕ	Diamètre	$[m]$
ρ_{MgH_2}	Masse volumique de l'hydrure de magnésium	$[kg.m^{-3}]$
τ	Temps caractéristique de chargement	$[s]$
ε	Porosité	
φ	Flux surfacique de chaleur	$[W.m^{-2}]$

Lettres latines

\dot{m}	Débit massique	$[kg.s^{-1}]$
\dot{n}	Débit molaire	$[mol.s^{-1}]$
\dot{Q}	Puissance thermique	$[W]$
\dot{v}	Débit volumique	$[m^3.s^{-1}]$
\dot{W}	Puissance électrique	$[W]$
C	Paramètre adimensionnel	
c_p	Capacité calorifique massique	$[J.kg^{-1}.K^{-1}]$

D	Diamètre	$[m]$
E_a	Énergie d'activation	$[J.mol^{-1}]$
F	Constante de Faraday	$[C.mol^{-1}]$
f	Coefficient de frottements	
g	Accélération de la pesanteur	$[m.s^{-2}]$
H	Hauteur du réservoir	$[m]$
h	Enthalpie massique	$[J.kg^{-1}]$
h_{conv}	Coefficient d'échange convectif	$[W.m^{-2}.K^{-1}]$
I	Courant électrique	$[A]$
j	Densité de courant électrique	$[A.m^{-2}]$
j_0	Densité de courant d'échange	$[A.m^{-2}]$
j_{as}	Densité de courant limite	$[A.m^{-2}]$
K	Constante d'équilibre	
K	Perméabilité (telle que $\vec{\nabla}p = -\mu\frac{\vec{v}}{K}$)	$[m^2]$
k_0	Coefficient de cinétique d'hydruration	$[s^{-1}]$
L_g	Longueur caractéristique de diffusion de gaz	$[m]$
L_{th}	Longueur caractéristique de diffusion de chaleur	$[m]$
M	Masse molaire	$[kg.mol^{-1}]$
N	Paramètre adimensionnel	
N_{cel}	Nombre de cellules	
Nu	Nombre de Nusselt	
p	Pression	$[Pa]$
Pr	Nombre de Prandtl	
R	Constante des gaz parfaits	$[J.mol^{-1}.K^{-1}]$
R_{ext}	Rayon extérieur des composites	$[m]$
Re	Nombre de Reynolds	
S	Source volumique de chaleur	$[W.m^{-3}]$
S_{el}	Surface d'un élément	$[m^2]$
U_f	Taux d'utilisation d'hydrogène	
V	Potentiel électrique	$[V]$
v	Vitesse	$[m.s^{-1}]$
V_{el}	Volume d'un élément	$[m^3]$

wt Capacité massique de stockage

z Nombre d'électrons transférés

Indices

at. Atomique

ax Axial

c Consommé

cel Cellule

e Entrée

eff Effectif

eq Équilibre

g Grille

h Huile

m Massique

p Paroi

rad Radial

s Sortie

Abréviations

MCFC Molten Carbonate Fuel Cell

MCP Matériau à Changement de Phase

PCI Pouvoir Calorifique Inférieur

PEMFC Proton Exchange Membrane Fuel Cell

SOFC Solid Oxide Fuel Cell

OCV Open Circuit Voltage

Table des matières

1	Introduction	13
1.1	L'hydrogène, vecteur énergétique de demain ?	15
1.1.1	Les enjeux du stockage de l'hydrogène	15
1.1.2	Les différents moyens de stockage	16
1.2	Couplage d'un réservoir d'hydrure et d'une pile à combustible haute température	18
1.2.1	L'hydrure de magnésium	18
1.2.2	Les piles à oxyde solide	21
1.3	Objectifs de la thèse	22
	Références bibliographiques	24
2	Évolution des propriétés de l'hydrure de magnésium activé au cours des cycles d'hydruration	27
2.1	Introduction	29
2.2	Evolution des propriétés de sorption	29
2.2.1	Préparation des échantillons	30
2.2.2	Cinétiques de réaction	31
2.2.3	Evolution de la capacité de stockage massique	42
2.3	Evolution des propriétés thermiques	43
2.3.1	Dispositif expérimental	45
2.3.2	Résultats expérimentaux	45
2.4	Expansion des composites	46
2.4.1	Description du dispositif expérimental	49
2.4.2	Résultats	53
2.4.3	Conclusions	60
2.5	Comportement du matériau en réservoir	61
2.5.1	Description du dispositif expérimental	61
2.5.2	Résultats	64
2.6	Conclusions	69
	Références bibliographiques	72
3	Étude expérimentale d'un réservoir de 10 kg d'hydrure de magnésium	75
3.1	Introduction	77
3.1.1	État de l'art	77
3.1.2	Dimensionnement du réservoir	78
3.2	Description du dispositif expérimental	85

3.2.1	Le réservoir NESSH ₂ 2	85
3.2.2	Description de l'installation	88
3.2.3	Fonctionnement du réservoir	91
3.3	Comportement du réservoir au cours des cycles	95
3.3.1	Évolution des temps de chargement et de déchargement	95
3.3.2	Évolution de la capacité de stockage	96
3.4	Influence des conditions expérimentales sur le comportement du réservoir	98
3.4.1	Débit de fluide caloporteur	98
3.4.2	Température du fluide caloporteur	102
3.4.3	Pression d'hydrogène	103
3.4.4	Débit d'hydrogène imposé	104
3.4.5	Bilan énergétique	107
3.5	Conclusions	108
	Références bibliographiques	111
4	Etude numérique d'un réservoir de 10 kg d'hydrure de magnésium	113
4.1	Introduction	115
4.2	Modélisation 2D par volumes finis	116
4.2.1	Définition du problème	116
4.2.2	Description du modèle	119
4.3	Modélisation par balayage axial	121
4.3.1	Description du modèle	121
4.3.2	Comparaison du modèle Fluent et du modèle Matlab	123
4.3.3	Comparaison aux résultats expérimentaux	125
4.3.4	Recherche d'un optimum de fonctionnement	128
4.3.5	Simplification du problème	130
4.4	Conclusions	134
	Références bibliographiques	137
5	Couplage d'un réservoir d'hydrure de magnésium avec une pile à oxyde solide	139
5.1	Introduction	141
5.2	Les piles SOFC	142
5.2.1	Principe de fonctionnement	142
5.2.2	Cellule SOFC	145
5.2.3	Assemblage de cellules	145
5.3	Modélisation du couplage entre un réservoir de MgH_2 et une SOFC	147
5.3.1	Modélisation de la SOFC	147
5.3.2	Modélisation du réservoir de MgH_2	151
5.3.3	Modélisation du système	151
5.3.4	Résultats numériques	154
5.4	Développement d'un empilement SOFC	155
5.4.1	Dispositif expérimental	155
5.4.2	Résultats expérimentaux	156
5.4.3	Conclusions	160
5.5	Couplage expérimental d'un réservoir de MgH_2 avec une SOFC	161
5.5.1	Réservoir d'hydrure de magnésium	161

5.5.2	Pile SOFC	161
5.5.3	Système	163
5.5.4	Résultats expérimentaux	163
5.6	Conclusions	166
	Références bibliographiques	169
6	Conclusions et perspectives	171

Chapitre 1

Introduction

Sommaire

1.1	L'hydrogène, vecteur énergétique de demain ?	15
1.1.1	Les enjeux du stockage de l'hydrogène	15
1.1.2	Les différents moyens de stockage	16
1.2	Couplage d'un réservoir d'hydrure et d'une pile à combustible haute température	18
1.2.1	L'hydrure de magnésium	18
1.2.2	Les piles à oxyde solide	21
1.3	Objectifs de la thèse	22
	Références bibliographiques	24

1.1 L'hydrogène, vecteur énergétique de demain ?

1.1.1 Les enjeux du stockage de l'hydrogène

Le problème de l'épuisement progressif et irréversible des combustibles fossiles est constamment débattu entre scientifiques, industriels et hommes politiques, faisant apparaître des divergences importantes sur l'estimation des stocks encore disponibles. Très récemment, J. Murray et D. King [1] ont utilisé une méthode statistique pour étudier la relation entre le prix et les volumes de pétrole brut produits. Ils observent une différence significative de comportement à partir de 2005 et en déduisent que le pic de production a été atteint à ce moment. Cette étude, réalisée à partir d'une méthode nouvelle confirme l'urgence pour les pays industrialisés à rechercher des sources d'énergie alternatives et obtenir ainsi une plus grande indépendance énergétique.

L'utilisation des sources d'énergie fossile à grande échelle est également la cause d'une crise environnementale de grande ampleur (gaz à effet de serre, gestion des déchets et du risque nucléaire, exploitation des gaz de schiste...). Pour P.J. Crutzen¹, l'entrée dans le 19^{ème} siècle marque le début d'une nouvelle ère géologique, nommée anthropocène, où le climat et les habitats naturels sont modifiés à grande échelle par les activités humaines. Avec ces modifications importantes, apparaît le risque de conditions de vie plus difficiles pour l'espèce humaine dans un proche avenir.

Il est donc aujourd'hui indispensable pour les pays industrialisés de réduire leur consommation d'énergie fossile et d'augmenter progressivement la part de sources d'énergie dites renouvelables dans leur modèle de consommation énergétique. Dans le cadre d'accords internationaux des objectifs ont été fixés par les différents pays européens pour répondre à ces deux exigences [2].

L'énergie transférée quotidiennement de façon directe ou indirecte (rayonnement solaire, éolien, biomasse) par le soleil à la terre permettrait de remplacer une part importante de l'énergie fournie par les sources fossiles. Cependant l'exploitation de ces ressources renouvelables présente aussi des inconvénients majeurs. D'une part, du fait de leur faible densité superficielle le coût d'exploitation est élevé par rapport aux autres sources d'énergie. D'autre part, dans le cas où ces sources sont converties en électricité (photovoltaïque, éolien, solaire thermodynamique, usines marémotrices) l'intermittence de la production implique le développement de solutions de stockage efficaces et sûres.

Le stockage d'électricité représente aujourd'hui un enjeu considérable et fait l'objet de nombreux travaux de recherche. Un large éventail de solutions a été étudié : accumulateurs électrochimiques, volant d'inertie, stockage thermique, stations de pompage, gaz comprimés, condensateur à haute capacité... Cependant, certaines de ces solutions (station de pompage) ont atteint leur potentiel maximal et les autres sont difficilement applicables pour le stockage de quantités importantes d'énergie.

Aujourd'hui, l'hydrogène dans ces différentes formes (gazeux, liquide, solide) apparaît comme une solution sérieuse pour le stockage et le transport de grandes quantités d'énergie. Son utilisation en tant que vecteur énergétique présente plusieurs avantages :

- il possède une densité énergétique intéressante (120 MJ.kg^{-1})
- il peut être utilisé avec un rendement élevé pour produire de l'électricité dans des

1. Chimiste et météorologue, prix Nobel de chimie en 1995 avec M.J. Molina et F.S. Rowland pour ses travaux sur la chimie de l'atmosphère

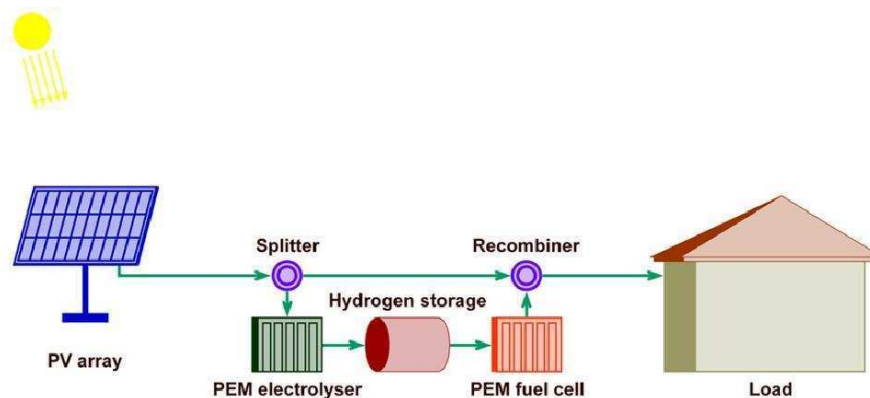


FIGURE 1.1 – Exemple d’installation pour la production décentralisée d’électricité [4]

systèmes de conversion électrochimiques (Pile À Combustible)

- lors de la conversion de l’hydrogène en électricité dans une Pile À Combustible (PAC) les seuls produits émis sont de la vapeur d’eau et de la chaleur qui peut être récupérée

L’hydrogène n’existe pas à l’état naturel et doit être extrait de l’eau ou de combustibles fossiles [3]. Ce second mode de production, plus intéressant économiquement, est le plus répandu aujourd’hui malgré le dégagement important de CO_2 qui en résulte. La solution la plus simple pour produire de l’hydrogène à partir de sources d’énergie renouvelables consiste à produire de l’électricité avec des éoliennes ou des panneaux photovoltaïques par exemple, puis à convertir cette électricité en hydrogène par électrolyse de l’eau. D’autres méthodes de production telles que la photo-électrolyse, la bio-photolyse, la thermolyse et des cycles thermochimiques permettent de réaliser une étape unique de conversion. Cependant, ces procédés plus complexes et moins bien maîtrisés nécessitent encore des efforts de développement. Une fois produit l’hydrogène doit être stocké avant d’être reconverti en travail et en chaleur par un système de conversion électrochimique ou chimique. La figure 1.1 représente un système proposé par Gray et al. [4] qui utilise des panneaux photovoltaïques pour la production d’électricité pour une maison individuelle. Quand la production d’électricité est supérieure à la consommation, l’excédent d’électricité est converti en hydrogène par électrolyse de l’eau. Cet hydrogène est ensuite stocké dans un réservoir, et peut être converti à nouveau en électricité quand la consommation devient supérieure à la production.

Des systèmes de ce type sont particulièrement intéressants pour la production d’électricité en site isolé mais également pour le lissage de la puissance appelée sur le réseau électrique. Néanmoins, se pose le problème du stockage de l’hydrogène, à la fois en termes d’encombrement, de sécurité et d’efficacité énergétique.

1.1.2 Les différents moyens de stockage

Le stockage sous forme gazeuse

Le stockage de l’hydrogène sous forme gazeuse est le procédé le plus simple à mettre en œuvre et le plus répandu aujourd’hui. Par exemple, la société Air Liquide commercialise des réservoirs sous pression où l’hydrogène est stocké à 200 bar. Pour cette valeur de

pression, la densité volumique d'hydrogène n'est que de 15 kg.m^{-3} . Cette technologie est maîtrisée jusqu'à des pression de 350 bar. De nombreuses études portent sur le développement de réservoirs permettant de stocker de l'hydrogène gazeux à une pression de 700 bars [5]. Dans ces conditions, la densité volumique de l'hydrogène est égale à 39 kg.m^{-3} . Ces réservoirs sont constitués d'une enveloppe métallique ou thermoplastique pour assurer l'étanchéité et d'une enveloppe de fibres continues imprégnées de résine pour assurer la tenue mécanique [6]. En considérant le Pouvoir Calorifique Inférieur (PCI) de l'hydrogène, l'énergie nécessaire à la compression représente environ 20 % de l'énergie stockée dans le réservoir. Cette solution bien maîtrisée et présentant un coût raisonnable est intéressante dans le cas des applications mobiles, pour du stockage embarqué. Par contre la solution hyperbar paraît difficilement applicable au stockage de grandes quantités d'hydrogène pour des applications stationnaires.

Le stockage sous forme liquide

L'hydrogène peut également être stocké sous forme liquide à très basse température (20 K à 1 bar). La densité volumique de l'hydrogène dans ces conditions est égale à 71 kg.m^{-3} [7]. Cette solution est maîtrisée et utilisée pour des applications spécifiques (spatial, hôpitaux). Le principal inconvénient du stockage sous forme liquide est lié à la température de l'hydrogène liquéfié à pression atmosphérique (20 K). Les échanges de chaleur avec l'extérieur provoque l'évaporation d'une partie de l'hydrogène liquéfié. L'hydrogène gazeux s'échappe alors par une soupape pour éviter une augmentation de la pression et le risque de rupture du réservoir. L'évaporation constante d'une partie de l'hydrogène stocké, ainsi que le coût énergétique élevé nécessaire à la liquéfaction (environ 30 % du PCI de l'hydrogène stocké dans le réservoir) en font une solution peu efficace du point de vue énergétique. Des solutions intermédiaires entre le stockage cryogénique et haute pression sont également à l'étude [8].

Le stockage sous forme solide

Une troisième solution, encore peu développée au niveau industriel, consiste à stocker l'hydrogène sous forme solide. On distingue trois familles de composés qui permettent d'absorber ou d'adsorber de l'hydrogène : les hydrures métalliques, les hydrures complexes et les composés carbonés. Les hydrures métalliques sont formés par la création de liaisons réversibles entre un métal et des atomes d'hydrogène. Cette solution permet d'atteindre une densité volumique de stockage élevée à des pressions modérées. Le principal inconvénient des hydrures métalliques est leur faible capacité massique de stockage qui est pénalisante pour les applications mobiles.

Les hydrures complexes (borohydrures, alanates) présentent théoriquement une capacité massique de stockage plus élevée que les hydrures métalliques mais posent des problèmes de réversibilité. Des pressions élevées, de l'ordre de 100 bar, sont nécessaires pour recharger ces composés en hydrogène [9]. Une autre solution consiste à faire réagir le composé avec de l'eau pour libérer l'hydrogène mais cette réaction d'hydrolyse n'est pas réversible et une chaîne de recyclage consommatrice d'énergie doit être mise en place pour régénérer le composé.

Une troisième famille comprend les composés carbonés (charbon actif, nanotubes de carbones...) dans lesquels l'hydrogène est stocké par physisorption. Les capacités de sto-

	Masse volumique ($kg.m^{-3}$)	Capacité massique (%)	Coût énergétique (% $PCIH_2$ stocké)	Remarques
H_2 700 bar	62	100	15	faible densité volumique
H_2 liquide	70	100	30	évaporation, coût énergétique
MgH_2	106	7,6	31	$T > 300$ °C
$2LiBH_4 + MgH_2$	96	11,6	17	réversibilité partielle

TABLE 1.1 – Comparaison des différents modes de stockage de l’hydrogène

ckage annoncées sont particulièrement intéressantes, mais il n’existe pas encore d’étude à l’échelle du réservoir. De plus, ce type de composé est intéressant à très basse température (77 K) ce qui en limite l’intérêt pour de nombreuses applications.

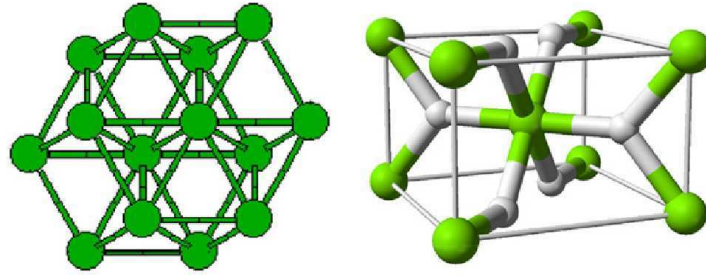
Le tableau 1.1 permet de comparer les différentes solutions de stockage évoquées. Parmi ces solutions, les hydrures métalliques semblent très prometteurs, particulièrement l’hydrure de magnésium qui présente une capacité de stockage massique élevée. Par contre, l’absorption d’hydrogène dans le magnésium est une réaction fortement exothermique. Pour réaliser le chargement en hydrogène, la chaleur de réaction doit être extraite du réservoir. A l’inverse, la désorption de l’hydrogène est une réaction endothermique, et de la chaleur doit être apportée pour libérer l’hydrogène stocké dans le réservoir. Le coût énergétique de stockage représente environ 30 % de l’énergie stockée dans le réservoir. Un des principaux intérêts du stockage sous forme solide est que l’énergie nécessaire à ce mode de stockage est à apporter sous forme de chaleur qui peut être récupérée sur les rejets de systèmes exothermiques (PAC, cycles thermodynamiques, rejets industriels).

1.2 Couplage d’un réservoir d’hydrure et d’une pile à combustible haute température

Lors de leur fonctionnement, les piles à combustible génèrent de la chaleur qui peut être utilisée pour fournir de l’énergie à un réservoir d’hydrure. Le but de la thèse était d’étudier l’intégration thermique d’un réservoir d’hydrure de magnésium et d’une pile à combustible fonctionnant à haute température (800 °C). Ce travail a été réalisé en collaboration entre les laboratoires grenoblois (CRETA, LEGI, Institut Néel) qui possèdent une expérience importante dans le développement des réservoirs d’hydrure de magnésium et le département Energetica du Politecnico di Torino spécialisé dans l’étude et la conception de piles à combustible à oxyde solide (SOFC).

1.2.1 L’hydrure de magnésium

L’hydrure de magnésium MgH_2 présente la capacité massique de stockage la plus élevée parmi les hydrures métalliques réversibles (7,6 %) [10]. De plus, le magnésium est le septième élément le plus abondant sur terre, ce qui permet d’envisager un développement

FIGURE 1.2 – Transition de la phase α (hexagonale) à la phase β (tétragonale) [11]

industriel à grande échelle. C'est un candidat particulièrement intéressant pour le développement de solutions de stockage de grandes quantités d'hydrogène pour des applications stationnaires.

La réaction d'hydruration du magnésium débute par la dissociation du dihydrogène en hydrogène atomique à la surface des grains métalliques. Les atomes d'hydrogène pénètrent ensuite dans la maille cristalline du magnésium pour former une solution solide (phase α). Lorsque la phase α est saturée, on observe la transition structurale de la phase α à la phase β (figure 1.2). Une fois la phase β formée, une forte pression d'hydrogène est nécessaire pour la saturer.

La figure 1.3 présente le diagramme Pression-Composition-Température (PCT) du système $Mg - MgH_2$ mesuré à 300 °C au laboratoire par A. Chaise [12]. On retrouve les étapes de la réaction détaillées précédemment. Pour les faibles teneurs en hydrogène, il y a formation de la phase α . On observe ensuite la transition de la phase α vers la phase β caractérisée par un plateau d'équilibre, puis la saturation de la phase β pour des pressions élevées. La pression d'équilibre en absorption est légèrement supérieure à la pression d'équilibre en désorption. Cette hystérésis est généralement attribuée au changement de structure cristalline qui provoque des variations de contraintes mécaniques dans les grains.

La loi de Van't Hoff permet d'exprimer l'enthalpie libre de Gibbs en fonction de la pression pour une réaction solide-gaz :

$$\Delta G = \Delta G^0 + \ln \left(\frac{P}{P^0} \right) \quad (1.1)$$

L'enthalpie libre de référence ΔG^0 s'exprime en fonction de l'enthalpie ΔH^0 et de l'entropie ΔS^0 de réaction :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (1.2)$$

Lorsque les phases α et β coexistent, le système est à l'équilibre et l'enthalpie libre de Gibbs est nulle. L'équation 1.3 permet alors d'exprimer la pression d'équilibre P_{eq} en fonction de la température.

$$\ln \left(\frac{P_{eq}}{P^0} \right) = \frac{\Delta H^0}{RT} - \frac{\Delta S^0}{R} \quad (1.3)$$

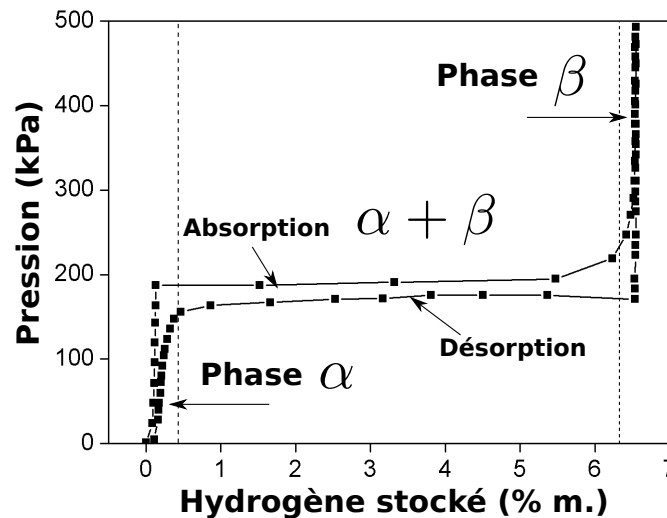


FIGURE 1.3 – Diagramme PCT du système $Mg - MgH_2$ mesuré à 300 °C [12]

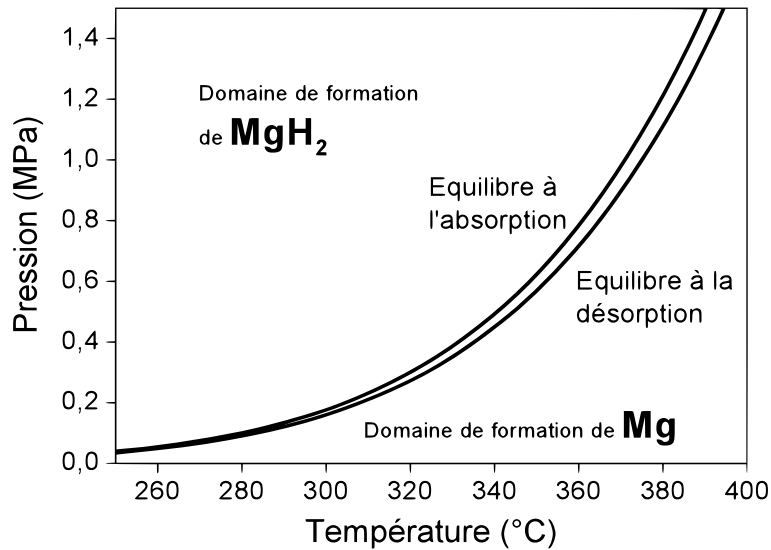
Les valeurs de ΔH^0 et ΔS^0 ont été déterminées expérimentalement au laboratoire [13, 14]. À partir de ces valeurs, on peut représenter les domaines d'existence du magnésium métallique (Mg) et de la phase hydrure ($\beta\text{-}MgH_2$) sur un diagramme pression-température, tel que présenté sur la figure 1.4.

Pour absorber l'hydrogène il faut se placer dans des conditions de pression et de température se situant au dessus de la courbe d'équilibre. Lorsqu'on impose la pression d'hydrogène au magnésium métallique la réaction exothermique d'absorption débute. Si la chaleur de réaction n'est pas évacuée, la température augmente, le système rejoint l'équilibre thermodynamique et la réaction est interrompue.

Pour libérer l'hydrogène de l'hydrure, on doit se placer dans des conditions de pression et de température situées en dessous de la courbe d'équilibre. La pression d'alimentation d'une pile à combustible est généralement comprise entre 1 et 2 bar, ce qui impose une température de désorption supérieure à 300 °C . Pour désorber l'hydrogène il est donc nécessaire de maintenir le système hors équilibre, en lui apportant de la chaleur à une température supérieure à 300 °C .

Les premiers travaux portant sur l'utilisation de l'hydrure de magnésium en tant que matériau de stockage de l'hydrogène faisaient état de cinétiques de réaction très lentes, de l'ordre de plusieurs heures. L'étude des mécanismes d'hydruration du magnésium a permis de mettre au point des procédés d'élaboration permettant d'obtenir des cinétiques de réactions de l'ordre de quelques minutes [15, 16]. Le magnésium préalablement hydruré en autoclave est co-broyé avec une faible quantité de métaux de transition qui jouent le rôle de "catalyseurs". Pour augmenter la densité volumique de stockage et améliorer leurs propriétés thermiques, les poudres d'hydrure de magnésium sont ensuite compactées avec du Graphite Naturel Expandé (GNE) [17]. Ce procédé d'élaboration breveté par le CNRS (WO2007125253, WO2009080986) est aujourd'hui utilisé par la société McPhy Energy [18] pour la production et la commercialisation de réservoirs d'hydrure de magnésium.

Les températures élevées requises par l'hydrure de magnésium et sa forte enthalpie de réaction ont jusqu'à présent limité son développement. Cependant, ces deux inconvénients

FIGURE 1.4 – Diagramme d'équilibre du système $Mg - MgH_2$ [14]

peuvent se révéler intéressants dans le cas de l'intégration thermique d'un réservoir à base de MgH_2 dans un système de co-génération.

1.2.2 Les piles à oxyde solide

Parmi les différentes technologies de piles à combustible existantes, les piles à oxyde solide (SOFC), qui fonctionnent à haute température (800°C), présentent de nombreux avantages et connaissent aujourd'hui un essor important [19, 20]. Du fait de la température de fonctionnement, cette technologie offre des possibilités de co-génération intéressantes. En Allemagne, le programme CALLUX finance l'installation de 800 piles haute température dans des maisons individuelles [21]. Les systèmes installés permettent de produire de l'électricité avec des rendements de conversion supérieurs à 50 % et de la chaleur.

La possibilité d'alimenter les SOFC avec de l'hydrogène pur est peu étudiée, leur principal avantage étant qu'elles peuvent être alimentées directement avec du méthane. Cependant, dans un contexte où il est possible de produire de l'hydrogène à bas coût à partir d'énergies renouvelables, il est intéressant d'étudier un système SOFC alimenté en hydrogène. En effet, lorsqu'une pile est alimentée en hydrogène pur, ses performances sont meilleures qu'avec des hydrocarbures. De plus, dans le cas d'une alimentation en hydrogène, la pile produit de l'électricité sans émissions nocives pour l'environnement.

La conversion de l'hydrogène en eau est une réaction exothermique. D'autres phénomènes liés au fonctionnement de la pile (pertes ohmiques, surtensions d'action et de concentration), détaillés dans le cinquième chapitre, induisent également un dégagement de chaleur. Lorsque la SOFC est alimentée par du gaz naturel, la réaction endothermique de réformage du méthane absorbe une partie importante de cette chaleur. La chaleur restante est évacuée en imposant un débit d'air supérieur au débit stœchiométrique. Dans le cas où la SOFC est alimentée en hydrogène, une quantité plus importante de chaleur doit donc être évacuée par l'air. Cette chaleur disponible à haute température peut ensuite être utilisée pour fournir l'énergie nécessaire à la désorption de l'hydrogène stocké dans l'hydrure de magnésium.

1.3 Objectifs de la thèse

Une partie du travail de thèse a été consacrée à l'étude du comportement de l'hydrure de magnésium au cours des cycles d'hydruration, dans les conditions de fonctionnement d'un réservoir. Afin de mieux comprendre les mécanismes intervenant au fur et à mesure des cycles, plusieurs lots de poudre préparés dans les mêmes conditions de broyage mais avec des additifs différents ont été étudiés. Le second chapitre de ce manuscrit présente l'évolution de la capacité de stockage, des cinétiques de réaction, des propriétés thermiques et du gonflement du matériau pour ces différents lots de poudre. Un nouveau dispositif expérimental a été développé pour mesurer les contraintes mécaniques engendrées par l'expansion des composites sur les parois d'un réservoir. On présente également dans ce chapitre l'évolution des performances d'un réservoir de taille intermédiaire sur un très grand nombre de cycles.

Un second volet de la thèse a été consacré à la conception d'un réservoir pilote de grande capacité (10 kg de MgH_2) couplé à une source externe de chaleur via un fluide caloporteur haute température. La conception de ce réservoir et du banc d'essai développé pour le tester est exposée dans le troisième chapitre. L'influence de la pression d'hydrogène, de la température et du débit de fluide caloporteur sur le fonctionnement du réservoir est étudiée. L'évolution du comportement du réservoir lors des premiers cycles est analysée au regard des résultats obtenus dans le deuxième chapitre.

Une étude numérique de ce réservoir expérimental est proposée au chapitre quatre. Un modèle simple basé sur les travaux précédemment réalisés au laboratoire a été développé. Ce modèle bidimensionnel permet d'étudier le couplage entre un domaine d'hydrure de magnésium et un domaine de fluide caloporteur. Dans certains cas le problème peut être représenté par un modèle unidimensionnel. Un critère analytique présenté dans ce chapitre permet de déterminer si l'erreur induite par cette simplification est négligeable.

Enfin le couplage thermique entre un réservoir contenant 1,2 kg d'hydrure de magnésium avec une SOFC développant une puissance électrique de 1 kW a été réalisé au Politecnico di Torino. Le cinquième chapitre présente les premières étapes du développement d'un empilement SOFC réalisé au Politecnico, ainsi que le dispositif expérimental utilisé pour le couplage.

Bibliographie

- [1] James Murray and David King. Climate policy : Oil's tipping point has passed. *Nature*, 481 :433–435, 2012.
- [2] Commission Européenne. Directive n° 2009/28/ce du 23/04/09 relative à la promotion de l'utilisation de l'énergie produite à partir de sources renouvelables.
- [3] Pierre Malbrunot and Farida Darkrim-Lamari. Combustible hydrogène - production. *Techniques de l'ingénieur*, be8565.
- [4] E Maca Gray, C J Webb, J Andrews, B Shabani, P J Tsai, and S L I Chan. Hydrogen storage for off-grid power supply. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(1) :654–663, 2010.
- [5] Jinyang Zheng, Xianxin Liu, Ping Xu, Pengfei Liu, Yongzhi Zhao, and Jian Yang. Development of high pressure gaseous hydrogen storage technologies. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 :1048 – 1057, 2012.
- [6] Patricia Krawczak. Réservoirs haute pression en composites. *Techniques de l'ingénieur*, AM 5 530.
- [7] Jean Gallarda. Liquéfaction de l'hydrogène. *Techniques de l'ingénieur*, j3603.
- [8] Salvador M. Aceves, Francisco Espinosa-Loza, Elias Ledesma-Orozco, Timothy O. Ross, Andrew H. Weisberg, Tobias C. Brunner, and Oliver Kircher. High-density automotive hydrogen storage with cryogenic capable pressure vessels. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(3) :1219 – 1226, 2010.
- [9] I P Jain, Pragya Jain, and Ankur Jain. Novel hydrogen storage materials : A review of lightweight complex hydrides. *Journal of Alloys and Compounds*, 503(2) :303–339, 2010.
- [10] B Sakintuna, F Lamari-Darkrim, and M Hirscher. Metal hydride materials for solid hydrogen storage : A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(9) :1121–1140, June 2007.
- [11] I P Jain, Chhagan Lal, and Ankur Jain. Hydrogen storage in Mg : A most promising material. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(10) :5133–5144, 2010.
- [12] A. Chaise, P. de Rango, P. Marty, and D. Fruchart. Experimental and numerical study of a magnesium hydride tank. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(12) :6311–6322, June 2010.
- [13] J. Charbonnier. *Etude de deux types d'hydrures métalliques pour le stockage réversible de grandes quantités d'hydrogène*. PhD thesis, Université Joseph Fourier, 2006.
- [14] A. Chaise. *Etude expérimentale et numérique de réservoirs d'hydrure métallique*. PhD thesis, Université Joseph Fourier, 2008.

- [15] J Huot, G Liang, S Boily, A Van Neste, and R Schulz. Structural study and hydrogen sorption kinetics of ball-milled magnesium hydride. *Journal of Alloys and Compounds*, 295 :495–500, 1999.
- [16] P. de Rango, A. Chaise, J. Charbonnier, D. Fruchart, M. Jehan, P. Marty, S. Miraglia, S. Rivoirard, and N. Skryabina. Nanostructured magnesium hydride for pilot tank development. *Journal of Alloys and Compounds*, 446-447 :52–57, 2007.
- [17] A. Chaise, P. de Rango, P. Marty, D. Fruchart, S. Miraglia, R. Olivès, and S. Garrier. Enhancement of hydrogen sorption in magnesium hydride using expanded natural graphite. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(20) :8589–8596, October 2009.
- [18] www.mcphy.com.
- [19] P. Stevens, F. Novel-Catin, A. Hammou, C. Lamy, and M. Cassir. Piles à combustibles. *Techniques de l'ingénieur*, D3340.
- [20] Subhash C Singhal and Kevin Kendall. *High temperature solid oxide fuel cell, Fundamentals, Design and Application*. Elsevier, 2003.
- [21] Callux residential project under way in Germany. *Fuel Cells Bulletin*, 2008(11) :3–4, November 2008.

Chapitre 2

Évolution des propriétés de l'hydruure de magnésium activé au cours des cycles d'hydruration

Sommaire

2.1	Introduction	29
2.2	Evolution des propriétés de sorption	29
2.2.1	Préparation des échantillons	30
2.2.2	Cinétiques de réaction	31
2.2.3	Evolution de la capacité de stockage massique	42
2.3	Evolution des propriétés thermiques	43
2.3.1	Dispositif expérimental	45
2.3.2	Résultats expérimentaux	45
2.4	Expansion des composites	46
2.4.1	Description du dispositif expérimental	49
2.4.2	Résultats	53
2.4.3	Conclusions	60
2.5	Comportement du matériau en réservoir	61
2.5.1	Description du dispositif expérimental	61
2.5.2	Résultats	64
2.6	Conclusions	69
	Références bibliographiques	72

2.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude du comportement de l'hydrure de magnésium au cours des cycles d'hydruration. L'utilisation de l'hydrure de magnésium en tant que matériau de stockage pour des applications stationnaires implique que ses performances restent stables sur un grand nombre de cycles d'hydruration (typiquement 5000 cycles). Au regard des performances attendues pour les réservoirs, nous avons étudié les quatre aspects suivants :

- l'évolution des cinétiques de réaction
- l'évolution de la capacité de stockage
- l'évolution de la conductivité thermique
- l'expansion des composites à base de MgH_2 et les contraintes mécaniques engendrées

2.2 Evolution des propriétés de sorption

Le broyage de l'hydrure de magnésium par Ball-Milling (BM) permet de produire des poudres avec une microstructure très fine [1]. Après une heure de broyage, l'analyse par diffraction des rayons X montre que les grains d'hydrure de magnésium ont atteint une taille de l'ordre de quelques nanomètres permettant de réduire les chemins de diffusion de l'hydrogène et donc de favoriser des cinétiques de réaction rapides. Cependant, dès les premiers cycles d'hydruration, on observe une recristallisation importante qui conduit à une augmentation significative de la taille des grains de MgH_2 [2]. De façon surprenante, ces changements microstructuraux ne semblent pas avoir d'influence sur les cinétiques de réaction.

Dehouche et al. [3] ont étudié l'évolution de la capacité de stockage et des cinétiques de sorption de poudre d'hydrure de magnésium co-broyées avec 5 % m. de vanadium au cours des cycles. Ces poudres ont été cyclées 2000 fois en utilisant de l'hydrogène très pur (99,999 %). Après 2000 cycles les auteurs observent une légère augmentation de la capacité de stockage. La cinétique d'absorption n'est pas affectée par les cycles, par contre une légère diminution de la cinétique de désorption est observée. Une étude similaire mais avec un additif de nature différente (Cr_2O_3) a été proposée par les mêmes auteurs [4]. Après 1000 cycles, une légère augmentation de la capacité de stockage est également mise en évidence. Par contre, une diminution importante de la cinétique de désorption est observée. Les auteurs associent ce résultat à une augmentation de la taille des grains d'hydrure de magnésium au cours des cycles.

Paik et al. ont étudié le vieillissement de poudres d'hydrure de magnésium broyées sans additif [5]. Après 6 cycles d'hydruration, les auteurs observent une augmentation importante de la taille des grains d'hydrure. Parallèlement, une diminution de la taille moyenne des particules de poudre attribuée au phénomène de décrépitation sous hydrogène est observée en microscopie électronique à balayage. Dans une seconde étude, les mêmes auteurs observent que c'est lors de la première désorption que l'évolution de la taille des cristallites est la plus importante [6].

Plus récemment, Malka et al. [7] ont étudié le comportement au cours des cycles de poudres d'hydrure de magnésium co-broyées avec 0,2 % mol. de ZrF_4 . Ils observent une croissance des grains de MgH_2 : d'une taille initiale de 10 nanomètres après broyage, ceux-ci atteignent plusieurs centaines de nanomètres après 50 cycles d'hydruration. Au

cours de ces 50 cycles, ils observent également une diminution de la capacité de stockage.

Toutes ces études mettent en évidence une augmentation de la taille des grains d'hydrure de magnésium dès les premiers cycles. Une diminution de la capacité de stockage suivie d'une ré-augmentation est également observée dans tous les cas.

Au cours de sa thèse, A. Chaise a comparé les cinétiques de désorption lors des deux premiers cycles d'hydruration pour de l'hydrure de magnésium pur et de l'hydrure de magnésium co-broyé avec 5 % at. de vanadium [8]. Dans tous les cas, une augmentation importante de la taille des cristallites de MgH_2 est observée après le premier cycle par DRX. Cependant, pour l'échantillon contenant 5 % at. de vanadium, la cinétique de désorption est plus rapide au deuxième cycle, alors qu'elle est légèrement dégradée pour l'échantillon ne contenant pas d'additif. Dans une étude récente sur des multi-couches de Mg-AlTi dont ils font varier l'épaisseur, R. Zahiri et al. observent que l'ajout d'une proportion relative croissante d'additif permet de retarder la dégradation des cinétiques de réaction [9]. Les auteurs associent cette évolution des cinétiques à l'évolution de la taille des cristallites de MgH_2 au cours de cycles. Ils montrent que les grains d'additif dispersés à la surface des particules de magnésium permettent de limiter la croissance cristalline et le frittage, et donc de limiter la dégradation des cinétiques.

S. Garrier a étudié le vieillissement au cours des cycles de deux lots de poudres de MgH_2 co-broyées respectivement avec du vanadium et un alliage Ti-V-Cr, puis compactées [10]. Comme dans les études citées précédemment, il observe une diminution de la capacité de stockage lors des 20 premiers cycles puis une ré-augmentation. Il observe également une homogénéisation de la taille des particules au cours des cycles sous hydrogène.

Pour comprendre les mécanismes intervenant au cours des cycles et leurs conséquences sur les propriétés de sorption de l'hydrure de magnésium, nous avons étudié plusieurs lots de poudre préparés avec différents additifs. Des mesures de cinétiques et de capacité de stockage ont été réalisées sur ces échantillons cyclés. Nous avons cherché à mettre en évidence l'existence d'un lien entre cette évolution des propriétés du matériau et une évolution de la microstructure. Les échantillons ont été caractérisés en microscopie électronique en transmission et par diffraction des rayons X.

2.2.1 Préparation des échantillons

Les matériaux étudiés ont été préparés par la société McPhy Energy par co-broyage d'hydrure de magnésium avec des métaux de transition ou alliage de métaux de transition. Quatre lots de poudre seront étudiés dans ce chapitre. Le lot N°1 est obtenu par co-broyage d'hydrure de magnésium avec 8 % m. de vanadium. Les lots N°2 et N°3 contiennent respectivement 4 % m. et 8 % m. d'un alliage bcc composé de titane, vanadium et chrome ($Ti_{0,5}V_{1,9}Cr_{0,6}$). Le lot N°4 ne contient pas d'additif. Ces quatre lots de poudre, ont été broyés dans des conditions identiques. Enfin, le lot N°5 a été préparé par l'entreprise MCP Technologie par co-broyage d'hydrure de magnésium et de vanadium dans des conditions de broyage qui peuvent différer légèrement. Le tableau 2.1 récapitule les quantités d'additif présentes dans chacun des lots de poudre étudiés.

Pour s'affranchir des problèmes de contamination par des gaz ou impuretés, tous les échantillons ont été préparés en boîte à gants sous atmosphère d'argon, et de l'hydrogène haute pureté (99,999 %) a été utilisé pour cycliser le matériau.

Lot N °	Additif
1	8% m. V
2	4% m. TiVCr
3	8% m. TiVCr
4	MgH_2 pur
5	8% m. V

TABLE 2.1 – Les différents lots de poudre étudiés

2.2.2 Cinétiques de réaction

Mécanismes d'hydruration

La formation d'un hydrure métallique peut être décrite par la succession de quatre étapes [11] :

- Transport des molécules d'hydrogène à l'interface solide/gaz
- Dissociation des molécules d'hydrogène en surface
- Diffusion des atomes d'hydrogène dans la maille cristalline du magnésium pour former une solution solide (phase α)
- Précipitation de la phase hydrure β (germes de nucléation)
- Croissance de la phase β à partir des germes de nucléation

Ces étapes étant successives, la cinétique de réaction globale sera contrôlée par le phénomène le plus lent. Selon l'hydrure et/ou les conditions expérimentales appliquées, le phénomène limitant la vitesse de réaction ne sera pas le même. Dans le cas particulier de l'hydrure de magnésium, Huot et al. identifient la seconde étape comme étant le phénomène limitant la cinétique de réaction. Après activation des poudres de MgH_2 par co-broyage avec des métaux de transition, c'est la cinquième étape, généralement contrôlée par la diffusion de l'hydrogène à travers l'hydrure, qui devient limitante [12].

A. Chaise a étudié les cinétiques de réaction de l'hydrure de magnésium activé par co-broyage avec 5 % at. de vanadium [8]. Lors de l'absorption, il observe une première étape de réaction très rapide puis une seconde étape, beaucoup plus lente en fin de réaction. Plus la température imposée est basse et plus la transition vers la seconde étape intervient rapidement (figure 2.1).

La figure 2.2 illustre le modèle proposé par Asakuma et al. [13] pour représenter la croissance de la phase β en fonction de la densité de sites de nucléation. Les sites de nucléation sont dispersés de façon homogène en surface d'un grain métallique. Deux cas sont distingués :

- Cas 1 : faible densité de sites de nucléation. Les germes croissent d'abord, sans former d'enveloppe continue. En fin de réaction, l'hydrogène doit néanmoins diffuser à travers la phase β pour atteindre le centre de la particule toujours constitué de la phase α .
- Cas 2 : forte densité de sites de nucléation. L'enveloppe continue de phase β se forme plus rapidement.

La diffusion de l'hydrogène dans la phase β est beaucoup plus lente que dans la phase α [14]. Ainsi, le second cas conduit à une cinétique de réaction plus lente. Friedlmeier et al. [15] ont montré que la densité de sites de nucléation est liée au rapport entre la pression appliquée et la pression d'équilibre $\frac{P}{P_{eq}}$. Plus ce rapport est éloigné de 1 et plus la densité de

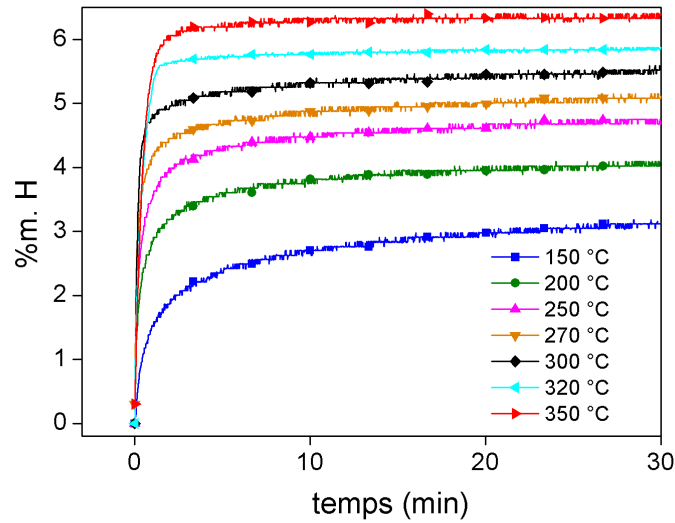


FIGURE 2.1 – Cinétiques d'absorption mesurées à 1MPa pour différentes températures sur un échantillon de poudre de MgH_2 co-broyée avec du vanadium [8]

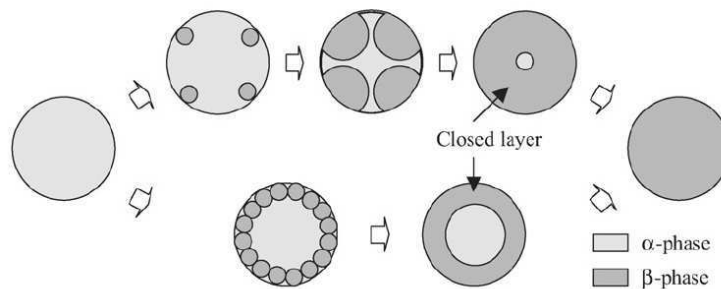


FIGURE 2.2 – Modèle pour la précipitation de la phase $\beta - MgH_2$ [13]

sites de nucléation augmente. Ce modèle apporte une explication possible du phénomène observé par A. Chaise (figure 2.1). En effet, pour une pression appliquée donnée, plus la température imposée est faible et plus la pression d'équilibre correspondante diminue. La densité de sites de nucléation augmente donc, ce qui conduit à la formation prématurée d'une enveloppe continue de phase β .

La désorption de l'hydrogène suit les mêmes étapes que celles décrites précédemment mais dans l'ordre inverse. La figure 2.3 représente le modèle proposé par Asakuma et al. pour la désorption de l'hydrogène [13]. Dans ce cas, plus la densité de sites de nucléation est grande et plus la réaction est rapide. En effet la distance de diffusion dans la phase β diminue avec l'augmentation de la densité de sites. Dans ce cas, on a donc intérêt à accroître la différence entre la pression appliquée et la pression d'équilibre.

Mesure des cinétiques de réaction

Les mesures de cinétique et de capacité de stockage ont été réalisées avec un appareil utilisant la méthode volumétrique de Sievert. Ce dispositif (HERA C2-3000) calcule les

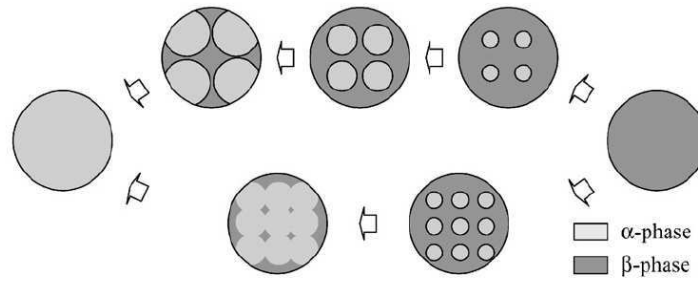


FIGURE 2.3 – Modèle correspondant à la désorption de l'hydrogène [13]

volumes d'hydrogène absorbés ou désorbés en mesurant les variations de pression différentielle entre une chambre contenant un échantillon et une chambre de référence.

La mesure des cinétiques doit se faire à température constante. Du fait de la forte endo ou exothermicité des réactions, les mesures peuvent être faussées par une déviation en température de l'échantillon [8]. Pour éviter ce problème, la masse de l'échantillon doit être faible devant la masse du porte échantillon. Les variations de température lors des réactions de sorption peuvent ainsi être limitées grâce à l'inertie thermique du porte échantillon. On mesure des échantillons d'une masse égale à 80 mg dans un porte échantillon de 100 g. La déviation en température attendue dans ce cas est inférieure à 20 °C. Les réactions de désorption étant endothermiques, cette déviation en température conduit à des cinétiques apparentes plus lentes. Ceci pourrait expliquer en partie les différences de cinétique observées entre l'absorption et la désorption dans les résultats présentés dans la suite de ce chapitre.

La figure 2.4 présente les cinétiques de réaction des différents lots de poudre mesurées à 280 °C en appliquant une pression d'hydrogène de 800 kPa en absorption et de 15 kPa en désorption. Dans ces conditions de température et de pression, les cinétiques de réaction des poudres d'hydrure de magnésium broyées sans additif (lot N°4) sont très lentes (environ 40 min) et ne sont pas représentées sur cette figure.

En présence d'additif, tous les lots présentent des temps d'absorption comparables. Dans un premier temps l'absorption d'hydrogène est très rapide, puis le taux de réaction diminue. Ce résultat est en accord avec le modèle de Akasuma présenté précédemment. La phase de réaction rapide correspond à la croissance tri-dimensionnelle des grains d'hydrure à partir des sites de nucléation jusqu'à la formation d'un enveloppe continue de phase $\beta - MgH_2$. La seconde étape, très lente, est limitée par la diffusion de l'hydrogène à travers cette enveloppe.

En désorption, les lots 1, 3 et 5 ont des comportements très semblables. On observe peu de différences entre les échantillons contenant du vanadium (lots 1 et 5) et celui contenant l'alliage TiVCr à quantité égale (lot 3). Par contre, pour le lot 2 qui contient deux fois moins d'additif, un temps d'incubation préalable à la désorption est observé. Selon Huot et al. la réaction de désorption est initiée à l'interface entre les particules d'additif et la phase MgH_2 [16, 12]. La quantité d'additif est donc un paramètre important.

La figure 2.5 présente les cinétiques de réaction des échantillons 2 et 4 mesurées à 340 °C, 1000 kPa en absorption et à 340 °C, 15 kPa en désorption. Les cinétiques de désorption et d'absorption de l'échantillon ne contenant pas d'additif sont beaucoup plus lentes. Les cinétiques de réaction de cet échantillon sont limitées par la dissociation/re-combinaison

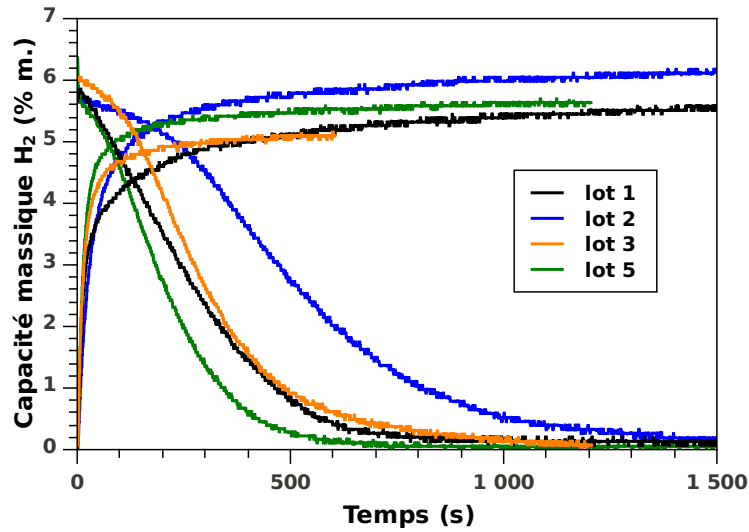


FIGURE 2.4 – Cinétiques d’absorption et de désorption des différents lots de poudre mesurées à 280 °C pour des pressions de 800 kPa en absorption et 15 kPa en désorption

lot	T (°C)	P_{des} (kPa)	P_{des} (kPa)
1, 2, 3, 5	280	15	800
4	340	15	800

TABLE 2.2 – Conditions expérimentales utilisées pour les cycles d’hydruration des différents lots de poudre

des molécules d’hydrogène en surface des grains.

Les cinq lots de poudre ont subi 30 cycles d’hydruration dans le dispositif HERA. Ces cycles ont été réalisés pour les conditions expérimentales regroupées dans le tableau 2.2. Les cinétiques de réaction du lot 4 étant très lentes à 280 °C, les cycles d’hydruration ont été réalisés à une température plus élevée (340 °C) pour ce lot de poudre.

La figure 2.6 présente les cinétiques de réaction des différents lots de poudre après 30 cycles d’hydruration à 280 °C. Pour les lots 3 et 5, on observe une légère diminution du temps de désorption. Ceci peut être dû à une amélioration de la conductivité thermique effective de l’échantillon. En effet après 30 cycles à 280 °C, on observe un phénomène d’agglomération des particules de poudre.

L’évolution de la taille moyenne des particules de poudre pourrait également expliquer cette amélioration des cinétiques. Après broyage, les poudres de MgH_2 présentent une granulométrie moyenne inférieure au micron. Cependant, ces poudres contiennent également des particules d’hydrure de magnésium de l’ordre de la dizaine de microns [17, 8]. Lors de sa thèse, S. Garrier a observé une homogénéisation de la taille des particules d’hydrure de magnésium après 80 cycles [18]. Ce phénomène a également été observé par Paik et al. [6]. Malgré la ductilité du magnésium, une fragmentation des grains les plus gros ($> 1\mu m$) intervient au cours des cycles d’hydruration. Lors du premier cycle (figure 2.4), en particulier pour le lot 3, on observe une courte période d’activation en début de désorption qui n’apparaît plus au trentième cycle (figure 2.6). Le phénomène de décrépitation décrit précédemment tend à augmenter la surface spécifique des échantillons et pourrait favoriser le transport d’hydrogène à l’interface solide/gaz en début de réaction.

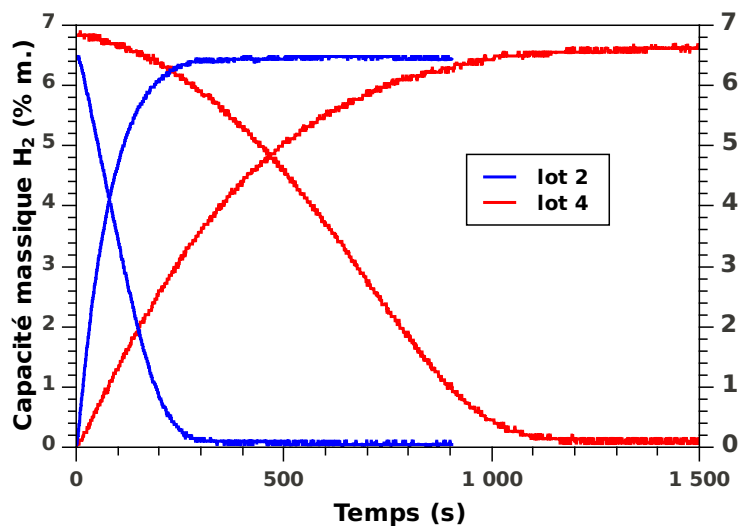


FIGURE 2.5 – Cinétiques de réaction des lots 2 et 4 mesurées à 340 °C pour des pressions de 800 kPa an absorption et 15 kPa en désorption

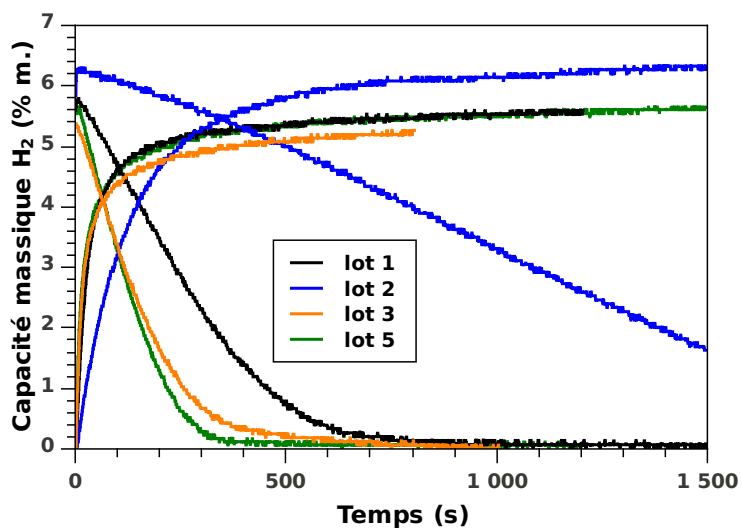


FIGURE 2.6 – Cinétiques de réaction des lots 1, 2, 3 et 5 à 280 °C après 30 cycles

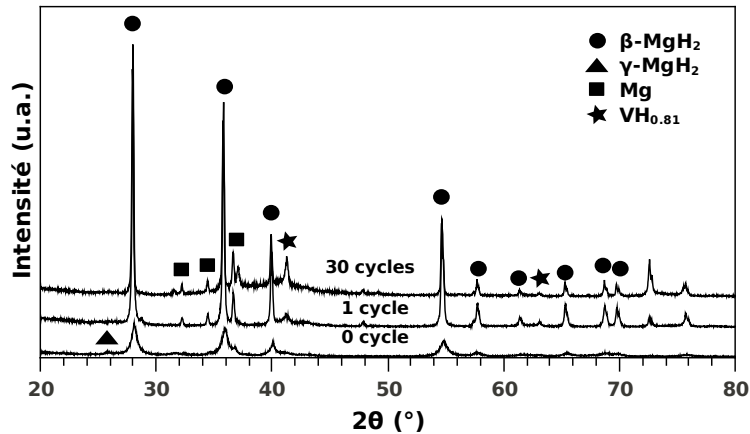


FIGURE 2.7 – Diagramme de DRX d'échantillons du lot N°2 cyclés 0, 1, 30 et fois

Le lot 2 (4 % m. *TiVCr*) fait apparaître une dégradation importante des cinétiques tant en désorption qu'en absorption. Une pollution du matériau par des impuretés contenues dans l'hydrogène (H_2O , O_2 , N_2 ...) est exclue dans la mesure où plusieurs échantillons issus du même lot ont conduit aux mêmes observations, et où seul le lot N°2 est affecté. La dégradation des cinétiques est vraisemblablement liée à une évolution plus marquée de la microstructure (recristallisation, frittage) lorsque la quantité d'additif est plus faible.

La figure 2.7 présente les diagrammes de DRX d'échantillons du lot N°2 cyclés 0, 1 et 30 fois. On observe une diminution importante des raies de diffraction qui traduit une recristallisation de l'hydru de magnésium dès le premier cycle. L'évolution de la nanostructure est moins marquée au cours des cycles suivants. Le même comportement a été observé pour tous les lots de poudre.

Pour étudier l'évolution de la taille des cristallites au cours des 30 premiers cycles, des expériences de DRX en haute résolution ont été réalisées sur la ligne ID31 de l'ESRF. Le lot N°3 (8 % m. de *TiVCr*) nous ayant été fourni tardivement, il n'a pas été possible de le caractériser avec cet instrument. La figure 2.8 présente les diffractogrammes obtenus sur les échantillons de poudre non cyclés. On observe des pics de diffraction larges et peu intenses caractéristiques d'un matériau mal cristallisé, présentant une forte densité de défauts structuraux induits lors du broyage mécanique ([17], [8]). La formule de Scherrer (équation 2.1) permet de corrélérer la largeur des pics de diffraction à la taille des cristallites.

$$D_v = \frac{K\lambda}{\beta_l \cos(\theta)} \quad (2.1)$$

D_v : taille des domaines de diffraction cohérents pondérés par le volume (cristallites)

λ : longueur d'onde sélectionnée par le monochromateur

$K = 0,94$: constante de Scherrer

β_l : contribution à la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction due à la taille des cristallites

Le tableau 2.3 regroupe les tailles de cristallites calculées avec la formule de Scherrer pour les différents lots de poudre à l'issue du broyage. Les lots 1 et 2 ont été broyés strictement dans les mêmes conditions. On observe cependant pour ce lot une réduction

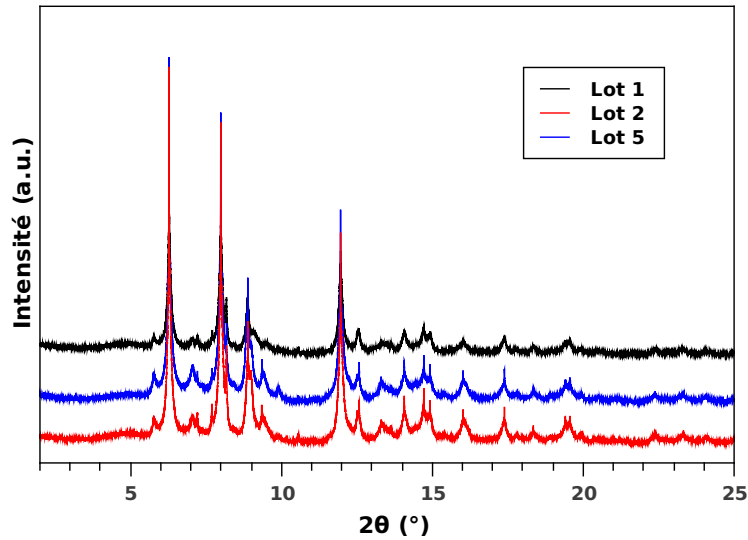


FIGURE 2.8 – Diagramme de DRX des lots 1, 2 et 5 après broyage

Taille des cristallites (nm)	0 cycle	30 cycles
Lot N°1 (8 % m. V)	58	1213 (3,96 %)
Lot N°2 (4 % m. TiVCr)	21	6836 (4,81 %)
Lot N°5 (8 % m. V)	141	1684 (6,59 %)

TABLE 2.3 – Taille des cristallites de MgH_2 calculée par affinement Rietveld après 30 cycles d'hydruration

plus importante de la taille des cristallites. Les propriétés mécaniques des deux matériaux utilisés comme additif sont très différentes : le vanadium est ductile alors que l'alliage TiVCr est fragile. Il semble que les particules de TiVCr, plus dures que celles de vanadium, participent à la réduction de la taille des cristallites d'hydrure de magnésium au cours du broyage [19]. La figure 2.9 présente un zoom sur l'intervalle $6.09^\circ < 2\theta < 6.49^\circ$ et permet de comparer les pics de diffraction correspondant à l'hydrure de magnésium pour les trois lots de poudre. La forme de ces pics semble résulter de la superposition d'un pic très large et d'un pic plus étroit, et laisse penser qu'il y aurait une distribution bi-modale de la taille des cristallites de MgH_2 . Cette distribution hétérogène serait moins marquée pour les poudres du lot N°2.

La taille des cristallites après 30 cycles (figure 2.10) a été calculée par la méthode de Rietveld par D. Planté en thèse à l'Institut Néel. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 2.3. On observe une forte augmentation de la taille des cristallites après 30 cycles. Bien que la température de réaction reste très en deçà de la température de fusion du magnésium (650°C), cette recristallisation est favorisée par une très forte densité de défauts structuraux induite lors du broyage mécanique. La taille des cristallites dans l'échantillon contenant 4 % m. de TiVCr (lot N°2) est deux fois plus importante que pour les échantillons contenant 8 % m. de vanadium (lots 1 et 5). La dégradation de cinétique observée pour le lot 2 est très probablement liée à cette évolution de la microstructure. On observe également que la taille des cristallites dans les échantillons des lots 1 et 5 cyclés 30 fois est similaire malgré des conditions de broyage légèrement différentes.

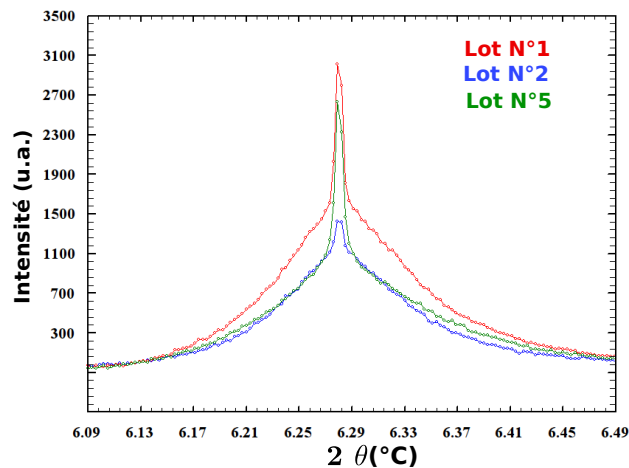


FIGURE 2.9 – Zoom sur un pic

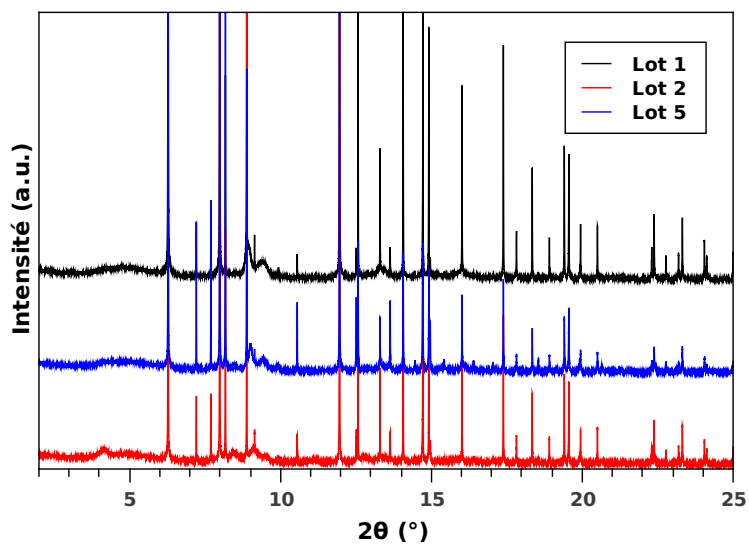


FIGURE 2.10 – Diagramme de DRX des lots 1, 2 et 5 après 30 cycles

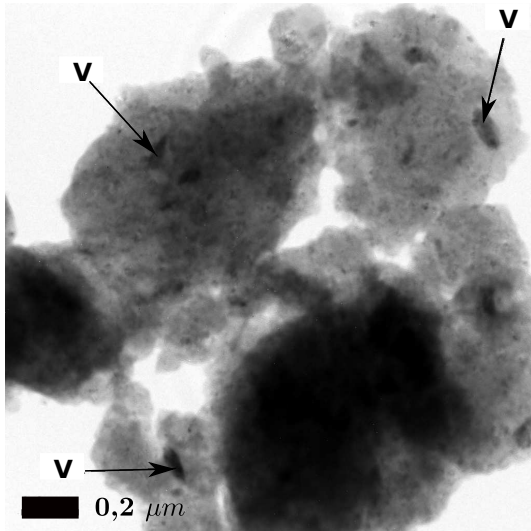


FIGURE 2.11 – Image en champ clair d'un échantillon du lot N°1 (8 % m. V) non cyclé

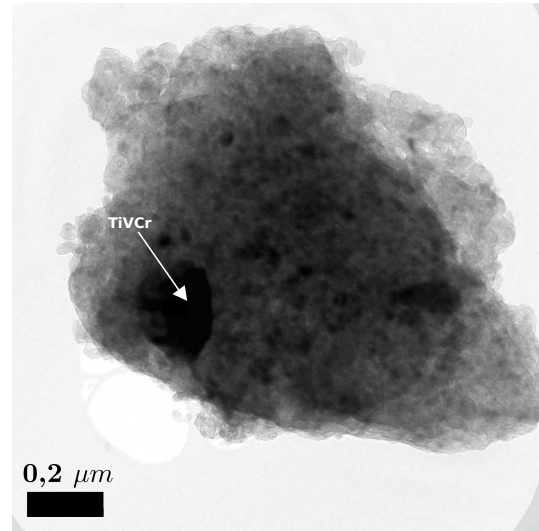


FIGURE 2.12 – Image en champ clair d'une particule de magnésium comportant un grain de TiVCr (lot N°2, non cyclé)

Ces résultats montrent que la quantité ou la nature de l'additif joue un rôle important dans l'évolution de la microstructure au cours des cycles d'hydruration. Il est possible que la dispersion des additifs, c'est à dire leur répartition par rapport aux particules d'hydrure de magnésium soit la cause des différences de comportement observées. Pour étudier la dispersion des additifs, des échantillons des lots 1 et 2 ont été observés avant et après 30 cycles en Microscopie Électronique à Transmission (MET). Les premières observations au MET ont été réalisées avec M. Bacia à l'institut Néel. Les images sélectionnées et présentées dans la suite de ce chapitre sont représentatives des échantillons étudiés.

En microscopie électronique en transmission, plusieurs modes d'imagerie peuvent être utilisés. En mode "champ clair", l'image est formée à partir de tous les faisceaux transmis et diffractés. Les zones les plus sombres correspondent aux parties de l'échantillon les plus épaisses ou aux éléments chimiques les plus lourds. Sur ces images, les grains de vanadium et de TiVCr apparaissent donc sous forme de taches plus sombres. On utilise l'analyse dispersive en énergie (EDX) pour confirmer la nature des éléments chimiques présents au niveau de ces taches. Les figures 2.11 et 2.12 présentent des images en champ clair de particules de magnésium, respectivement des lots 1 et 2. Sur la figure 2.12 on observe une particule de TiVCr d'environ 200 nm. L'analyse chimique montre que les autres zones sombres présentes sur cette particule de magnésium ne contiennent pas de TiVCr et sont donc dues à l'épaisseur de la particule de Mg. On observe la présence de grains de TiVCr de taille de l'ordre de 100 nm sur des particules de magnésium de l'ordre du micron. Sur la figure 2.11 on observe la présence de grains de vanadium de forme allongée, d'environ 100 nm de longueur et 50 nm de largeur. Les grains d'additif semblent plus petits et mieux dispersés que dans le lot N°2. La quantité d'additif est deux fois supérieure dans le lot N°1, mais cela ne permet pas d'expliquer, a priori la différence de taille entre les particules de TiVCr et celles de V. L'image obtenue étant une projection en deux dimensions, il n'est pas possible de déterminer si les particules de l'alliage sont localisées en surface ou prises dans le volume des particules de magnésium.

Les clichés de diffraction des électrons obtenus pour les échantillons des lots 1 et 2

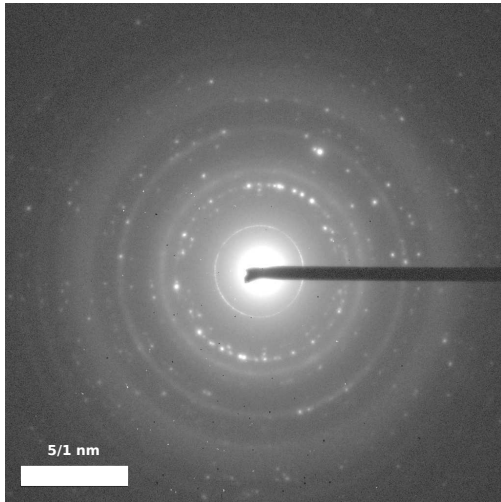


FIGURE 2.13 – Cliché de diffraction des électrons pour un échantillon non cyclé du lot N°1

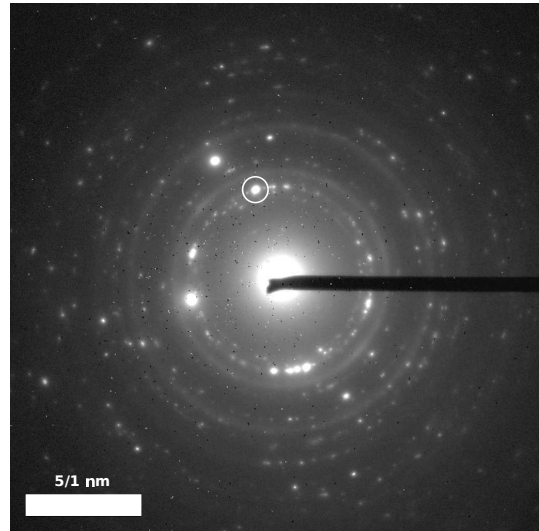


FIGURE 2.14 – Cliché de diffraction des électrons pour un échantillon non cyclé du lot N°2

sont présentés, respectivement, sur les figures 2.13 et 2.14. On observe des cercles diffus, caractéristiques de la présence de cristallites nanométriques. L'hydrogène contenu dans l'échantillon est rapidement désorbé dans le microscope sous l'effet du faisceau d'électrons. Parallèlement à la disparition des cercles correspondant à la phase $\beta\text{-MgH}_2$, on observe la formation d'oxyde de magnésium (MgO).

En champ sombre, l'image est formée à partir d'un faisceau diffracté particulier. Les zones de l'échantillon qui diffractent à un angle différent apparaissent sombres. Les figures 2.15 et 2.16 présentent des images en champ sombre obtenues, respectivement pour des échantillons des lots 1 et 2. Les taches claires sur la figure 2.16 correspondent à des cristallites de Mg ayant tous la même orientation. La taille de ces cristallites est de l'ordre de 10-50 nm, ce qui est en accord avec les résultats obtenus par la formule de Scherrer.

Par contre, les distances interréticulaires correspondantes au vanadium et au TiVCr sont très proches des distances correspondantes au MgO, et il n'est pas possible de différencier avec certitude les deux structures sur les clichés de diffraction des électrons. On ne peut donc pas utiliser des images en champ sombre pour étudier la dispersion des additifs. D'autres techniques d'analyse doivent être utilisées pour déterminer s'il existe une dispersion des particules d'additif à plus petite échelle.

Cette étude en MET a été poursuivie dans le cadre d'une collaboration avec l'Institut de Chimie et des Matériaux de Paris-Est (ICMPE) qui dispose d'un porte objet cryogénique et étanche (figure 2.17). Les échantillons de poudre sont placés sur le porte objet en boîte à gants et sont ensuite transférés dans le microscope sans être en contact avec l'air. Le phénomène de désorption in-situ dû à l'énergie du faisceau d'électron est considérablement retardé par l'utilisation d'un porte objet cryogénique. Le microscope est équipé d'un dispositif de balayage (STEM) et permet de réaliser des cartographies chimiques à partir d'analyse dispersive en énergie (EDX) ou de spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS).

Des images en champ clair des échantillons des lots 1 et 2 cyclés 30 fois sont présentées, respectivement, sur les figures 2.18 et 2.19. On observe des particules d'hydrure de magnésium de forme légèrement allongée, plus grosses et mieux cristallisées que dans les

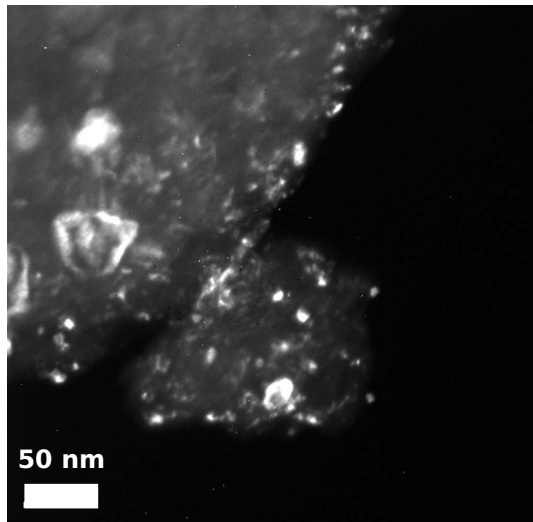


FIGURE 2.15 – Image en champ sombre d'un échantillon non cyclé du lot N°1 (8 % m. V)

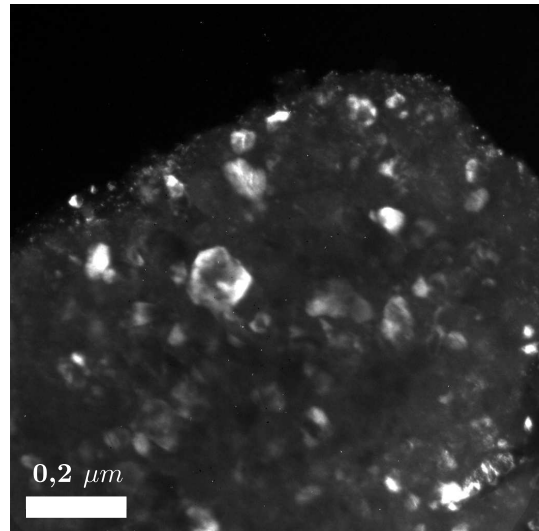


FIGURE 2.16 – Image en champ sombre d'un échantillon non cyclé du lot N°2 (4 % m. V)

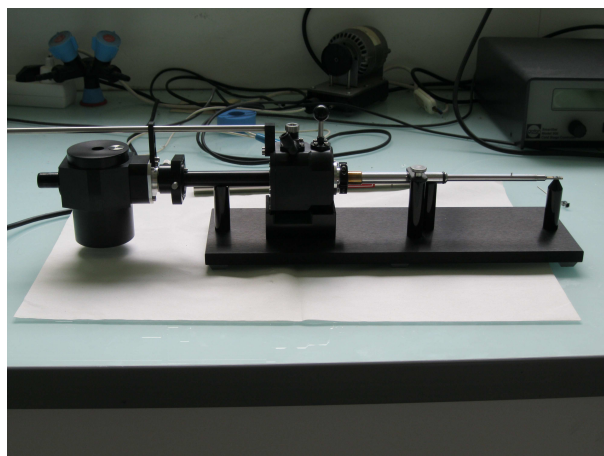


FIGURE 2.17 – Porte objet cryogénique et étanche de l'ICMPE

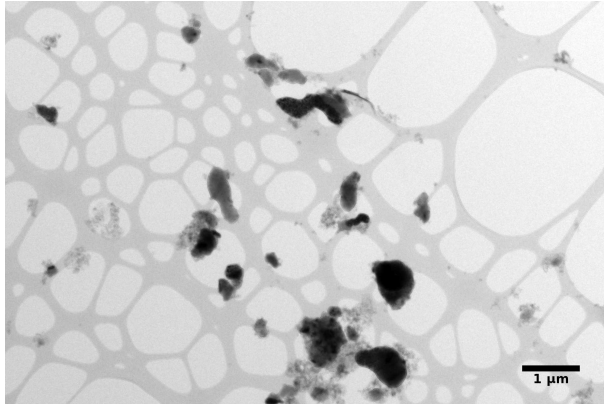


FIGURE 2.18 – Particules d'hydrure de magnésium du lot N°1 (8 % m. V) après 30 cycles

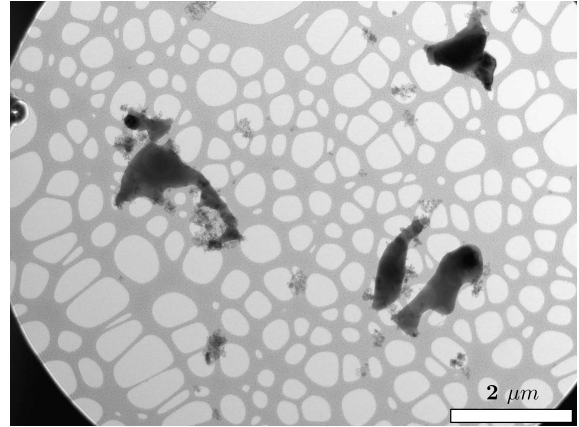


FIGURE 2.19 – Particules d'hydrure de magnésium du lot N°2 (4 % m. TiVCr) après 30 cycles

échantillons non cyclés. En analysant plusieurs zones des deux échantillons, on observe que les particules sont, en moyenne, plus grosses dans les échantillons du lot N°2. Ces observations confirment l'évolution différente de la microstructure des poudres des lots 1 et 2.

La figure 2.20 correspond à une observation réalisée par spectroscopie en énergie (EELS) sur une particule du lot N°1. Les zones qui contiennent du vanadium sont colorées en bleu. Les particules de vanadium ont une taille de l'ordre de 10 nm à 100 nm et semblent réparties de manière homogène à la surface des particules d'hydrure de magnésium.

Du fait de la superposition des raies d'énergie des éléments Ti, V et Cr il n'est pas possible d'utiliser la spectroscopie en énergie pour les échantillons du lot N°2. Cependant l'analyse en dispersion (EDX) montre qu'il n'y a pas d'additif en dehors des particules identifiées par le contraste en champ clair.

De manière générale, les particules de vanadium sont mieux réparties à la surface des particules de MgH_2 que les grains de TiVCr. Au cours du broyage, la quantité et la ductilité des additifs a probablement une influence sur leur dispersion par rapport aux particules d'hydrure de magnésium. Une meilleure dispersion des additifs semble limiter la recristallisation de l'hydrure. Des observations complémentaires, sur des échantillons contenant 8 % m. de TiVCr devraient permettre de déterminer si c'est la nature de l'additif ou la proportion d'additif introduite qui limite la recristallisation.

2.2.3 Evolution de la capacité de stockage massique

On définit la capacité massique de stockage w_t (% m.) comme la masse d'hydrogène absorbée rapportée à la masse de poudre dans l'état hydruré :

$$w_t = \frac{m_{H_2}}{m_{MgH_2} + m_{additif}} \quad (2.2)$$

La figure 2.21 représente l'évolution de cette capacité de stockage au fur et à mesure des cycles pour les cinq lots de poudre cyclés dans les conditions décrites précédemment (2.2). Le lot N°4 ne contenant pas d'additif, présente une capacité de stockage supérieure

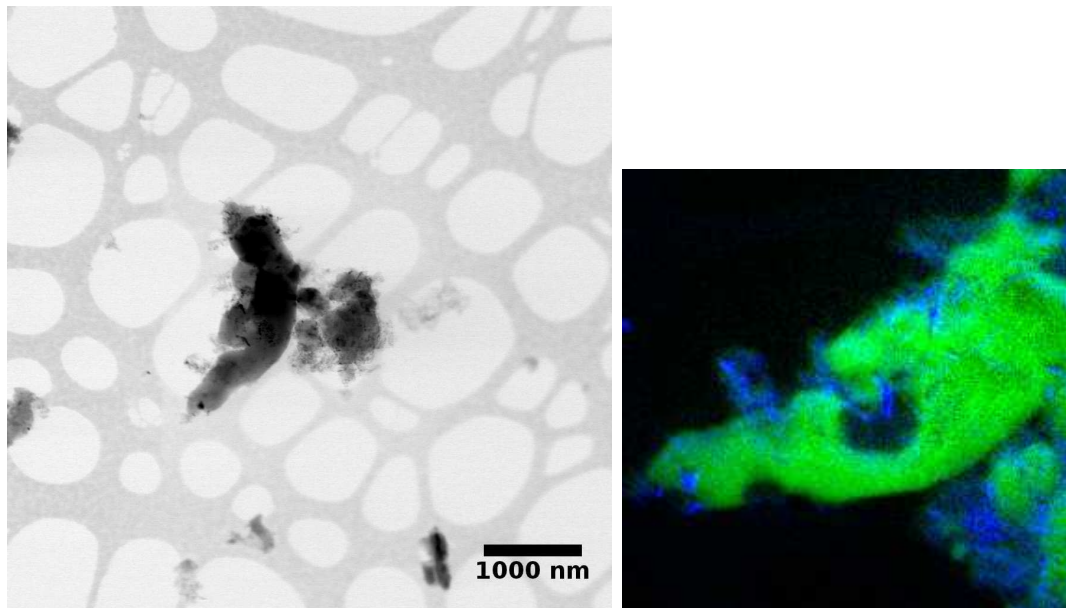


FIGURE 2.20 – Spectroscopie en énergie sur un échantillon du lot N°1 (8 % m. V)

à celle des autres lots. De même, le lot 2 ne contenant que 4 % m. d'additif présente une capacité intermédiaire. Pour tous les lots, on observe une diminution de capacité lors des 10 premiers cycles puis une ré-augmentation progressive. Les cinq courbes ont la même allure. Le mécanisme qui conduit à ce phénomène ne semble donc pas lié à la nature ou à la quantité d'additif.

La diminution initiale de capacité massique pourrait être liée au phénomène de croissance cristalline observé lors des tous premiers cycles. En effet, l'augmentation de la taille des cristallites amplifie l'influence du mécanisme de diffusion de l'hydrogène qui intervient en fin de réaction. Ce mécanisme étant beaucoup plus lent, la capacité maximale de stockage n'est atteinte qu'après un temps de réaction très long. Dans notre cas, pour limiter la durée des expériences ce temps n'est volontairement jamais atteint, de sorte que la capacité mesurée apparaît inférieure à la capacité initiale.

Ainsi que déjà rapporté par S. Garrier [18] et Paik et al. [6], nous observons (MEB) une fragmentation des particules de magnésium les plus grosses (de l'ordre de $100\mu\text{m}$) au fur et à mesure des cycles. L'augmentation de la surface spécifique des poudres résultant de ce phénomène pourrait permettre d'atteindre dans un second temps une capacité massique apparente plus élevée. L'allure des courbes de capacité résulterait ainsi de la compétition entre l'augmentation de la taille des cristallites lors des premiers cycles, et de la fragmentation des particules de poudre par décrépitation lors des cycles ultérieurs.

2.3 Evolution des propriétés thermiques

Du fait du caractère fortement endothermique (respectivement exothermique) des réactions de désorption (respectivement absorption), l'étude de la capacité de la chaleur de réaction à diffuser dans le matériau est primordiale pour le développement de réservoirs d'hydrure de magnésium. Lors de sa thèse, A. Chaise a mesuré la conductivité thermique des poudres d'hydrure de magnésium. Après co-broyage la poudre présente une conducti-

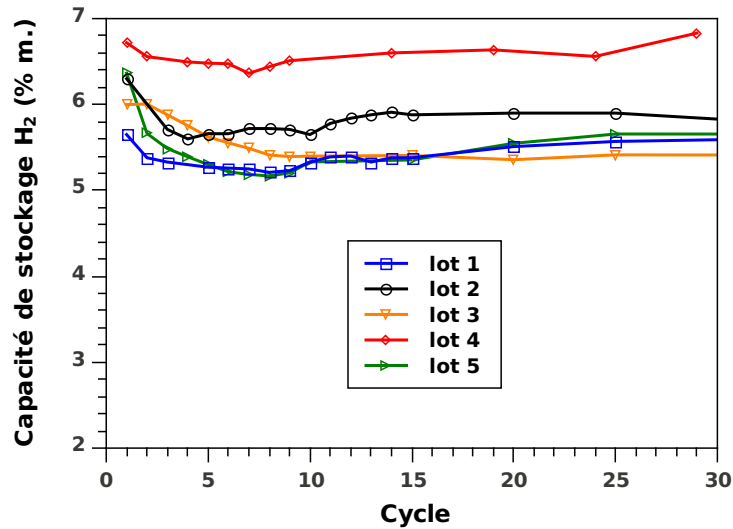


FIGURE 2.21 – Évolution de la capacité de stockage en fin d'absorption en fonction du nombre de cycles

tivité très faible, inférieure à $1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [8]. Des mesures ont également été réalisées en collaboration avec le PROMES sur des échantillons compactés avec du Graphite Naturel Expansé (GNE). Ces résultats montrent que la conductivité thermique des composites est nettement supérieure à celle de la poudre libre et qu'elle croît linéairement avec la quantité de GNE utilisée. Dans ces composites, une forte anisotropie entre la conductivité thermique mesurée parallèlement à l'axe de compression et celle mesurée perpendiculairement a été mise en évidence. Une étude de C. Pohlmann et al. sur des poudres de $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_{10}$ compactées avec du GNE confirme cette anisotropie entre la conductivité thermique radiale, fortement améliorée par l'ajout de GNE, et la conductivité thermique axiale [20]. Ces derniers montrent également que le taux de compression permet d'augmenter fortement la conductivité effective du matériau en diminuant la porosité.

Un dispositif de mesure de conductivité thermique basé sur la méthode des Conductances Thermiques Parallèles [21] a été développé au laboratoire par B. Zawilski. Ce dispositif permet de réaliser des mesures de conductivité thermique sur des composites d'hydrure de magnésium, sous vide et à température ambiante. Lors de sa thèse au Laboratoire, S. Garrier a utilisé ce dispositif pour étudier l'évolution de la conductivité thermique de composites soumis à différents traitements. Les effets des cycles d'hydruration, du recuit et de l'exposition à l'air ont été étudiés. Il a montré qu'après une dizaine de cycles d'hydruration, la capacité du matériau à transmettre la chaleur est augmentée d'un facteur deux. Ce phénomène a été attribué à la réduction de la densité de joints de grains lors de la recristallisation intervenant dès les premiers cycles. Par contre une exposition à l'air des composites conduit à une diminution de la conductivité thermique.

Des mesures complémentaires ont été réalisées dans ce même dispositif. Les échantillons mesurés ont ensuite été observés en microscopie électronique en transmission afin d'étudier les mécanismes conduisant à l'augmentation de conductivité thermique.

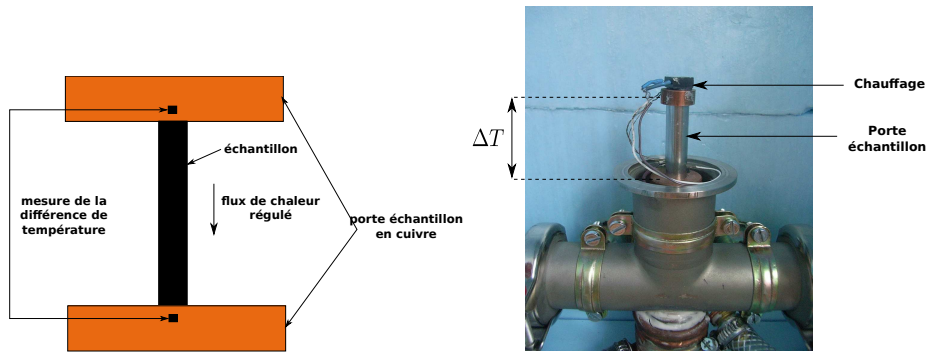


FIGURE 2.22 – Schéma de principe et photographie du dispositif de mesure de conductivité thermique

2.3.1 Dispositif expérimental

Description du dispositif

Le principe de la mesure consiste à appliquer un flux de chaleur contrôlé entre les deux extrémités d'un barreau composite de MgH_2 , puis à mesurer la différence de température induite à l'équilibre thermique. Cette mesure est répétée pour différentes valeurs de flux thermiques. La conductivité thermique est ensuite calculée à partir des dimensions de l'échantillon. La température de l'échantillon est régulée avec un bain thermostatique. Les mesures sont réalisées sous vide ($10^{-4} Pa$), à une température de $18\text{ }^\circ C$.

Préparation des échantillons

La mise en forme des échantillons se fait en boîte à gants. La poudre d'hydrure est mélangée avec 10 % m. de GNE puis placée dans une matrice de compression. Une pression uniaxiale de 1 t.cm^{-2} est ensuite appliquée. Pour étudier l'évolution de la conductivité thermique au cours des cycles d'hydruration, les échantillons compactés ont ensuite été cyclés dans le dispositif HERA à $340\text{ }^\circ C$ ($P_{des} = 15kPa$, $P_{abs} = 1MPa$). Pour obtenir une précision correcte sur le calcul de la conductivité thermique à partir de la conductance mesurée, la section de l'échantillon doit demeurer constante. Pour garantir des dimensions d'échantillon précises et reproductibles, une matrice de compression rectangulaire a été utilisée. Cependant, les composites ont tendance à se déformer au cours des cycles d'hydruration (voir figure 2.26), de sorte que les mesures des dimensions sont délicates à réaliser sur des échantillons cyclés. Après 10 cycles, on mesure un écart maximum de 0,2 mm sur les dimensions des échantillons déformés. Cet écart introduit une erreur de l'ordre de 8 % sur la mesure de la conductivité thermique.

2.3.2 Résultats expérimentaux

La conductivité thermique d'un échantillon issu du lot 1 a été mesurée avant de le cycler. On a ensuite comparé cette valeur à celle obtenue pour des échantillons cyclés 2, 5 et 10 fois. La figure 2.23 représente l'évolution de la conductivité thermique des composites en fonction du nombre de cycles. La conductivité thermique augmente de façon importante lors du premier cycle puis n'évolue que très peu au cours des cycles suivants.

Les images 2.24 et 2.25 obtenues en champ clair pour un échantillon du lot 1, respectivement avant et après un cycle d'hydruration, illustrent la recristallisation des grains

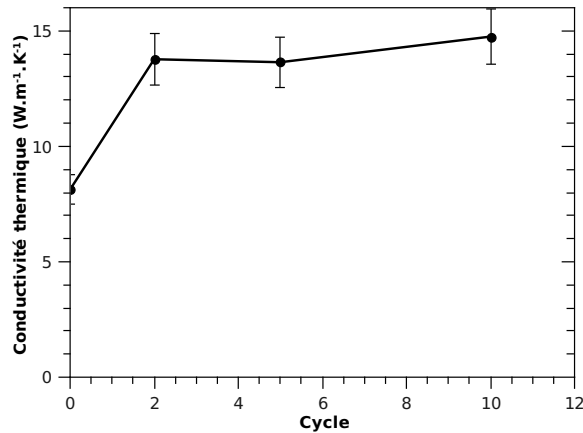


FIGURE 2.23 – Évolution de la conductivité thermique d'un composite (lot 1) contenant 10 % m. de GNE en fonction du nombre de cycles appliqués

d'hydrure de magnésium qui passent de quelques dizaines de nanomètres à une taille de l'ordre de plusieurs centaines de nanomètres. Cette recristallisation provoque une diminution de la densité de joints de grains, et favorise la diffusion de la chaleur dans le milieu [22].

Ces mesures confirment le lien entre l'évolution de la nanostructure des poudres de MgH_2 et l'évolution de la conductivité thermique au cours des cycles. Cependant, ces mesures ont été réalisées sous vide et à température ambiante. Ces conditions expérimentales sont très éloignées des conditions de fonctionnement réelles d'un réservoir d'hydrure de magnésium. Dans les conditions pratiques de température et de pression d'hydrogène, une contribution du flux gazeux (diffusion et convection) et des transferts radiatifs dans le milieu poreux est attendue. Un dispositif de mesure de conductivité thermique sous pression d'hydrogène et en température est en cours de montage au CRETA pour déterminer la conductivité thermique effective des composites de MgH_2 dans les conditions de fonctionnement d'un réservoir.

2.4 Expansion des composites

L'expansion des hydrures au cours des cycles d'hydruration est un problème connu et d'autant plus délicat qu'il conduit à l'apparition de contraintes mécaniques sur les parois des réservoirs. Cependant ce problème ne fait pour l'instant l'objet que de peu d'études. Différents phénomènes sont généralement connus pour provoquer une dilatation du matériau au cours des cycles d'hydruration et de déshydruration :

- **Différence de densité entre le métal et son hydrure :**

La densité d'un métal est plus grande que celle de l'hydrure correspondant. Dans le cas du magnésium, l'hydruration entraîne une augmentation de 18 % du volume de la maille cristallographique. L'absorption de l'hydrogène étant réversible, cette variation de volume devrait théoriquement être réversible.

- **Décrépitation sous hydrogène :**

Les composés de type $LaNi_5$, Mg_2Ni ou encore les alliages de type bcc subissent une décrépitation importante sous l'effet des contraintes mécaniques induites par

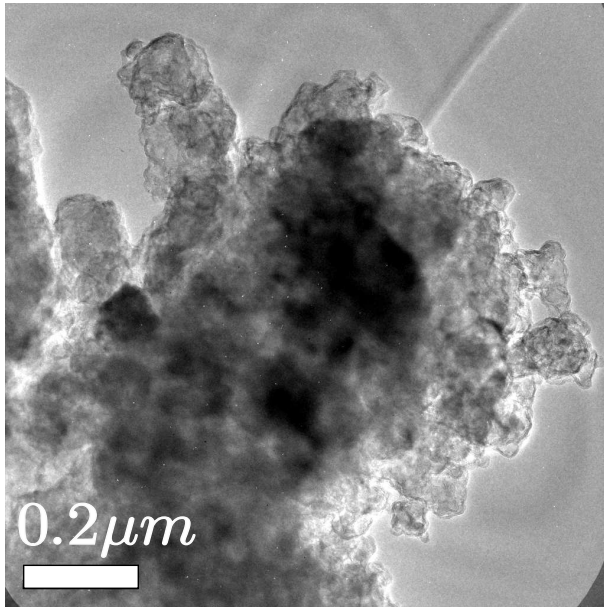


FIGURE 2.24 – Particule de MgH_2 issue du lot 1 (8 % m. V) après broyage

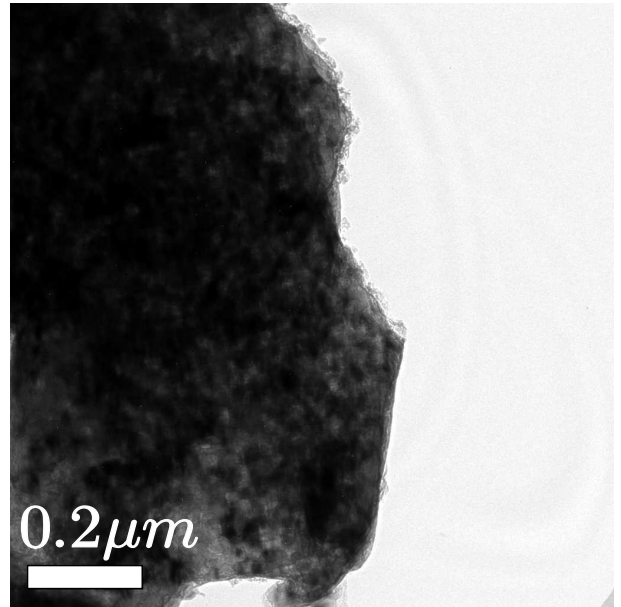


FIGURE 2.25 – Particule de MgH_2 issue du lot 1 (8 % m. V) après 1 cycle d'hydruration

la réaction d'hydruration. Lin et al. ont étudié les contraintes engendrées par des poudres de $MgNi_2$ sur un réservoir cylindrique vertical en acier inoxydable [23]. Ils observent une décrépitation de la poudre initiale en particules très fines qui s'accumulent progressivement dans le fond du réservoir par gravité au fur et à mesure des cycles d'hydruration. Ce mécanisme conduit à une densification locale de la poudre dans le bas du réservoir et génère des contraintes d'autant plus sévères que la granulométrie initiale de la poudre est importante. Dans le cas du magnésium, le phénomène de décrépitation est très limité du fait de sa ductilité.

Dans le cas particulier des composites à base de MgH_2 , nous observons un gonflement irréversible des composites de MgH_2 au fur et à mesure des cycles d'hydruration. Un comportement similaire a été observé par Khandelwal et al. avec des composites réalisés par compression uni-axiale d'hydrure de magnésium activé avec 5% m. de Nb_2O_5 et 1 % m. de graphite [24]. Ils observent une déformation importante des composites allant jusqu'à leur désagrégation après 50 cycles. Pour limiter ce phénomène les auteurs proposent de mélanger les poudres d'hydrure avec de la poudre d'aluminium et d'effectuer un recuit à 450 °C. La matrice d'aluminium ainsi formée dans le composite permet de réduire la déformation des composites au cours des cycles. Cependant une augmentation des temps de réaction de l'ordre 30 %, très probablement due à une recristallisation excessive des grains de magnésium durant le recuit, est également observée. Des déformations importantes ont également été observés par Léon et al. sur des couches minces d'hydrure de magnésium soumises à des cycles d'hydruration [25].

Lors de sa thèse, S. Garrier [10] a étudié le gonflement de l'hydrure de magnésium. Lorsqu'ils ne sont pas contraints, les composites subissent une déformation isotrope pouvant atteindre 20 % dans chaque direction après 100 cycles. L'ajout de GNE permet de réduire de façon importante la déformation des composites. Une anisotropie marquée est alors observée, la déformation radiale étant plus limitée. Mise à part l'ajout de GNE, aucun des paramètres testés (température, pression, recuit, force de compression) n'a permis

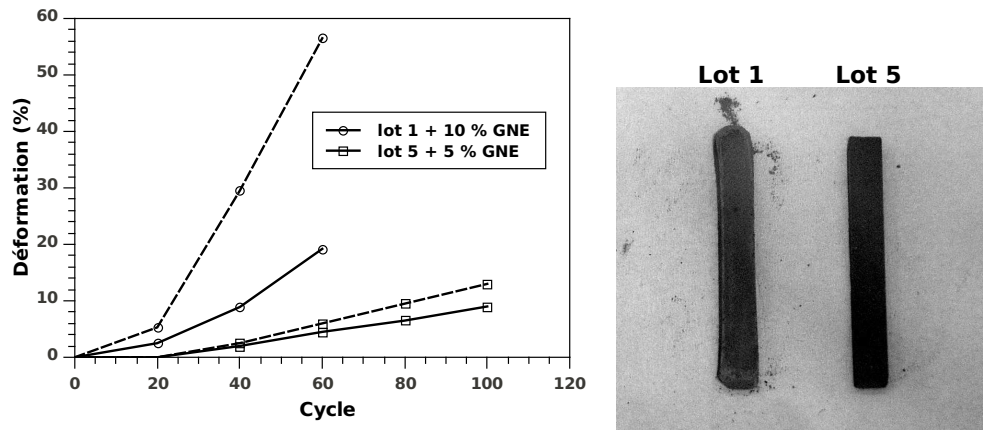


FIGURE 2.26 – Comparaison des déformations radiale (trait plein) et axiale (pointillés) pour des composites réalisés avec les lots 1 et 5

d'influencer le phénomène d'expansion. Lors de cette étude un dispositif équipé de jauges de contrainte a été développé au laboratoire. S. Garrier a calculé que la contrainte engendrée par l'expansion des composites sur la paroi d'un réservoir en acier inoxydable est de l'ordre de 6 MPa après 80 cycles. Toutefois, la durée de vie des jauges de contrainte à 350 °C n'a pas permis de poursuivre les tests jusqu'à stabilisation de la contrainte.

Les deux phénomènes suivants sont susceptibles d'expliquer l'expansion irréversible des composites à base d'hydrure de magnésium :

– **Recristallisation et croissance cristalline :**

À l'issue du broyage mécanique l'hydrure de magnésium se présente sous la forme de particules composées de grains de quelques nanomètres. Comme nous l'avons mentionné préalablement, dès la première désorption un important phénomène de recristallisation intervient et une augmentation significative de la taille des cristallites est observée. Selon Léon et al., la croissance de l'hydrure de magnésium se fait suivant une orientation préférentielle [25]. Ce phénomène pourrait conduire, au fur et à mesure des cycles, à un réarrangement inter-particulaire engendrant un espacement entre les particules, de sorte que la porosité du matériau augmente également.

– **Formation de lacunes :**

La formation de lacunes au sein du matériau lors de l'étape de désorption de l'hydrogène pourrait également contribuer à augmenter la porosité et à provoquer la déformation des composites. Ce phénomène est responsable du gonflement des pastilles de combustible nucléaire [26]. La migration et la coalescence de lacunes conduit progressivement à la formation de porosités et au gonflement des composites. Schober et al. [27] ont observé au TEM la formation de "bulles" lors de la déshydruration de MgH_2 sur des matériaux massifs.

Les échantillons étudiés par S. Garrier provenaient du lot de poudre N°5 (8 % m. V). Le comportement de ce lot de poudre a été comparé à celui observé pour le lot 1 (8 % m. V). La figure 2.26 représente l'évolution des déformations radiales et axiales mesurées en fonction du nombre de cycles.

Pour les deux échantillons, on observe une anisotropie entre les déformations axiale (pointillés) et radiale (trait plein) due à la présence de GNE. Cependant, les composites

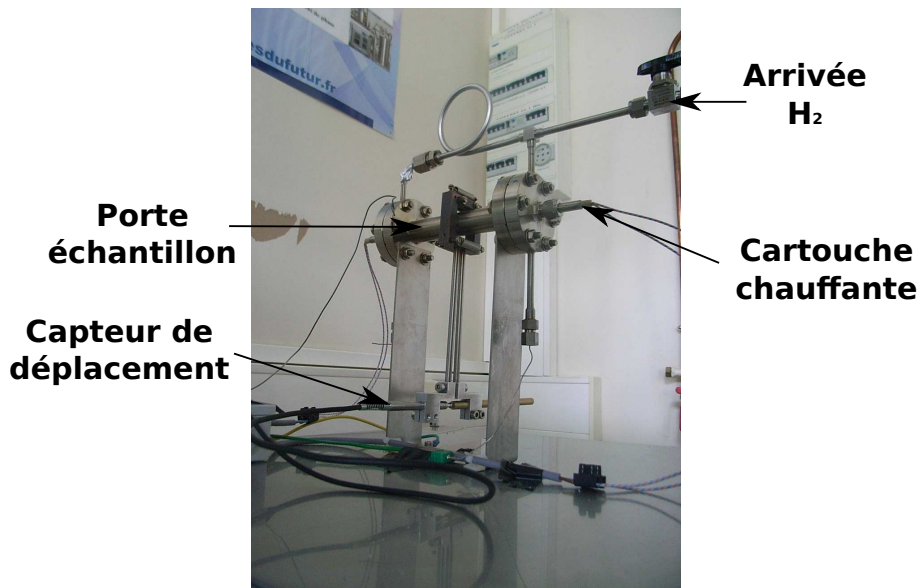


FIGURE 2.27 – Photo du dispositif de mesure de déplacement

réalisés à partir des poudres du lot 1 subissent une déformation beaucoup plus rapide et plus importante que ceux préparés avec le lot 5. Les images réalisées après 10 cycles (figure 2.26) confirment cette différence de comportement et laissent supposer que ce phénomène pourrait dépendre des conditions de préparation des échantillons (paramètres de broyage, nature et/ou quantité d'additif). Nous avons donc cherché à identifier l'impact de tels paramètres sur le phénomène de gonflement.

Un dispositif de dilatométrie a été développé pour mesurer les déformations engendrées par le gonflement des composites sur un tube en acier inoxydable. Les échantillons mesurés dans ce dispositif ont ensuite été analysés en microscopie (MEB et TEM) et par diffraction des rayons X.

2.4.1 Description du dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est composé d'un porte échantillon cylindrique et d'un système de mesure de déplacement (figure 2.27). Ce dispositif a été réalisé par la société Concept Soudure.

La figure 2.28 représente une coupe transversale du porte échantillon. Les échantillons sont des pastilles d'hydrure de magnésium compacté de 20 mm de diamètre et 10 mm de hauteur. Ces échantillons sont maintenus dans la direction axiale par deux cales en acier INVAR pour limiter la déformation dans cette direction. Un passage de 4 mm de diamètre est percé dans les cales pour permettre la circulation de l'hydrogène et le positionnement des thermocouples. Une grille en acier inoxydable est disposée entre les cales et l'échantillon pour favoriser la diffusion de l'hydrogène. Deux résistances chauffantes, insérées dans les cales en INVAR permettent de chauffer et de maintenir l'échantillon à la température de régulation.

On mesure la déformation radiale du porte échantillon au niveau de la pastille d'hydrure à l'aide d'un capteur de déplacement de type LVDT d'une précision de $0,3 \mu\text{m}$. Les déformations attendues étant faibles (de l'ordre du micron) un système d'amplification du

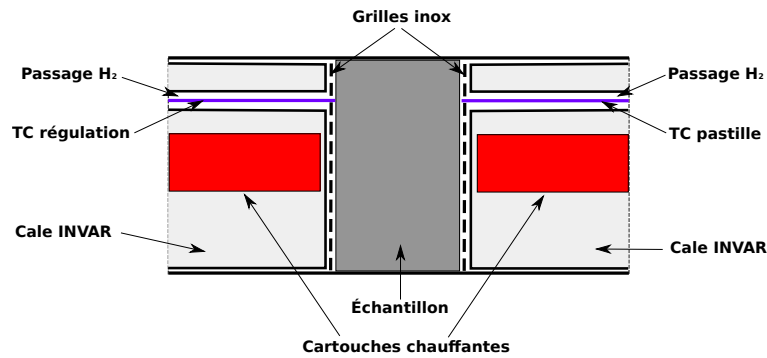


FIGURE 2.28 – Coupe transversale du porte échantillon



FIGURE 2.29 – Système d'amplification du déplacement

déplacement a été conçu (figure 2.29). Des ressorts assurent le contact mécanique entre ce système et le rayon extérieur du porte échantillon. La tension de ces ressorts correspond à une pression de 28 Pa appliquée sur le tube. Cette pression est très inférieure aux contraintes engendrées par le gonflement de l'hydrure et pourra être négligée. Le facteur d'amplification de ce dispositif est égale à 7,8.

Modèle de la théorie des poutres

Pour calculer la contrainte exercée sur le tube, on utilise l'équation 2.3 qui exprime la déformation radiale u_r d'un cylindre fermé soumis à une pression interne p_i , en fonction de ses dimensions, et de ses propriétés mécaniques.

$$u_r = \frac{a^2 p_i}{E (b^2 - a^2)} \left[(1 - 2\nu) r + (1 + \nu) \frac{b^2}{r} \right] \quad (2.3)$$

a : rayon intérieur du cylindre (mm)

b : rayon extérieur du cylindre (mm)

r : rayon du cylindre (mm)

u_r : déplacement radial (mm)

p_i : pression interne (MPa)

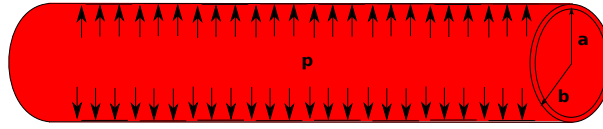


FIGURE 2.30 – Modèle utilisé pour le calcul des contraintes mécaniques à partir des déplacements mesurés

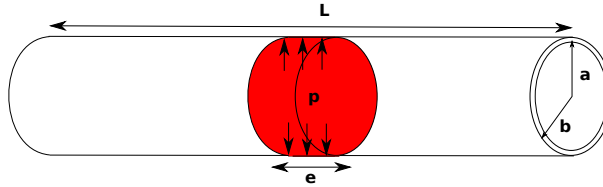


FIGURE 2.31 – Position de la pastille dans le tube : situation réelle

ν : coefficient de Poisson

E : module de Young (MPa)

La figure 2.30 représente le modèle utilisé. Le terme p_i de la relation 2.3 correspond à une pression de gaz répartie uniformément sur les parois du tube.

La figure 2.31 représente la situation réelle correspondant à nos mesures. La pastille gonfle et exerce une pression au centre du porte échantillon. Des calculs par éléments finis en 3 dimensions ont été réalisés récemment au laboratoire par S. Nachev. Les différences entre les résultats calculés avec chacun de ces deux modèles n'excèdent pas 10 %.

Étalonnage du dispositif

L'étalonnage du dispositif et les résultats de mesure de déplacement présentés dans ce chapitre ont été obtenus par F. Longa au cours d'un stage de 2^{ème} année d'école d'ingénieur que j'ai co-encadré. La pression d'hydrogène introduite dans le porte échantillon ainsi que la température contribuent de façon importante à la déformation du tube. Des essais à vide (sans échantillon) ont été réalisés pour déterminer la contribution de ces deux paramètres. Pendant les cycles d'hydruration, la pression dans le porte échantillon évolue de 100 kPa à 1000 kPa. L'étalonnage à 310 °C conduit à la relation 2.4 qui permet de calculer le déplacement dû à la pression de gaz p dans le dispositif.

$$d_{cor,p} = 0,5275p \quad (2.4)$$

La température de régulation est fixée à 310 °C en désorption et en absorption. Néanmoins, le caractère fortement exothermique (respectivement endothermique) des réactions d'hydruration (déshydruration) induit un écart de température ΔT entre la température de régulation (310 °C) et la température de la partie du tube en contact avec l'échantillon. Des mesures de dilatation du tube vide, en fonction de la température permettent d'établir l'expression du déplacement $d_{cor,T}$ en fonction de l'écart ΔT :

$$d_{cor,T} = 5,55.\Delta T \quad (2.5)$$

Lors des expériences de dilatation, la température est mesurée en surface de l'échantillon et non au contact du tube, ce qui introduit une incertitude. Cependant, l'erreur commise est du même ordre quel que soit l'échantillon mesuré, de sorte que ce dispositif permet de comparer le comportement des différents échantillons.

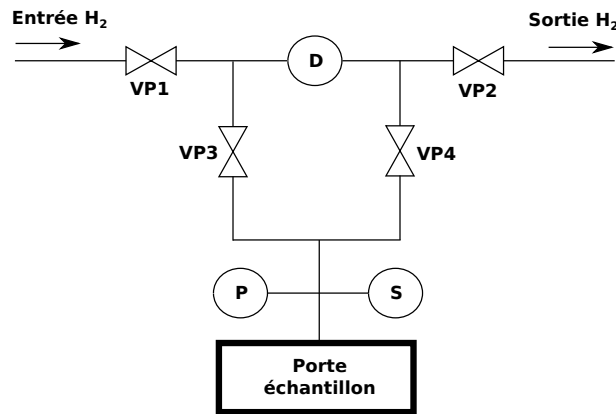


FIGURE 2.32 – Schéma de principe du banc d'essai

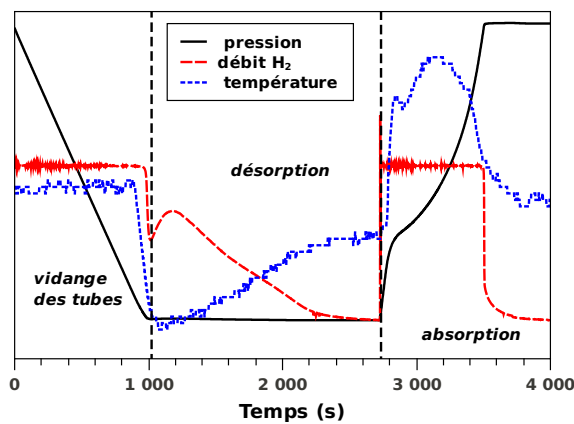


FIGURE 2.33 – Pression, température et débit d'hydrogène pendant un cycle type

Fonctionnement du dispositif

Le porte échantillon décrit précédemment est connecté à un banc d'essai (figure 2.32), automatisé par B. Zawilski. Ce banc comporte un débitmètre massique (D), et quatre vannes pneumatiques (VP) pilotées par l'automate. Un capteur de pression et une soupape de sécurité sont placées en entrée du porte échantillon. Un cycle est constitué de deux étapes consécutives, la désorption (VP2 et VP3 ouvertes) et l'absorption (VP1 et VP4 ouvertes). Les composites étant toujours conservés et manipulés dans l'état hydruré, un cycle commence toujours par la désorption. Les conditions expérimentales utilisées pour les cycles d'hydruration sont les suivantes :

- désorption : 310 °C, 100 kPa
- absorption : 310 °C, 1000 kPa

La figure 2.33 représente l'évolution de la température, de la pression et du débit d'hydrogène au cours d'un cycle type.

La pression d'hydrogène dans l'installation est initialement égale à 11 bars. L'étape de désorption débute par la réduction de la pression dans l'installation de manière à vidanger les tubes et le porte échantillon. Des pertes de charge importantes, dues essentiellement au filtre *Poral*[®] qui protège le débitmètre, limitent le débit à une valeur maximale de 8 $Nml.min^{-1}$. A la fin de cette étape de vidange, on observe une diminution rapide

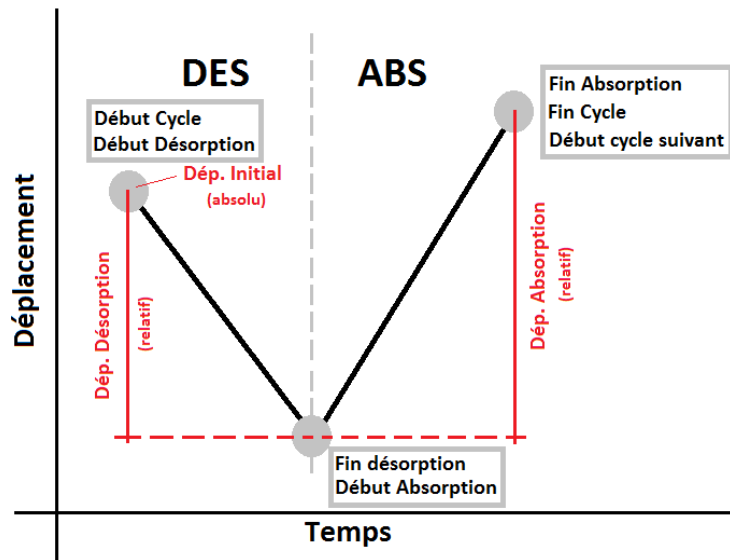


FIGURE 2.34 – Points de mesure pris en considération pour l'analyse des résultats

de la température qui marque le début de la réaction endothermique de désorption. La température de l'échantillon ré-augmente ensuite progressivement jusqu'à 310 °C. Lorsque cette valeur cible est atteinte, on considère que la réaction de désorption est achevée. Le programme déclenche alors l'étape d'absorption en fermant les vannes VP2 et VP3 et en ouvrant les vannes VP1 et VP4. On observe alors une augmentation brutale de la pression et de la température. Le débit d'hydrogène est limité à 8 Nml.min^{-1} pendant l'absorption puis diminue rapidement à la fin de la réaction.

Le déplacement dû à la déformation du porte échantillon est enregistré en continu. Cependant, pour analyser l'évolution de ce déplacement au cours des cycles, trois points de mesure caractéristiques ont été définis :

- déplacement en début de cycle
- déplacement en fin de désorption
- déplacement en fin d'absorption

La figure 2.34 illustre ces points de mesure et leurs significations.

Ces trois points permettent de quantifier pour chaque cycle le déplacement lié à chaque étape (désorption et absorption) ainsi que le déplacement absolu. Les déplacements en désorption et en absorption sont des déplacements relatifs, correspondant à la dilatation ou à la contraction intervenue entre le début et la fin d'une des étapes. Le déplacement absolu mesuré au début de chaque cycle permet de rendre compte du gonflement progressif observé au fur et à mesure des cycles.

2.4.2 Résultats

Préparation des échantillons

Les échantillons sont des pastilles de 20,1 mm de diamètre et d'une hauteur d'environ 10 mm. La préparation des pastilles et leur mise en place dans le porte échantillon sont réalisées en boîte à gants sous atmosphère d'argon. Dans cette étude, trois échantillons ont été comparés. Les échantillons A et B ont été préparés à partir du lot de poudre N°2.

Échantillon	Lot de poudre	Masse (g)	Hauteur (mm)	Diamètre (mm)	Densité	GNE (% m.)
A	Lot 2	3,33	10,7	20,1	1,02	0
B	Lot 2	3,10	9,94	20,1	0,98	10
C	Lot 5	3,01	9,34	20,1	1,016	0

TABLE 2.4 – Caractéristiques des différents échantillons

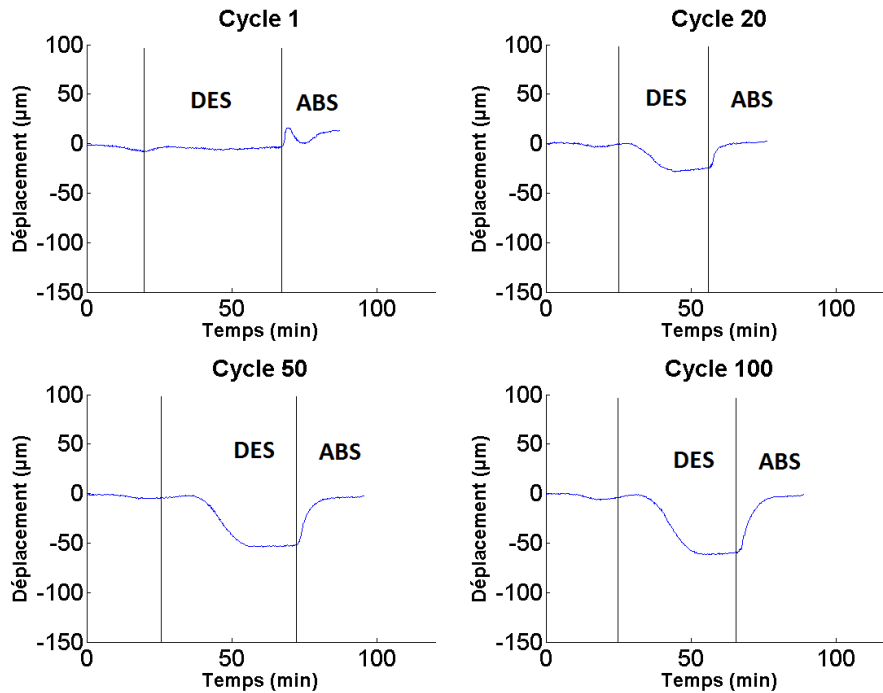


FIGURE 2.35 – Déplacements mesurés au cours des cycles 1, 20, 50 et 100

L'échantillon B contient 10 % m. de GNE alors que le A n'en contient pas. L'échantillon C a été préparé à partir du lot N°5, sans addition de GNE. Les caractéristiques de ces trois échantillons sont regroupées dans le tableau 2.4.

Mesures de déplacement

La figure 2.35 présente l'allure caractéristique des déformations mesurées au cours des cycles sur tous nos échantillons. Lors des tout premiers cycles, le contact mécanique entre les composites et la paroi du porte échantillon n'est pas homogène et les déplacements mesurés ne sont donc pas exploitables. Ce contact s'améliore rapidement du fait du gonflement des composites. On observe alors une contraction du tube lors de la désorption puis une dilatation lors de l'absorption. Ce phénomène s'amplifie au fur et à mesure des cycles ainsi qu'on peut l'observer sur la figure 2.35. On observe ensuite une stabilisation du phénomène après environ 40 cycles.

Les déformations du tube enregistrées pour l'échantillon A sont présentées sur la figure 2.36. Les courbes correspondent aux points caractéristiques définis précédemment (contraction due à la désorption, dilatation due à l'absorption et dilatation absolue). Du fait des problèmes de contact entre les composites et le porte échantillon, les déplacements

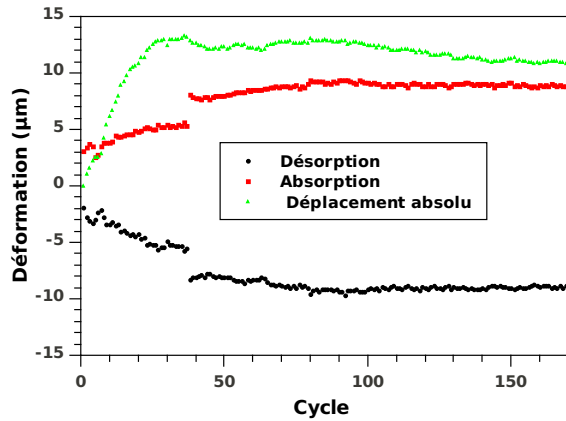


FIGURE 2.36 – Déplacements enregistrés pour l'échantillon A au cours des cycles

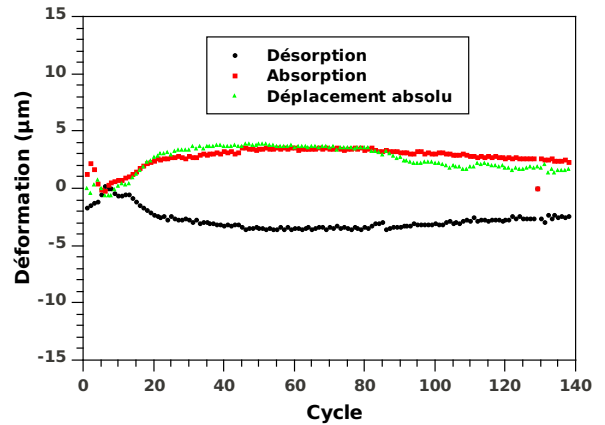


FIGURE 2.37 – Déplacements enregistrés pour l'échantillon B au cours des cycles

mesurés au cours des dix premiers cycles ne sont pas significatifs. La discontinuité intervenant au voisinage du 45^{ème} cycle est liée à une coupure de courant ayant entraîné un refroidissement momentané du tube et de la pastille mais ne semble pas avoir d'impact sur le comportement général observé après rétablissement et stabilisation de la température.

De manière générale, on observe une dilatation lors de l'absorption et une contraction lors de la désorption. Ce phénomène s'amplifie jusqu'à atteindre un maximum après environ 30 cycles. On remarque également que les courbes de déplacement en absorption et en désorption sont presque symétriques par rapport à l'axe de déplacement nul. Le phénomène de gonflement est donc quasiment réversible et est essentiellement lié à la différence de densité entre le métal et son hydrure. Toutefois, on observe un phénomène d'hystérésis avec un déplacement résiduel de l'ordre de $0,5 \mu m$ par cycle au cours des trente premiers cycles. La variation de densité associée à la transition structurale étant théoriquement réversible, l'hystérésis observée est vraisemblablement liée à un second phénomène. La recristallisation importante des grains de magnésium intervenant dès les premiers cycles d'hydruration pourrait être à l'origine des déformations observées. Ce phénomène irréversible, mis en évidence par diffraction des rayons X et confirmé en MET conduit à une augmentation de la taille des grains d'hydrure de magnésium et à une diminution de leur nombre.

Les déformations enregistrées pour l'échantillon B sont présentées sur la figure 2.37. Le comportement général est le même que pour l'échantillon A, avec en particulier une stabilisation du phénomène au-delà d'une trentaine de cycles. Cependant, le maximum de déplacement absolu mesuré pour l'échantillon B est environ 3 fois inférieur à celui mesuré pour le composite A, réalisé à partir du même lot de poudre mais sans GNE. Ce résultat confirme que le GNE introduit dans les composites dans le but d'améliorer la conductivité thermique permet aussi de limiter fortement le gonflement radial. Cette évolution différente des composites contenant du GNE a été attribuée à la distribution particulière des lamelles de graphite, perpendiculaires à l'axe de compression (figure 2.38).

Enfin, la figure 2.39 présente les déplacements mesurés au cours des cycles pour l'échantillon C. Comme pour les échantillons A et B, on observe une forte augmentation du déplacement résiduel au cours des premiers cycles. Par contre, après 45 cycles, on observe une diminution des déplacements relatifs et absolus qui deviennent nuls après 150 cycles.

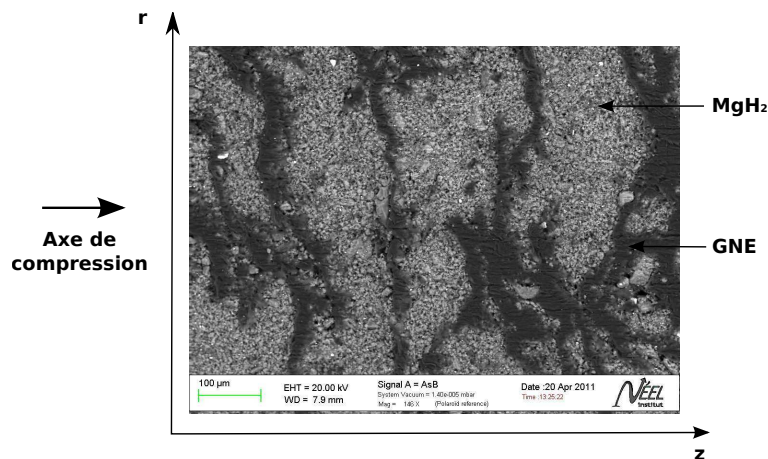


FIGURE 2.38 – Distribution spatiale du GNE dans les composites

De plus, l'amplitude maximum au cours d'un cycle n'est que de l'ordre de $9 \mu m$ pour cet échantillon, alors qu'il était de l'ordre de $14 \mu m$ pour l'échantillon A.

Trois paramètres varient entre les lots 2 et 5 :

- la nature de l'additif
- la quantité d'additif
- les conditions de broyage

Pour comprendre en quoi ces paramètres pouvaient induire des différences de comportement, l'évolution de la microstructure a été étudiée à plusieurs échelles (MEB, TEM), avant et après 255 cycles. Pour pouvoir réaliser des observations au MEB, une partie des échantillons cyclés a été réduite en poudre manuellement à l'aide d'un mortier.

A l'issue du broyage, les granulométries apparentes des 2 lots de poudre utilisés pour cette étude sont comparables. La figure 2.40 permet de comparer les poudres prélevées sur l'échantillon C (lot 5), avant et après avoir appliqué 255 cycles. Avant le premier cycle, l'échantillon est constitué de particules très fines (quelques microns) et de particules beaucoup plus grosses (typiquement $100 \mu m$). Après 255 cycles on observe une granulométrie apparente plus fine et plus homogène, les particules les plus grosses ayant tendance à décrépiter au cours des cycles.

Par contre pour l'échantillon A (lot 2), on observe après 255 cycles la présence d'agglomérats de plusieurs centaines de μm présentant une bonne cohésion. Les images réalisées à plus fort grossissement (figures 2.42 et 2.43) montrent que la taille moyenne des particules provenant de l'échantillon A (lot 2) est plus grande que celle des particules de l'échantillon C (lot 5). Un phénomène d'agglomération, plus marqué pour l'échantillon A, intervient au cours des cycles d'hydruration. Il est probable que la formation de ces agglomérats empêche le relâchement de la contrainte observé pour l'échantillon C.

Les figures 2.44b, 2.44c et 2.44d sont des images en champ sombre de poudres prélevées sur l'échantillon C après 255 cycles. On observe des cristallites de MgH_2 d'une taille comprise entre quelques nanomètres et 200 nm . Sur certaines particules des cristallites de plus petite taille (10 à 50 nm) ont été observés. Le cliché de diffraction des électrons réalisé sur cette particule de MgH_2 (figure 2.44a) montre la présence de taches distinctes et de cercles diffus qui traduisent la coexistence de domaines bien cristallisés et de particules nanométriques.

Le cliché de diffraction réalisé sur une particule de MgH_2 (figure 2.45a) présente des

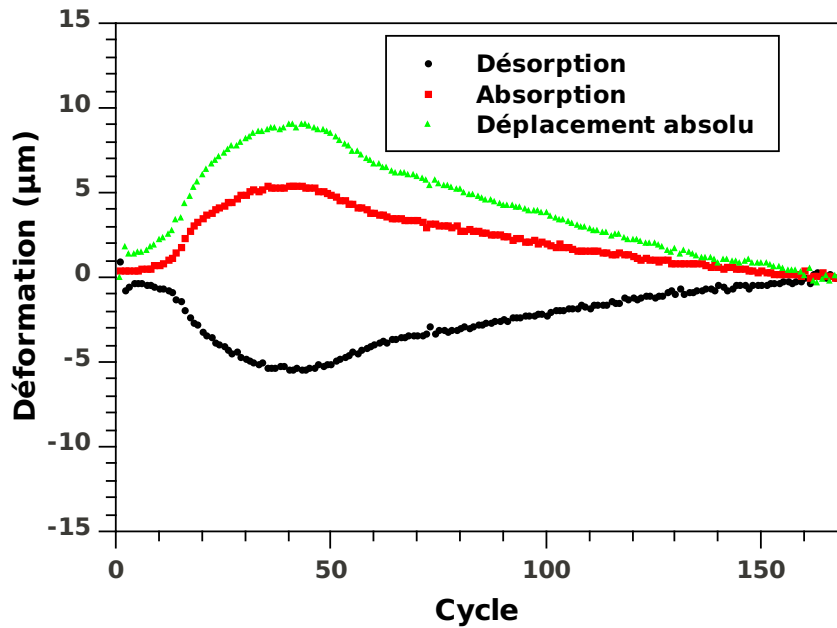


FIGURE 2.39 – Déplacements enregistrés pour l'échantillon C au cours des cycles

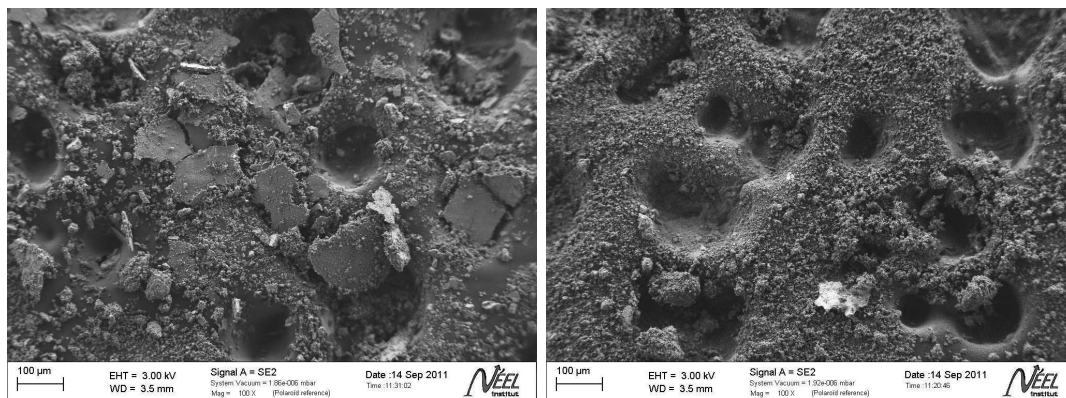


FIGURE 2.40 – Aspect de la poudre prélevée sur l'échantillon C (lot 5) avant (gauche) et après (droite) 255 cycles

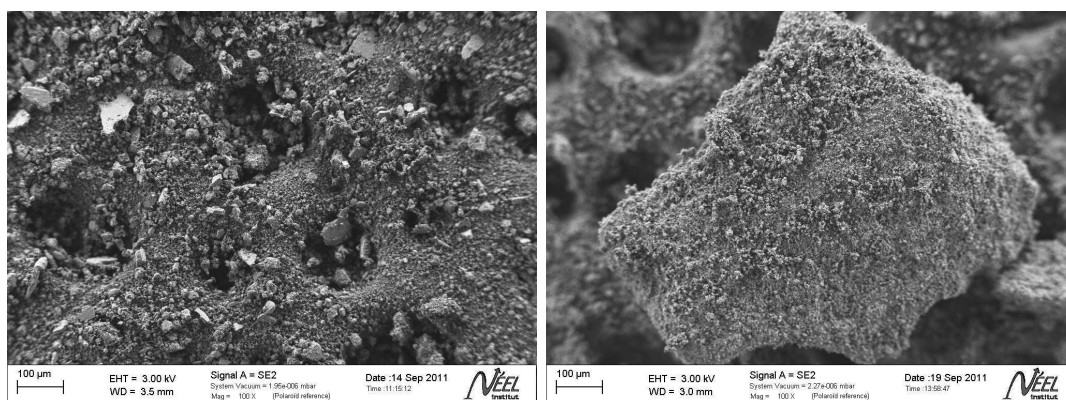


FIGURE 2.41 – Aspect de la poudre prélevée sur l'échantillon A (lot 2) avant (gauche) et après (droite) 255 cycles

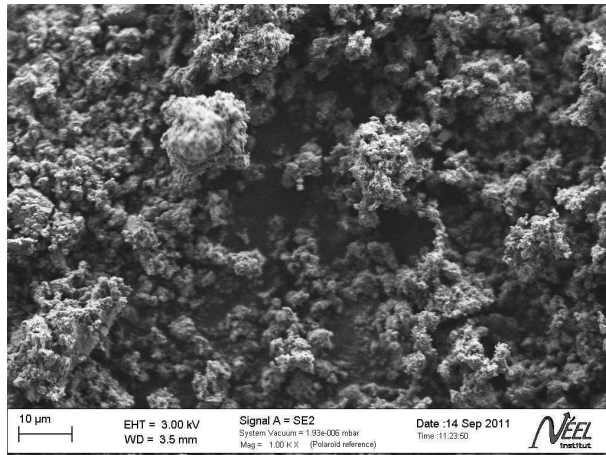


FIGURE 2.42 – Aspect des poudres prélevées sur l'échantillon C (lot 5) après 255 cycles

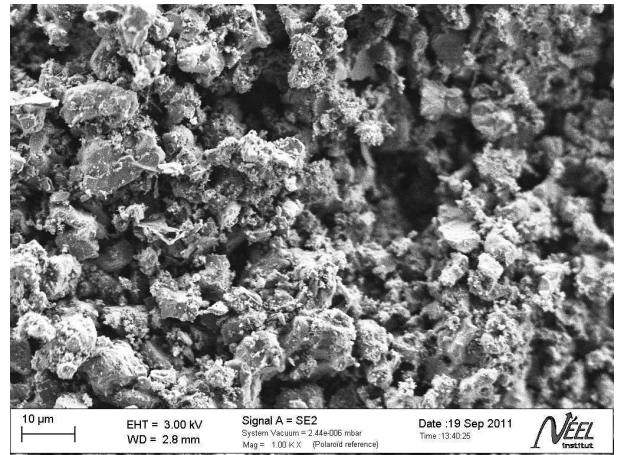


FIGURE 2.43 – Aspect des poudres prélevées sur l'échantillon A (lot 2) après 255 cycles

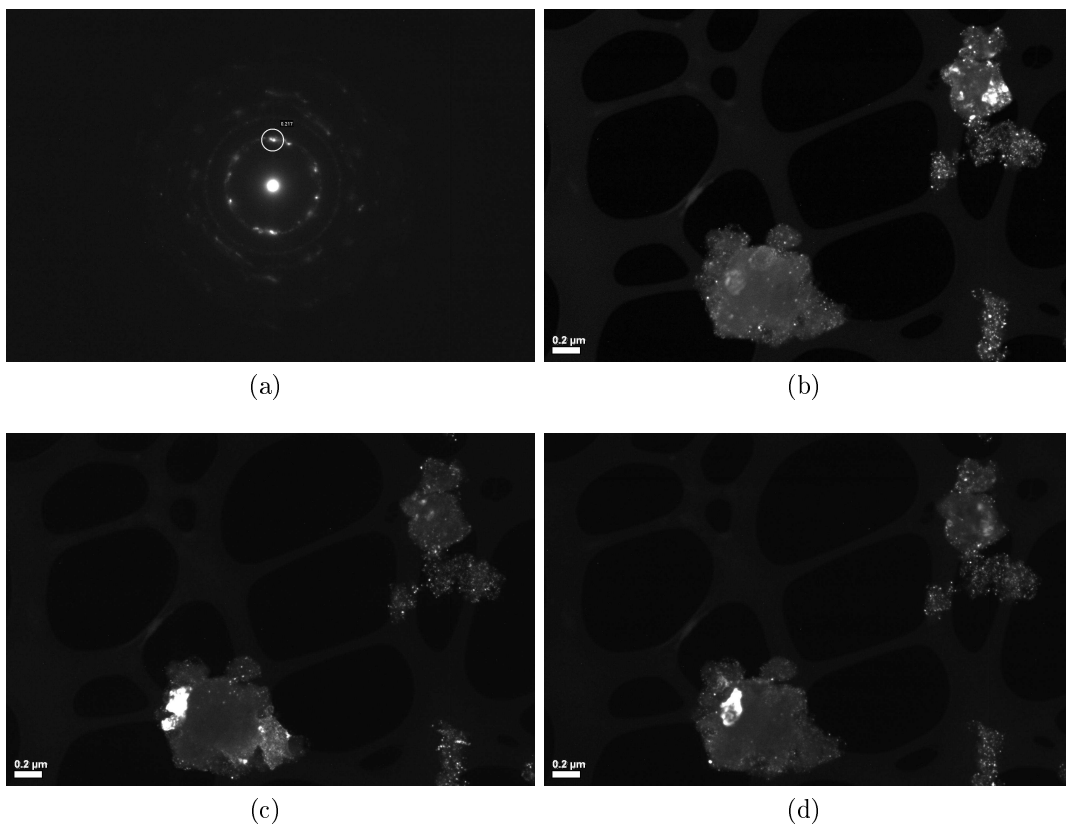


FIGURE 2.44 – Taille des grains de MgH_2 dans l'échantillon C après 255 cycles

taches nettes qui indiquent que le matériau est parfaitement cristallisé. Les figures 2.45b, 2.45c, 2.45d correspondent à l'échantillon A. La taille apparente des cristallites est de l'ordre de plusieurs centaines de nanomètre après 255 cycles.

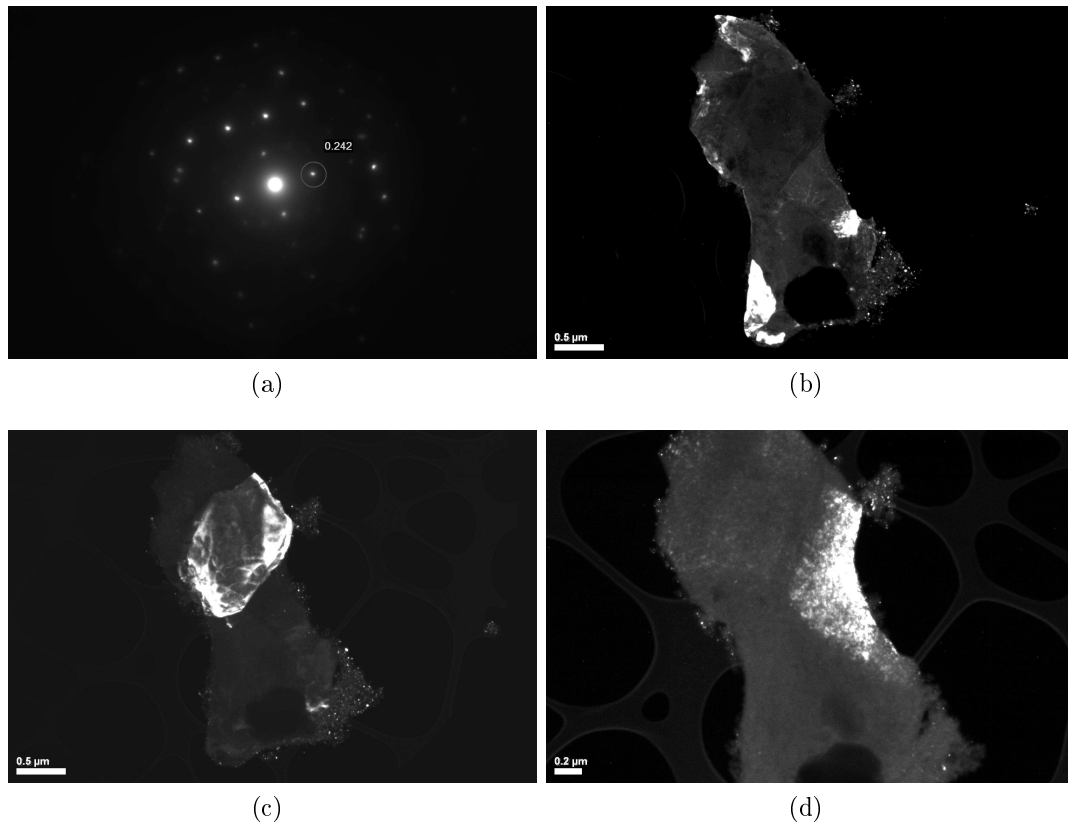


FIGURE 2.45 – Taille des grains de MgH_2 dans l'échantillon A après 255 cycles

La taille des cristallites d'hydrure de magnésium étant comparable à l'issue du broyage, c'est la recristallisation de ces cristallites au cours des cycles d'hydruration qui diffère selon la nature ou la quantité d'additif utilisée. Ce phénomène, déjà observé sur les échantillons cyclés 30 fois dans le dispositif HERA, pourrait expliquer les différences de comportement observées au cours des 40 premiers cycles et tend à indiquer que le phénomène de croissance cristalline pourrait être à l'origine du gonflement des composites en provoquant une réorganisation du matériau à l'échelle du grain.

Dans le cas de l'échantillon C, la diminution du déplacement après 45 cycles traduit un relâchement des contraintes mécaniques qui peut être lié à une réorganisation des particules. Dans le cas de l'échantillon A, la formation d'agglomérats semble entraver la réorganisation des particules et donc empêcher le relâchement des contraintes.

La nature et/ou la proportion d'additif semblent avoir un impact important sur les phénomènes de recristallisation et de frittage. La dispersion de l'additif dans le lot 5 a été observée par spectroscopie d'énergie des électrons (figure 2.46). De même que pour les échantillons cyclés 30 fois, on observe une dispersion fine du vanadium (vert) en surface des particules de MgH_2 (rouge) sous forme de petits grains de quelques nanomètres à 100 nanomètres. Le vanadium semble dispersé uniformément en surface des particules

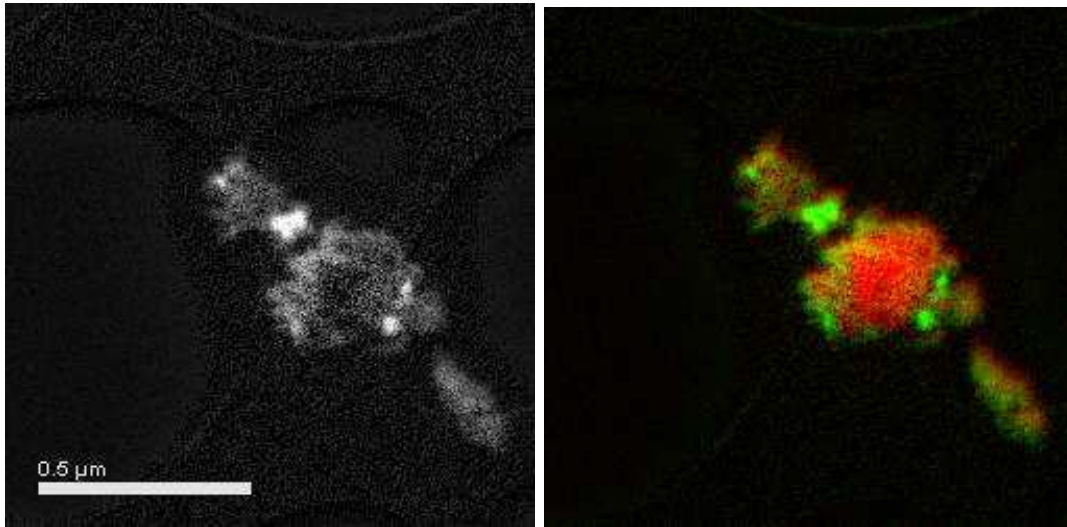


FIGURE 2.46 – Dispersion du vanadium sur les particules d'hydrure de magnésium observée sur l'échantillon C après 255 cycles

Échantillon	A	B	C
Contrainte (MPa)	20	6	12

TABLE 2.5 – Contraintes maximales calculées pour les échantillons A, B et C

d'hydrure de magnésium. Il est possible que cette dispersion en surface limite le phénomène d'agglomération entre les particules d'hydrure de magnésium.

Estimation des contraintes mécaniques

A partir des mesures de déplacement et du modèle mécanique présenté précédemment, une estimation des contraintes maximales engendrées par le gonflement des composites a été calculée. Le tableau 2.5 présente les valeurs calculées avec ce modèle.

Les résultats obtenus pour l'échantillon C (lot 5) sont comparables avec ceux obtenus par S. Garrier [18] pour le même lot de poudre avec un dispositif équipé de jauges de contraintes. Toutefois dans les deux cas, les mesures sont très sensibles à l'évolution des conditions thermiques à la paroi du porte échantillon et les valeurs de contraintes mécaniques sont à prendre avec précaution. Les résultats obtenus permettent néanmoins de comparer le comportement des différents lots de poudre et d'identifier les conditions à appliquer lors de l'élaboration du matériau pour limiter le phénomène de gonflement.

2.4.3 Conclusions

Les contraintes mécaniques engendrées par le gonflement du matériau représentent un problème important pour le développement de réservoirs d'hydrure de magnésium en terme de sécurité. L'étude des phénomènes responsables du gonflement des composites apparaît aujourd'hui comme une priorité. À terme, cette étude devrait permettre de proposer des matériaux dont le gonflement au fur et à mesure des cycles reste limité. Dans un premier temps, des solutions peuvent néanmoins être apportées pour la conception des réservoirs :

- **Dimensionner l'épaisseur des parois en fonction des contraintes mesurées** : Cette solution, simple à mettre en œuvre, pénalise la capacité gravimétrique du système ainsi que les transferts de chaleur dans la paroi du réservoir dans le cas où la chaleur de réaction est échangée au niveau du diamètre extérieur des composites.
- **Préserver un espace libre autour des composites** : cette solution est également simple à mettre en œuvre, cependant la densité volumique du système est diminuée, et les transferts de chaleur entre les composites et la paroi du réservoir sont pénalisés (toujours dans le cas où la chaleur de réaction est échangée au niveau du diamètre extérieur des composites).
- **Augmenter la proportion de Graphite Naturel Expandé dans les composites** : cette solution permet de réduire de façon significative le gonflement du matériau. Cependant, la compression des poudres d'hydrure de magnésium avec une quantité de GNE supérieure à 10 % pénalise la circulation de l'hydrogène au sein des composites [8]. Du fait de la très faible densité volumique du GNE, cette solution présente également des difficultés techniques lors de la préparation des composites.

La circulation de l'hydrogène ainsi que les transferts de chaleur dans le réservoir évoluent au fur et à mesure de l'expansion spatiale du matériau. Outre les problèmes de sécurité, le gonflement des composites peut donc également avoir des conséquences importantes sur le fonctionnement d'un réservoir, notamment sur les temps de chargement et de déchargement.

2.5 Comportement du matériau en réservoir

À notre connaissance l'étude d'un réservoir d'hydrure cyclé un grand nombre de fois n'a encore jamais été proposée. On a vu précédemment que les composites d'hydrure de magnésium évoluent de façon conséquente lors des cycles d'hydruration. Les cinétiques de réaction, mais également les transferts de chaleur et la circulation de l'hydrogène sont affectés. Il est intéressant d'étudier les conséquences de ces évolutions du matériau sur les performances d'un réservoir.

2.5.1 Description du dispositif expérimental

Le réservoir étudié a été développé par J. Charbonnier lors de sa thèse dans le cadre du programme européen HYSTORHy [17]. Il s'agit d'un réservoir cylindrique en acier inoxydable (316L) avec un volume interne de 270 cm^3 (figure 2.47). Une coque en aluminium est placée autour du réservoir pour homogénéiser la température. Une résistance électrique externe permet d'apporter l'énergie nécessaire à la désorption. Pendant l'absorption l'alimentation de la résistance électrique est coupée, et l'énergie de réaction est évacuée par un écoulement d'air dans un doigt de gant placé au centre des composites.

Cinq composites d'hydrure de magnésium (8 % m. TiVCr) contenant 5% de GNE ont été mis en place dans ce réservoir (figure 2.48). Ces composites ont un diamètre de 70 mm et sont percés en leur centre par un trou de 10 mm de diamètre. Le remplissage a été effectué sous argon en boîte à gants. Une grille en acier inoxydable (316L) est disposée entre chaque composite pour faciliter la circulation de l'hydrogène dans le réservoir. Une grille a également été placée entre les composites et la paroi interne du réservoir. La pression d'hydrogène est mesurée à l'entrée du réservoir. Six thermocouples de type K

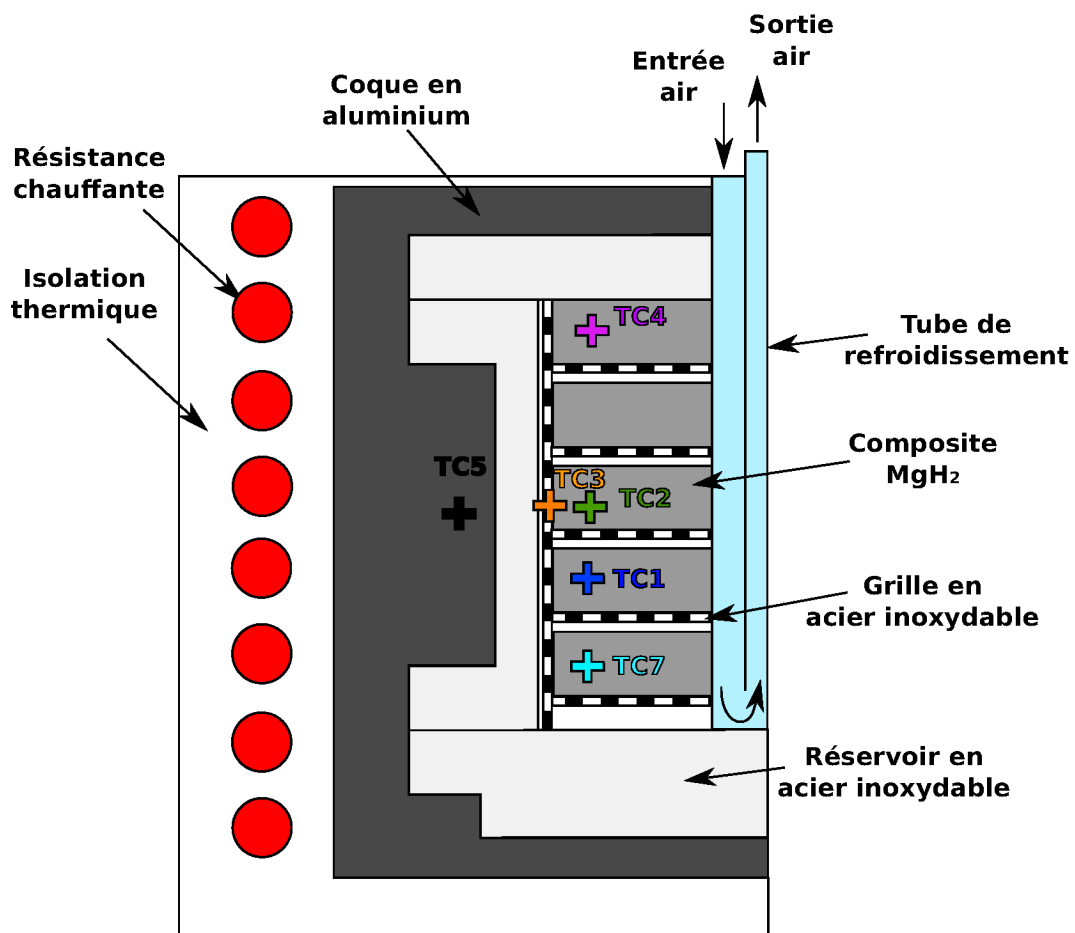


FIGURE 2.47 – Schéma du réservoir HYSTORHy

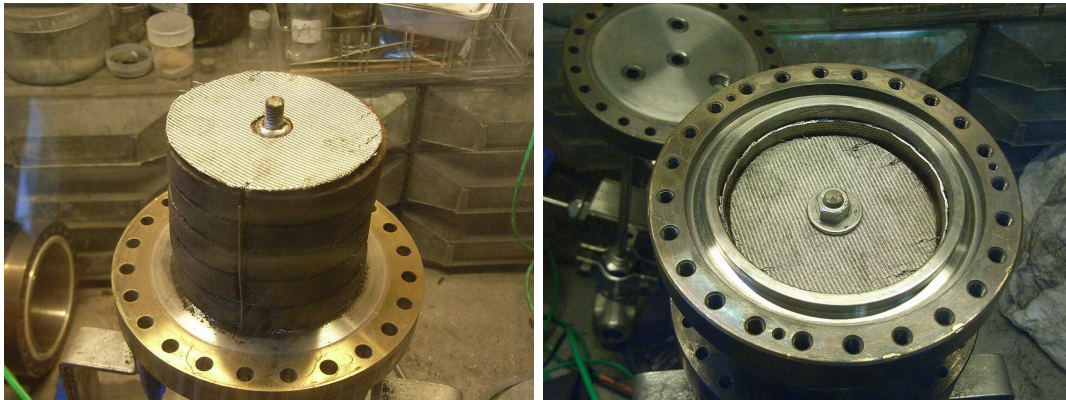


FIGURE 2.48 – Mise en place des composites dans le réservoir HYSTORHy en boîte à gants

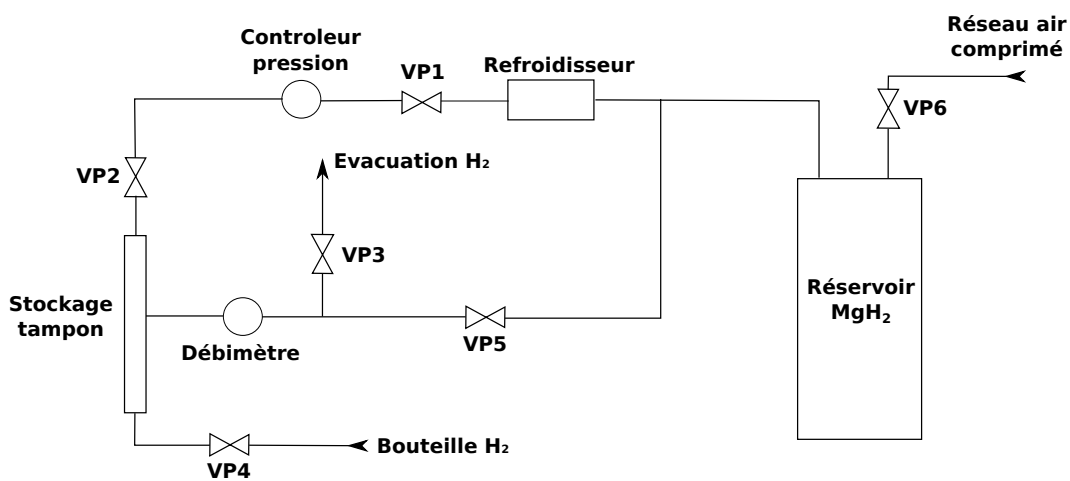


FIGURE 2.49 – Schéma du banc d'essai

permettent de suivre l'évolution de la température en plusieurs points du réservoir. Les débits d'hydrogène absorbés et désorbés sont mesurés avec un débitmètre massique.

Le banc d'essai conçu pour tester ce réservoir est présenté sur la figure 2.49. L'automatisation de ce banc a été réalisée par B. Zawilski du pôle instrumentation de l'Institut Néel. Les conditions expérimentales utilisées pour les cycles d'hydruration sont les suivantes :

- **désorption** : $T = 350 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = p_{atm}$
- **absorption** : $T_{air} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $\dot{v}_{air} = 20 \text{ Nl.min}^{-1}$, $p = 10 \text{ bars}$

On a représenté l'évolution des températures et de la pression mesurées pour un cycle complet sur la figure 2.50. Pendant la désorption, les vannes pneumatiques VP1, VP2, VP3 sont ouvertes et la consigne de température est fixée à $350 \text{ }^\circ\text{C}$. La température initiale des composites est égale à $310 \text{ }^\circ\text{C}$. Dans un premier temps, la température augmente rapidement jusqu'à devenir suffisante pour que la réaction débute. On observe alors une augmentation progressive de la pression d'hydrogène et de la température. En fin de réaction, la pression dans le réservoir décroît et la température augmente jusqu'à atteindre la température de consigne. Le TC 3 est placé à proximité de la paroi du réservoir, ce qui explique qu'il indique une température plus élevée que les autres thermocouples. On observe que la température dans les composites est homogène. Ceci indique que la pression d'hydrogène est également homogène dans l'ensemble du réservoir.

Dès que la température dans le réservoir atteint $350 \text{ }^\circ\text{C}$, le circuit d'hydrogène est

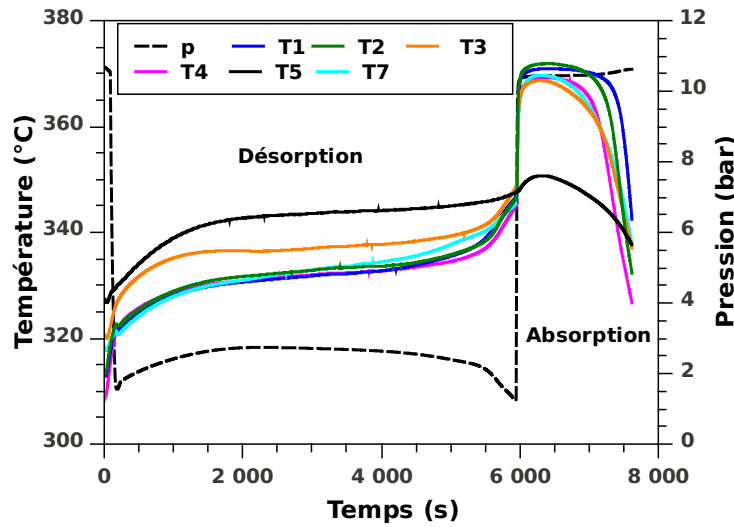


FIGURE 2.50 – Évolution des températures et de la pression mesurées dans le réservoir pour un cycle complet

modifié, et l'absorption débute. On ferme les vannes VP1, VP2, VP3 et on ouvre les vannes VP4, VP5, VP6. La pression augmente très rapidement jusqu'à la consigne de 11 bars. La réaction d'absorption, fortement exothermique, provoque une augmentation rapide de la température dans le réservoir. En fin de réaction la température diminue jusqu'à la température de consigne. Dès que le thermocouple positionné en périphérie des composites (TC 3) atteint 310 °C, un nouveau cycle commence. Le TC 7 est placé à proximité au fond du réservoir, et les TC 3 et 4 sont placés à proximité de la paroi du réservoir qui reste à une température très inférieure à la température d'équilibre à 11 bars. Ceci explique que ces trois thermocouples indiquent des températures plus basses que les TC 1 et 2 qui sont placés au cœur des composites.

2.5.2 Résultats

Temps de chargement et de déchargement du réservoir

Suivant le matériau utilisé et la conception du réservoir, les vitesses de chargement et de déchargement peuvent être limitées par la cinétique intrinsèque du matériau, par les transferts de chaleur entre la source (chaude en désorption et froide en absorption) et les composites ou par la circulation de l'hydrogène dans le réservoir. On a représenté l'évolution du volume désorbé et absorbé en fonction du temps lors du cycle 27 sur la figure 2.51. Le temps de déchargement est égale à environ 6000 s et le temps de chargement environ égal à 1800 s. Ces temps sont très supérieurs aux temps caractéristiques de désorption et d'absorption après 30 cycles (figure 2.6), présentés au début de ce chapitre. Dans ce cas, la vitesse de déchargement et de chargement n'est donc pas limitée par la cinétique intrinsèque du matériau.

En considérant les composites à base de MgH_2 comme un milieu solide de conductivité thermique effective λ_{MgH_2} , on peut calculer le temps caractéristique de diffusion de la chaleur à travers les composites à partir de l'expression suivante [18] :

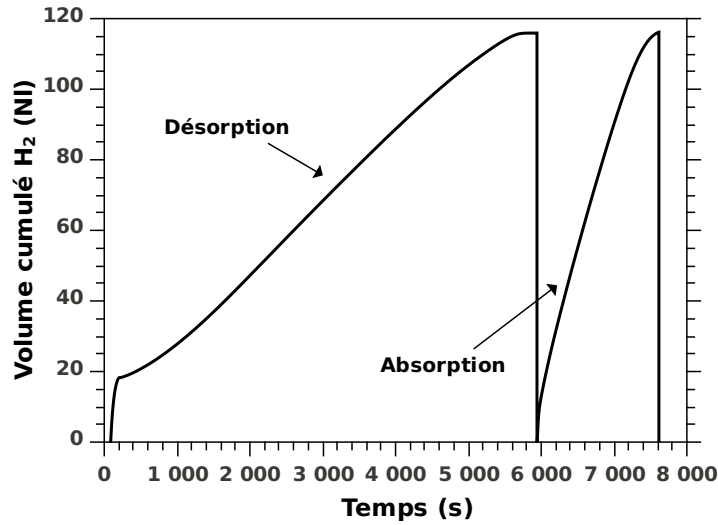


FIGURE 2.51 – Volume d'hydrogène désorbé et absorbé lors du 27^{ème} cycle

$$\tau = \left[\left(2 \ln \frac{R_{ext}}{R_{int}} + 1 \right) \frac{R_{int}^2}{4} - \frac{R_{ext}^2}{4} \right] \frac{\rho_{MgH_2} w t \Delta H}{(T_p - T_{eq}) \cdot \lambda_{MgH_2} \cdot M_{H_2}} \quad (2.6)$$

Dans notre cas, on calcul un temps de réaction égal à 5700 s en désorption ($T_p=345$ °C) et 1700 s en absorption ($T_p=320$ °C [8]). Ces temps sont du même ordre de grandeur que ceux observés sur la figure 2.51. On peut donc supposer que lors des premiers cycles, les vitesses de chargement/déchargement sont limitées par la diffusion de la chaleur dans les composites. L'écart de température ($T_p - T_{eq}$), et donc le flux de chaleur échangé avec les composites, est plus grand en absorption qu'en désorption ce qui explique que le temps de chargement est plus court que le temps de déchargement.

La vitesse de chargement peut également être limitée par la circulation d'hydrogène dans le réservoir. Dans le cas de la désorption, la température est homogène dans le matériau, ce qui indique que la pression l'est également. La circulation d'hydrogène n'est donc pas un facteur limitant la vitesse de déchargement. Par contre, en absorption, on observe des différences de température dans le matériau de l'ordre de 4 °C (figure 2.51). À partir de l'équation de Van't Hoff (cf. chapitre 1), on calcul que cet écart de température correspond à une différence de pression d'environ 1 bar. Les pertes de charge dans les composites limitent le débit d'hydrogène circulant dans le réservoir et donc le temps de chargement.

On a représenté les températures et pression mesurées au cours des cycles 140 et 390 sur la figure 2.52. En désorption comme en absorption, on observe que la température est moins homogène que lors du cycle 27 (figure 2.50), avec des écarts de l'ordre de 5 °C. Cette observation indique qu'il y a une augmentation des pertes de charge au sein des matériaux.

Après 600 cycles, le réservoir a été ouvert sous atmosphère d'argon. La figure 2.53 présente une photo de l'intérieur du réservoir après 600 cycles. L'expansion du matériau va jusqu'à combler tout l'espace laissé libre lors de la mise en place des composites (voir figure 2.48). Ceci indique que la circulation d'hydrogène dans le réservoir est probablement

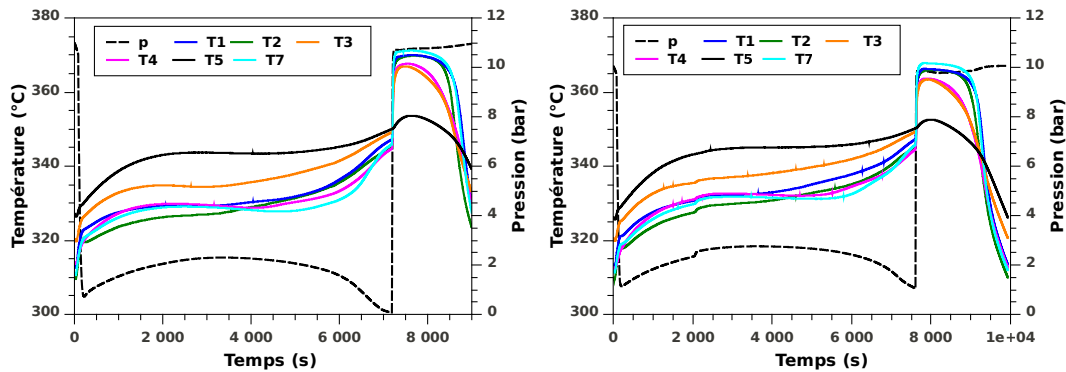


FIGURE 2.52 – Températures et pression mesurées dans le réservoir pour les cycles 140 (à gauche) et 390 (à droite)

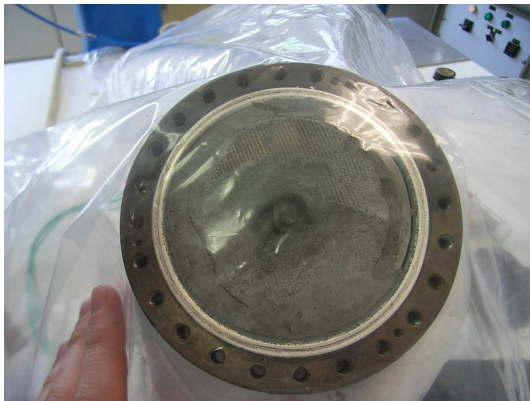


FIGURE 2.53 – Photo du réservoir ouvert après 600 cycles



FIGURE 2.54 – Aspect des composites après 600 cycles

le facteur limitant les vitesses de chargement/déchargement à partir du 100^{ème} cycle.

La grille en acier inoxydable a été déformée sous l'effet des contraintes exercées par le gonflement. Les composites sont bloqués dans le réservoir et il n'a pas été possible de les extraire sans les détruire. Le matériau cyclé est très compact et on observe pas la présence de poudre libre. Son aspect (figure 2.54) lisse en surface laisse supposer qu'il y a eu frittage des poudres au cours des cycles.

Des échantillons ont été prélevés sur les composites cyclés afin de mesurer les cinétiques de réaction après 600 cycles. Ces mesures ont été réalisées à 340 °C, 15 kPa en désorption et 340 °C, 1000 kPa en absorption avec le dispositif HERA. Sur la figure 2.55 on observe que les cinétiques du matériau cyclé sont nettement dégradées par rapport à un échantillon non cyclé. Toutefois, les temps caractéristiques de désorption et d'absorption sont très inférieurs aux temps de déchargement et de chargement. La dégradation des cinétiques du matériau n'a donc pas d'influence sur les performances du réservoir.

Des observations au MEB ont permis de comparer la taille des particules de MgH_2 avant (figure 2.56a) et après 600 cycles dans le réservoir (figure 2.56b). On observe une augmentation importante de la taille des particules. A plus fort grossissement (figure 2.56c), on observe un frittage des particules. Ce phénomène est vraisemblablement responsable de la dégradation des cinétiques intrinsèques du matériau.

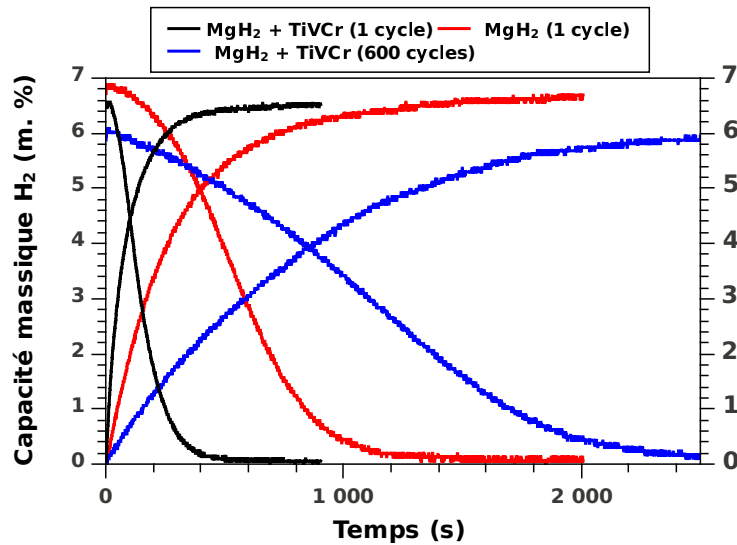


FIGURE 2.55 – Cinétiques de réaction mesurées avec le dispositif HERA après 600 cycles

Capacité massique de stockage

La figure 2.57 présente l'évolution de la capacité de stockage massique au cours des cycles. De même que pour les échantillons mesurés dans le dispositif HERA, on observe une diminution rapide au cours des 15 premiers cycles suivie d'une ré-augmentation. Au delà de 80 cycles on observe une légère diminution. Toutefois, après 600 cycles, cette diminution ne représente que 0,15 % de capacité de stockage massique totale.

Cette dégradation très lente de la capacité de stockage et des cinétiques du matériau peut être liée à la présence d'impuretés dans le gaz utilisé pour l'expérience. Bouaricha et al. ont étudié l'influence de plusieurs contaminants (N_2 , CO_2 , O_2) sur les performances de stockage d'un mélange d'hydrure de magnésium co-broyé avec 4 % at. de vanadium [28]. L'azote et le dioxyde de carbone affectent les cinétiques de sorption et la capacité massique de stockage. Les cinétiques sont entièrement recouvrées après quelques cycles sous hydrogènes pur. Ces contaminants sont adsorbés en surface et limitent les réactions de sorption de façon réversible. Par contre, la capacité massique de stockage reste inférieure à la capacité initiale. Le dioxygène n'affecte pas les cinétiques de sorption. La capacité massique de stockage est en revanche dégradée de façon irréversible. On observe donc deux types de contamination. L'une, réversible, est liée au blocage de sites de réaction par adsorption en surface des contaminants. La seconde, irréversible, est due à la formation de composés tels que l'oxyde de magnésium et l'hydroxyde de magnésium. L'hydrogène utilisé pour notre expérience est très pur (99,999 %). Après 600 cycles, une accumulation d'impuretés qui conduirait à une dégradation des propriétés de sorption du matériau est envisageable. Cependant, cette dégradation est plus vraisemblablement liée à l'évolution importante de la microstructure du matériau observée précédemment.

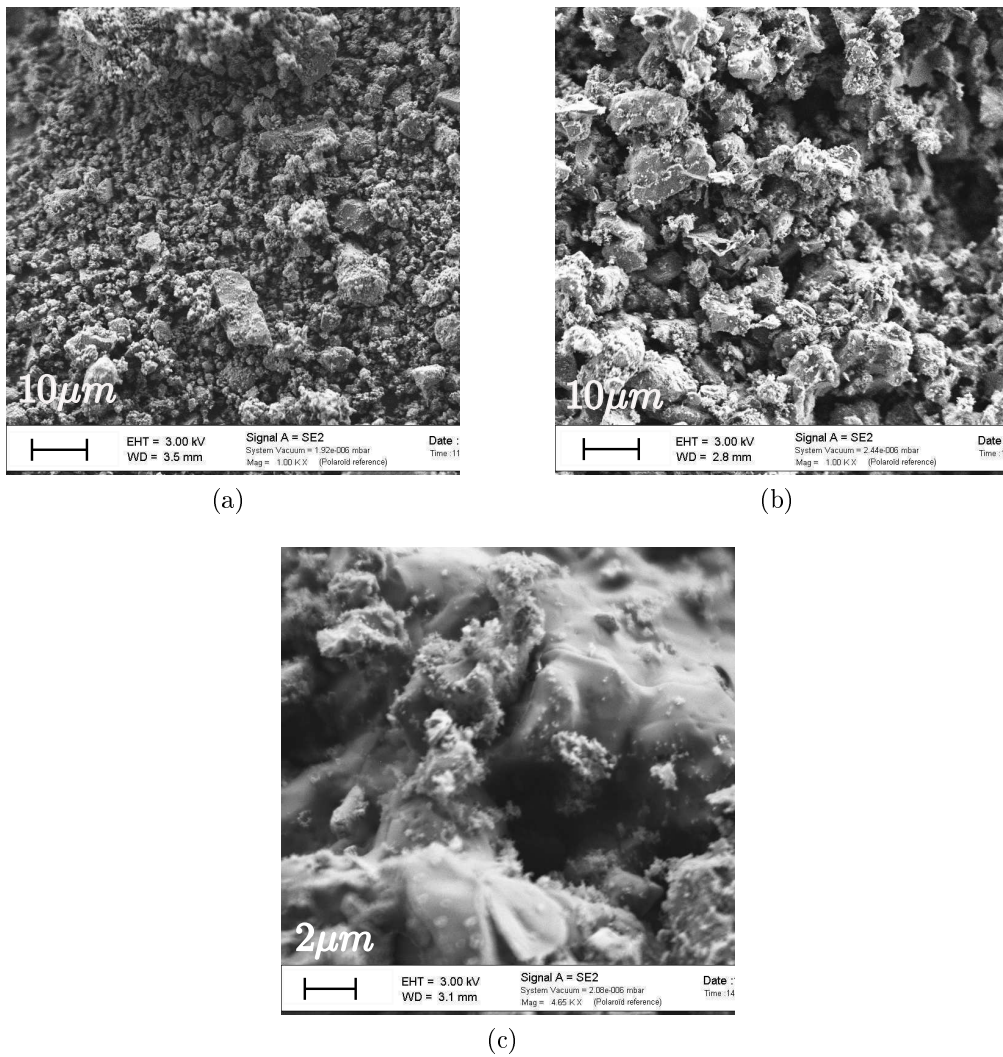


FIGURE 2.56 – Images MEB de poudre non cyclée (a) et d'échantillons prélevés sur les composites cyclés 600 fois dans le réservoir (b,c).

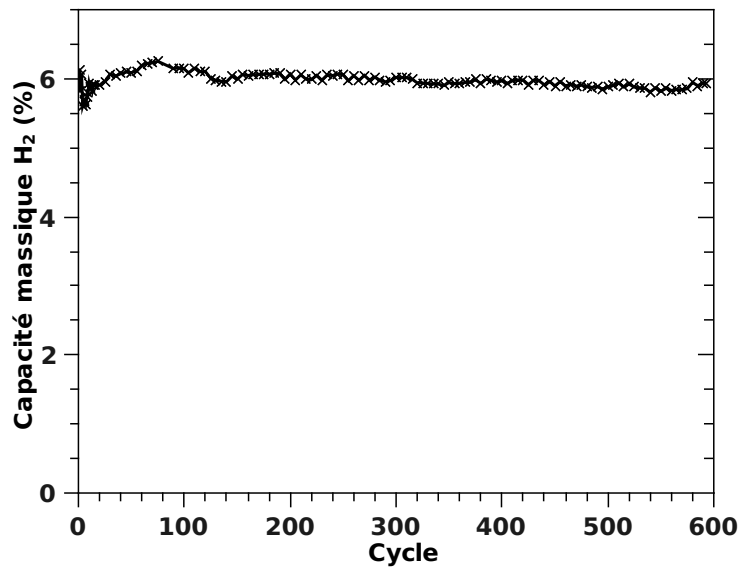


FIGURE 2.57 – Évolution de la capacité de stockage au cours du cycles

2.6 Conclusions

La microstructure de l'hydrure de magnésium activé évolue de façon conséquente au cours des cycles d'hydruration. Cette évolution a un impact important sur les cinétiques de réaction et sur la conductivité thermique des composites d'hydrure de magnésium. Par contre l'impact sur la capacité de stockage est limité.

La mesure des contraintes exercées par le gonflement des composites sur les parois d'un tube montre que cet aspect doit impérativement être pris en compte lors du dimensionnement des réservoirs à base de MgH_2 . L'ajout de 10 % m. de GNE réduit d'un facteur trois la contrainte exercée par le matériau. Le gonflement des composites qui accompagne l'évolution de la microstructure des poudres de MgH_2 semble dépendre de la nature ou de la quantité de l'additif utilisé. Des expériences complémentaires sont en cours pour déterminer l'influence de ces deux paramètres sur les phénomènes de croissance cristalline. La compréhension de ce phénomène permettrait vraisemblablement de développer des matériaux dont le gonflement reste limité et donc de résoudre les problèmes de sécurité associés.

Un réservoir de taille intermédiaire a été soumis à 600 cycles d'hydruration. Les résultats obtenus montrent qu'il est important de tenir compte de l'évolution des propriétés du MgH_2 lors de la conception des réservoirs. En effet, outre les problèmes de sécurité, les performances du réservoir peuvent être affectées par l'évolution du matériau. Dans de nombreux cas, les cinétiques de réaction sont très rapides en comparaison des temps caractéristiques de diffusion de la chaleur et de circulation de l'hydrogène. Le procédé de fabrication des poudres d'hydrure de magnésium peut donc être optimisé pour ajuster le temps de broyage et la quantité d'additif utilisée. Ce test démontre la très bonne stabilité de ces composés qui ne présentent qu'une faible diminution de la capacité massique de stockage après 600 cycles.

Bibliographie

- [1] G Liang, J Huot, S Boily, A Van Neste, and R Schulz. Hydrogen storage properties of the mechanically milled MgH_2/V nanocomposite. *Journal of Alloys and Compounds*, 291 :295–299, 1999.
- [2] P. de Rango, A. Chaise, J. Charbonnier, D. Fruchart, M. Jehan, P. Marty, S. Miraglia, S. Rivoirard, and N. Skryabina. Nanostructured magnesium hydride for pilot tank development. *Journal of Alloys and Compounds*, 446-447 :52–57, 2007.
- [3] Z. Dehouche, R. Djaozandry, J. Huot, S. Boily, J. Goyette, T. K. Bose, and R. Schulz. Influence of cycling on the thermodynamic and structure properties of nanocrystalline magnesium based hydride. *Journal of Alloys and Compounds*, 305(1-2) :264–271, 2000.
- [4] Z Dehouche, T Klassen, W Oelerich, J Goyette, T K Bose, and R Schulz. Cycling and thermal stability of nanostructured MgH_2/Cr_2O_3 composite for hydrogen storage. *Journal of Alloys and Compounds*, 347 :319–323, 2002.
- [5] B. Paik, I.P. Jones, a. Walton, V. Mann, D. Book, and I.R. Harris. Evolution of microstructure in MgH_2 powder particles during high energy ball milling and hydrogen cycling. *Journal of Alloys and Compounds*, 492 :515–520, 2010.
- [6] B. Paik, A. Walton, V. Mann, D. Book, I.P. Jones, and I.R. Harris. Microstructure of ball milled MgH_2 powders upon hydrogen cycling : An electron microscopy study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 :9012–9020, 2010.
- [7] I E Malka, J Bystrzycki, and T Czujko. Microstructure and hydrogen storage capacity of magnesium hydride with zirconium and niobium fluoride additives after cyclic loading. *Journal of Alloys and Compounds*, 509S :S616–S620, 2011.
- [8] A. Chaise. *Etude expérimentale et numérique de réservoirs d'hydrure métallique*. PhD thesis, Université Joseph Fourier, 2008.
- [9] Ramin Zahiri, Beniamin Zahiri, Alan Kubis, Peter Kalisvaart, Babak Shalchi Amir-khiz, and David Mitlin. Microstructural evolution during low temperature sorption cycling of mg-alti multilayer nanocomposites. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(5) :4215 – 4226, 2012. <ce :title>Portable Fuel Cells – Fundamental and Applications (ISPFC2010)</ce :title>.
- [10] S. Garrier. *Conception et simulation d'un réservoir d'hydrure de magnésium avec récupération de la chaleur de réaction à l'aide d'un matériau à changement de phase*. PhD thesis, Université Joseph Fourier, 2011.
- [11] Joseph Bloch and Moshe H Mintz. Kinetics and mechanisms of metal hydrides formation—a review. *Journal of Alloys and Compounds*, 253–254(0) :529 – 541, 1997.

-
- [12] J. Huot, J. F. Pelletier, L. B. Lurio, M. Sutton, and R. Schulz. Investigation of dehydrogenation mechanism of MgH_2 - Nb nanocomposites. *Journal of Alloys and Compounds*, 348 :319–324, 2003.
- [13] Y. Asakuma, S. Miyauchi, T. Yamamoto, H. Aoki, and T. Miura. Numerical analysis of absorbing and desorbing mechanism for the metal hydride by homogenization method. *International Journal of Hydrogen Energy*, 28 :529–536, 2003.
- [14] J. Töpler, H. Buchner, H. Säufferer, K. Knorr, and W. Prandl. Measurements of the diffusion of hydrogen atoms in magnesium and Mg_2Ni by neutron scattering. *Journal of the Less Common Metals*, 88(2) :397 – 404, 1982.
- [15] G. Friedlmeier and M. Groll. Experimental analysis and modelling of the hydriding kinetics of ni-doped and pure mg. *Journal of Alloys and Compounds*, 254 :550–555, 1997.
- [16] J. Huot, J. F. Pelletier, G. Liang, M. Sutton, and R. Schulz. Structure of nanocomposite metal hydrides. *Journal of Alloys and Compounds*, 332 :727–731, 2002.
- [17] J. Charbonnier. *Etude de deux types d'hydrures métalliques pour le stockage réversible de grandes quantités d'hydrogène*. PhD thesis, Université Joseph Fourier, 2006.
- [18] S. Garrier. *Conception et simulation d'un réservoir d'hydrure de magnésium avec récupération de la chaleur de réaction à l'aide d'un matériau à changement de phase*. PhD thesis, Université de Grenoble, 2011.
- [19] S. Rivoirard, P. de Rango, D. Fruchart, J. Charbonnier, and D. Vempaire. Catalytic effect of additives on the hydrogen absorption properties of nano-crystalline MgH_2 composites. 357 :622–625, 2003.
- [20] Carsten Pohlmann, Lars Röntzsch, Siarhei Kalinichenka, Thomas Hutsch, and Bernd Kieback. Magnesium alloy-graphite composites with tailored heat conduction properties for hydrogen storage applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(23) :12829–12836, 2010.
- [21] Bartosz M. Zawilski, Roy T. Littleton, and Terry M. Tritt. Description of the parallel thermal conductance technique for the measurement of the thermal conductivity of small diameter samples. *Review of Scientific Instruments*, 72 :1770–1774, 2001.
- [22] S. Fayette, D. S. Smith, A. Smith, and M. Christian. Influence of grain size on the thermal conductivity of tin oxide ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 20 :297–302, 2000.
- [23] Chih-Kuang Lin, Sih-Ming Huang, and Yu-Hao Jhang. Effects of cyclic hydriding–dehydriding reactions of Mg_2Ni alloy on the expansion deformation of a metal hydride storage vessel. *Journal of Alloys and Compounds*, 509 :7162–7167, 2011.
- [24] Ashish Khandelwal, Filippo Agresti, Giovanni Capurso, Sergio Lo Russo, Amedeo Maddalena, Stefano Gialanella, and Giovanni Principi. Pellets of MgH_2 based composites as practical material for solid state hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 :3565–3571, 2010.
- [25] A. Léon, E.J. Knystautas, J. Huot, and R. Schulz. Hydrogenation characteristics of air-exposed magnesium films. *Journal of Alloys and Compounds*, 345 :158–166, 2002.
- [26] Jérôme Julien. *Modélisation multi-échelle du couplage physico-chimie - mécanique du comportement du combustible à haute température des réacteurs à eau sous pression*. PhD thesis, Université de Provence - Aix Marseille I, 2008.

- [27] T. Schober. The magnesium-hydrogen system : Transmission electron microscopy. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 12(6) :951–957, 1981.
- [28] S Bouaricha, J Huot, D Guay, and R Schulz. Reactivity during cycling of nanocrystalline mg-based hydrogen storage compounds. *International Journal of Hydrogen Energy*, 27 :902–913, 2002.

Chapitre 3

Étude expérimentale d'un réservoir de 10 kg d'hydrure de magnésium

Sommaire

3.1	Introduction	77
3.1.1	État de l'art	77
3.1.2	Dimensionnement du réservoir	78
3.2	Description du dispositif expérimental	85
3.2.1	Le réservoir NESSH ₂	85
3.2.2	Description de l'installation	88
3.2.3	Fonctionnement du réservoir	91
3.3	Comportement du réservoir au cours des cycles	95
3.3.1	Évolution des temps de chargement et de déchargement	95
3.3.2	Évolution de la capacité de stockage	96
3.4	Influence des conditions expérimentales sur le comportement du réservoir	98
3.4.1	Débit de fluide caloporteur	98
3.4.2	Température du fluide caloporteur	102
3.4.3	Pression d'hydrogène	103
3.4.4	Débit d'hydrogène imposé	104
3.4.5	Bilan énergétique	107
3.5	Conclusions	108
	Références bibliographiques	111

3.1 Introduction

3.1.1 État de l'art

Le stockage solide de l'hydrogène dans les hydrures métalliques met en jeu des réactions fortement exothermiques à l'absorption et endothermiques à la désorption. L'hydrure de magnésium présente une enthalpie de réaction particulièrement élevée ($75 \text{ kJ.mol}_{H_2}^{-1}$). Les premiers réservoirs à base de MgH_2 réalisés au laboratoire ont permis de comprendre l'importance de la gestion des transferts thermiques pour diminuer les temps de chargement et de déchargement [1, 2]. Si la chaleur dégagée par l'absorption d'hydrogène n'est pas évacuée, le système tend rapidement vers l'équilibre thermodynamique et la réaction est bloquée. Il faut donc être capable de transférer des quantités importantes de chaleur au sein d'un matériau faiblement conducteur de la chaleur (cf. chapitre 2).

Plusieurs solutions pour améliorer les transferts thermiques au sein du matériau ont été étudiées. L'utilisation d'ailettes métalliques placées dans le lit de poudre permet de réduire de façon considérable les temps de chargement [3, 4]. Cette solution est efficace du point de vue thermique mais augmente de façon significative le poids du réservoir et peut s'avérer coûteuse et délicate à mettre en œuvre à grande échelle. Une autre solution pour améliorer la diffusion de la chaleur au sein du matériau consiste à insérer les poudres d'hydrure dans des mousses métalliques [5]. Récemment, Mellouli et al. ont montré qu'une diminution de 60 % du temps de chargement d'un réservoir de $LaNi_5$ est attendue en utilisant une mousse d'aluminium [6]. Le métal utilisé pour la fabrication de la mousse doit répondre à un cahier des charges exigeant. Il doit être bon conducteur de la chaleur, ne pas réagir avec l'hydrure utilisé et ne pas s'hydrurer dans les conditions de pression et de température de fonctionnement du réservoir. De plus, la complexité technique de cette solution la rend moins attractive pour le développement de réservoirs à grande échelle. Rodriguez et al. ont étudié une solution consistant à compresser des poudres d'hydrure ($LmNi_{4,85}Sn_{0,15}$) avec du Graphite Naturel Expandé (GNE) [7]. Ils ont montré que l'amélioration de la conductivité thermique effective de ces composites est supérieure à l'amélioration obtenue par l'utilisation de mousse d'aluminium.

Des composites d'hydrure de magnésium compressés avec du GNE ont également été étudiés au sein de l'équipe IICE de l'Institut Néel [8]. Plusieurs configurations d'échangeur ont été testées (lit de poudre avec et sans ailettes, disques compactés avec et sans ailettes). L'utilisation de composites contenant 20 % m. de GNE permet d'obtenir le même temps de chargement que dans une configuration mixte comprenant des composites avec 5 % m. de GNE et des ailettes de cuivre. Un optimum de compression a été défini au voisinage de 100 MPa. Cette solution, plus simple et moins coûteuse que l'utilisation d'ailettes ou de mousses métalliques a été mise en œuvre à l'échelle industrielle par McPhy Energy pour la production de composites d'hydrure de magnésium.

Probablement du fait de leur haute température de fonctionnement, peu de réservoirs d'hydrure de magnésium ont été réalisés. Verga et al. ont conçu un réservoir contenant 500 g d'hydrure de magnésium co-broyé avec 0,5 % m. de Nb_2O_5 [9]. Après vingt cycles d'hydruration, une diminution de 50 % de la capacité massique de stockage est observée. Les temps de chargement et déchargement du réservoir subissent également une forte dégradation. Cette évolution des propriétés de sorption du matériau est attribuée à l'existence de points chauds dans le lit de poudre qui contribuent au frittage des particules d'hydrure. Plus récemment ces mêmes auteurs ont étudié un réservoir de capacité plus

faible contenant des poudres d'hydrure de magnésium activées par co-broyage avec 5 % m. de Nb_2O_5 puis compactées [10]. L'utilisation de poudres compactées permet d'améliorer les échanges de chaleur au sein du matériau et donc de limiter l'apparition de points chauds. Après 50 cycles, une légère dégradation du temps de déchargement est observée, par contre la capacité de stockage n'évolue pas.

Un premier réservoir de taille significative a été développé au laboratoire [11]. Il contient 1,8 kg d'hydrure de magnésium compacté avec 5 % m. de GNE. Des ailettes en cuivre ont été disposées entre les composites pour améliorer les échanges thermiques dans le réservoir. La chaleur nécessaire à la désorption est fournie par des résistances électriques et la chaleur dégagée durant l'absorption est extraite via un écoulement d'air. Ce réservoir permet de stocker 1180 Nl d'hydrogène en 35 min.

Plus récemment, un prototype de grande capacité, capable de stocker la chaleur de réaction dans un Matériau à Changement de Phase (MCP) a été développé dans le cadre de l'Institut Carnot "Énergies du Futur" [12]. Ce réservoir contient 10 kg de poudres de MgH_2 compressées avec 5 % m. de GNE, correspondant à une capacité de stockage de 0,6 kg d'hydrogène. Le matériau à changement de phase est disposé en périphérie de l'hydrure. Sa fusion permet d'emmagasiner la chaleur dégagée par la réaction d'absorption. Sa solidification permet ensuite de restituer cette énergie lors de la réaction de désorption. Si l'isolation thermique de l'ensemble est performante, la quantité d'énergie à fournir au réservoir pour compenser les pertes de chaleur vers l'extérieur reste faible. Ce type de réservoir offre donc une solution quasiment autonome en énergie. Cependant, du fait des pertes inévitables de chaleur vers l'extérieur, cette solution n'est intéressante que pour du stockage de courte durée (typiquement 24 h).

Les réservoirs d'hydrures peuvent être également conçus de manière à être intégrés dans un système où ils interviendront alternativement comme source de chaleur lors de l'absorption et puits de chaleur lors de la désorption. De nombreux travaux portent par exemple sur l'utilisation des hydrures métalliques comme pompe à chaleur [13]. Le cas envisagé dans ce travail de thèse est l'utilisation de l'énergie contenue dans les gaz d'échappement d'une pile à combustible haute température pour fournir l'énergie nécessaire au déchargement d'un réservoir d'hydrure. Pour assurer le couplage thermique entre les différents éléments d'un tel système, un fluide caloporteur doit être utilisé. Ce fluide doit assurer le transport de l'énergie des réactions de sorption entre le réservoir et l'extérieur. L'influence des paramètres de l'écoulement de fluide caloporteur sur les vitesses de chargement/déchargement de réservoirs a déjà été étudiée dans le cas d'hydrures métalliques fonctionnant à température ambiante (20 °C - 100 °C) [14, 15]. Mais à notre connaissance aucune étude de ce type n'a été proposée dans le cas d'hydrure haute température.

Dans le cadre du projet européen NESSH_y (2006-2010) il était prévu de réaliser deux réservoirs optimisés en terme d'échanges thermiques. Le premier réservoir, refroidi par circulation d'air comprimé (NESSH_y 1, 1,8 kg de MgH_2) a été réalisé lors de la thèse de A. Chaise [2]. J'ai été amené à prendre en charge la conception et le test du second réservoir de plus grande capacité (NESSH_y 2) présenté dans ce chapitre.

3.1.2 Dimensionnement du réservoir

Ce réservoir a été conçu dans le but de démontrer l'intérêt du stockage solide par comparaison aux autres modes de stockage de l'hydrogène. Pour améliorer les échanges

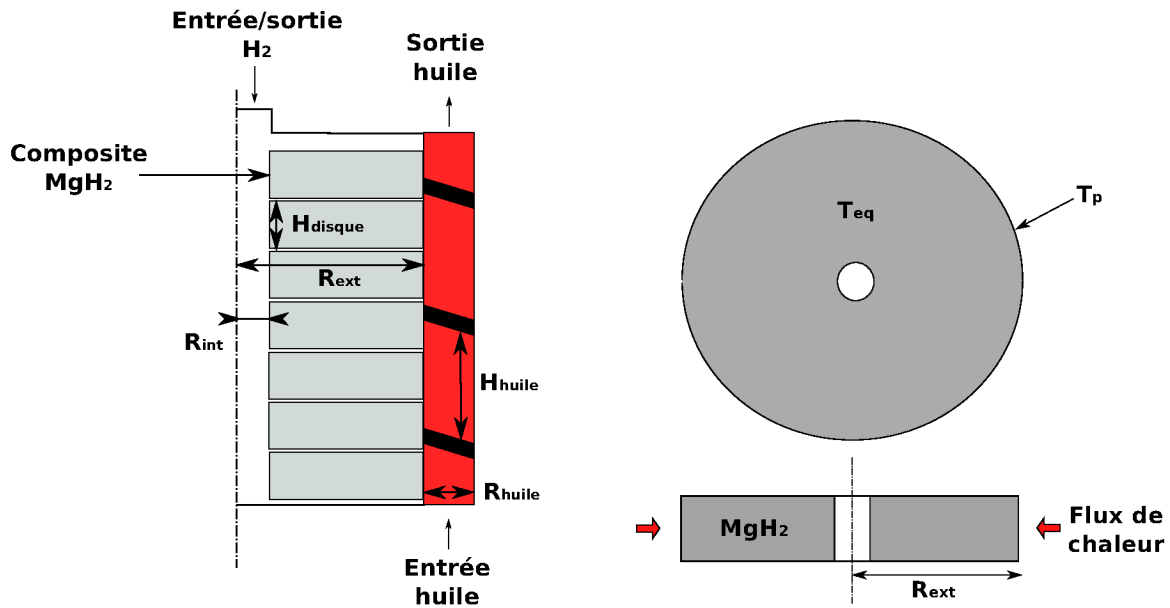


FIGURE 3.1 – Géométrie du réservoir d'hydrure de magnésium

thermiques au sein des composites et garantir ainsi des temps de chargement courts, les poudres d'hydrure de magnésium ont été compactées avec 10 % m. de GNE. L'intégration thermique des réservoirs d'hydrure haute température est un point clef de leur développement. Pour simuler cette intégration thermique, l'énergie de réaction des composites est échangée avec une source/puits externe de chaleur par l'intermédiaire d'un fluide caloporteur. Ce fluide circule dans un échangeur de chaleur disposé en périphérie du réservoir.

Une masse de 10 kg d'hydrure de magnésium activé (cf. chapitre 2) permet de stocker 650 g d'hydrogène, ce qui correspond environ à la quantité d'hydrogène stocké dans une bouteille B50 (volume interne de 50 l) à 200 bar. Le choix de cette quantité d'hydrure permet de comparer la densité massique et volumique d'hydrogène stocké ainsi que le coût énergétique lié au stockage solide et au stockage gazeux.

Ce réservoir doit être conçu pour fonctionner dans une plage de pression comprise entre 0,1 MPa et 1 MPa et à une température comprise entre 200 °C et 370 °C. Les transferts de masse et d'énergie dans le réservoir doivent être étudiés pour garantir une large gamme de débit de chargement/déchargement. Une géométrie cylindrique a été choisie pour la conception de ce réservoir (figure 3.1). Cette géométrie est préférable en terme de résistance à la pression et permet par ailleurs des simplifications importantes lors la simulation numérique.

Les composites ont une conductivité thermique radiale très supérieure à leur conductivité thermique axiale (cf. chapitre 2). Pour tenir compte de cette forte anisotropie, la chaleur générée ou consommée lors des réactions de sorption est échangée sur la périphérie du réservoir. La société McPhy Energy dispose de deux matrices de compaction cylindriques de diamètre $\phi 138$ mm et $\phi 300$ mm. Pour limiter la longueur caractéristique de diffusion de la chaleur et donc diminuer les temps de chargement/déchargement, des composites de diamètre $\phi 138$ mm ont été utilisés. Ces composites sont percés en leur centre d'un trou de 20 mm de diamètre pour faciliter la circulation de l'hydrogène dans le réservoir (figure 3.2).

Du fait de l'alignement horizontal des feuillets de graphite lors de la compression, la



FIGURE 3.2 – Composite d'hydrure de magnésium produit par McPhy Energy

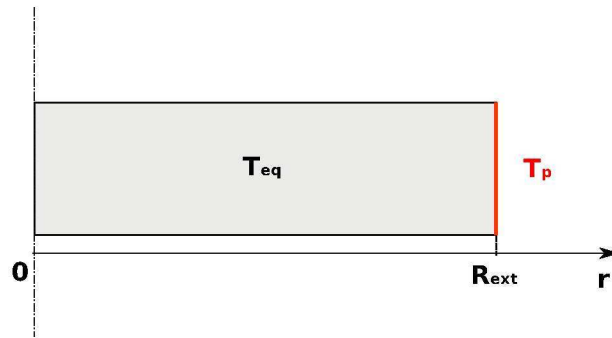


FIGURE 3.3 – Modèle unidimensionnel pour le calcul préliminaire des temps de chargement

perméabilité axiale des disques d'hydrure est faible devant leur perméabilité radiale [2]. Pour faciliter la circulation de l'hydrogène dans le réservoir, l'épaisseur des disques est limitée à 10 mm.

Calculs préliminaires

Pour dimensionner le réservoir d'hydrure, le modèle analytique (équation 3.1) proposé par A. Chaise a été utilisé [2]. Ce modèle permet d'évaluer les temps de chargement et de déchargement d'un réservoir cylindrique pour une condition de température imposée à la paroi. Ce modèle est unidimensionnel (figure 3.3). Il représente un problème axisymétrique avec une invariance suivant z . Ceci revient à considérer que la température imposée à la paroi est uniforme tout au long de l'échangeur. Dans notre cas on cherche à avoir une faible variation de la température dans la direction axiale pour que le comportement du réservoir soit le plus homogène possible. Ce modèle simple peut donc être utilisé pour calculer le temps de chargement τ , en fonction de R_{ext} le rayon des composites, ρ_{MgH_2} leur densité volumique, T_p la température imposée en périphérie des composites, T_{eq} la température d'équilibre de l'hydrure, ε la porosité des composites, et wt_{max} la capacité massique de stockage.

$$\tau = \frac{R_{ext}^2 \cdot \rho_{MgH_2} \cdot (1 - \varepsilon) \cdot wt_{max} \cdot \Delta H}{4 \cdot (T_p - T_{eq}) \cdot \lambda_{MgH_2} \cdot M_{H_2}} \quad (3.1)$$

Le tableau 3.1 regroupe les valeurs des propriétés physiques des composites que nous avons utilisées pour le dimensionnement du réservoir. Des mesures plus récentes (cf. chapitre 2) ont montré que la conductivité thermique et le taux massique d'hydrogène stocké

ρ_{MgH_2} ($kg.m^{-3}$)	wt_{max} (%)	ΔH ($kJ.mol^{-1}$)	λ_{MgH_2} ($W.m^{-1}.K^{-1}$)
1000	5,8	75	8

TABLE 3.1 – Propriétés des composites d'hydrure de magnésium compactés avec 10 % m. de GNE

	Absorption	Désorption
C	666	414
N	0,009	0,196
τ (min)	20	69

TABLE 3.2 – Valeurs des paramètres adimensionnels C et N et du temps de réaction analytique

présentés dans le tableau 3.1 avaient été sous-évalués.

L'utilisation de ce modèle unidimensionnel est conditionnée aux hypothèses suivantes :

- la vitesse de chargement/déchargement est limitée par les échanges de chaleur dans les composites
- les gradients de pression d'hydrogène au sein des composites ont un effet négligeable sur le temps de chargement

Pour vérifier si les deux premières hypothèses sont valides, A. Chaise et al. ont déterminé deux critères [16]. Les deux paramètres adimensionnels C et N, explicités dans le chapitre suivant (cf. chapitre 4), doivent être respectivement très grand et très petit devant 1. Les valeurs de ces paramètres ont été calculées (tableau 3.2), en considérant les deux cas limites suivants :

- absorption à 10 bar ($T_{eq}=370$ °C), température de paroi imposée $T_p=200$ °C
- désorption à 1 bar ($T_{eq}=290$ °C), température de paroi imposée $T_p=340$ °C

Les temps de chargement et déchargement correspondant à ces conditions sont présentés dans le tableau 3.2.

Les valeurs obtenues pour C montrent que les réactions d'absorption et de désorption sont effectivement limitées par la diffusion de la chaleur. En absorption, le critère N est très inférieur à 1 et il est donc possible de négliger les effets de l'écoulement d'hydrogène. Par contre, en désorption la valeur de N est supérieure à la valeur limite de 0,1 déterminée par Chaise et al.. Si on néglige les effets de l'écoulement de l'hydrogène dans ce cas, le temps analytique calculé sera légèrement inférieur au temps de réaction réel. Les temps de chargement et déchargement calculés avec l'équation (3.1) conduisent respectivement à des débits de 330 $Nl.min^{-1}$ et 95 $Nl.min^{-1}$. Pour des raisons pratiques (taille des vannes, diamètre de la tuyauterie), nous avons décidé de limiter le débit de chargement à 200 $Nl.min^{-1}$, ce qui correspond à une température T_p égale à 260 °C.

La puissance à échanger lors des réactions de sorption est directement proportionnelle au débit d'hydrogène absorbé ou désorbé (équation (3.2)). La puissance calculée dans ce cas correspond donc à la puissance maximum qu'il faudra fournir aux composites d'hydrure de magnésium. Les valeurs de débit attendues et les puissances correspondantes sont présentées dans le tableau 3.3.

$$\dot{Q}_{réaction} = \dot{m}_{H_2} \frac{\Delta H}{M_{H_2}} \quad (3.2)$$

	Absorption	Désorption
Débit ($Nl.min^{-1}$)	200	95
$\dot{Q}_{réaction}$ (kW)	10,2	4,9

TABLE 3.3 – Débits d'hydrogène retenus pour le dimensionnement et puissance à échanger

Température (°C)	Masse volumique ($kg.m^{-3}$)	Chaleur spécifique ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)	Viscosité dynamique ($Pa.s$)	Conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$)
200	915	2220	0,00084	0,107
340	815	2740	0,000293	0,088

TABLE 3.4 – Propriétés thermophysiques du fluide caloporteur

Dimensionnement de l'échangeur de chaleur

L'échangeur est présenté en figure 3.1. Les composites sont empilés dans un réservoir. La chaleur de réaction est échangée par circulation d'un fluide caloporteur dans une double enveloppe autour de ce réservoir. La surface d'échange est définie par la hauteur de l'empilement des composites et leur rayon externe R_{ext} .

$$S_{échange} = N_{composites} 2 \cdot \pi \cdot R_{ext} \cdot H_{disque} \quad (3.3)$$

$N_{composites}$ représente le nombre de composites et H_{disque} l'épaisseur d'un composite.

Le fluide caloporteur choisi doit résister à des températures comprises entre 200 °C et 380 °C. Aucun fluide utilisable au-dessus de 350 °C n'ayant été trouvé, notre choix s'est porté sur une huile synthétique (*MARLOTHERM*[®] SH) dont la pression de vapeur saturante à 350 °C est inférieure à 1 bar. Pour ne pas risquer de détériorer le fluide, la température maximum de travail a été fixée à 340 °C. Les propriétés thermophysiques de cette huile à 200 °C et à 340 °C sont présentées dans le tableau 3.4.

Le réservoir est constitué d'une double enveloppe au sein de laquelle circule le fluide caloporteur (figure 3.1). L'échangeur a été dimensionné pour pouvoir transférer les puissances figurant dans le tableau 3.3 tout en maintenant un faible écart de température entre l'entrée et la sortie du fluide caloporteur. Cet échangeur s'apparente à un tube enroulé autour du réservoir d'hydrure (figure 3.1). Un méplat d'épaisseur égale à l'entrefer de la double enveloppe (R_{huile}) est soudé en hélice sur la surface interne de la paroi extérieure. Le dimensionnement de cet échangeur consiste dans ce cas en la détermination des paramètres géométriques R_{huile} et H_{huile} .

La puissance échangée avec le fluide caloporteur peut être exprimée par l'équation (3.4) :

$$\dot{Q}_{huile} = \dot{m}_{huile} \cdot c_{p_{huile}} \cdot (T_{sortie} - T_{entrée}) \quad (3.4)$$

Pour diminuer l'écart de température entre l'entrée et la sortie du fluide caloporteur (ΔT_{huile}), il faut augmenter le débit. Cependant, plus le débit est élevé et plus la consommation énergétique de la pompe sera grande. Le calcul de l'écart de température ΔT_{huile} et du travail à fournir au fluide caloporteur pour différentes valeurs de débit nous a permis de déterminer un optimum de fonctionnement. Après confrontation de ces résultats et des

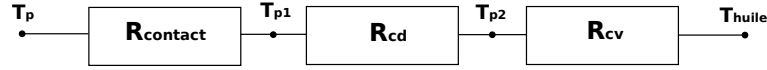


FIGURE 3.4 – Résistances thermiques en série entre le fluide caloporteur et la périphérie des composites

produits disponibles sur le marché, nous avons fixé le débit nominal à $4 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. L'écart de température entre l'entrée et la sortie de caloporteur dans ce cas est inférieur à $5 \text{ }^\circ\text{C}$.

Le flux de chaleur $\dot{Q}_{\text{réaction}}$ échangé entre le fluide caloporteur et les composites peut être exprimé par l'équation (3.5) :

$$\dot{Q}_{\text{réaction}} = \frac{T_{\text{huile}} - T_p}{R_{eq}} \quad (3.5)$$

R_{eq} représente la résistance thermique équivalente entre l'huile et la paroi des composites. Cette résistance thermique n'a pas été prise en compte lors des calculs préliminaires et doit être évaluée par le calcul pour connaître la température de paroi des composites en fonction de la température du fluide caloporteur et du flux de chaleur échangé. Pendant la phase de désorption, la température maximum d'utilisation du fluide caloporteur est le facteur limitant la vitesse de déchargement. Il est donc important de réduire au minimum l'écart de température entre le fluide caloporteur et la surface extérieure des composites (T_p), et donc de réduire la résistance thermique R_{eq} . Cette résistance équivalente peut être décomposée en une somme de trois résistances en série (figure 3.4) :

$$R_{eq} = R_{\text{contact}} + R_{\text{cd}} + R_{\text{cv}} \quad (3.6)$$

La résistance R_{contact} caractérise le contact thermique entre les composites et la paroi du réservoir. Pour faciliter leur mise en place, le diamètre des composites est légèrement inférieur à celui du réservoir. Ce mauvais contact thermique initial va rapidement être amélioré du fait du gonflement des composites au cours des cycles (cf. chapitre 2). Une diminution conséquente de la résistance thermique R_{contact} est alors attendue.

La résistance R_{cd} liée au transfert de chaleur par conduction dans l'épaisseur de la paroi en acier inoxydable s'exprime en fonction de la conductivité thermique de l'acier λ_{inox} , de la hauteur du réservoir $H_{\text{réservoir}}$ et des rayons interne R_1 et externe R_2 de la paroi intérieure du réservoir (équation 3.7).

$$R_{\text{cd}} = \frac{\ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right)}{2\pi\lambda_{\text{inox}}H_{\text{réservoir}}} \quad (3.7)$$

L'épaisseur de la paroi en acier inoxydable (316 L) est déterminée par le bureau d'étude chargé du dimensionnement mécanique du réservoir en accord avec la réglementation (CODAP).

La résistance R_{cv} représentant l'échange de chaleur entre le fluide caloporteur et la paroi s'exprime en fonction du coefficient d'échange convectif h , de la hauteur du réservoir $H_{\text{réservoir}}$ et du rayon externe R_2 de la paroi intérieure du réservoir (équation 3.8).

$$R_{\text{cv}} = \frac{1}{h2\pi R_2 H_{\text{réservoir}}} \quad (3.8)$$

Pour diminuer l'écart de température entre l'huile (T_{huile}) et la paroi (T_{p2}), le coefficient d'échange convectif doit être le plus grand possible. Ce coefficient peut être calculé à partir

du nombre de Nusselt qui s'exprime en fonction de la conductivité thermique du fluide λ_{huile} et d'une longueur caractéristique L (équation 4.20) :

$$Nu_L = \frac{hL}{\lambda_{huile}} \quad (3.9)$$

Ce nombre adimensionnel représente le rapport entre le transfert thermique par convection et le transfert par conduction. Le nombre de Nusselt peut être calculé à partir d'équations empiriques définies pour différents cas expérimentaux. Pour un écoulement en convection forcée dans une conduite, la relation de Gnielinski (équation 3.10) donne de bon résultats. Cette expression permet de calculer le nombre de Nusselt en fonction du nombre de Reynolds Re , du nombre de Prandtl Pr et du coefficient de frottement de Darcy f :

$$Nu_L = \frac{(\frac{f}{8})(Re_L - 1000)Pr}{1 + 12,7(\frac{f}{8})^{0,5}(Pr^{\frac{2}{3}} - 1)} \quad (3.10)$$

Cette équation est peu sensible aux conditions thermiques imposées sur les parois et peut être employée dans le cas d'une température constante ou d'un flux constant imposé. Les conditions d'utilisation sont :

- propriétés thermophysiques du fluide à la température moyenne en volume $Th_m = \frac{T_e + T_s}{2}$
- $0,5 \leq Pr \leq 2000$
- $3.10^3 \leq Re \leq 5.10^6$

Le nombre de Reynolds (équation 4.19) représente le rapport entre les forces d'inertie et les forces visqueuses dans l'écoulement :

$$Re_{D_h} = \frac{\rho_{huile} v_{huile} D_h}{\mu_{huile}} \quad (3.11)$$

Le nombre de Prandtl (équation 4.18) représente le rapport entre la diffusivité de quantité de mouvement et la diffusivité de la chaleur :

$$Pr = \frac{\mu_{huile} c_{p_{huile}}}{\lambda_{huile}} \quad (3.12)$$

Le coefficient de frottement de Darcy peut être exprimé par l'équation de Petukhov (équation 3.13) :

$$f = (0,790 \ln(Re_{D_h}) - 1,64)^{-2} \quad (3.13)$$

La longueur caractéristique de l'échange L dans le cas d'un tube est le diamètre hydraulique défini de la façon suivante :

$$D_h = \frac{4 \cdot \text{section} - \text{de} - \text{passage}}{\text{périmètre} - \text{mouillé}} \quad (3.14)$$

Avec les paramètres géométriques de notre étude, on obtient :

$$D_h = \frac{2R_{huile} H_{huile}}{R_{huile} + H_{huile}} \quad (3.15)$$

	Re	Pr	f	Nu	h ($W.m^{-2}.K^{-1}$)	Δp (bar)
Absorption	18646	9.91	0,027	160	1460	0,0025
Désorption	36845	4.1	0,022	200	1540	0,0015

TABLE 3.5 – Valeurs des paramètres adimensionnels C, N, et du coefficient d'échange calculés pour la valeur de D_h optimisée

	R_{cd} ($K.W^{-1}$)	R_{cv} ($K.W^{-1}$)	ΔT (°C)	\dot{v}_{H_2} ($Nl.min^{-1}$)	$\dot{Q}_{réaction}$ (kW)
Absorption	0,0007	0,0019	20	200	10,4
Désorption	0,0007	0,0018	6	65	3,4

TABLE 3.6 – Valeurs des résistances thermiques et de l'écart de température huile-paroi

Pour améliorer l'échange convectif il faut augmenter la vitesse d'écoulement de l'huile et donc diminuer la section de passage. Cependant, cette augmentation de la vitesse d'écoulement provoque aussi une augmentation des pertes de charge Δp (tableau 3.5) dans l'échangeur et donc une augmentation de la puissance de pompage. Après une étude du coefficient d'échange et des pertes de charge en fonction des dimensions de la conduite, la valeur du diamètre hydraulique D_h a été fixée à 0,014 m.

Le tableau 3.5 regroupe les valeurs des nombres adimensionnels et des coefficients d'échange obtenus dans les conditions respectivement choisies pour l'absorption et la désorption pour le dimensionnement de l'échangeur.

Les valeurs des résistances thermiques, ainsi que de l'écart de température ΔT entre la température d'équilibre et la température imposée à la paroi, sont reportées dans le tableau 3.6. Les débits d'hydrogène calculés en tenant compte de cette nouvelle température de paroi sont également présentés dans ce tableau.

La température maximum d'utilisation du fluide caloporteur est égale à 340 °C. Cette limite fixe l'écart de température maximum entre le fluide caloporteur et les composites et donc le débit d'hydrogène maximum pendant le déchargement du réservoir. Dans le cas d'une désorption réalisée pour une pression d'hydrogène égale à 1 bar, ce débit est égal à 65 $Nl.min^{-1}$.

Pour absorber un débit d'hydrogène de 200 $Nl.min^{-1}$, il faut que le fluide caloporteur soit à une température de 210 °C.

3.2 Description du dispositif expérimental

3.2.1 Le réservoir NESSH₂

Le réservoir a été réalisé par l'entreprise Concept Soudure. Soixante treize composites à base d'hydrure de magnésium (10,5 kg) sont empilés dans un réservoir cylindrique en acier inoxydable 316L de diamètre 140 mm. L'étanchéité est assurée par un joint métallique de marque *Helicoflex*[®]. La cartouche contenant le matériau est insérée dans une seconde enveloppe cylindrique (figure 3.5). L'entrefer entre les deux cylindres est égal à 8 mm. Dans cet entrefer, un méplat a été soudé en hélice autour de la cartouche intérieure pour réduire la section de passage du fluide et donc augmenter sa vitesse. L'isolation thermique

Caractéristiques	Valeur
Matériau	Inox 316L
Masse du réservoir (MgH_2 inclus)	56 kg
Volume interne de la cartouche centrale	14 l
Hauteur du réservoir	1,07 m
Diamètre interne de la cartouche centrale	0,140 m
Diamètre externe du réservoir	0,168 m
Entrefer	0,008 m
Volume de caloporteur dans la chemise	4 l
Masse d'hydrure (avec GNE)	10,5 kg
Diamètre des disques	0,138 m
Diamètre de perçage des disques	0,02 m
Épaisseur d'isolant	0,15 m

TABLE 3.7 – Caractéristiques géométriques du réservoir NESSH_y 2

est assurée par une épaisseur de 150 mm de laine de roche. Les caractéristiques du réservoir sont présentées dans le tableau 3.7.

La mise en place des composites dans le réservoir a été effectuée sous atmosphère protectrice (argon Alphagaz 1) (figures 3.6 et 3.7). Une toile métallique incompressible (société Gantois, ref. 304L N°22X270) a été intercalée entre chaque disque pour faciliter la circulation de l'hydrogène entre les composites. La perméabilité de ces toiles est égale à $1,1 \cdot 10^{-10} m^2$, soit six ordres de grandeur au-dessus de la perméabilité radiale du matériau de stockage ($3,0 \cdot 10^{-16} m^2$) [12].

Seize thermocouples de type K ont été placés en différents points du réservoir pour suivre l'évolution des températures pendant les réactions d'absorption et de désorption (figure 3.8). Les thermocouples 1, 2, 3, 9 et 10 sont placés au contact de la paroi, et à différentes hauteurs. Ils seront utilisés pour étudier la variation de température axiale de l'huile le long de la paroi interne de la cartouche centrale. Les thermocouples 15 et 16 sont fixés, respectivement sur le tube de sortie et d'entrée de fluide caloporteur et permettront de mesurer la puissance échangée. Les thermocouples 4, 5, 6, 7, 8 ont été placés aux mêmes coordonnées (θ, z) mais à différents rayons. Le thermocouple 8 est au contact de la paroi interne de la cartouche et les autres thermocouples sont placés au sein des composites dans des trous de 2 mm de diamètre. Les TC 11, 12, 13 et 14 sont placés de la même façon, sur le premier composite proche de l'entrée/sortie d'hydrogène.

La figure 3.9 présente les éléments disposés sur le circuit d'hydrogène à l'entrée du réservoir. L'entrée (absorption) et la sortie (désorption) d'hydrogène se fait par le même orifice. Lors de la désorption, la pression d'hydrogène dans le réservoir est imposée par les pertes de charges entre la sortie du réservoir et l'extérieur. Dans les conditions expérimentales types utilisées pour la désorption cette pression est égale à 2,5 bars. L'hydrogène sort du réservoir à la température d'équilibre correspondant à cette pression (environ 300 °C). Un refroidisseur à circulation d'eau permet de protéger les vannes et le matériel de mesure en aval. Un filtre permet de retenir les particules qui pourraient être transportées par le flux d'hydrogène sortant. Une soupape de sécurité tarée à 15 bars protège le réservoir contre les surpressions. Pour mesurer l'évolution de la pression d'hydrogène dans le réservoir, un capteur est placé en entrée/sortie.

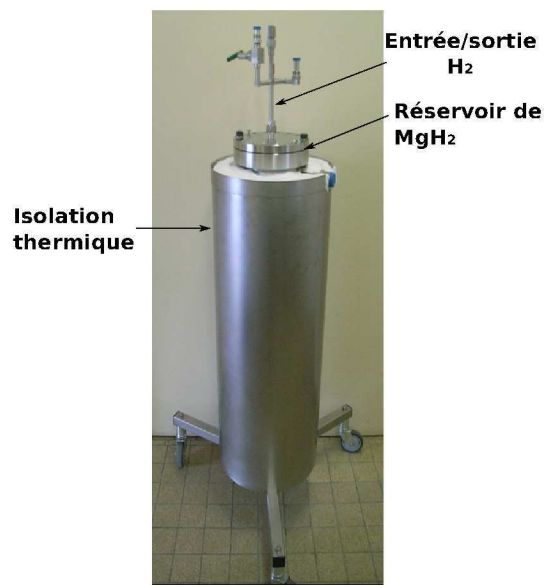
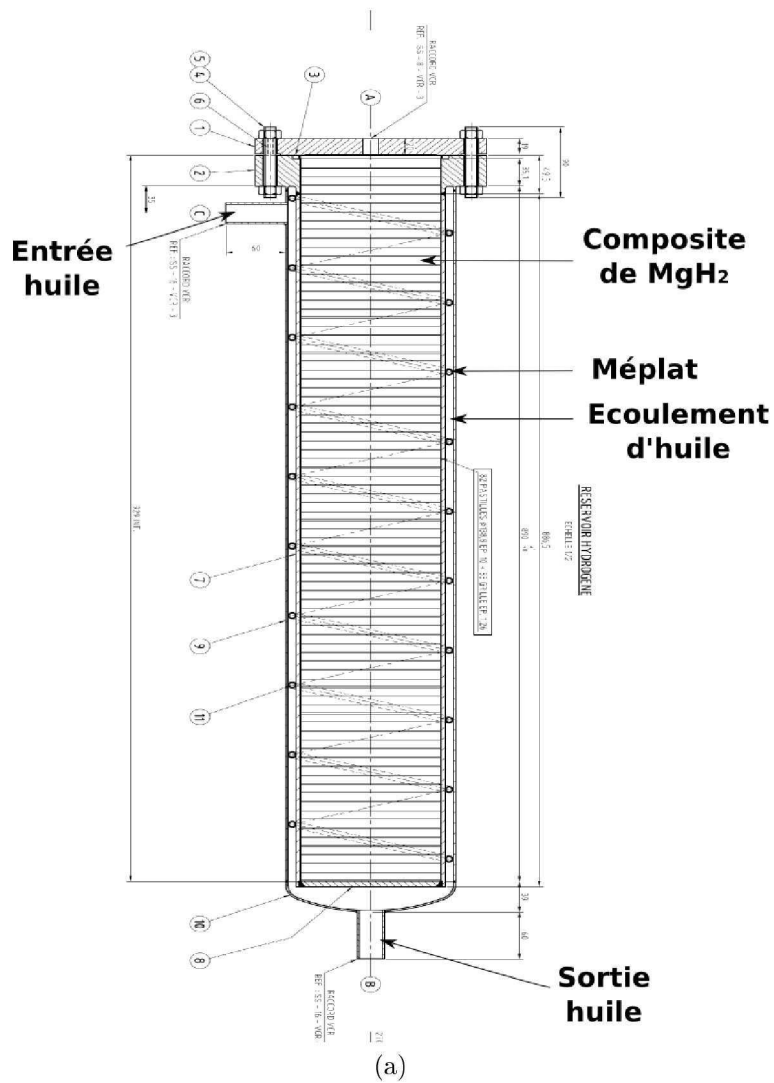


FIGURE 3.5 – Schéma de principe (a) et photo (b) du réservoir NESSHy 2

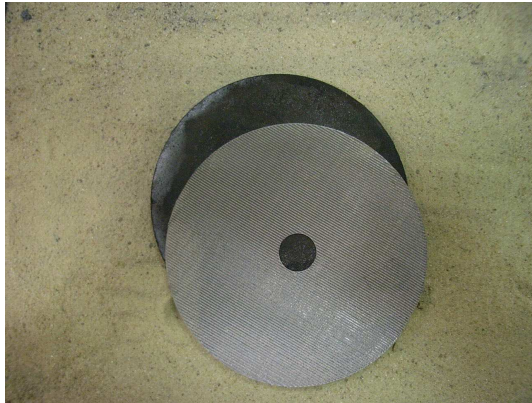


FIGURE 3.6 – Composite d'hydrure de magnésium avec une grille en acier inoxydable



FIGURE 3.7 – Empilement des composites et des grilles métalliques sous atmosphère protectrice

3.2.2 Description de l'installation

Un second réservoir d'une capacité de stockage équivalente a été développé dans le cadre de l'Institut Carnot "Énergie du Futur" par S. Garrier [12]. Ce réservoir permet de stocker la chaleur de réaction dans un Matériau à Changement de Phase (MCP). Un banc d'essai commun représenté sur la figure 3.10 a été réalisé pour tester ces deux réservoirs. Ce banc automatisé est contrôlé par un programme spécifique développé par l'entreprise STIGMA. Pour mesurer le débit d'hydrogène absorbé, deux débitmètres massiques MF1 ($0-50 \text{ NL.min}^{-1}$) et MF2 ($0-300 \text{ NL.min}^{-1}$) peuvent être utilisés suivant la vitesse de chargement du réservoir. Pour le flux d'hydrogène désorbé, un troisième débitmètre (MF3) fonctionnant dans la gamme $0-200 \text{ NL.min}^{-1}$ est utilisé. Un transmetteur de pression (P3) couplé à une vanne de régulation (VR) permet d'imposer la pression en sortie de réservoir lors de la désorption. Pendant l'absorption, la pression en amont du réservoir est imposée via un détendeur (D1).

Un surpresseur d'hydrogène et un volume tampon constitué de 6 bouteilles B50 permettent de stocker l'hydrogène désorbé par un réservoir et de le réutiliser lors de la phase d'absorption. Les deux réservoirs possédant des capacités de stockage équivalentes, il est également possible de comprimer l'hydrogène désorbé par l'un des réservoirs pour alimenter le second. Ainsi, de nombreux cycles pourront être réalisés sans perdre d'hydrogène. L'ensemble de l'installation est conforme à la norme ATEX II.

Un groupe de régulation de la marque GWK permet de contrôler la température du fluide caloporteur entrant dans la chemise du réservoir. Le chauffage du fluide est assuré par trois thermoplougeurs électriques d'une puissance de 3 kW chacun. Le refroidissement

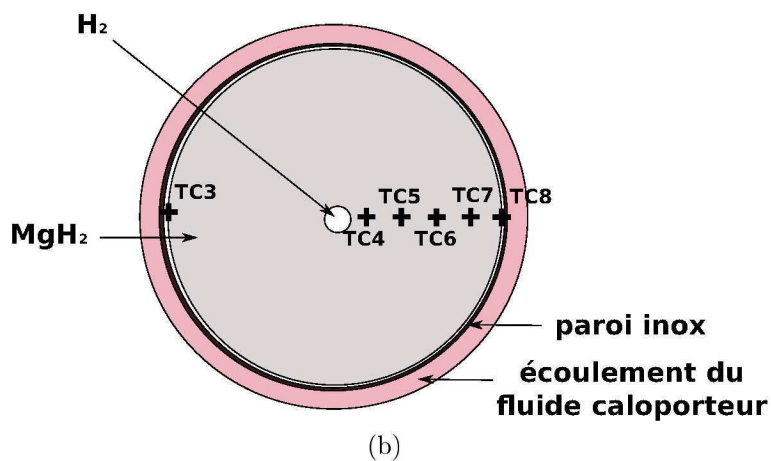
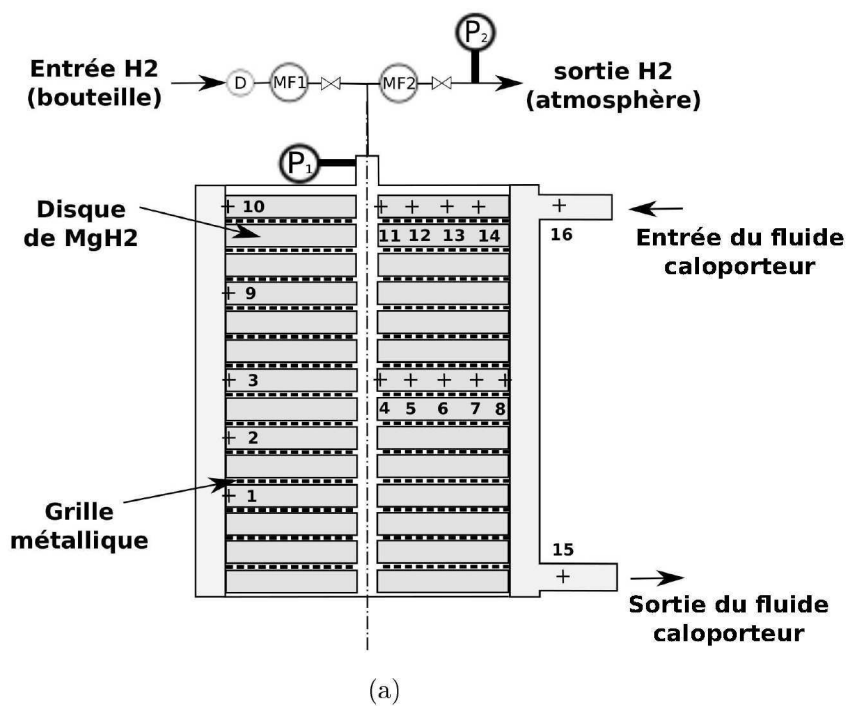


FIGURE 3.8 – Positionnement des thermocouples dans le réservoir

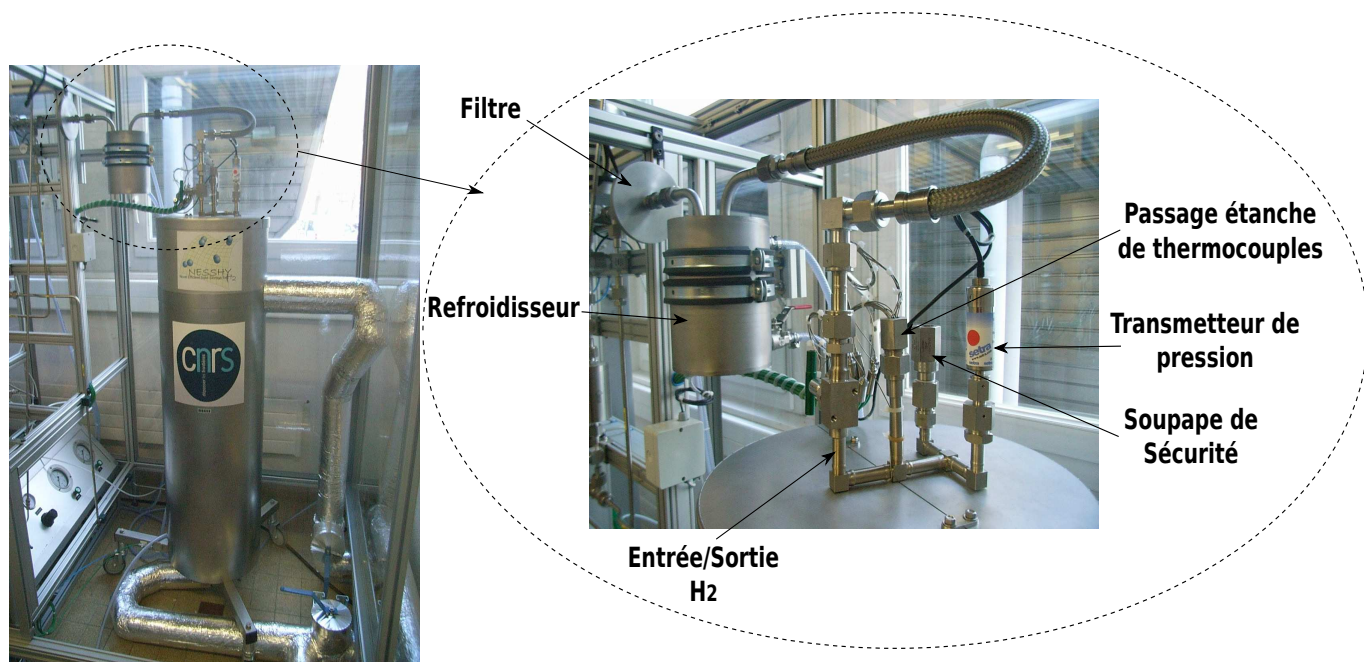


FIGURE 3.9 – Éléments placés en entrée/sortie du réservoir

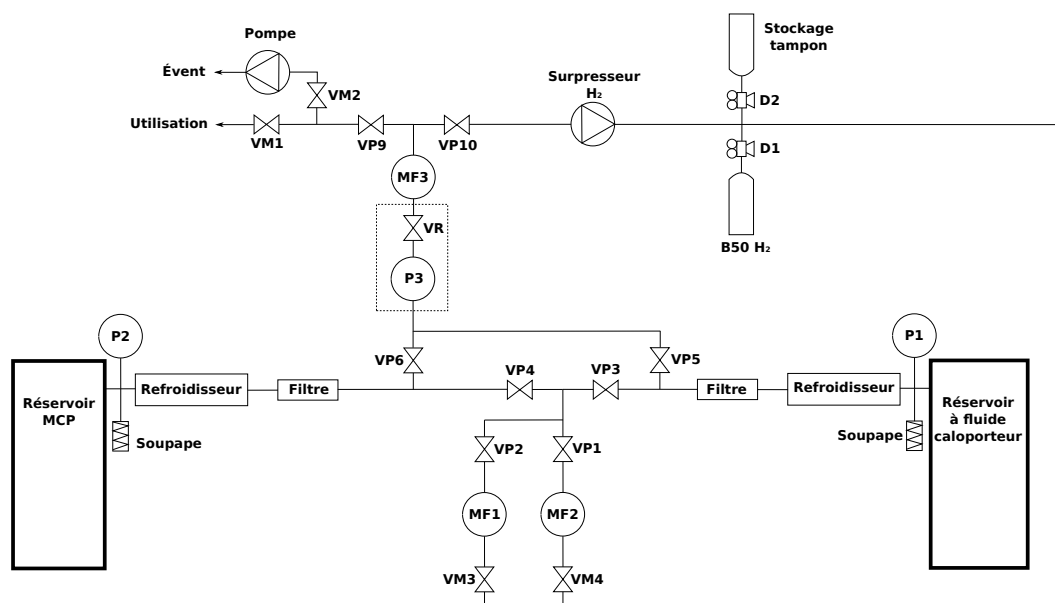


FIGURE 3.10 – Schéma du banc d'essai (MF = Mass Flow, VP = Vanne pneumatique, VM = Vanne Manuelle, D = Détendeur, VR = Vanne de Régulation, P = capteur de Pression)

Caractéristiques	Valeur
Température max	350 °C
Puissance de chauffe max	9 kW
Puissance de refroidissement max	54 kW
Débit max	4,8 $m^3.h^{-1}$

TABLE 3.8 – Caractéristiques du régulateur de température de caloporteur

est assuré par un échangeur connecté au réseau d'eau. Une électrovanne 3 voies pilotée par le régulateur permet de passer du mode chauffage au mode refroidissement. Une pompe à entraînement magnétique assure la circulation du caloporteur. Les caractéristiques de l'appareil sont présentées dans le tableau 3.8. Le débit de fluide caloporteur est mesuré avec un capteur à pression différentielle de type V-cone.

3.2.3 Fonctionnement du réservoir

Absorption de l'hydrogène

Pour illustrer le fonctionnement du réservoir, une absorption puis une désorption sont présentées. Le réservoir est porté à une température initiale de 240 °C. Le fluide caloporteur est maintenu à cette température par le régulateur pendant toute la durée de l'absorption. Après stabilisation de la température, une pression d'hydrogène de 1,1 MPa est imposée en amont du réservoir au niveau du détendeur D1. Dès que la pression d'hydrogène augmente dans le réservoir, la température de l'hydrure monte rapidement jusqu'à la température d'équilibre correspondant à la pression interne. La figure 3.11 présente les températures et la pression mesurées dans le réservoir pendant la réaction d'absorption. En début de réaction le débit d'hydrogène absorbé est égal à environ 200 $Nl.min^{-1}$ et on observe une différence de pression importante entre la sortie du détendeur (D1) et l'entrée du réservoir (P1), due aux pertes de charge dans la ligne de gaz. Au fur et à mesure que la réaction progresse, le débit et les pertes de charge diminuent, ce qui permet à la pression d'hydrogène d'augmenter dans le réservoir et se traduit par une augmentation de la température d'équilibre. Les oscillations observées, en particulier au niveau des températures d'entrée et de sortie du fluide caloporteur (TC 15 et TC 16), sont dues au mode de refroidissement de ce fluide caloporteur. Quand la température mesurée devient supérieure à la consigne de régulation la vanne d'eau s'ouvre et provoque un refroidissement brutal.

Tant qu'une zone du matériau n'est pas totalement hydrurée, elle reste à la température d'équilibre correspondant à la pression locale. Une fois l'hydruration terminée dans cette zone, la température diminue jusqu'à atteindre la température imposée via le fluide caloporteur. Les thermocouples disposés radialement à mi-hauteur du réservoir (TC 4 à TC 8) montrent que la réaction évolue sous la forme d'un front qui se déplace radialement de la paroi du réservoir vers le centre (figure 3.11). Au début de la réaction, la température mesurée est homogène dans la direction radiale. Ceci indique que la pression d'hydrogène est elle même homogène radialement.

Le TC 4 est placé à proximité du canal central où s'écoule l'hydrogène froid entrant dans le réservoir, ce qui explique qu'il indique une température légèrement inférieure à celle indiquée par le TC 5. Le TC 8 est en contact avec la paroi interne du réservoir. Un fort écart de température est observé entre le composite et la paroi du réservoir. Un

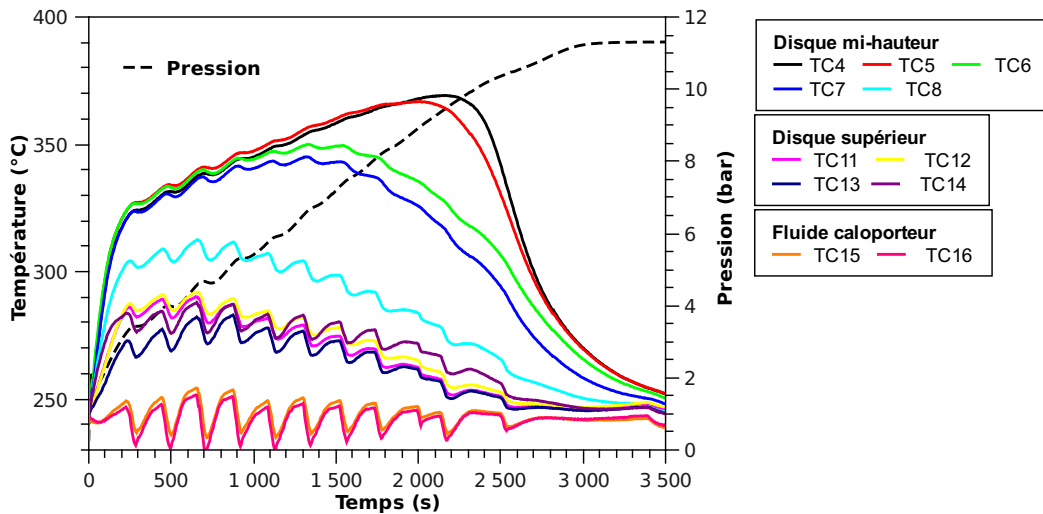


FIGURE 3.11 – Températures et pression mesurées dans le réservoir pendant l'absorption

espace libre d'environ 1 mm est présent entre les composites et la paroi, et une résistance thermique de contact importante était donc attendue.

Les thermocouples 11, 12, 13 et 14 sont placés dans le premier composite de l'empilement, proche de l'entrée d'hydrogène. La température enregistrée par ces thermocouples est plus faible que celle enregistrée par ceux positionnés au centre du réservoir à cause du refroidissement provoqué par l'écoulement d'hydrogène froid entrant. Cependant, l'évolution de la température dans le premier disque indique que la réaction d'absorption y a bien lieu, et l'on peut donc conclure que tout le matériau présent dans le réservoir réagit.

Lors de ce cycle, 6650 Nl d'hydrogène (0,6 kg) ont été absorbés en 50 min (figure 3.12). Ramené à la quantité totale d'hydrure contenu dans le réservoir ($m_{MgH_2} + m_{TiVCr}$), ce volume d'hydrogène correspond à une capacité massique de stockage de 6,3 % m. Le débit moyen d'absorption mesuré est 150 Nl.min^{-1} , ce qui correspond à une puissance de 8,40 kW dégagée sous forme de chaleur.

Désorption de l'hydrogène

Le réservoir est chauffé jusqu'à une température initiale de 340 °C. La température du fluide caloporteur est maintenue à cette valeur pendant toute la durée de la désorption. Après stabilisation de la température, on réduit la pression d'hydrogène à 0,1 MPa en aval du réservoir (P3) en ouvrant les vannes d'évacuation vers "utilisation" (figure 3.10). La pression d'hydrogène en sortie du réservoir (P1) est légèrement supérieure à la pression atmosphérique à cause des pertes de charge dans la ligne de gaz. La figure 3.13 représente l'évolution des températures et de la pression mesurées dans le réservoir lors de la désorption de l'hydrogène au cours du troisième cycle d'hydruration. La température des composites chute rapidement dans le réservoir jusqu'à la température correspondant à la pression imposée. On observe des à-coups de température liés au système de régulation. La température d'entrée du fluide caloporteur (TC 16) diminue dès le début de la désorption. Ceci montre que la puissance de chauffe du thermorégulateur (9 kW) est insuffisante pour fournir l'énergie de réaction et combler les pertes de chaleur vers l'extérieur.

Le débit moyen d'hydrogène est plus faible que dans le cas de l'absorption. Les ciné-

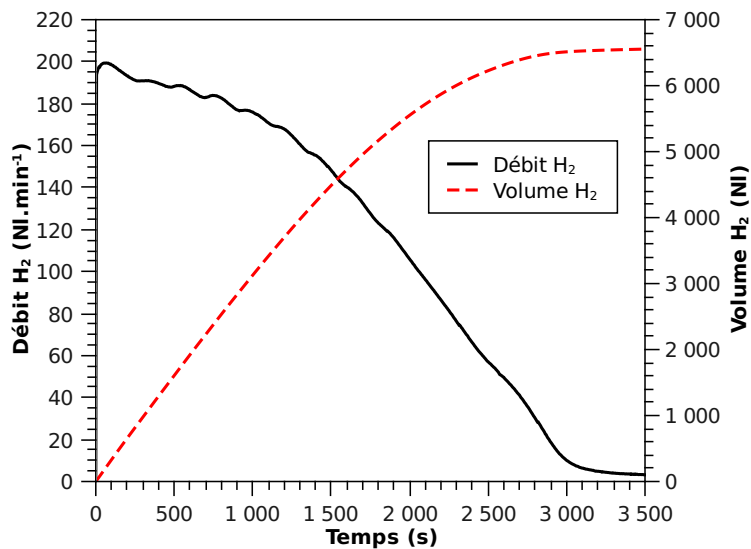


FIGURE 3.12 – Débit et volume cumulé mesurés pendant l'absorption, avec une pression d'hydrogène de 1,1 MPa en amont, et une température de régulation du fluide caloporteur de 240 °C.

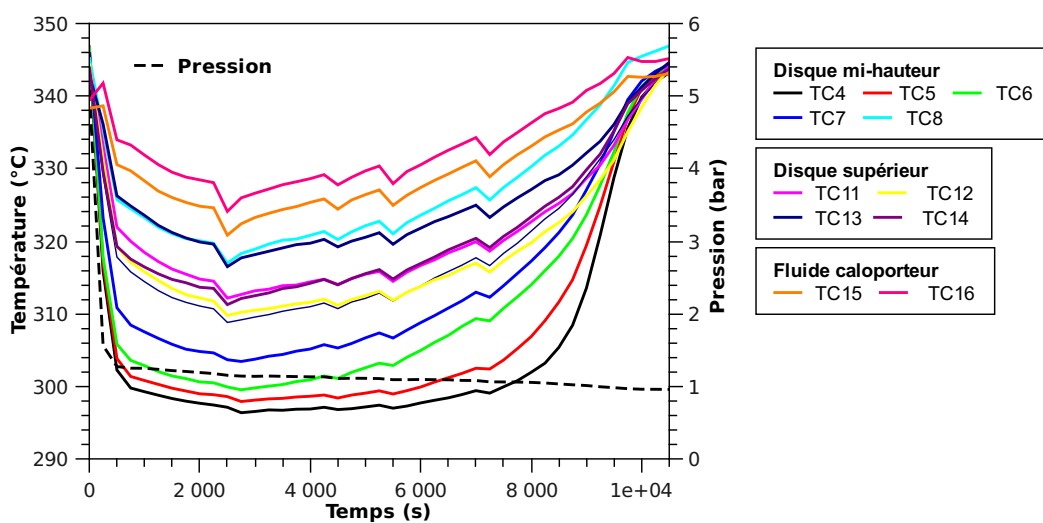


FIGURE 3.13 – Températures et pression mesurées dans le réservoir pendant la désorption

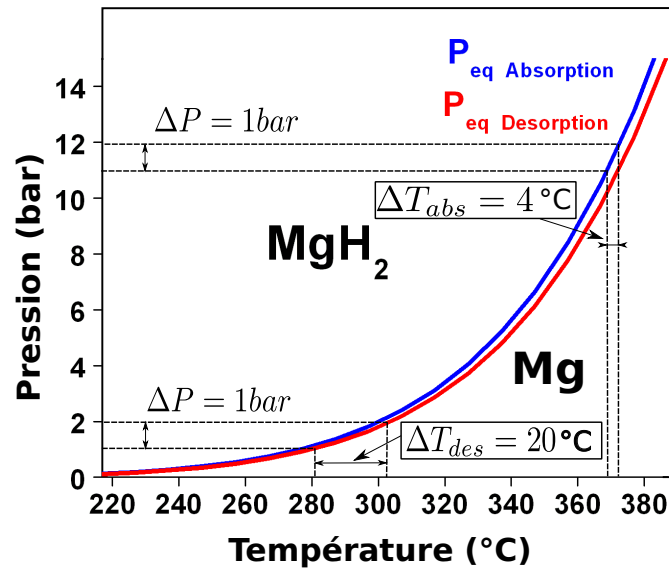


FIGURE 3.14 – Courbe d'équilibre du système $MgH_2 - Mg$ - influence d'une différence de pression

tiques de désorption sont moins rapides que les cinétiques d'absorption (cf. chapitre 2). Cependant le temps de déchargement du réservoir est largement supérieur aux cinétiques de réactions mesurées sur des échantillons. La vitesse de déchargement est donc limitée par les transferts de chaleur entre l'hydrure et le fluide caloporteur. Du fait de la température maximale d'utilisation du caloporteur, l'écart de température entre ce dernier et la température d'équilibre de réaction est plus faible dans le cas de la désorption ($\Delta T = 40^\circ\text{C}$) que dans celui de l'absorption ($\Delta T = 130^\circ\text{C}$). L'utilisation d'un fluide caloporteur supportant une température plus élevée permettrait de diminuer de façon importante le temps de déchargement du réservoir. Le débit d'hydrogène désorbé étant moins important, les pertes de charge dans la ligne de gaz sont plus faibles et la pression dans le réservoir (P_1) est stable et peu différente de la pression imposée en désorption ($P_3 = P_{atmosphérique}$).

Les températures relevées au niveau du premier composite (TC 11 à 14) sont peu exploitables. Des mouvements de convection d'hydrogène dans l'espace libre au dessus de ce composite perturbent les mesures. Au niveau du composite central (TC 4 à 8) on observe, comme dans le cas de l'absorption, la formation d'un front de réaction radial. On observe également une variation de température suivant le rayon du réservoir. Ceci traduit la présence d'un gradient de pression radial au sein des composites. La valeur du nombre N (cf. chapitre 4) calculée lors du dimensionnement (0,19) indique que les gradients de pression au sein du matériau peuvent avoir une influence non négligeable sur le champ de température. Ceci est dû à la forme de la courbe d'équilibre du système $MgH_2 - Mg$. Sur la figure 3.14 on peut observer que dans les conditions de désorption une faible différence de pression provoque un écart de température conséquent. En revanche dans les conditions d'absorption, cette même différence de pression n'aura que peu d'influence sur la température.

Lors de ce cycle, 6650 Nl d'hydrogène ont été désorbés en 3 heures, ce qui correspond à un débit moyen de 40 Nl.min^{-1} (figure 3.15). La puissance thermique à apporter pour maintenir ce débit est égale à 2,25 kW.

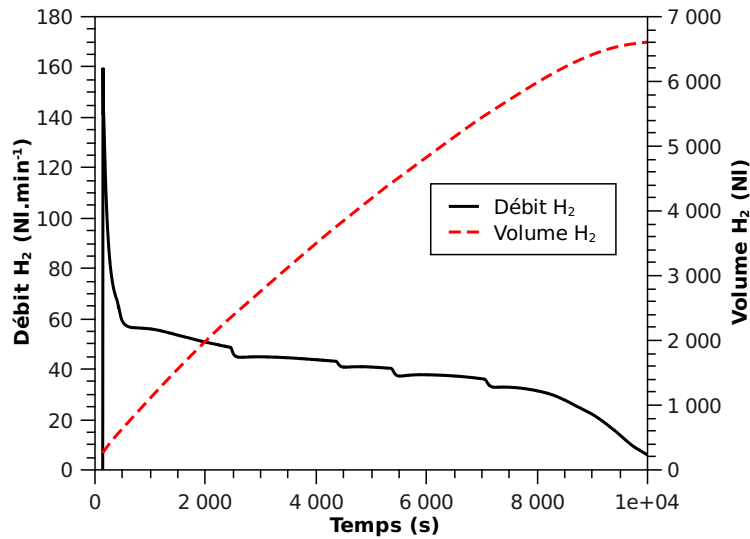


FIGURE 3.15 – Débit et volume cumulé mesurés pendant la désorption

	T_{huile} (°C)	\dot{v}_{huile} ($l.min^{-1}$)	p_{H_2} (MPa)
Absorption	240	40	1,1
Désorption	340	30	0,1

TABLE 3.9 – Conditions expérimentales appliquées au réservoir NESSH2 lors des 10 premiers cycles d'hydruration

Synthèse

Les températures mesurées sur le composite placé au sommet de l'empilement sont perturbées par la proximité de l'arrivée d'hydrogène dans le réservoir. Dans la suite de l'étude seules les températures mesurées sur le composite central seront présentées.

On observe que les temps de chargement et de déchargement du réservoir sont supérieurs aux temps caractéristiques d'absorption et de désorption mesurés au chapitre 2. Les vitesses de chargement/déchargement ne sont donc pas limitées par les cinétiques de réaction du matériau mais par les transferts de masse et de chaleur dans les composites.

3.3 Comportement du réservoir au cours des cycles

3.3.1 Évolution des temps de chargement et de déchargement

On a montré précédemment (cf chapitre 2) que le matériau subissait une évolution importante lors des premiers cycles d'hydruration. Pour étudier les conséquences de cette évolution du matériau sur le comportement du réservoir, les 10 premiers cycles ont été réalisés dans des conditions expérimentales identiques (tableau 3.9).

Les figures 3.16 et 3.17 présentent les volumes d'hydrogène respectivement absorbés et désorbés au cours des cycles 1 à 10. On observe une réduction importante, de l'ordre de 40 % du temps de chargement entre le premier et le troisième cycle, puis une évolution beaucoup moins marquée du quatrième au dixième cycle. La même évolution est observée

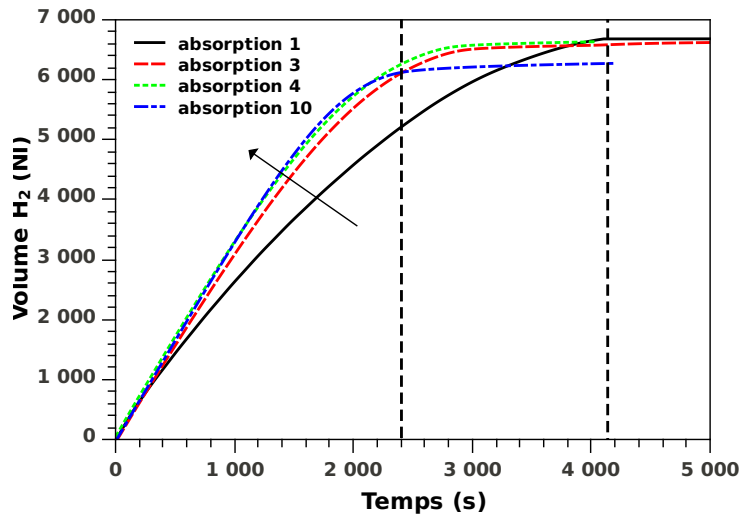


FIGURE 3.16 – Évolution des temps de chargement du réservoir au cours des 10 premiers cycles

lors des désorptions 1 à 10. Cette diminution du temps de chargement et de déchargement est attribuée à l'amélioration des échanges thermiques dans le réservoir.

La figure 3.18 présente la distribution radiale de température lors des cycles 1 à 10. L'écart de température entre le TC 7 et le TC 8 (ΔT_{7-8}) traduit la qualité du contact thermique entre les composites et la paroi interne du réservoir. Lors de l'absorption, cet écart ΔT_{7-8} est égal à 45 °C au cours du premier cycle et diminue à 25 °C dès le second cycle. Conformément à ce qui était attendu (du fait du gonflement du matériau), on observe une réduction importante de la résistance thermique entre la paroi du réservoir et les composites. Le transfert de chaleur entre la paroi et les composites est amélioré, ce qui favorise des temps de chargement/déchargement plus rapides. On observe également que la température est plus uniforme après le premier cycle, ce qui est attribué à la forte augmentation de la conductivité thermique mise en évidence dans le chapitre 2.

Le matériau est broyé dans l'état hydruré, et la première expérience réalisée est donc une désorption. On remarque que l'écart de température à la paroi (ΔT_{7-8}) diminue de façon importante entre la première absorption et la deuxième désorption alors que cet écart évolue de façon moins marquée entre la première désorption et la première absorption. Ceci semble indiquer que c'est lors de la première absorption que le matériau évolue.

3.3.2 Évolution de la capacité de stockage

L'évolution de la capacité de stockage en fin d'absorption en fonction du nombre de cycles est présentée sur la figure 3.19. On observe une diminution de la capacité au cours des premiers cycles. Cette évolution a déjà été observée sur les échantillons étudiés au chapitre 2, et a été attribuée à l'augmentation de la taille des grains d'hydrure de magnésium.

Pour tous les cycles, la température imposée au fluide caloporteur pendant l'absorption est égale à 240 °C, excepté pour les cycles 11 et 13 pour lesquels la température imposée était respectivement égale à 300 °C et 220 °C. La capacité de stockage massique augmente avec la température. Ce phénomène, déjà observé à l'échelle de l'échantillon (cf. chapitre 2), a été corrélé à une variation de la densité de sites de nucléation.

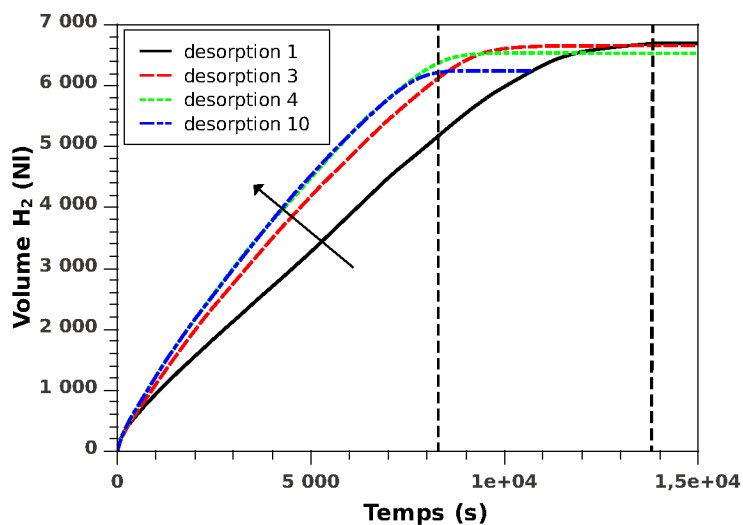


FIGURE 3.17 – Évolution des temps de déchargement du réservoir au cours des 10 premiers cycles

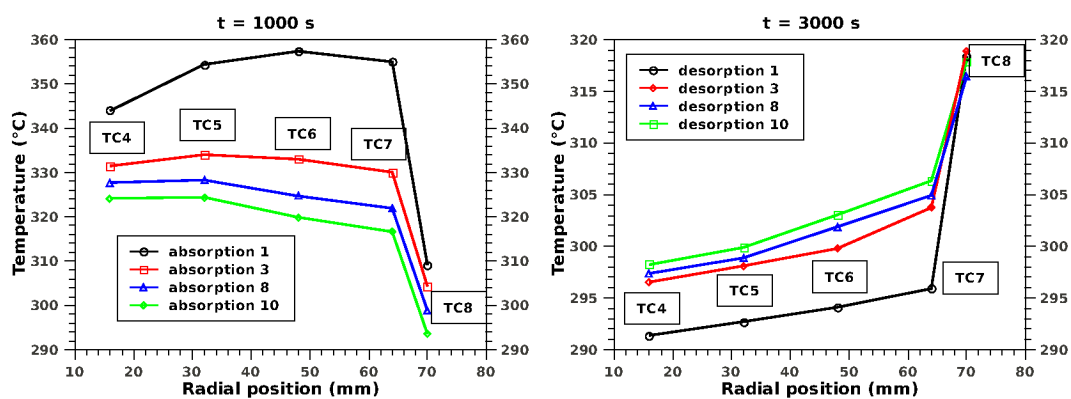


FIGURE 3.18 – Évolution de la distribution radiale de température lors des 10 premiers cycles

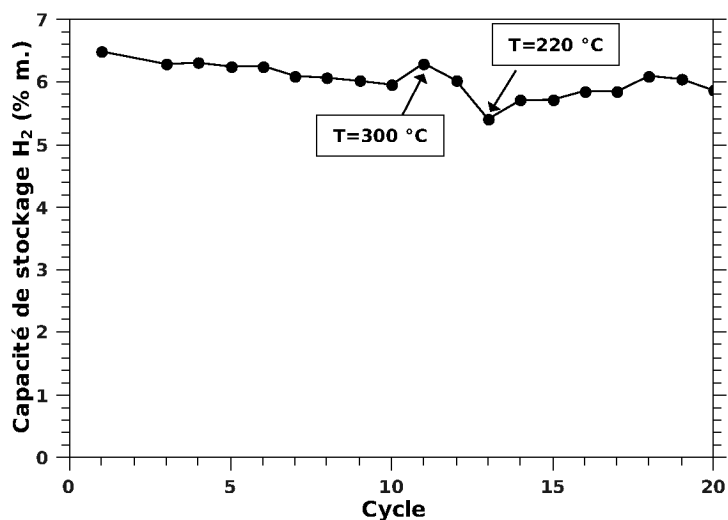


FIGURE 3.19 – Évolution de la capacité de stockage du réservoir au cours des cycles

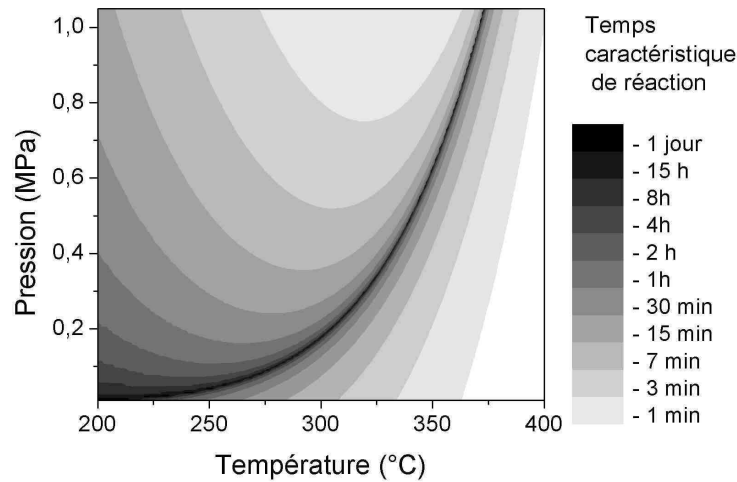


FIGURE 3.20 – Cinétiques de réaction en fonction de la température et de la pression [2]

3.4 Influence des conditions expérimentales sur le comportement du réservoir

Le cahier des charges pour le stockage d'hydrogène varie suivant le type d'utilisation. Ainsi la pression disponible pour le remplissage du réservoir et la pression d'utilisation seront différentes suivant le type de source d'hydrogène (électrolyseur, réformage de méthane) et le type de poste de consommation (pile à combustible, brûleur). De même, dans le cas de l'intégration thermique d'un réservoir à base de MgH_2 , la température du fluide caloporteur circulant entre les différents éléments du système peut être imposée par l'un de ces éléments. Le réservoir a été testé dans différentes conditions expérimentales pour étudier l'influence de ces divers paramètres sur les vitesses de chargement/déchargement.

3.4.1 Débit de fluide caloporteur

Les lois de cinétique du matériau déterminées par A. Chaise [2] permettent de connaître le comportement de l'hydrure en fonction de la température et de la pression d'hydrogène. La figure 3.20 représente les temps caractéristiques de réaction d'absorption et de désorption reportés sur un diagramme pression-température. Les zones les plus claires correspondent aux cinétiques les plus rapides.

En absorption comme en désorption les zones proches de la courbe d'équilibre correspondent à des cinétiques lentes. A une pression donnée, les hautes températures favorisent toujours une désorption rapide. Dans notre cas, la température maximum d'utilisation du fluide caloporteur est de 340 °C. Lors de la désorption on observe une diminution de la température dans le réservoir. La puissance apportée par le fluide caloporteur est insuffisante pour maintenir le système éloigné de la courbe d'équilibre. La vitesse de déchargement est

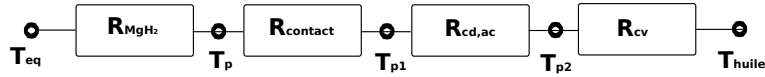


FIGURE 3.21 – Résistances thermiques en série entre le fluide caloporteur et la zone réactionnelle

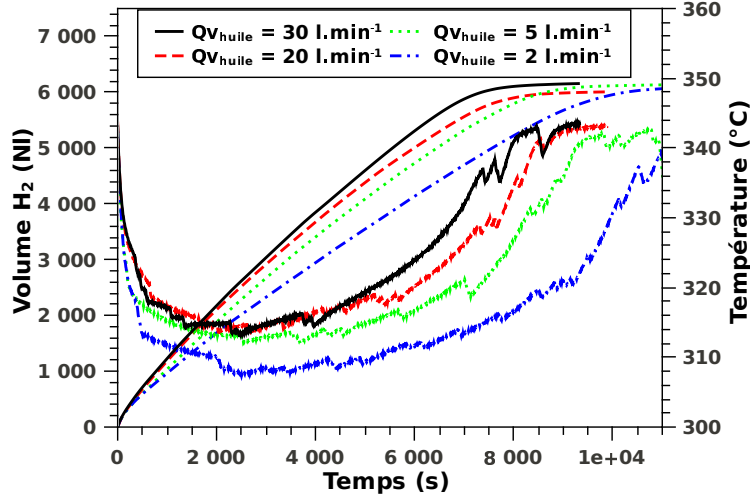


FIGURE 3.22 – Influence de la température du fluide caloporteur sur le temps de déchargement

donc limitée par les échanges de chaleur. Le transfert de chaleur entre le fluide caloporteur et la zone réactionnelle peut être représenté par un flux traversant trois résistances thermiques en série (figure 3.21) :

- résistance convective entre l'huile et la paroi du réservoir (R_{cv})
- résistance de contact entre la paroi du réservoir et les composites ($R_{contact}$)
- résistance de conduction dans les composites (R_{MgH_2})

On vérifie par le calcul que la résistance de conduction dans la paroi en acier $R_{cd,ac}$ est négligeable (la température interne de paroi est donc considérée égale à la température externe de paroi). En faisant varier la température et le débit du fluide caloporteur on peut déterminer laquelle de ces trois résistances devient prépondérante et limite la vitesse de déchargement.

La figure 3.22 représente l'évolution du volume d'hydrogène désorbé et de la température de paroi interne du réservoir (TC 8) lors du déchargement pour différents débits de fluide caloporteur.

Un débit plus faible induit un coefficient d'échange convectif plus faible. Or, on n'observe pas de différences notables de la vitesse de déchargement quand le débit de fluide caloporteur diminue de 30 l.min^{-1} à 20 l.min^{-1} . Par contre, pour des débits d'huile plus faibles, on observe une augmentation du temps de déchargement qui indique que l'échange convectif devient le phénomène limitant la vitesse de déchargement. La résistance thermique entre deux points quelconques 1 et 2 s'exprime en fonction du flux de chaleur Φ_{1-2} et de l'écart de température moteur de ce flux :

$$R_T = \frac{T_1 - T_2}{\Phi_{1-2}} \quad (3.16)$$

Dans notre cas, les résistances thermiques ont été calculées à partir des mesures des

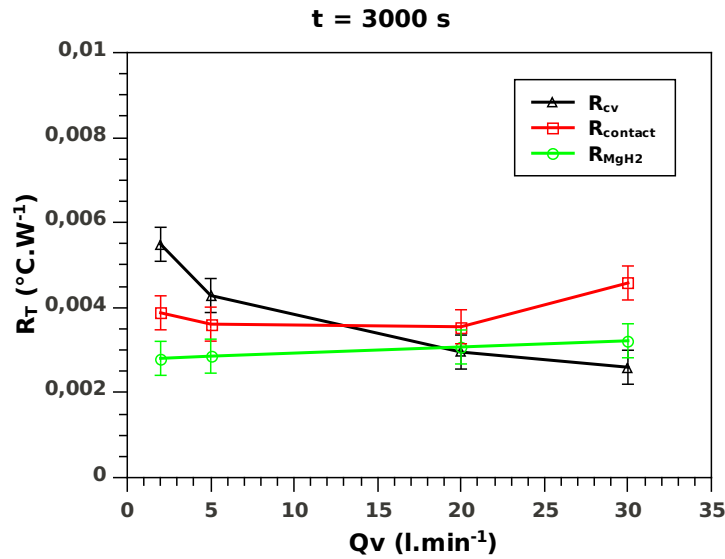


FIGURE 3.23 – Évolution des résistances thermiques en fonction du débit de fluide caloporteur lors de la désorption

températures radiales dans le disque central (TC 4, 7 et 8), de la température moyenne du fluide caloporteur ($\frac{TC15+TC16}{2}$) et du flux de chaleur dégagé/absorbé par la réaction (proportionnel au débit instantané d'hydrogène entrant/sortant \dot{m}_{H_2} et à la chaleur de réaction ΔH) :

$$\Phi_{1-2} = \dot{m}_{H_2} \Delta H \quad (3.17)$$

Pour ce calcul on a utilisé les mesures de température et de débit d'hydrogène enregistrées au cours du dixième cycle, après stabilisation des temps de chargement/déchargement. L'évolution de ces différentes résistances thermiques pour plusieurs débits de fluide caloporteur est représentée sur la figure 3.23.

Pour un débit d'huile supérieur à 13 Nl.min^{-1} , la résistance de contact entre les composites et la paroi interne du réservoir devient prépondérante. Ce résultat permet de fixer le débit maximal de fluide caloporteur dans l'échangeur. On remarque aussi que la résistance de contact reste supérieure à la résistance de conduction dans les composites. Malgré le gonflement de l'hydrure améliorant le contact mécanique entre les composite et la paroi, le contact thermique n'est pas négligeable. Pour améliorer ce contact et diminuer encore le temps de déchargement, il pourrait être intéressant d'utiliser une paroi rugueuse au lieu d'une paroi lisse.

Dans le cas de l'absorption, les transferts de chaleur sont également le facteur limitant la vitesse de chargement du réservoir. La figure 3.24 représente l'évolution du taux d'hydruration et de la température de paroi interne du réservoir (TC 8) pour différents débits de fluide caloporteur.

Le temps de chargement évolue peu avec le débit de fluide, même pour des valeurs très faibles, de l'ordre de 2 Nl.min^{-1} . La figure 3.25 représente l'évolution des différentes résistances thermiques en fonction du débit de fluide caloporteur. La résistance convective reste prépondérante quel que soit le débit d'huile imposé. On observe que cette résistance est supérieure à celle calculée dans le cas de la désorption. Les propriétés thermophy-

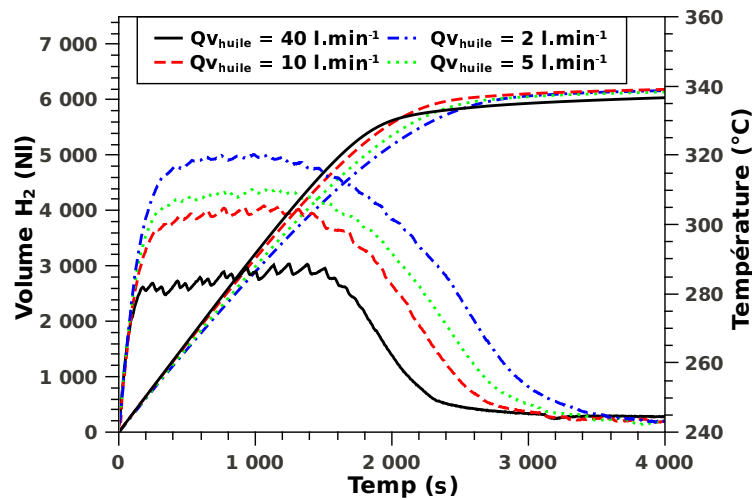


FIGURE 3.24 – Influence du débit de fluide caloporteur sur le temps de chargement

siques du fluide caloporteur sont dépendantes de la température. Lors de la désorption, le fluide est porté à une température plus haute que lors de l'absorption ce qui induit une augmentation du nombre de Reynolds et du coefficient d'échange convectif.

Des mesures antérieures ont montré que la conductivité thermique des composites est supérieure dans l'état déhydruré. Dans la configuration d'échange étudiée ici, pendant la déshydruration, la chaleur est transférée du fluide caloporteur vers le front de réaction à travers une couche de matériau déshydruré. En absorption, la chaleur doit au contraire traverser une couche de matériau hydruré. On s'attend donc à une résistance thermique de conduction plus grande en absorption qu'en désorption. Or, la résistance de conduction dans les composites est inférieure dans le cas de l'absorption, traduisant le fait que le transfert de chaleur est meilleur pendant le chargement. Ceci peut être dû au débit d'hydrogène plus important dans les composites pendant la phase de chargement. Dans un milieu poreux où s'écoule un gaz, les trois modes de transfert de la chaleur (conduction, convection, rayonnement) interviennent. Dans notre cas on néglige la part radiative de ces échanges. On considère généralement que la vitesse du gaz dans les pores est suffisamment faible pour pouvoir négliger aussi les échanges convectifs. Cependant, les débits d'hydrogène mesurés en absorption sont environ trois fois supérieurs à ceux mesurés en désorption et le transport de chaleur par convection au sein des composites pourrait alors devenir non négligeable. Il en résulterait une amélioration des échanges de chaleur au sein des composites.

Cette observation peut également être due ou amplifiée par un écart de pression d'hydrogène dans la direction radiale. Comme expliqué précédemment, dans les conditions expérimentales utilisées pour la désorption une faible différence de pression d'hydrogène au sein des composites induit une différence de température non négligeable (figure 3.14).

Pour les conditions de débits et de températures étudiées, l'écoulement n'est jamais pleinement turbulent. On passe d'un écoulement en régime transitoire pour les débits les plus hauts à un écoulement en régime laminaire pour les débits les plus faibles. Ceci explique que le coefficient d'échange convectif varie peu sur la plage de débits étudiée. En effet, on remarque qu'en divisant par 20 le débit d'huile imposé, la résistance convective

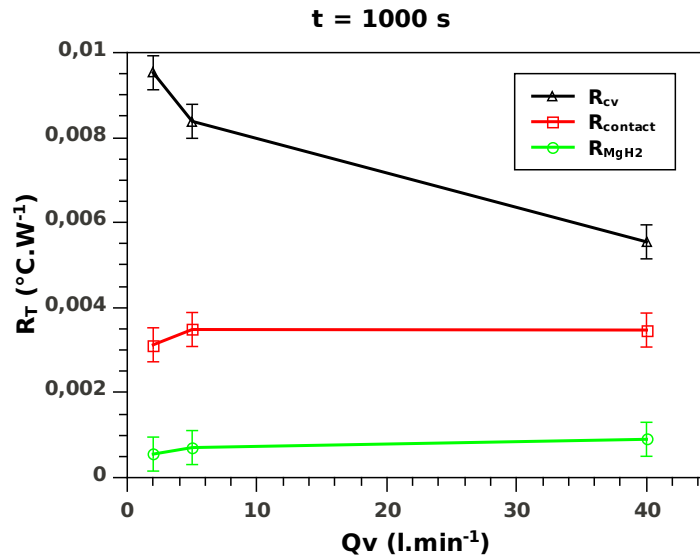


FIGURE 3.25 – Évolution des résistances thermiques en fonction du débit de fluide caloporteur lors de l'absorption

n'augmente que d'un facteur deux et le temps de chargement ne diminue que de 13 %. Dans ce cas la vitesse de chargement est limitée par la circulation d'hydrogène dans la ligne de gaz et dans le réservoir, et il n'y a donc aucun intérêt à chercher une intensification des échanges convectifs.

3.4.2 Température du fluide caloporteur

La figure 3.26 présente l'évolution du volume d'hydrogène désorbé pour deux températures de fluide caloporteur imposées à l'entrée de l'échangeur. Quand on diminue la température imposée au fluide caloporteur, le temps de déchargement augmente. En désorption la cinétique de réaction est toujours favorisée par une élévation de la température (figure 3.20). Cependant, on observe que les temps de déchargement sont très supérieurs aux temps caractéristiques de réaction obtenus dans ces conditions de pression et de température (cf. chapitre 2). Dans notre cas, la vitesse de déchargement est limitée par les transferts de chaleur entre le fluide caloporteur et les composites. Plus l'écart de température entre l'huile et la zone réactionnelle est élevé et plus la réaction est rapide.

En absorption, à une pression donnée, la cinétique de réaction n'est optimale que dans un certain intervalle de température (figure 3.20) résultant de deux phénomènes contradictoires. En effet, une augmentation de la température favorise l'activation thermique de la réaction, mais réduit l'écart à la température d'équilibre.

La figure 3.27 représente l'évolution du volume d'hydrogène absorbé pendant le chargement du réservoir pour différentes températures de fluide caloporteur. Quand on augmente la température du fluide caloporteur de 240 °C à 300 °C, on observe une augmentation du temps de chargement. Pour chaque température d'absorption, on a reporté les températures et la pression mesurées sur le diagramme d'équilibre du système $Mg - MgH_2$ (figure 3.28). Lorsque la température de fluide caloporteur est de 300 °C, l'ensemble du matériau évolue dans des conditions très proches de l'équilibre thermodynamique. Lorsqu'on abaisse cette température à 240 °C, un écart de température radial apparaît et la partie

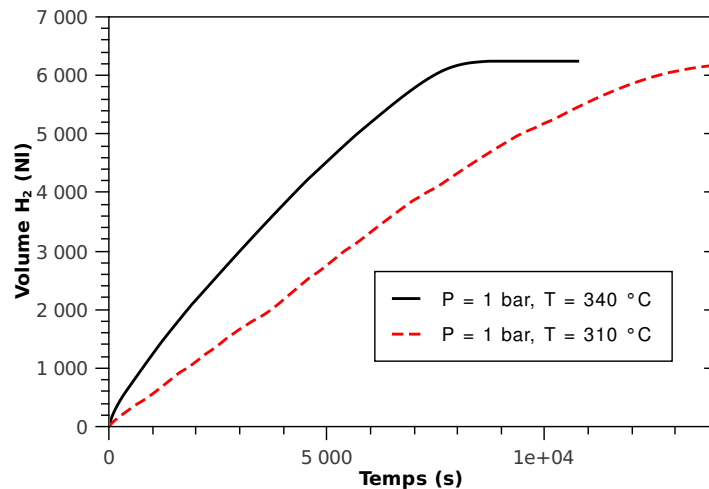


FIGURE 3.26 – Influence de la température de fluide caloporteur sur le temps de déchargement

du matériau située sur la périphérie du réservoir (TC 6 et 7) reste éloignée des conditions d'équilibre. Ceci explique l'amélioration de la vitesse de chargement quand on diminue la température du fluide caloporteur.

Par contre, si on diminue encore la température du fluide caloporteur (220 °C), on n'observe pas d'amélioration du temps de chargement. La figure 3.28 montre que lors de ce chargement, tout le système est éloigné de l'équilibre. Cependant, une partie du matériau est maintenue à une température inférieure à 300 °C. Dans ces conditions, les cinétiques de réaction sont beaucoup plus lentes et deviennent le phénomène limitant la vitesse de chargement. On observe bien, sur la figure 3.27, le lien entre la température imposée et la capacité de stockage commenté précédemment.

3.4.3 Pression d'hydrogène

Les cinétiques de réaction sont fortement dépendantes de la pression d'hydrogène, à l'absorption comme à la désorption (figure 3.20). A une température donnée, les cinétiques de réaction sont toujours favorisées par les basses pressions en désorption et par les hautes pressions en absorption. On a vu précédemment que les transferts thermiques sont presque toujours le facteur limitant les temps de chargement et de déchargement des réservoirs d'hydrure. Dans notre cas, la conductivité thermique des composites a été fortement améliorée par l'ajout de 10 % m. de GNE. De plus l'écoulement de fluide caloporteur dans la double enveloppe du réservoir permet d'échanger un flux de chaleur élevé entre les disques d'hydrure et l'extérieur. Pour certaines conditions de pression et de température, les cinétiques de réaction peuvent donc devenir le facteur limitant le temps de chargement et de déchargement du réservoir.

La figure 3.29 montre l'influence de la pression d'hydrogène sur le temps de chargement du réservoir. Pour chaque pression étudiée, l'écart entre la température d'équilibre et la température du fluide caloporteur a été fixée à 70 °C de manière à s'affranchir de l'effet des transferts thermiques sur la vitesse de chargement. On observe un faible écart de temps de chargement. Une différence de pression plus grande entre la sortie de détendeur

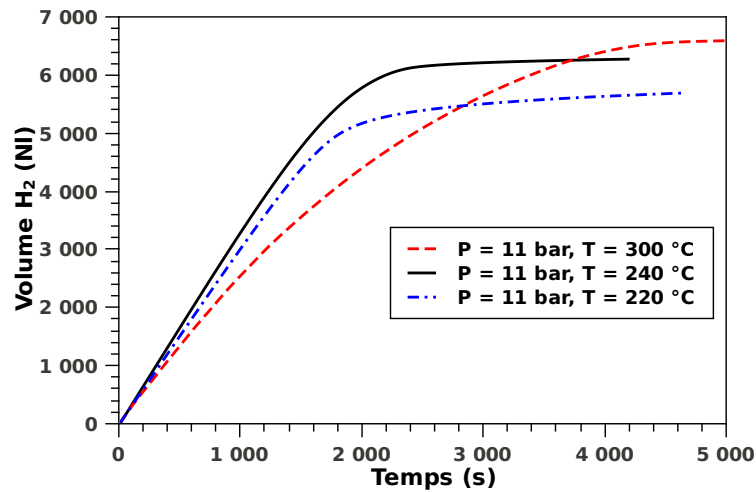


FIGURE 3.27 – Influence de la température du fluide caloporteur sur le temps de chargement

et l'intérieur du réservoir permet de garantir un débit d'hydrogène plus important. Dans notre cas, le temps de chargement est très supérieur au temps caractéristique de réaction attendu dans ces conditions expérimentales, et ce sont donc les pertes de charges qui limitent la vitesse de chargement lorsqu'on impose une pression plus faible.

3.4.4 Débit d'hydrogène imposé

La figure 3.30 représente l'évolution de la pression et de la température mesurées dans le réservoir pour un déchargement avec un débit d'hydrogène imposé de 35 Nl.min^{-1} .

Les profils de pression et de température dans le réservoir sont différents de ceux observés précédemment dans le cas d'une pression de désorption imposée. Dans un premier temps, la pression et la température diminuent rapidement. Durant cette phase, l'énergie nécessaire à la désorption est fournie par l'énergie sensible du matériau. La pression diminue jusqu'à 2,5 bar puis ré-augmente légèrement. Pendant cette seconde phase, l'énergie transférée du fluide caloporteur vers les composites est suffisante pour maintenir le système à une température supérieure à la température d'équilibre. Au fur et à mesure de la progression du front de déshydruration, la résistance thermique entre la source de chaleur et ce front augmente. La température dans les zones proches du centre du réservoir diminue, et la pression de désorption diminue jusqu'à la fin de la réaction. Le réservoir permet de maintenir un débit d'hydrogène égal à 35 Nl.min^{-1} pendant environ trois heures. En considérant le PCI de l'hydrogène et une pile à combustible ayant un rendement de conversion égal à 50 %, ce débit correspond à une puissance électrique de 3 kW.

La figure 3.31 représente l'évolution de la pression et des températures mesurées dans le réservoir lors d'un chargement avec une température de fluide caloporteur imposée à 220 °C. Le débit reste constant et égal à 200 Nl.min^{-1} pendant plus de la moitié de la réaction traduisant le fait que, dans ce cas, la vitesse de chargement n'est pas limitée par les transferts de chaleur mais par les pertes de charge. On retrouve un comportement similaire à une situation où le débit d'hydrogène est imposé. Dans un premier temps la pression augmente rapidement jusqu'à environ 3 bar. Les conditions deviennent alors

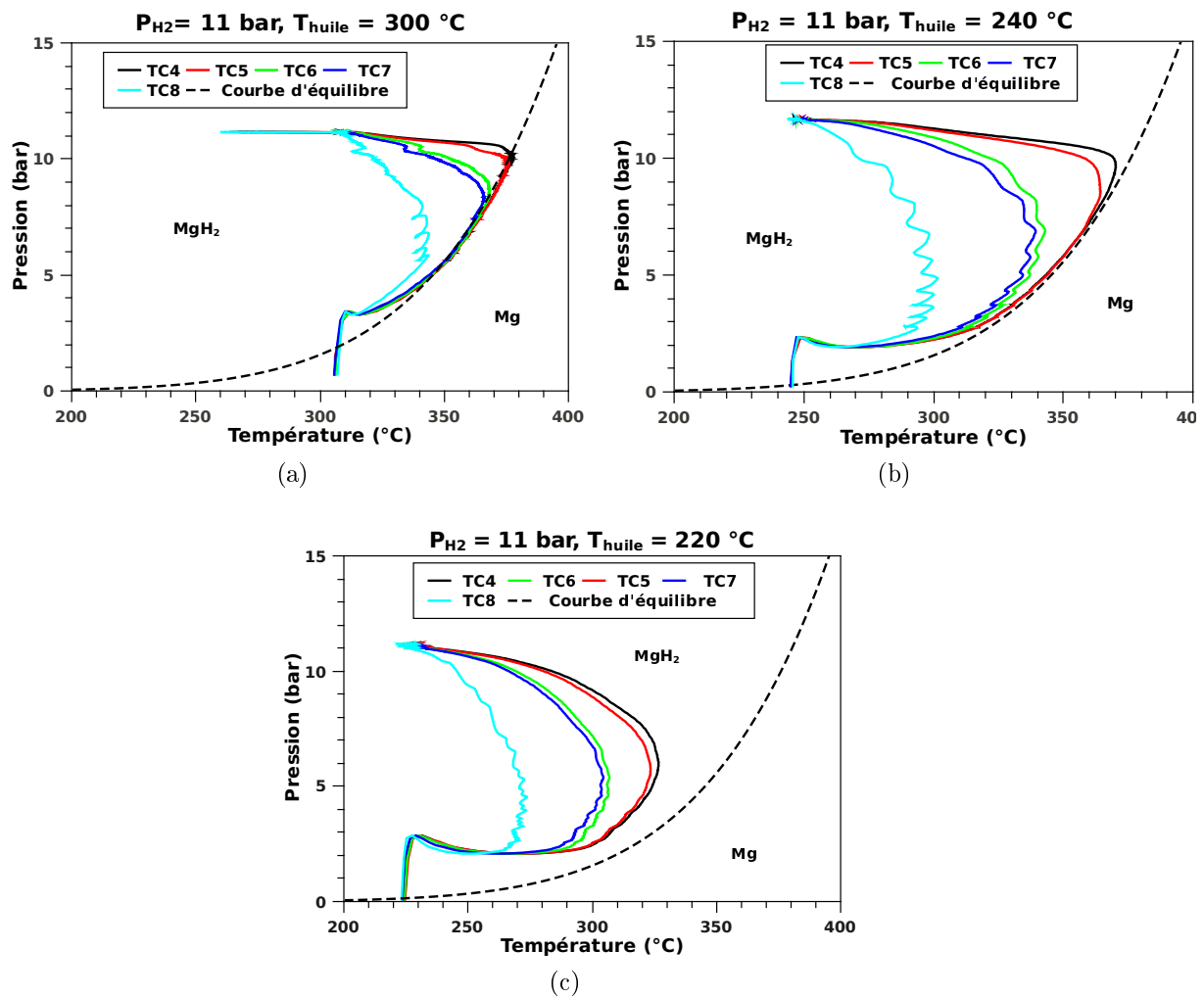


FIGURE 3.28 – Diagramme pression-température pour différentes températures de fluide caloporteur pendant l'absorption d'hydrogène

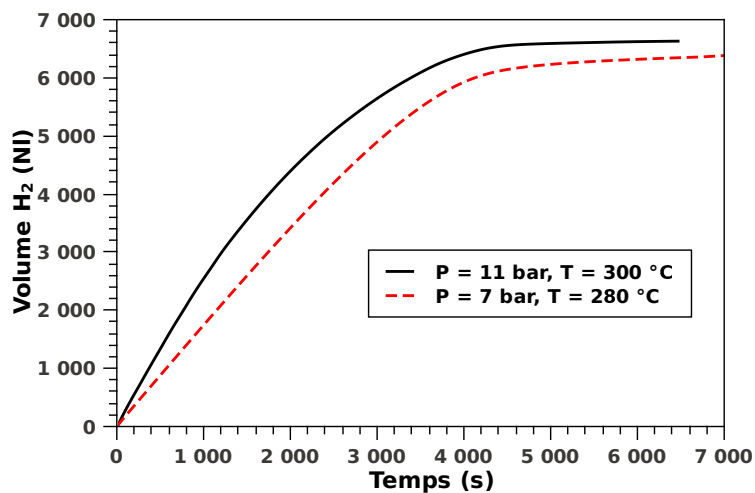


FIGURE 3.29 – Influence de la pression d'hydrogène imposée en absorption sur le temps de chargement

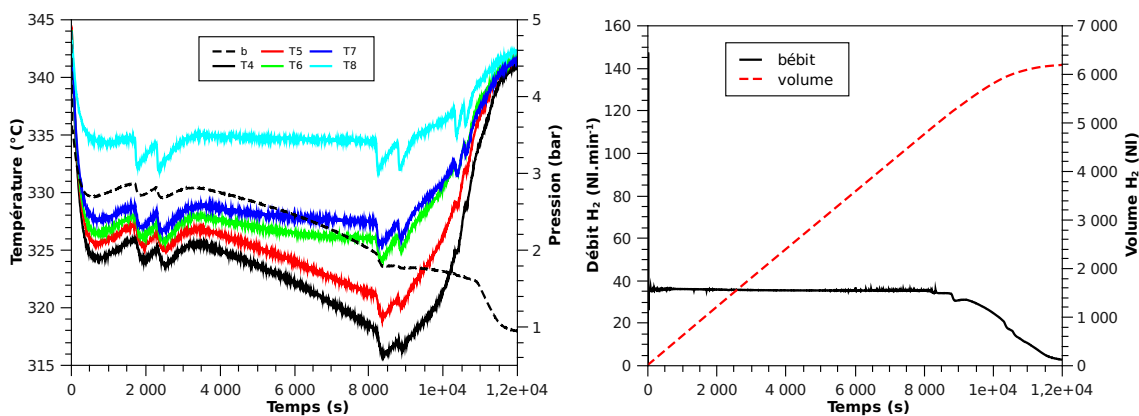


FIGURE 3.30 – Évolution de la pression et des températures mesurées dans le réservoir pour un débit de déchargement imposé

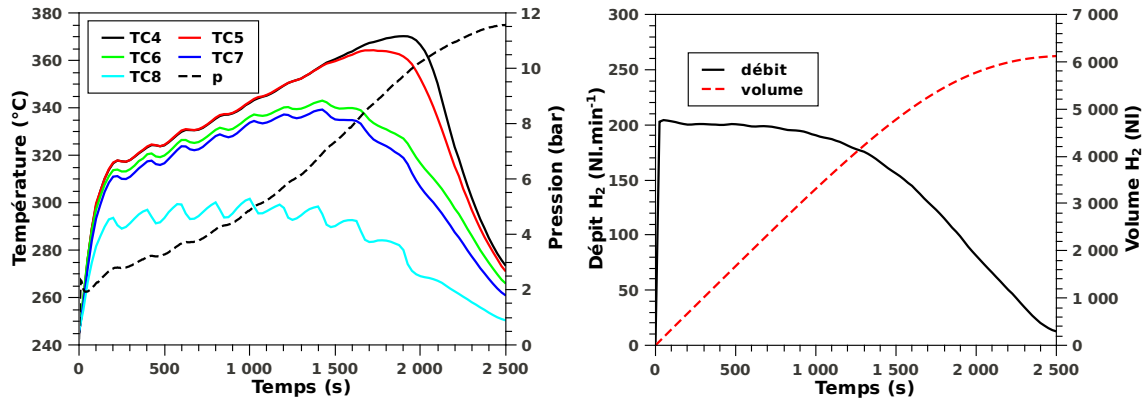


FIGURE 3.31 – Évolution de la pression et des températures mesurées dans le réservoir pour un débit de chargement imposé

$T_{e,h}$ (°C)	Q_v ($l.min^{-1}$)	\dot{Q}_{pertes} (W)
340	30	1820
240	40	1330

TABLE 3.10 – Pertes thermiques du réservoir en fonction de la température d'entrée et du débit de fluide caloporteur

favorables à l'absorption d'hydrogène et la température commence à augmenter, signe du début de la réaction. La consommation plus importante d'hydrogène provoque une diminution de la pression dans le réservoir. L'énergie libérée par la réaction est transférée au matériau qui se réchauffe. La pression augmente ensuite progressivement jusqu'à la fin de la réaction.

3.4.5 Bilan énergétique

Les pertes de chaleur du réservoir vers l'extérieur ont été mesurées en l'absence de réaction à partir de la mesure du débit et de la différence de température entre l'entrée et la sortie de fluide caloporteur dans l'échangeur. Le tableau 3.10 regroupe les résultats obtenus pour les conditions expérimentales utilisées pour l'absorption et la désorption et pour une température ambiante égale à 25 °C.

Lors du dimensionnement du réservoir les pertes ont été estimées en considérant que les échanges entre la surface externe du réservoir et l'atmosphère se faisaient par convection naturelle. La mise au norme ATEX de l'installation a imposé l'utilisation d'une hotte avec un débit d'extraction important ($1600 Nm^3.h^{-1}$). Dans ce cas, la valeur du coefficient d'échange convectif sur la surface externe du réservoir est supérieure à la valeur prévue lors du dimensionnement et une épaisseur d'isolant plus importante est nécessaire.

La figure 3.32 représente l'évolution du débit d'hydrogène et de la puissance thermique échangée en absorption et en désorption. Les pertes mesurées précédemment ont été soustraites.

La puissance thermique dégagée par l'absorption a été calculée à partir de l'enthalpie de formation de l'hydrure de magnésium et du débit d'hydrogène en absorption ($180 l.min^{-1}$). Cette puissance est égale à 9,2 kW alors qu'expérimentalement on mesure en-

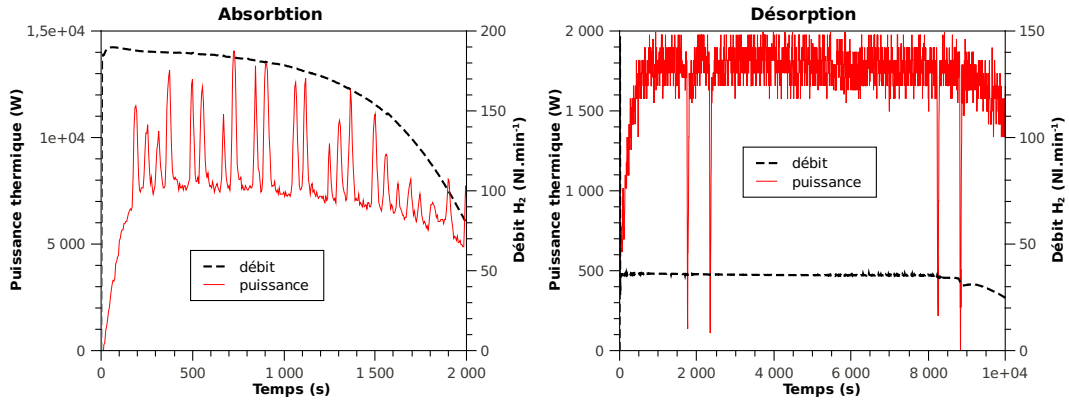


FIGURE 3.32 – Débit d'hydrogène et puissance thermique échangée lors d'un cycle après soustraction des pertes thermiques

viron 8 kW entre l'entrée et la sortie du fluide caloporteur. Cette différence est due au fait qu'on ne prend pas en compte dans le calcul la puissance consommée pour chauffer l'hydrogène depuis la température ambiante (20 °C) jusqu'à la température interne du réservoir (300 °C). Avec un débit d'hydrogène de 180 NL.min^{-1} , cette puissance est égale à 1 kW. Au cours de l'absorption, on peut donc récupérer environ 7 kW sous forme de chaleur. L'énergie électrique consommée par la pompe est égale à 2,8 kW.

Pour un débit de désorption imposé à 35 NL.min^{-1} (figure 3.33) la puissance à fournir au matériau est égale à 1,8 kW. On peut définir le coefficient de performance de ce système de la façon suivante :

$$\eta_{desorption} = \frac{\dot{m}_{H_2} \cdot PCI_{H_2}}{\dot{Q}_{desorption} + \dot{Q}_{pertes} + \dot{W}_{pompe}} \quad (3.18)$$

En utilisant cette définition, on calcule un coefficient de performance égal à 0,93. La figure 3.33 représente la part de la puissance consommée par les différents éléments du système pour une désorption à 35 NL.min^{-1} d'hydrogène.

L'énergie de pompage représente dans ce cas près de la moitié de la consommation énergétique du système. Les résultats présentés dans ce chapitre montrent que la vitesse débitante et donc la puissance de la pompe peut être réduite d'un facteur dix. En considérant une isolation thermique deux fois plus performante, le coefficient de performance peut être augmenté à une valeur de 1,95.

3.5 Conclusions

La conception, la réalisation et le test d'un réservoir de 10 kg d'hydrure de magnésium (600 g H_2) couplé à une source externe de chaleur ont été réalisés au cours de la thèse. L'utilisation de composites contenant 10 % m. de GNE et la conception d'un échangeur de chaleur efficace ont permis d'obtenir des temps de chargement rapides, de l'ordre de 35 minutes. Dans cette configuration, un débit moyen de déchargement d'hydrogène de 40 NL.min^{-1} a été mesuré. Ce débit d'hydrogène permet d'alimenter pendant 3 heures une pile à combustible fournissant une puissance électrique de 3 kW (en considérant un rendement de conversion égal 50 %). La densité énergétique de ce système (composites, réservoir, capteurs) est égale à 360 Wh.kg^{-1} .

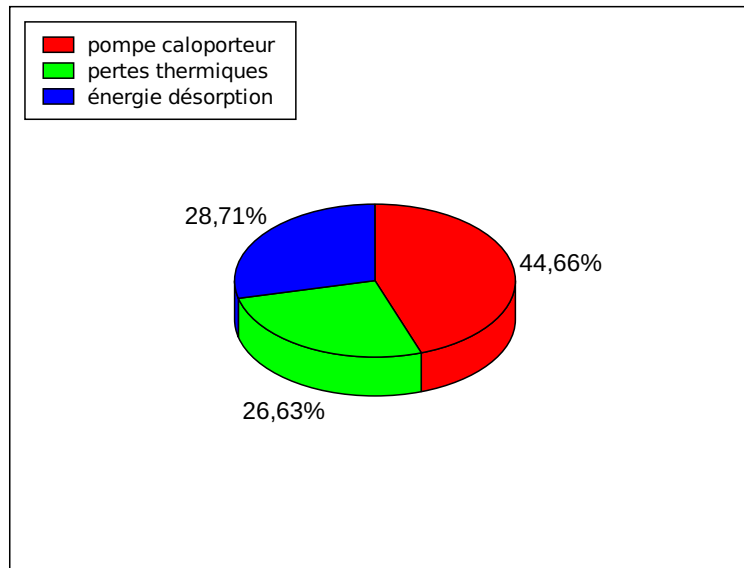


FIGURE 3.33 – Puissance des différents éléments lors d'une désorption

Une diminution importante des temps de chargement/déchargement a été observée lors des premiers cycles d'hydruration. Ceci a été attribué à une amélioration des transferts thermiques dans le réservoir, d'une part grâce à l'augmentation de la conductivité thermique du matériau au cours des premiers cycles, d'autre part grâce à la diminution de la résistance thermique paroi/composites liée au gonflement de l'hydrure (cf. chapitre 2).

Les différentes conditions expérimentales testées dans cette étude ont permis de déterminer les modifications à apporter pour améliorer encore les temps de chargement/déchargement ainsi que l'efficacité énergétique du système. L'utilisation d'un fluide caloporteur supportant une température plus élevée permettrait d'augmenter l'écart avec la température d'équilibre et donc de diminuer de façon importante le temps de déchargement du réservoir. En absorption, on montre qu'il existe une température minimum en dessous de laquelle les cinétiques de réaction limitent la vitesse de chargement. On observe également que le débit d'huile peut être réduit de façon importante avec peu de conséquences sur les temps de chargement/déchargement.

L'étude des résistances thermiques intervenant dans ce système montre que malgré le bon contact mécanique des composites avec la paroi interne du réservoir dû au gonflement de l'hydrure, le contact thermique demeure insuffisant. Une étude de l'influence de la rugosité de la paroi sur les transferts de chaleur à l'interface avec les composites pourrait permettre de trouver des solutions pour améliorer ces échanges.

Le bilan énergétique de ce système est médiocre. Cependant la pompe est largement sur-dimensionnée et l'isolation thermique du réservoir et des tuyauteries peut être facilement améliorée. Une solution plus performante est par ailleurs en cours d'étude au laboratoire.

Bibliographie

- [1] J. Charbonnier. *Etude de deux types d'hydrures métalliques pour le stockage réversible de grandes quantités d'hydrogène*. PhD thesis, Université Joseph Fourier, 2006.
- [2] A. Chaise. *Etude expérimentale et numérique de réservoirs d'hydrure métallique*. PhD thesis, Université Joseph Fourier, 2008.
- [3] F Askri, M Bensalah, a Jemni, and S Bennasrallah. Optimization of hydrogen storage in metal-hydride tanks. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(2) :897–905, January 2009.
- [4] A. Chaise, P. de Rango, P. Marty, and D. Fruchart. Experimental and numerical study of a magnesium hydride tank. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(12) :6311–6322, June 2010.
- [5] F Laurencelle and J Goyette. Simulation of heat transfer in a metal hydride reactor with aluminium foam. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(14) :2957–2964, September 2007.
- [6] S. Mellouli, H. Dhaou, F. Askri, A. Jemni, and S. Ben Nasrallah. Hydrogen storage in metal hydride tanks equipped with metal foam heat exchanger. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 :9393–9401, 2009.
- [7] A. Rodriguez Sanchez, H. P. Klein, and M. Groll. Expanded graphite as heat transfer matrix in metal hydride beds. *International Journal of Hydrogen Energy*, 28(5) :515–527, May 2003.
- [8] A. Chaise, P. de Rango, P. Marty, D. Fruchart, S. Miraglia, R. Olivès, and S. Garrier. Enhancement of hydrogen sorption in magnesium hydride using expanded natural graphite. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(20) :8589–8596, October 2009.
- [9] M Verga, F Armanasco, C Guardamagna, C Valli, A Bianchin, F Agresti, S Lo Russo, A Maddalena, and G Principi. Scaling up effects of Mg hydride in a temperature and pressure-controlled hydrogen storage device. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(10) :4602–4610, 2009.
- [10] G. Capurso, F. Agresti, S. Russo, A. Maddalena, G. Principi, A. Cavallari, and C. Guardamagna. Performance tests of a small hydrogen reactor based on mg-al pellets. *Journal of Alloys and Compounds*, 509S :S646–S649, 2011.
- [11] S. Garrier, A. Chaise, P. de Rango, P. Marty, B. Delhomme, D. Fruchart, and S. Miraglia. MgH₂ intermediate scale tank tests under various experimental conditions. *International Journal of Hydrogen Energy*, (2010) :1–8, 2011.

- [12] S. Garrier. *Conception et simulation d'un réservoir d'hydrure de magnésium avec récupération de la chaleur de réaction à l'aide d'un matériau à changement de phase*. PhD thesis, Université de Grenoble, 2011.
- [13] J Paya, M Linder, R Mertz, and J M Corbera. Analysis and optimization of a metal hydride cooling system. 6, 2010.
- [14] H. Dhaou, A. Souahlia, S. Mellouli, F. Askri, A. Jemni, and S. Ben Nasrallah. Experimental study of a metal hydride vessel based on a finned spiral heat exchanger. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 :1674–1680, 2010.
- [15] Marc Linder, Rainer Mertz, and Eckart Laurien. Experimental analysis of fast metal hydride reaction bed dynamics. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(16) :8755–8761, August 2010.
- [16] A. Chaise, P. Marty, P. de Rango, and D. Fruchart. A simple criterion for estimating the effect of pressure gradients during hydrogen absorption in a hydride reactor. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 52 :4564–4572, 2009.

Chapitre 4

Etude numérique d'un réservoir de 10 kg d'hydruure de magnésium

Sommaire

4.1	Introduction	115
4.2	Modélisation 2D par volumes finis	116
4.2.1	Définition du problème	116
4.2.2	Description du modèle	119
4.3	Modélisation par balayage axial	121
4.3.1	Description du modèle	121
4.3.2	Comparaison du modèle Fluent et du modèle Matlab	123
4.3.3	Comparaison aux résultats expérimentaux	125
4.3.4	Recherche d'un optimum de fonctionnement	128
4.3.5	Simplification du problème	130
4.4	Conclusions	134
	Références bibliographiques	137

4.1 Introduction

L'étude expérimentale du réservoir d'hydrure de magnésium présentée au chapitre précédent nous a permis d'identifier les phénomènes limitant les temps de chargement et de déchargement pour différentes conditions de fonctionnement. La détermination des conditions optimales de fonctionnement par l'expérience s'avère coûteuse en temps et ne peut être généralisée à des cas mettant en jeu des géométries ou des matériaux différents.

La simulation numérique permet de prédire l'évolution de la température, de la pression et du taux d'hydruration en tout point d'un réservoir pour différentes conditions de fonctionnement et différentes géométries. Un modèle validé expérimentalement est donc un outil primordial pour comprendre l'importance des différents phénomènes intervenant pendant les réactions d'hydruration dans un réservoir et pour déterminer les optima de fonctionnement.

La modélisation des réactions d'hydruration intervenant pendant le chargement et le déchargement du réservoir est un problème multi-échelles complexe [1, 2]. Les mécanismes de sorption interviennent à l'échelle de la particule d'hydrure métallique. Cependant les lois qui régissent ces phénomènes sont fortement dépendantes des grandeurs macroscopiques (pression et température) qui caractérisent l'état de l'hydrogène gazeux circulant autour de ces particules. La stratégie généralement adoptée consiste à décrire les mécanismes de sorption par des lois semi-empiriques, puis à injecter ces équations dans les lois de conservations du moment, de la masse et de l'énergie. La résolution numérique du système complet est coûteuse en temps de calcul. Il est cependant possible de négliger certains phénomènes n'ayant pas ou très peu d'influence sur le comportement du réservoir pour réduire la complexité du problème.

Du fait de leur potentiel pour des applications mobiles, la littérature fait état de nombreux travaux portant sur les réservoirs d'hydrure fonctionnant à des températures proches de l'ambiante. L'étude expérimentale et numérique de ces réservoirs montre que dans la plupart des cas, les transferts de chaleur au sein du matériau limitent les temps de chargement. De nombreux outils numériques ont été développés pour étudier des solutions visant à améliorer les échanges thermiques dans ces réservoirs [3, 4, 5, 6]. Des modèles représentant des géométries plus complexes mettant en œuvre des échanges de chaleur avec un fluide caloporteur ont également été proposés [7, 8].

Les transferts de chaleur constituent également le phénomène limitant les vitesses de chargement/déchargement des réservoirs fonctionnant à plus haute température [9]. Au laboratoire, l'étude numérique des réservoirs d'hydrure de magnésium par Chaise et al. a abouti à la proposition de solutions permettant d'améliorer les échanges de chaleur et de réduire ainsi les temps de chargement/déchargement [10]. Les mêmes auteurs ont également proposé des critères permettant de simplifier le modèle mathématique utilisé pour représenter le fonctionnement d'un réservoir d'hydrure [11].

Plus récemment, ce modèle a été adapté par S. Garrier pour simuler le comportement d'un réservoir de MgH_2 stockant la chaleur de réaction dans un matériau à changement de phase [12].

A notre connaissance, aucune étude numérique portant sur le fonctionnement d'un réservoir d'hydrure de magnésium échangeant la chaleur de réaction avec un fluide caloporteur n'a encore été proposée. Un modèle a été développé à partir des travaux réalisés précédemment au laboratoire pour simuler le comportement du réservoir expérimental

présenté au chapitre 3.

4.2 Modélisation 2D par volumes finis

4.2.1 Définition du problème

Hypothèses du modèle

Le modèle développé par Chaise et al. a été adapté pour prendre en compte les échanges de chaleur entre un domaine contenant de l'hydrure de magnésium et un second domaine où s'écoule un fluide caloporteur [13]. Ce modèle permet de calculer l'évolution des champs de température, pression et composition dans un réservoir cylindrique d'hydrure de magnésium. Pour cela, la thermodynamique et les cinétiques du matériau ainsi que les transferts de masse et d'énergie sont pris en compte. Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes :

- l'hydrogène gazeux est à la même température que les grains de Mg et se comporte comme un gaz parfait
- l'écoulement d'hydrogène dans le milieu poreux est laminaire
- les transferts de chaleur par rayonnement dans le milieu poreux sont négligeables

La dernière hypothèse est discutable dans la gamme de température étudiée (300 °C - 350 °C). Cependant, les résultats obtenus par A. Chaise [13] et S. Garrier [12] ont montré que les transferts radiatifs avaient peu d'effet sur la conductivité thermique effective des composites d'hydrure de magnésium. Des mesures de conductivité thermique en température et sous pression d'hydrogène sont en cours pour étudier l'influence des différents modes de transferts de chaleur dans les conditions de fonctionnement d'un réservoir (cf. chapitre 2).

Dans certains cas, les effets de l'écoulement d'hydrogène sur la vitesse de chargement/déchargement sont négligeables [11]. Le paramètre adimensionnel N (équation 4.1) défini ci-après permet de déterminer si l'écoulement d'hydrogène peut être négligé :

$$N = \frac{\lambda_{MgH_2} M_{H_2} L_g^2 \mu_{H_2}}{P_{in} \frac{\Delta H^2}{RT_{eq}^2} \rho_{H_2} K_{ax} L_{th}^2} \quad (4.1)$$

λ_{MgH_2} : conductivité thermique radiale des composites ($W.m^{-1}.K^{-1}$)

M_{H_2} : masse molaire de l'hydrogène ($kg.mol^{-1}$)

L_g : longueur caractéristique de diffusion de gaz (m)

μ_{H_2} : viscosité dynamique de l'hydrogène ($Pa.s$)

P_{in} : pression d'hydrogène dans le réservoir (Pa)

ΔH : enthalpie de réaction d'absorption/désorption ($J.mol^{-1}$)

R : constante des gaz parfaits ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)

T_{eq} : température d'équilibre (K)

ρ_{H_2} : masse volumique de l'hydrogène ($kg.m^{-3}$)

K_{ax} : perméabilité axiale des composites (m^2)

L_{th} : longueur caractéristique de diffusion thermique (m)

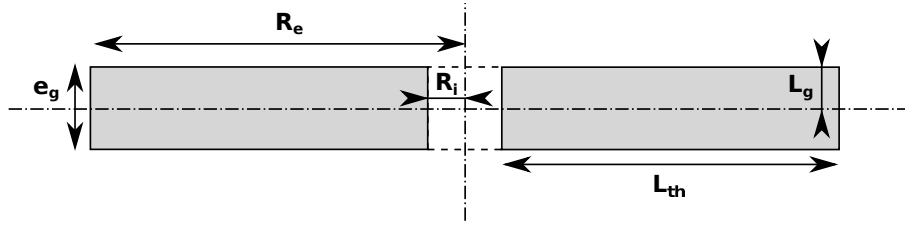


FIGURE 4.1 – Schéma représentant les longueurs caractéristiques de diffusion de gaz et de chaleur dans un composite à base de MgH_2

ρ ($kg.m^{-3}$)	1160
C_p ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)	1545
ε	0,40
K_{rad} (m^2)	$1,49.10^{-15}$
K_{ax} (m^2)	$1,72.10^{-16}$
λ_{rad} ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	15,7
λ_{ax} ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	2

TABLE 4.1 – Propriétés thermophysiques de l'hydrure de magnésium utilisées dans le modèle

Dans notre cas, la longueur caractéristique de diffusion de l'hydrogène L_g est égale à la demi-épaisseur d'un composite (figure 4.1). Les composites étudiés sont percés en leur centre. La longueur caractéristique L_{th} est égale à la différence $R_e - R_i$ entre les rayons extérieur et intérieur d'un composite. Les propriétés thermophysiques des composites de MgH_2 sont regroupées dans le tableau 4.1. Si le paramètre N est très inférieur à 1, alors il est possible de négliger la non-uniformité de pression due aux pertes de charge dans le poreux. L'utilisation du paramètre N suppose que les transferts thermiques soient le phénomène limitant la vitesse de chargement du réservoir. Pour vérifier cette hypothèse Chaise et al. proposent un second paramètre C (équation 4.2) :

$$C = \frac{\Delta H^2 L_{th}^2 (1 - \varepsilon) wt \rho_{MgH_2,eff} k_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT_{eq}}\right)}{RT_{eq}^2 \lambda_{MgH_2} M_{H_2}} \quad (4.2)$$

ε : porosité des composites

wt : capacité massique de stockage du matériau (%)

$\rho_{MgH_2,eff}$: masse volumique de l'hydrure de magnésium ($kg.m^{-3}$)

k_0 : coefficient de cinétique de la réaction (s^{-1})

E_a : énergie d'activation de la réaction ($J.mol^{-1}$)

Si le paramètre C est très supérieur à 1, alors la vitesse de réaction ne dépend que des transferts de chaleur au sein des composites. Dans chacun des cas étudiés par la suite, les critères $C \gg 1$ et $N \ll 1$ sont satisfaits.

Considérations géométriques

La figure 4.2 représente le modèle utilisé pour simuler le comportement du réservoir expérimental étudié au chapitre 3. La chaleur des réactions de désorption et d'absorption est échangée avec un fluide caloporteur qui circule dans une double enveloppe autour

R_i (mm)	10
R_e (mm)	70
R_{huile} (mm)	7
e_p (mm)	10
e_g (mm)	1
H (mm)	800

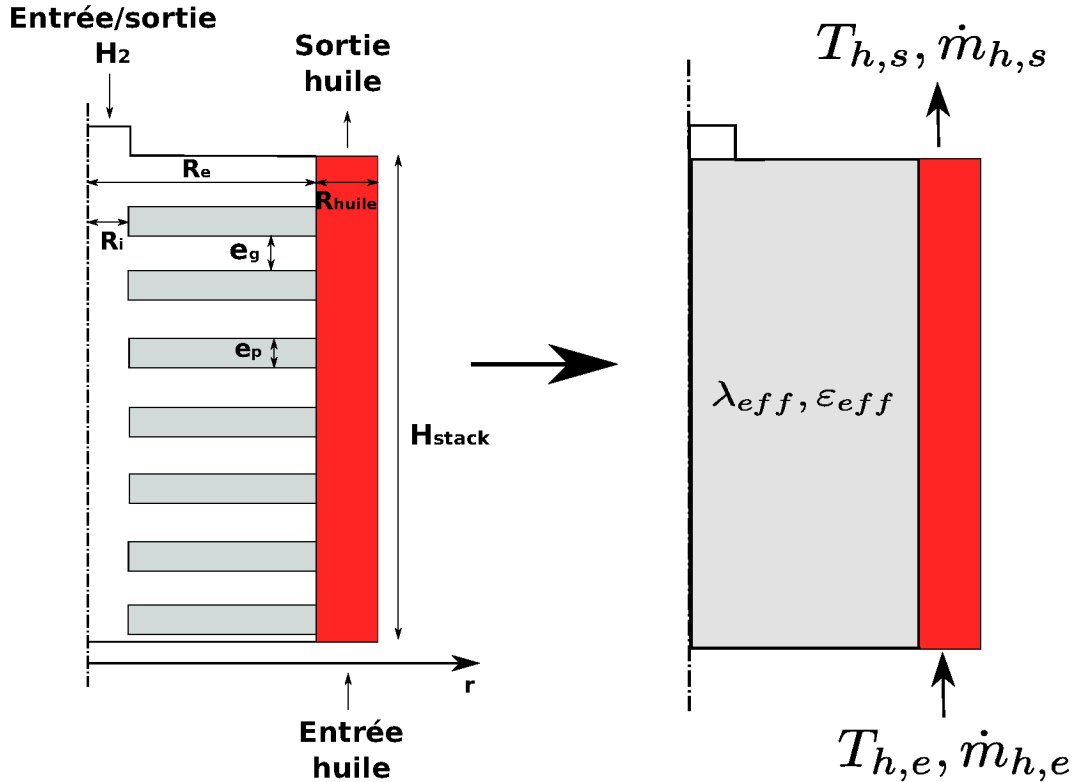
TABLE 4.2 – Dimensions des composites de MgH_2 et du réservoir

FIGURE 4.2 – Schéma du réservoir (gauche) et du modèle simplifié (droite)

du réservoir contenant l'hydrure de magnésium. La partie grisée du schéma représente le domaine d'hydrure de magnésium, et la partie rouge représente la zone de circulation du fluide caloporteur. On suppose que pour une tranche du cylindre suivant r et z , la température au niveau du diamètre extérieur des composites ($r = R_e$) est homogène. Le problème est axisymétrique et peut alors être ramené à un problème bi-dimensionnel. L'épaisseur de la paroi séparant le domaine d'hydrure du domaine de fluide caloporteur étant petite devant le rayon des composites, la paroi est considérée isotherme dans la direction radiale. On considère également que le système est parfaitement calorifugé (surface adiabatique en $r = R_e + R_{huile}$).

Pour favoriser la circulation de l'hydrogène dans le réservoir, les disques de MgH_2 sont percés en leur centre et séparés les uns des autres par une toile incompressible en acier inoxydable (cf. chapitre 3). Pour simplifier le problème, on choisit de considérer l'intérieur du réservoir comme domaine ayant des propriétés homogènes (figure 4.2). Une partie du flux de chaleur radial qui arrive sur la surface externe de l'empilement passe à travers les composites tandis que la seconde partie passe à travers les toiles métalliques.

	Composites de MgH_2	Domaine équivalent
$\rho_{MgH_2,eff}$ ($kg.m^{-3}$)	1087	972
Cp_{MgH_2} ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)	1545	1545
ε	0,44	0,50
λ_{rad} ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	15,7	14,3
λ_{ax} ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	2	2

TABLE 4.3 – Propriétés thermophysiques effectives du matériau de stockage

La conductivité thermique radiale effective λ_{eff} peut alors être définie en fonction des épaisseurs des disques de grille métallique e_g et des disques d'hydrure de magnésium e_p . En supposant que la conductivité thermique de la toile métallique est négligeable devant celle des composites, cette conductivité thermique effective s'exprime de la façon suivante :

$$\lambda_{eff} = \lambda \frac{1}{1 + \frac{e_g}{e_p}} \quad (4.3)$$

On considère que le matériau "effectif" constituant le domaine d'hydrure occupe tout l'espace intérieur du réservoir. La porosité équivalente du domaine d'hydrure ε_{eff} est définie en fonction de la porosité ε des composites et des espaces laissés libres dans le cas réel (trou central, espaces inter-composites) :

$$\varepsilon_{eff} = \frac{\varepsilon e_p + e_g}{e_p + e_g} + \frac{R_i^2 e_p}{R_e^2 (e_p + e_g)} \quad (4.4)$$

La masse volumique des composites $\rho_{MgH_2,eff}$ est une valeur moyenne calculée à partir de la masse volumique de l'hydrure de magnésium massif ρ_{MgH_2} , et de la porosité des composites. La masse volumique du bloc de matériau est obtenue de la même manière en considérant la porosité effective définie précédemment.

$$\rho_{MgH_2,eff} = \rho_{MgH_2} (1 - \varepsilon_{eff}) \quad (4.5)$$

Le tableau (4.3) contient les valeurs des propriétés thermophysiques effectives du matériau utilisées dans le modèle.

4.2.2 Description du modèle

Domaine d'hydrure

La cinétique de réaction $\frac{d\alpha}{dt}$ est calculée avec les lois empiriques déterminées par A. Chaise [13]. Pour l'absorption on utilise un modèle à 2 lois qui représentent respectivement la réaction loin (équation 4.6), et proche de l'équilibre (équation 4.7) :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_0 \cdot \frac{\alpha - 1}{2 \cdot \ln(1 - \alpha)} \cdot \left(\frac{P}{P_{eq}} - 1 \right) \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (4.6)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_0 \cdot (1 - \alpha) \cdot \left(1 - \frac{P}{P_{eq}} \right) \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (4.7)$$

Pour la désorption on utilise le modèle suivant :

	Absorption	Désorption
E_a ($J.mol^{-1}$)	130000	34000
k_0 (s^{-1})	10^{10} (éq. 4.6), $4,3.10^9$ (éq. 4.7)	10
ΔH ($J.mol_{H_2}^{-1}$)	-75000	-75500
ΔS ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)	135,6	135,6
w_t	0,063	0,063

TABLE 4.4 – Paramètres utilisés pour la modélisation

$$\frac{d\alpha}{dt} = 2.k_0.(\alpha - 1).(-\ln(1 - \alpha))^{1/2} \ln\left(\frac{P_{eq}}{P}\right) .exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (4.8)$$

ΔS représente l'entropie de réaction ($J.mol^{-1}.K^{-1}$), R la constante des gaz parfaits, P_{eq} la pression d'équilibre, k_0 une constante cinétique, E_a l'énergie d'activation de la réaction, et P la pression du réservoir. Le tableau 4.4 regroupe les valeurs utilisées pour ces paramètres dans la modélisation.

Le champ de température au sein des composites est donné par la résolution de l'équation de la chaleur (équation 4.9).

$$\rho_{MgH_2,eff}Cp \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_{rad} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \lambda_{ax} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + S \quad (4.9)$$

Le terme source S intervenant dans l'équation 4.9 correspond à l'énergie libérée (absorption) ou consommée (désorption) par la réaction. Ce terme s'exprime en fonction du taux d'hydruration $\frac{d\alpha}{dt}$ et de l'enthalpie de réaction ΔH :

$$S = \frac{\rho_{MgH_2,eff} \Delta H w_t}{M_{H_2}} \frac{d\alpha}{dt} \quad (4.10)$$

Après avoir déterminé le champ de température, on peut calculer la pression d'équilibre en tout point du réservoir avec l'expression 4.11. Il est ensuite possible de calculer le champ de vitesse de réaction dans le domaine d'hydrure, et ainsi de suite.

$$P_{eq} = P_0 exp\left(\frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R}\right) \quad (4.11)$$

Domaine de fluide caloporteur

En régime turbulent, l'écoulement de fluide caloporteur est représenté par un modèle k-epsilon. On néglige les pertes de charge. La température ($T_{h,e}$) et le débit massique ($\dot{m}_{h,e}$) de fluide caloporteur sont fixés à l'entrée du domaine. A l'instant $t=0$, les composites et le fluide caloporteur sont à l'équilibre thermique.

Le logiciel Fluent commence par résoudre les équations de conservation dans les deux domaines. Les équations décrivant les cinétiques du matériau et la thermodynamique du système $Mg - MgH_2$ sont regroupées dans une sub-routine (UDF). Cette sub-routine appelée à chaque fin de pas de temps, calcule les termes sources de masse et de chaleur ainsi que l'évolution du taux d'hydruration au sein du réservoir.

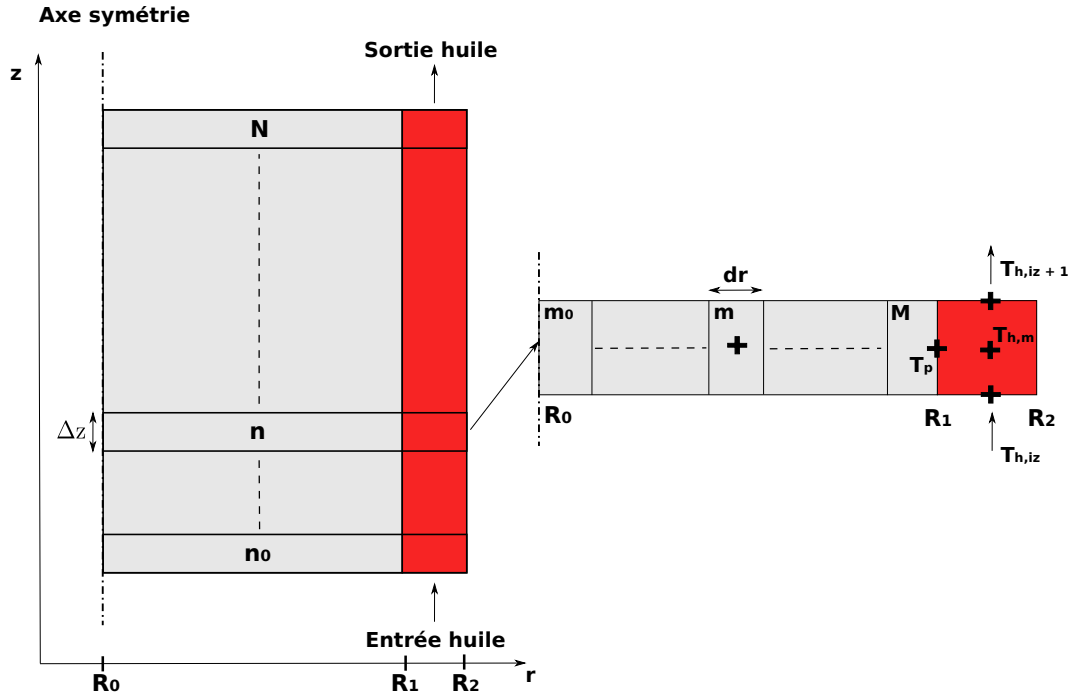


FIGURE 4.3 – Schéma représentant le modèle Matlab

4.3 Modélisation par balayage axial

La modélisation du problème avec Fluent est coûteuse en temps de préparation (définition de la géométrie, maillage, définition du problème) et en temps de calcul. Un modèle simplifié a été développé avec le logiciel Matlab. La thermodynamique du système et les cinétiques de réaction sont représentées par les mêmes lois que celles utilisées dans le modèle Fluent.

4.3.1 Description du modèle

La figure 4.3 représente le problème modélisé avec Matlab. Le domaine d'hydrure est décomposé en N tranches d'épaisseur dz suivant l'axe z et M tranches d'épaisseur dr suivant l'axe r . Du fait de la forte anisotropie de la conductivité thermique (tableau 4.1), la diffusion de la chaleur dans la direction axiale est négligée devant la diffusion radiale.

On résout l'équation de la chaleur en coordonnées cylindrique 1D (équation 4.12) dans chacun de ces volumes en utilisant un schéma de discrétisation temporel semi-implicite (Crank-Nicholson).

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda_{eff} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + S \quad (4.12)$$

Les conditions aux limites utilisées pour la résolution du problème sur ce domaine sont les suivantes :

- $\left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_{R_0} = 0$
- $T_{R_1} = T_p$

La température T_p imposée en $r = R_1$ est inconnue a priori. Elle est obtenue à partir du bilan thermique dans le domaine de fluide caloporteur. Le flux surfacique de chaleur

à la frontière entre les deux domaines (en $r = R_1$) est calculé à partir du champ de température calculé précédemment :

$$\varphi = -\lambda_{eff} \frac{\partial T}{\partial r} \quad (4.13)$$

On considère que la température du fluide caloporteur varie uniquement suivant la direction axiale. Le domaine de fluide caloporteur est divisé en N sous-domaines suivant z et en un seul suivant r . La température moyenne du fluide caloporteur dans une cellule est notée T_h , et la température de paroi dans cette même cellule est notée T_p (figure 4.3). On fait le bilan de l'énergie dans chacun de ces sous-domaines :

$$V_{el} \cdot \rho_h \cdot C_{p,h} \frac{\partial T}{\partial t} + V_{el} \cdot \rho_h \cdot C_{p,h} \cdot v \frac{\partial T}{\partial z} = \varphi \cdot S_{el} \quad (4.14)$$

φ : flux de chaleur venant du domaine de MgH_2 ($W.m^{-2}$)

$C_{p,h}$: capacité calorifique du fluide caloporteur ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)

$V_{el} = \pi(R_2^2 - R_1^2)\Delta z$: volume d'un élément (m^3)

$S_{el} = 2\pi R_1 \Delta z$: surface d'échange d'un élément (m^2)

v : vitesse moyenne du fluide ($m.s^{-1}$)

Le flux de chaleur ϕ provenant du domaine d'hydrure de magnésium est intégré comme une source volumique de chaleur. On utilise un schéma de discrétisation temporelle explicite. La température de l'huile en chaque point à l'instant t sera notée T^1 et est calculée à partir de la température au pas de temps précédent T^0 :

$$T_{h,iz}^1 = (1 - b)T_{h,iz}^0 + bT_{h,iz-1}^0 + a\varphi \quad (4.15)$$

$$b = \frac{\dot{m}\Delta t}{\rho V_{el}}$$

$$a = \frac{S_{el}\Delta t}{\rho C_p V_{el}}$$

L'utilisation d'un schéma explicite nécessite le respect de conditions particulières pour obtenir une solution stable. Le terme $(1-b)$ de l'équation (4.15) doit être positif. Le critère CFL suivant (Courant-Friedrichs-Lewy) doit donc être respecté pour avoir une solution convergente :

$$\Delta t \leq \left[\frac{\dot{m}}{\rho_h \pi (R_2^2 - R_1^2) \Delta z} \right]^{-1} \quad (4.16)$$

Les propriétés thermophysiques du fluide caloporteur sont calculées à la température moyenne de volume (équation 4.17) à partir des données du fournisseur.

$$Th_m = \frac{Th_s + Th_e}{2} \quad (4.17)$$

On doit ensuite calculer les nombres adimensionnels de Prandtl, Reynolds et Nusselt (équations 4.18 à 4.20) qui permettent de caractériser les transferts de chaleur entre la paroi et le fluide. La longueur caractéristique utilisée pour le calcul des nombres de Reynolds et de Nusselt est le diamètre hydraulique (cf. chapitre 3).

$$Pr = \frac{\mu_h C_{p,h}}{\lambda_h} \quad (4.18)$$

$$Re_{D_h} = \frac{v_h D_h}{\nu_h} \quad (4.19)$$

$$Nu = \frac{h_{conv} D_h}{\lambda_h} \quad (4.20)$$

Le terme h_{conv} est le coefficient d'échange convectif exprimé en $W.m^{-2}.K^{-1}$. On utilise l'équation de Gnielinski (4.21) pour calculer le nombre de Nusselt :

$$Nu_D = \frac{(\frac{f}{8})(Re_D - 1000)Pr}{1 + 12,7(\frac{f}{8})^{0,5}(Pr^{\frac{2}{3}} - 1)} \quad (4.21)$$

Le coefficient de frottement de Darcy f peut être exprimé par l'équation de Petukhov :

$$f = (0,790 \ln(Re_{D_h}) - 1,64)^{-2} \quad (4.22)$$

L'équation de Gnielinski est peu sensible aux conditions thermiques imposées sur les parois et peut être employée à la fois pour le cas d'une température ou d'un flux imposé à la paroi. Les conditions d'utilisation sont les suivantes :

- propriétés thermophysiques du fluide à la température moyenne en volume Th_m
- $0,5 \leq Pr \leq 2000$
- $3.10^3 \leq Re \leq 5.10^6$

Si l'écoulement est laminaire le nombre de Nusselt retenu est égal à 3,66.

On déduit ensuite le coefficient d'échange h_{conv} puis la nouvelle température de paroi T_p (4.23) :

$$T_p = \frac{\varphi}{h_{conv}} + T_{h,m} \quad (4.23)$$

Une fois cette température de paroi calculée, elle est imposée comme condition limite au domaine de MgH_2 pour la résolution de l'équation 4.12. Plusieurs itérations sont nécessaires avant d'obtenir une solution satisfaisante ($|T_{p_{courant}} - T_{p_{precedent}}| < 0,1K$) et de passer au calcul du pas d'espace suivant. La figure 4.4 représente l'algorithme utilisé pour résoudre ce modèle.

4.3.2 Comparaison du modèle Fluent et du modèle Matlab

Dans un premier temps, les résultats du modèle développé avec Matlab ont été comparés avec ceux obtenus avec le modèle Fluent dans le cas d'un chargement du réservoir en hydrogène. La figure 4.5 représente l'évolution du taux d'hydruration et de la température de sortie du fluide caloporteur au cours de ce chargement. La figure 4.6 présente une comparaison des températures calculées par les deux modèles en 3 points situés à mi-hauteur du réservoir ($h = 0,35$ m) et à différents rayons r (figure 4.7).

Dès le début de la réaction on observe une augmentation brutale de la température des composites qui se stabilise ensuite à la température d'équilibre à 10 bar (370 °C). Dans un premier temps, la chaleur de réaction est emmagasinée par la masse d'hydrure de magnésium qui s'échauffe. Pendant cette première étape, c'est la cinétique de réaction qui limite la vitesse de chargement. Une fois que la température d'équilibre est atteinte, la chaleur de réaction doit être évacuée des composites vers le fluide caloporteur. Les

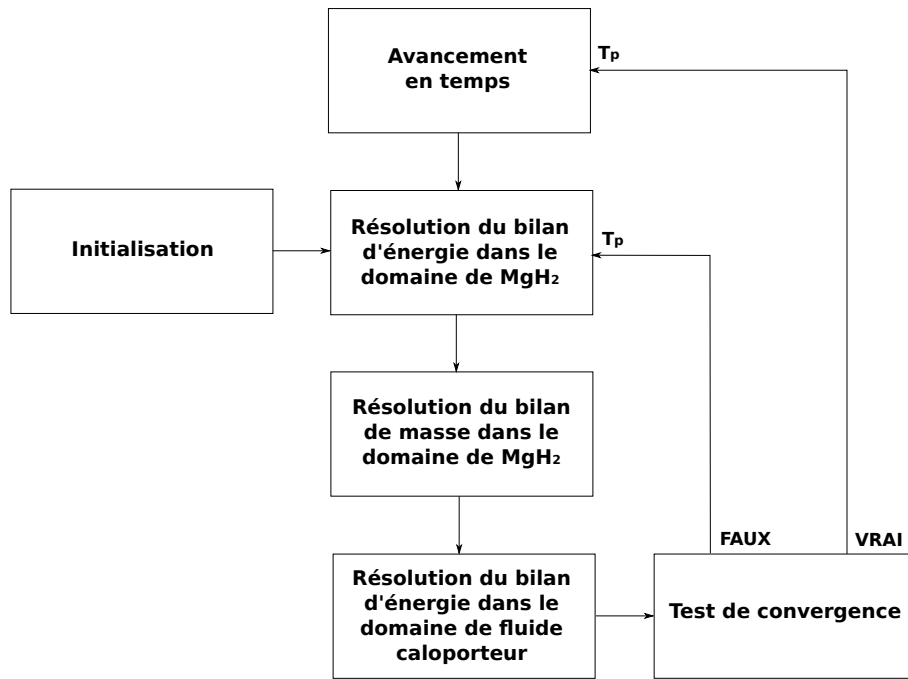


FIGURE 4.4 – Algorithme de résolution du modèle développé avec Matlab

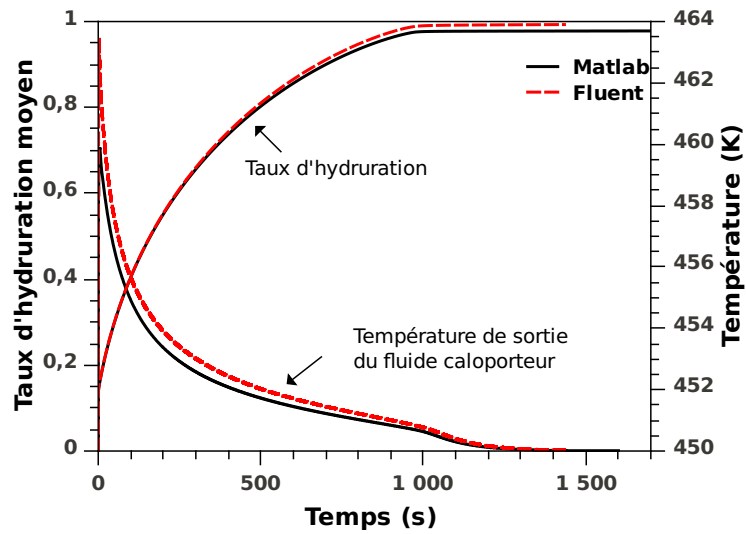


FIGURE 4.5 – Comparaison du taux d'hydruration et de la température de sortie du fluide caloporteur calculés avec les deux modèles pour une absorption à 10 bars et une température initiale de 450 K

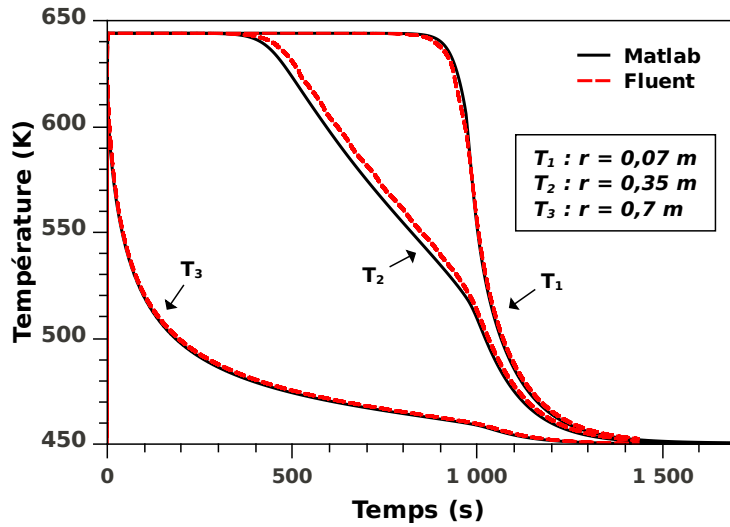


FIGURE 4.6 – Températures calculées à mi-hauteur du réservoir avec les deux modèles, dans le cas d'une absorption à 10 bars.

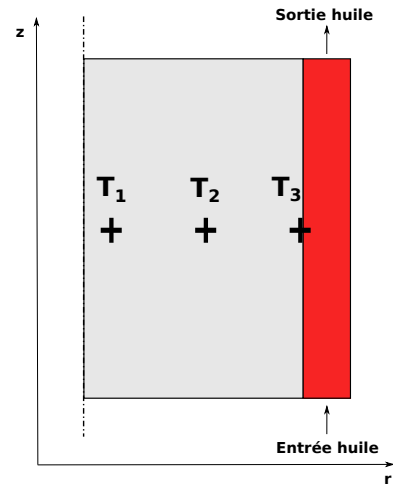


FIGURE 4.7 – Position des "sondes" de températures T_1 , T_2 et T_3 .

échanges de chaleur deviennent alors le phénomène limitant la vitesse de chargement. On observe que les résultats calculés avec les deux modèles sont très proches. Le modèle développé sous Matlab, plus souple d'utilisation et plus rapide, a été utilisé pour la suite de cette étude.

4.3.3 Comparaison aux résultats expérimentaux

Chargement du réservoir

Pour représenter correctement le comportement du réservoir expérimental, le modèle doit tenir compte des pertes de charge dans le circuit d'hydrogène en amont du réservoir. En effet, la pression dans le réservoir est différente de la pression imposée en sortie du détendeur (cf. chapitre 3). Le rapport entre cette différence de pression et le débit d'hydrogène est un coefficient de perte de charge mesuré expérimentalement au cours du chargement et du déchargement. La figure 4.8 représente l'évolution de la différence de pression en fonction du carré du débit d'hydrogène. A la fin de chaque pas de temps on calcule le débit d'hydrogène consommé. A partir de ce débit Q_v et de la pression p_0 en amont du réservoir, on calcule la pression d'hydrogène dans le réservoir au début du pas de temps suivant.

La résistance thermique de contact entre les composites et la paroi interne du réservoir mesurée au chapitre 3 a également été prise en compte dans le modèle ($R_{contact}=0,00146 \text{ K.m}^2.\text{W}^{-1}$).

Pour comparer les résultats numériques et expérimentaux, les conditions expérimentales utilisées au chapitre 3 ont été imposées au modèle et sont présentées dans le tableau 4.5. La position des thermocouples dans le réservoir est présentée sur la figure 4.9.

Les figures 4.10 et 4.11 présentent une comparaison des résultats calculés à partir du modèle et des résultats obtenus expérimentalement pour un chargement en hydrogène. Le

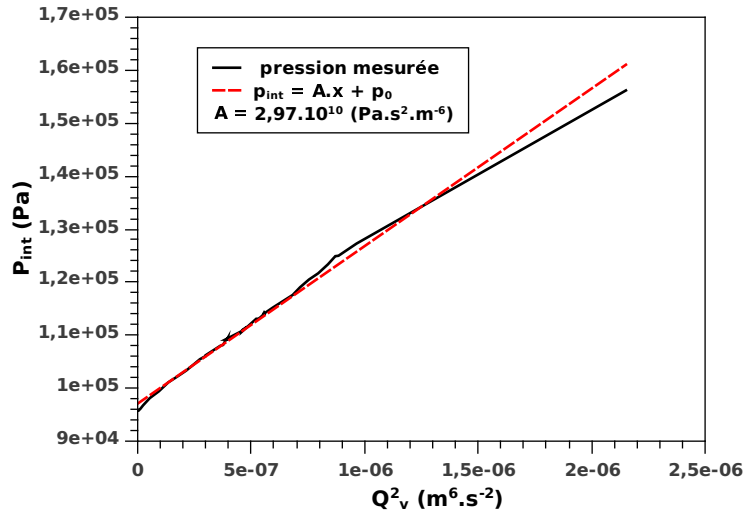


FIGURE 4.8 – Évolution de la pression dans le réservoir en fonction du carré du débit d'hydrogène

	$Q_{v,huile}$ ($Nl.min^{-1}$)	$T_{huile,e}$ ($^{\circ}C$)	T_{init} ($^{\circ}C$)
Chargement	40	244	244
Déchargement	30	344	344

TABLE 4.5 – Conditions expérimentales imposées au modèle comme conditions limites et initiales de chargement et de déchargement

modèle permet de prédire de façon très satisfaisante le temps de chargement du réservoir. Par contre, la distribution des températures calculées par le modèle diffère légèrement de celle obtenue expérimentalement, notamment en fin de réaction. Cette différence peut être attribuée à l'incertitude sur la position des thermocouples dans le réservoir ainsi qu'aux simplifications géométriques du modèle. En effet, dans le cas réel, les composites sont percés en leur centre par un trou de 2 cm de diamètre qui n'est pas représenté dans le modèle. Les divergences observées entre les résultats numériques et expérimentaux en fin de réaction peuvent être attribuées à l'hydruration de la zone centrale prise en compte par le modèle. De plus, l'hydrogène entre dans le réservoir à la température ambiante (20 °C). Les zones proches de l'orifice central sont donc refroidies par cet écoulement d'hydrogène froid. La puissance échangée par l'hydrogène dans cette zone centrale a été estimée à 1 kW au chapitre 3. Cette puissance est imposée comme condition limite en $r=0$ dans le modèle.

Déchargement du réservoir

Les figures 4.12 et 4.13 présentent une comparaison du débit d'hydrogène et des températures mesurés et calculés par le modèle. Le débit d'hydrogène est surestimé par le modèle qui prédit un temps de déchargement plus court que dans le cas réel.

Du fait de la forme de la courbe d'équilibre du système $MgH_2 - Mg$ (cf. chapitre 3), une erreur d'estimation de la pression locale d'hydrogène a des conséquences plus importantes sur la valeur de la température d'équilibre dans la plage de fonctionnement des basses pressions (1-4 bars) que dans la plage des hautes pressions ($p > 4$ bars). Les

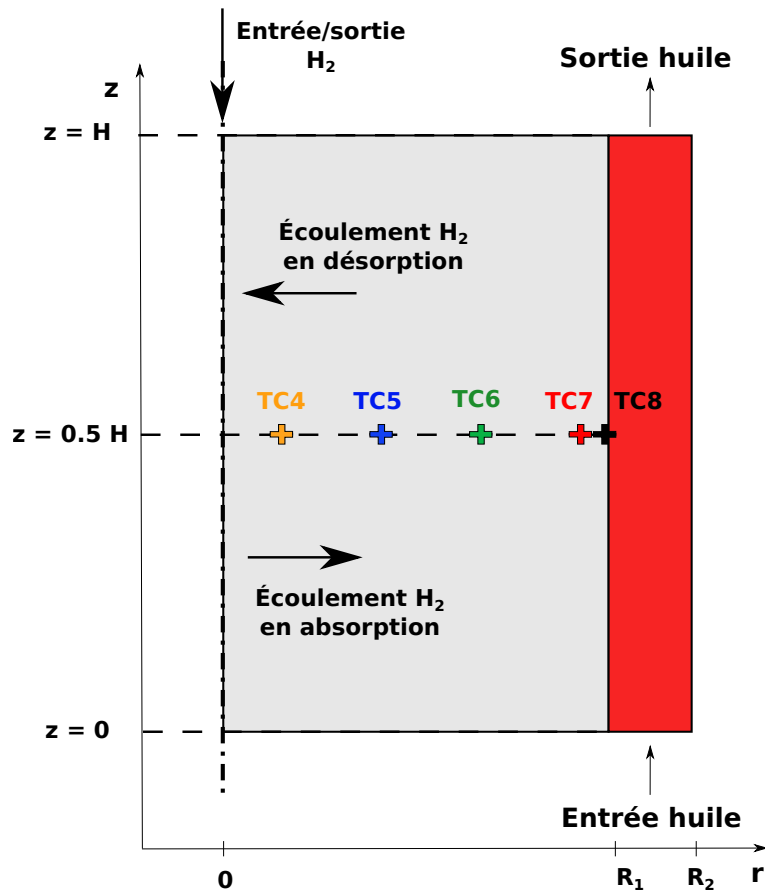


FIGURE 4.9 – Position des thermocouples dans le réservoir

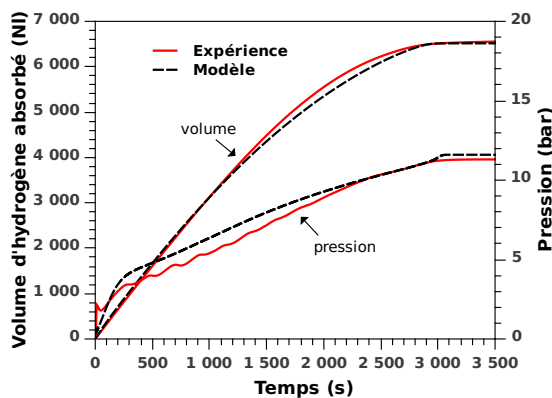


FIGURE 4.10 – Volume d'hydrogène absorbé et pression mesurés (trait plein) et calculés par le modèle (pointillés) au cours d'un chargement

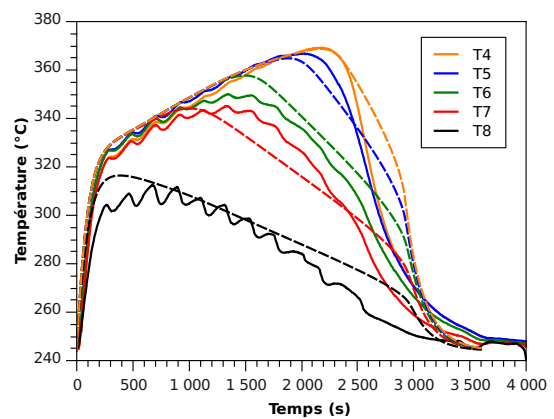


FIGURE 4.11 – Températures mesurées (trait plein) et calculées par le modèle (pointillés) au cours d'un chargement en hydrogène

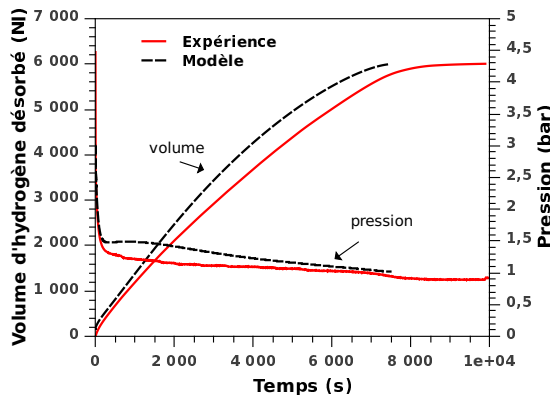


FIGURE 4.12 – Volume d'hydrogène désorbé et pression mesurés (trait plein) et calculés par le modèle (pointillés) au cours d'un déchargement à pression atmosphérique

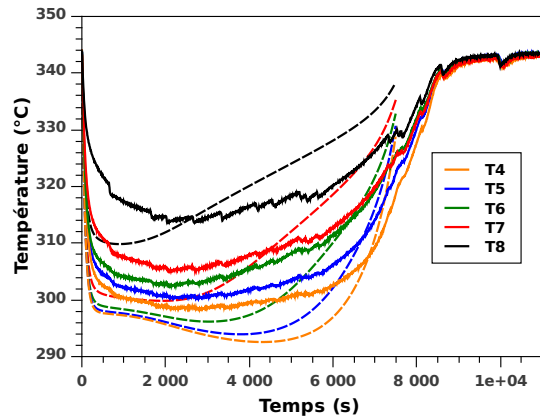


FIGURE 4.13 – Températures mesurées (trait plein) et calculées par le modèle (pointillés) au cours d'un déchargement

résultats expérimentaux obtenus au chapitre 3 montrent qu'il existe des différences de pression au sein des composites lors du déchargement. En effet, dans ce cas le paramètre N défini par Chaise et al. est de l'ordre de 0,2. L'écoulement d'hydrogène au sein des composites a donc une influence sur le comportement du réservoir. Or, dans le modèle, on considère que la pression d'hydrogène est homogène en tout point du domaine d'hydrure de magnésium. Le TC 4 est placé à proximité de l'orifice central où s'écoule l'hydrogène vers la sortie. Dans le cas réel, la pression, et donc la température y sont légèrement plus faibles qu'au niveau du TC 7 qui est placé à proximité de la paroi du réservoir. L'écart de température entre la surface externe des composites et le fluide caloporteur, et donc le flux de chaleur échangé, sont surestimés par le modèle. La figure 4.14 représente le calcul du volume désorbé en fonction du temps pour différentes valeurs de pression imposées en sortie du réservoir. On observe que pour une pression d'hydrogène imposée égale à 1,5 bars, les résultats numériques et expérimentaux sont très proches. Ces résultats indiquent la présence d'un gradient de pression d'environ 0,5 bar entre les rayons interne et externe des composites d'hydrure de magnésium.

Les différences observées entre les résultats numériques et expérimentaux pourraient également être dues à une surestimation du coefficient d'échange convectif. Cependant, la corrélation utilisée donne des résultats satisfaisants dans le cas de l'absorption, et n'est donc probablement pas la source d'erreur en désorption.

4.3.4 Recherche d'un optimum de fonctionnement

L'énergie de désorption peut être récupérée sur les rejets de chaleur d'un second système. On peut, par exemple, récupérer la chaleur dégagée par une pile à combustible haute température au cours de son fonctionnement pour alimenter un réservoir de MgH_2 lors du déchargement. Le coût énergétique de fonctionnement de l'installation est alors uniquement dû à l'énergie nécessaire pour faire circuler le fluide caloporteur dans l'échangeur. Le travail électrique consommé par une pompe peut s'exprimer de la façon suivante :

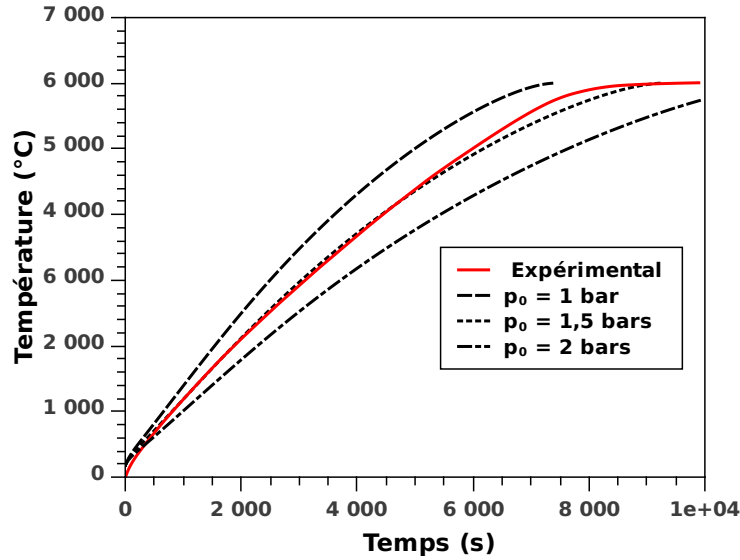


FIGURE 4.14 – Volume d'hydrogène désorbé calculé par le modèle pour différentes pressions imposées

$$\dot{W}_{pompe} = \frac{1}{\eta_{pompe}} [\dot{m} \cdot H_m \cdot g] \quad (4.24)$$

Pour diminuer l'énergie consommée par la pompe on doit donc diminuer le débit de fluide (\dot{m}) et les pertes de charges (H_m). Cependant, si l'on diminue le débit, le coefficient d'échange convectif diminue pour une section de passage donnée. Et si l'on diminue la section de passage du fluide les pertes de charge augmentent. Il faut donc trouver un compromis entre la consommation énergétique de la pompe et le coefficient d'échange convectif.

Le modèle présenté précédemment peut être utilisé pour déterminer des conditions de fonctionnement optimum d'un réservoir. La figure 4.15 représente l'évolution du temps de chargement à 90 % ($wt_{90\%}$) en fonction du coefficient d'échange convectif calculé avec Matlab. On observe que pour un coefficient d'échange convectif supérieur à environ $500 \text{ W.m}^{-2}.K^{-1}$ le temps de chargement n'évolue plus.

L'échange de chaleur entre le fluide caloporteur et l'hydrure peut être représenté par un flux traversant quatre résistances thermiques en série :

- $R_{cv,huile}$: transfert par convection entre le fluide et la paroi externe du réservoir
- $R_{cd,paroi}$: transfert par conduction dans la paroi en acier du réservoir
- $R_{contact}$: contact entre la paroi interne du réservoir et les composites
- $R_{cd,hydrure}$: transfert par conduction entre le front de réaction et la périphérie des composites

Le flux échangé entre les composites et le fluide caloporteur est limité par la somme de ces quatre résistances thermiques. La résistance de contact $R_{contact}$ entre la paroi interne du réservoir et la surface des composites a été mesurée au chapitre 3. Pour déterminer dans quelles conditions l'échange convectif devient prépondérant, on peut comparer les trois résistances thermiques :

$$R_{cv,huile} > R_{cd,hydrure} + R_{cd,paroi} + R_{contact} \quad (4.25)$$

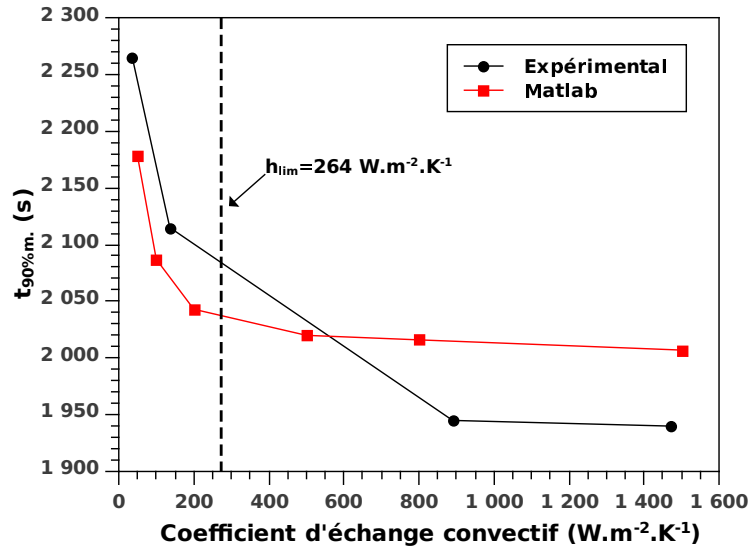


FIGURE 4.15 – Évolution du temps de chargement en fonction du coefficient d'échange convectif

A partir de cette comparaison, on peut calculer le coefficient d'échange limite h_{lim} au delà duquel la résistance thermique convective devient inférieure à la somme des trois autres :

$$h_{lim} = \left[2.\pi.R_2^2.H \left(\frac{\ln\left(\frac{R_1}{r}\right)}{2.\pi.\lambda_{MgH_2}.H} + \frac{\ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right)}{2.\pi.\lambda_{inox}.H} \right) + R_{contact} \right]^{-1} \quad (4.26)$$

La résistance thermique $R_{cd,hydrure}$ évolue avec le déplacement du front de réaction. On calcule une valeur moyenne de $R_{cd,hydrure}$ correspondant au moment où le front est à la position $r = R_1/2$. Le calcul de h_{lim} conduit à une valeur de $264 W.m^{-2}.K^{-1}$, ce qui est cohérent avec les résultats numériques et expérimentaux (figure 4.15).

4.3.5 Simplification du problème

La figure 4.16 présente la distribution de la température au sein du réservoir à un instant t , pour les conditions aux limites présentées dans le tableau 4.5. Pour faciliter la lecture, l'échelle des abscisses a été agrandie. On remarque que les isothermes au sein des composites d'hydrure de magnésium sont quasiment parallèles à la paroi intérieure du réservoir. Dans ce cas, le problème peut être ramené à un problème unidimensionnel (r). Nous avons déterminé un paramètre adimensionnel pour déterminer dans quelles conditions cette simplification est possible.

La puissance échangée par le fluide caloporteur dans l'échangeur peut s'exprimer de la façon suivante :

$$\phi = \dot{m}_{huile} . c_{phuille} . \Delta T_{huile} \quad (4.27)$$

Le système étant parfaitement calorifugé, cette puissance ϕ est intégralement transmise entre le fluide caloporteur et l'hydrure de magnésium. Le flux de chaleur échangé avec le fluide caloporteur peut également s'exprimer de la façon suivante :

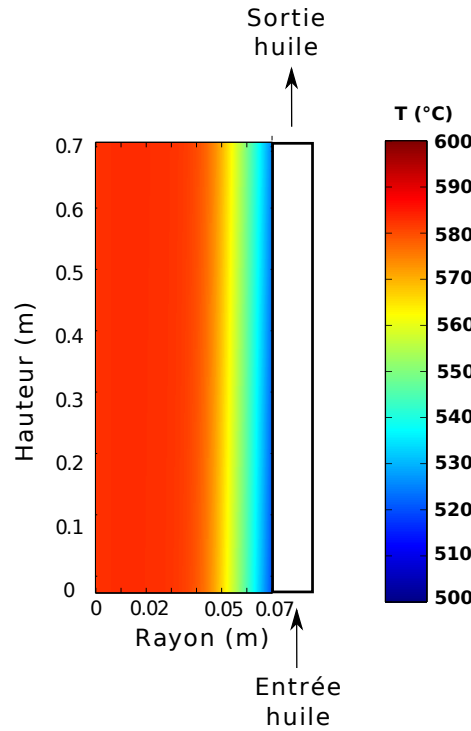


FIGURE 4.16 – Distribution de la température dans le réservoir à mi-chargement

$$\phi = \lambda_{rad} \cdot S \cdot \frac{dT}{dr} \quad (4.28)$$

S est la surface externe de l'empilement de composites. En première approximation on peut exprimer le gradient radial de température dans l'hydrure de la façon suivante :

$$\frac{dT}{dr} = \frac{\Delta T_{MgH_2}}{R_e} \quad (4.29)$$

A partir des équations 4.27, 4.28 et 4.29 on peut écrire l'égalité suivante :

$$\dot{m}_{huile} \cdot c_{p_{huile}} \cdot \Delta T_{huile} = 2\pi R_e H \lambda_{rad} \frac{\Delta T_{MgH_2}}{R_e} \quad (4.30)$$

Le fait que les isothermes soient parallèles à la paroi signifie que l'écart de température axial ΔT_{huile} dans le fluide caloporteur est très faible devant l'écart de température radial ΔT_{MgH_2} au sein des composites. La comparaison de ces deux écarts de température se traduit donc par le respect de la condition suivante :

$$\frac{\Delta T_{huile}}{\Delta T_{MgH_2}} \ll 1 \quad (4.31)$$

L'expression 4.30 permet de définir le paramètre adimensionnel N_1 de la façon suivante :

$$N_1 = \frac{2\pi \lambda_{rad} H}{\dot{m}_{huile} c_{p_{huile}}} \quad (4.32)$$

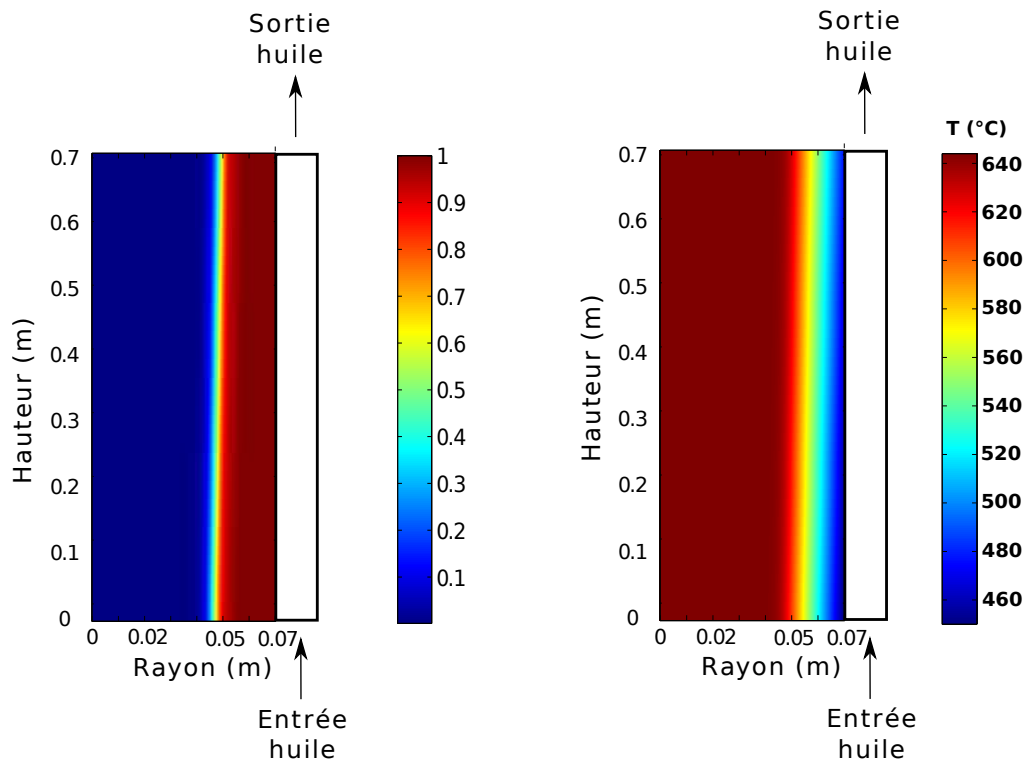


FIGURE 4.17 – Champ d'hydruration (à gauche) et de température (à droite) pour $N_1 = 0,002$, lors d'une hydruration à $p=10$ bars

Si $N_1 \ll 1$ alors les isothermes sont parallèles à la paroi et le problème peut être décrit par un modèle unidimensionnel. Pour déterminer la valeur critique du nombre N_1 , trois cas avec trois valeurs de N_1 (0,2, 0,02 et 0,002) ont été calculés.

La figure 4.17 représente le champ de température et d'hydruration à un instant donné calculé pour le cas $N_1 = 0,002$. Tout au long de la réaction, les isothermes sont quasiment parallèles à la paroi intérieure, et le problème peut donc être considéré comme monodimensionnel. La figure 4.18 représente le champ de température et d'hydruration calculé pour le cas $N_1 = 0,02$. Dans ce cas les isothermes sont également parallèles à la paroi. La figure 4.19 représente les champs de température et d'hydruration calculés pour le cas $N_1 = 0,2$. Les isothermes ne sont plus parallèles à la paroi interne du réservoir, et le problème doit donc être traité avec un modèle bidimensionnel.

Dans la pratique, on cherche à se placer dans des conditions de chargement rapide, donc dans un cas où le fluide caloporteur est en mesure d'évacuer toute l'énergie dégagée par la réaction à un instant t . Dans ce cas, le domaine d'hydrure peut être ramené à un domaine unidimensionnel. Par contre, lors du déchargement du réservoir, certains cas peuvent nécessiter l'utilisation du modèle bidimensionnel. Le critère déterminé dans ce chapitre permet de choisir le modèle adapté au problème à résoudre.

La détermination du coefficient d'échange optimum et du débit minimum permet de dimensionner rapidement un réservoir d'hydrure échangeant la chaleur de réaction avec un fluide caloporteur. Dans le cas où le critère $N_1 < 0,1$ est respecté, on peut définir un temps caractéristique de chargement à partir de l'équation de diffusion de la chaleur dans la direction radiale. Le flux de chaleur radial échangé entre le fluide caloporteur et le front d'hydruration à la position r peut s'exprimer de la façon suivante :

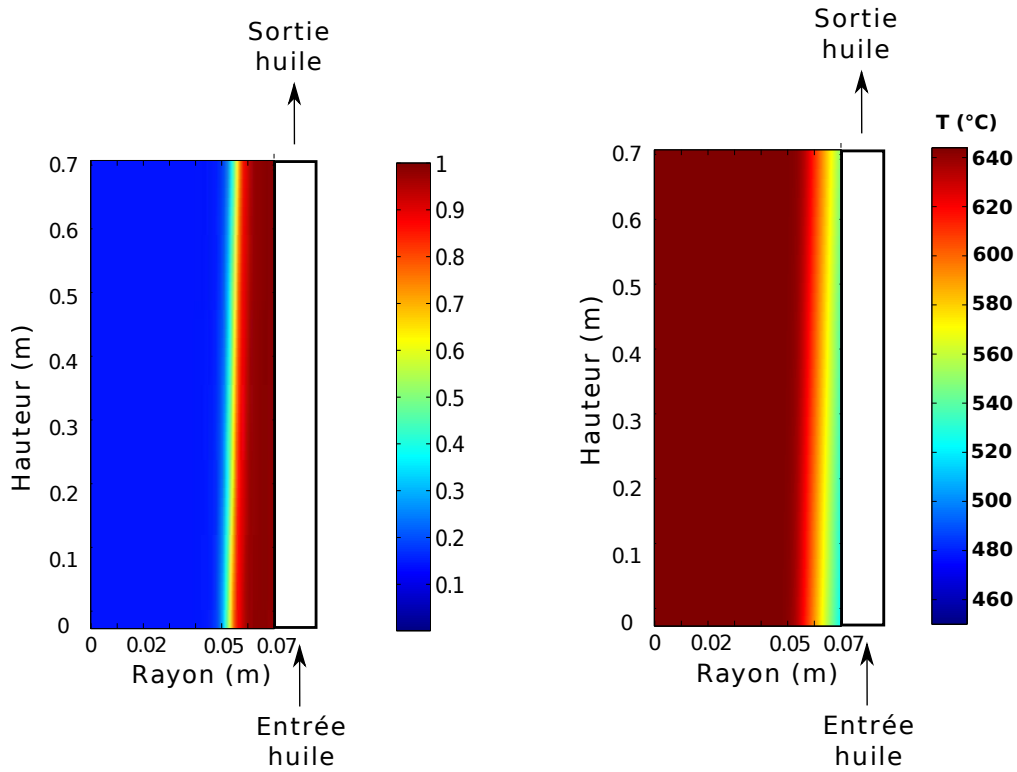


FIGURE 4.18 – Champ d'hydruration (à gauche) et de température (à droite) $N_1 = 0,02$, lors d'une hydruration à $p=10$ bars

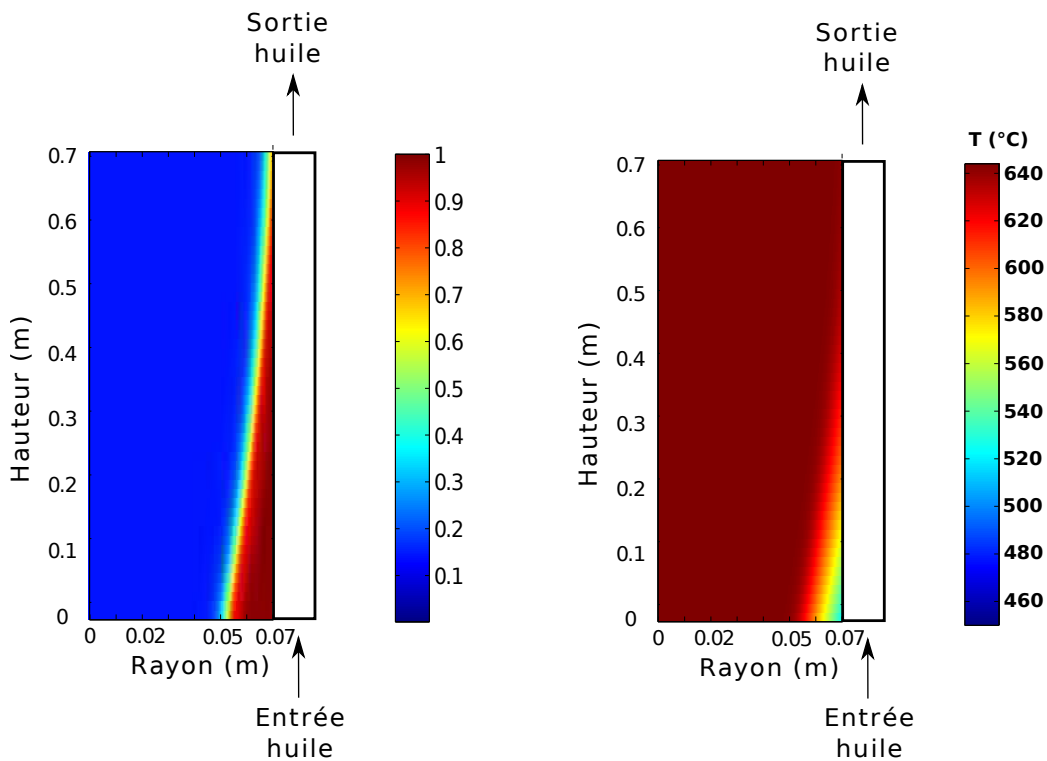


FIGURE 4.19 – Champ d'hydruration (à gauche) et de température (à droite) $N_1 = 0,2$, lors d'une hydruration à $p=10$ bars

$$\phi = \frac{T_{eq} - T_p}{\frac{\ln\left(\frac{R_e}{r}\right)}{2\pi\lambda_{rad}H} + \frac{R_{contact}}{2\pi R_e H} + \frac{\ln\left(\frac{R_2}{R_e}\right)}{2\pi\lambda_{rad}H} + \frac{1}{h2\pi R_2 H}} \quad (4.33)$$

D'autre part, le flux de chaleur ϕ_1 généré par la réaction s'exprime de la façon suivante :

$$\phi_1 = 2\pi r H \frac{dr}{dt} \left(\rho_{eff} w_t \frac{\Delta H}{M_{H_2}} \right) \quad (4.34)$$

La quantité de chaleur dQ consommée par l'échauffement des composites de la température initiale T_i à la température d'équilibre T_{eq} s'exprime de la façon suivante :

$$dQ = 2\pi r dr H \rho_{eff} c_p (T_{eq} - T_i) \quad (4.35)$$

À partir des équations 4.33, 4.34 et 4.35 on peut écrire le bilan de chaleur échangée entre le fluide caloporteur et les composites :

$$2\pi r H \frac{dr}{dt} \rho_{eff} \left[w_t \frac{\Delta H}{M_{H_2}} - c_p (T_{eq} - T_i) \right] = \frac{T_{eq} - T_p}{\frac{\ln\left(\frac{R_e}{r}\right)}{2\pi\lambda_{rad}H} + \frac{R_{contact}}{2\pi R_e H} + \frac{\ln\left(\frac{R_2}{R_e}\right)}{2\pi\lambda_{rad}H} + \frac{1}{h2\pi R_2 H}} \quad (4.36)$$

L'intégration de l'expression 4.36 entre R_0 et R_e permet de calculer le temps caractéristique de réaction τ :

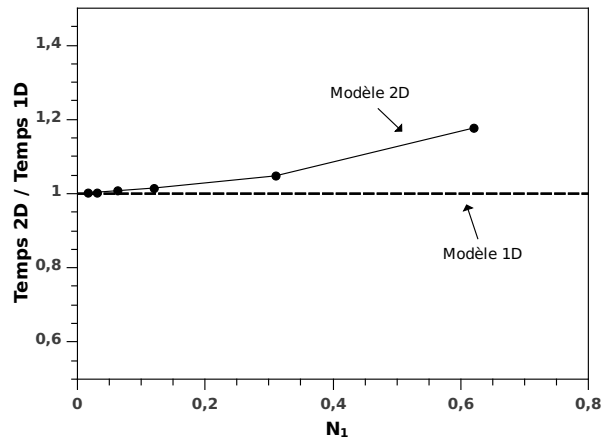
$$\tau = \left[\left(2Ln \frac{R_0}{R_e} - \frac{1}{2} \right) \frac{R_0^2}{2\lambda_{rad}} + \frac{R_e^2}{4\lambda_{rad}} + \left(\frac{R_{contact}}{R_e} + \frac{1}{hR_2} \right) \left(\frac{R_e^2}{2} - \frac{R_0^2}{2} \right) \right] \frac{\rho_{eff} w_t \Delta H - c_p (T_{eq} - T_i)}{(T_{eq} - T_p) M_{H_2}} \quad (4.37)$$

La figure 4.20 présente une comparaison du temps de réaction calculé avec le modèle 2D et du temps caractéristique τ (modèle 1D). On observe que pour $N_1 < 0,1$, l'erreur commise par le modèle 1D est négligeable, de l'ordre de 1%. Pour des valeurs de N supérieures, l'erreur commise augmente jusqu'à 20 % lorsque N_1 est égale à 0,6. Il faut alors utiliser le modèle 2D pour prédire les temps de chargement/déchargement de façon satisfaisante.

4.4 Conclusions

Un modèle numérique a été développé avec Matlab pour représenter le fonctionnement d'un réservoir d'hydrure de magnésium avec échange de chaleur par fluide caloporteur. Ce modèle bi-dimensionnel et instationnaire permet de calculer les champs de température et d'hydruration en tout point du réservoir, ainsi que la température de sortie du fluide caloporteur.

Cette étude numérique a permis de confirmer la valeur expérimentale de conductivité thermique des composites d'hydrure de magnésium cyclés (cf. chapitre 2). La valeur de la résistance de contact entre les composites et la paroi intérieur du réservoir déterminée au troisième chapitre a également été validée par le calcul. Malgré les nombreuses hypothèses simplificatrices les résultats numériques sont comparables aux résultats expérimentaux. Il semble que les transferts de chaleur par rayonnement ainsi que les échanges convectifs au sein du lit de poudre sont bien négligeables dans notre cas.

FIGURE 4.20 – Erreur commise par le modèle 1D en fonction de la valeur du nombre N_1

Toutefois, en désorption, la prise en compte de l'écoulement d'hydrogène apparaît nécessaire pour représenter de façon précise le comportement du réservoir. L'introduction d'un coefficient de perte de charge au sein des composites, calculé à partir des propriétés du matériau (perméabilité), permettrait de représenter de manière simplifiée les différences de pression dans le réservoir en fonction du débit d'hydrogène.

Les résultats expérimentaux présentés au chapitre 3 montrent que l'énergie de pompage du fluide caloporteur représente une part importante de l'énergie totale consommée par le système. Le coefficient d'échange convectif, qui représente la qualité des transferts de chaleur entre le fluide caloporteur et la paroi du réservoir est lié au débit de fluide caloporteur et donc à l'énergie nécessaire pour faire circuler l'huile. Un optimum a été déterminé pour ce coefficient d'échange.

Enfin, dans certains cas, le modèle peut être ramené à un problème unidimensionnel. Un paramètre adimensionnel a été proposé pour déterminer dans quelles conditions l'application de cette simplification n'a pas d'influence sur le résultat.

Bibliographie

- [1] M. Pons. *Transferts de chaleur dans la poudre de $LaNi_5$ et leur couplage avec la réaction d'hydruration*. PhD thesis, Université de PARIS 6, 1991.
- [2] E. S. Kikkinides. Design and optimization of hydrogen storage units using advanced solid materials : General mathematical framework and recent developments. *Computer and Chemical Engineering*, 35 :1923–1936, 2011.
- [3] S. Mellouli, H. Dhaou, F. Askri, A. Jemni, and S. Ben Nasrallah. Hydrogen storage in metal hydride tanks equipped with metal foam heat exchanger. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 :9393–9401, 2009.
- [4] S. Mellouli, F. Askri, H. Dhaou, A. Jemni, and S. Ben Nasrallah. Numerical simulation of heat and mass transfer in metal hydride hydrogen storage tanks for fuel cell vehicles. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(4) :1693 – 1705, 2010.
- [5] F Askri, M Bensalah, a Jemni, and S Bennasrallah. Optimization of hydrogen storage in metal-hydride tanks. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(2) :897–905, January 2009.
- [6] Constantinos a. Krokos, Dragan Nikolic, Eustathios S. Kikkinides, Michael C. Georgiadis, and Athanasios K. Stubos. Modeling and optimization of multi-tubular metal hydride beds for efficient hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(22) :9128–9140, November 2009.
- [7] Maha Bhouri, Jacques Goyette, Bruce J. Hardy, and Donald L. Anton. Numerical modeling and performance evaluation of multi-tubular sodium alanate hydride finned reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(2) :1551 – 1567, 2012.
- [8] Milan Visaria and Issam Mudawar. Experimental investigation and theoretical modeling of dehydrating process in high-pressure metal hydride hydrogen storage systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(7) :5735 – 5749, 2012.
- [9] P. Marty, J.F. Fourmigue, P. de Rango, D. Fruchart, and J. J. Charbonnier. Numerical simulation of heat and mass transfer during the absorption of hydrogen in a magnesium hydride. *Energy Conversion and Management*, 47 :3632–3643, 2006.
- [10] A. Chaise, P. de Rango, P. Marty, and D. Fruchart. Experimental and numerical study of a magnesium hydride tank. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(12) :6311–6322, June 2010.
- [11] A. Chaise, P. Marty, P. de Rango, and D. Fruchart. A simple criterion for estimating the effect of pressure gradients during hydrogen absorption in a hydride reactor. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 52 :4564–4572, 2009.

- [12] S. Garrier. *Conception et simulation d'un réservoir d'hydrure de magnésium avec récupération de la chaleur de réaction à l'aide d'un matériau à changement de phase.* PhD thesis, Université de Grenoble, 2011.
- [13] A. Chaise. *Etude expérimentale et numérique de réservoirs d'hydrure métallique.* PhD thesis, Université Joseph Fourier, 2008.

Chapitre 5

Couplage d'un réservoir d'hydrure de magnésium avec une pile à oxyde solide

Sommaire

5.1	Introduction	141
5.2	Les piles SOFC	142
5.2.1	Principe de fonctionnement	142
5.2.2	Cellule SOFC	145
5.2.3	Assemblage de cellules	145
5.3	Modélisation du couplage entre un réservoir de MgH_2 et une SOFC	147
5.3.1	Modélisation de la SOFC	147
5.3.2	Modélisation du réservoir de MgH_2	151
5.3.3	Modélisation du système	151
5.3.4	Résultats numériques	154
5.4	Développement d'un empilement SOFC	155
5.4.1	Dispositif expérimental	155
5.4.2	Résultats expérimentaux	156
5.4.3	Conclusions	160
5.5	Couplage expérimental d'un réservoir de MgH_2 avec une SOFC	161
5.5.1	Réservoir d'hydrure de magnésium	161
5.5.2	Pile SOFC	161
5.5.3	Système	163
5.5.4	Résultats expérimentaux	163
5.6	Conclusions	166
	Références bibliographiques	169

5.1 Introduction

L'alimentation d'une Pile à Combustible (PAC) à partir d'un réservoir d'hydrure métallique a été réalisée expérimentalement à plusieurs reprises [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7]. La plupart de ces études portent sur des systèmes fonctionnant à des températures modérées (typiquement 80-100 °C) et la chaleur dégagée par la pile à combustible n'est pas récupérée pour le chauffage du réservoir d'hydrure. Wilson et al. [1] ont étudié le couplage d'une pile à combustible de type PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) avec à un réservoir à base de $La(Ni, Sn)_5$ d'une capacité de stockage de 280 Nl d'hydrogène. La chaleur nécessaire à la désorption est fournie par un fluide caloporteur circulant en périphérie du réservoir. Les cinétiques de réaction des composés $La(Ni, Sn)_5$ sont suffisamment rapides pour répondre à des variations brutales de la puissance délivrée par la PAC. Néanmoins, dans la pratique une attention particulière doit être portée aux transferts de chaleur au sein du réservoir qui constituent le phénomène limitant la vitesse de déchargement. Pour améliorer la conductivité thermique effective au sein de l'hydrure, les auteurs ont utilisé une mousse en aluminium.

Une expérience similaire a été réalisée à au CRETA par S. Garrier [2]. Un réservoir d'hydrure de magnésium contenant 6,7 Nm^3 d'hydrogène et stockant la chaleur de réaction dans un matériau à changement de phase (MCP) a été couplé à une pile à combustible de type PEM. Pour étudier la capacité de ce réservoir à répondre à des variations importantes de demande en hydrogène, la puissance électrique délivrée par la pile a été programmée sur un cycle de 15 minutes comportant des variations brutales de régime entre 0 et 1,2 kW. Ce cycle a été répété pour différents taux de remplissage du réservoir. La température de l'hydrure imposée par la température de solidification du MCP ($T_f \simeq 343$ °C) permet de maintenir dans le réservoir une pression en hydrogène suffisante pour répondre aux appels de puissance de la pile pendant toute la durée du déchargement.

Bossi et al. [3] ont étudié un système composé d'un réservoir de $La(Ni, Al)_5$ contenant 7 Nm^3 d'hydrogène et d'une pile de type PEMFC. L'énergie de désorption est fournie au réservoir par une source externe chaleur et par l'intermédiaire d'un fluide caloporteur. La pile fournit une puissance électrique constante de 3 kW pendant deux heures avec un rendement d'environ 35 % (Pouvoir Calorifique Inférieur). La puissance thermique apportée au réservoir pour désorber l'hydrogène est égale à 2,6 kW. Ces résultats montrent que la chaleur dégagée par la pile est largement suffisante pour alimenter le réservoir.

La chaleur dégagée par une pile à combustible lors de son fonctionnement peut également être utilisée pour alimenter en chaleur un réservoir d'hydrure pendant la désorption. Ce type d'intégration thermique a été étudiée numériquement et expérimentalement. Jiang et al. [4] ont simulé le comportement d'un système composé d'un réservoir d'hydrure fonctionnant à température ambiante et alimentant en hydrogène une pile PEM. Deux cas sont comparés. Dans le premier cas, la chaleur de désorption est apportée par un échange avec l'air ambiant. Dans le second cas, une partie de la chaleur générée par la pile à combustible est transférée au réservoir d'hydrure. La température de fonctionnement de la pile étant supérieure à la température ambiante, ce couplage thermique permet de maintenir une température, et donc, une pression d'équilibre plus élevée dans le réservoir. Dans ce second cas, la pression d'hydrogène dans le réservoir est maintenue plus longtemps au-dessus de la pression minimum d'alimentation de la pile à combustible. De plus, le calcul montre que lorsque des variations de débit sont imposées, les variations de pression dans

le réservoir sont moins marquées. Ceci confirme que la puissance thermique apportée par les rejets de la pile à combustible permet de satisfaire à la demande d'énergie liée à la désorption de l'hydrogène.

McDonald et al. [5] ont également proposé un modèle pour étudier l'intégration thermique d'un réservoir fonctionnant à température ambiante de type AB_2 ($Ti_{0.98}Zr_{0.02}V_{0.43}Fe_{0.09}Cr_{0.05}Mn$) et d'une pile PEM. Trois configurations d'échange de chaleur sont simulées. Les auteurs soulignent l'importance de la gestion des transferts thermiques pour maintenir une pression d'hydrogène homogène dans le réservoir le plus longtemps possible.

Plus récemment, Førde et al. [7] ont testé expérimentalement l'intégration thermique d'une pile PEM avec un réservoir contenant 17,5 kg d'un alliage de type AB_5 et d'une capacité de stockage de 2,9 Nm^3 d'hydrogène. Un échangeur de chaleur tubulaire est placé dans le réservoir d'hydrure. La pile est refroidie par circulation d'eau. Cette eau parcourt ensuite l'échangeur du réservoir pour apporter l'énergie nécessaire à la désorption. Ce système fournit une puissance électrique de 1,2 kW pendant environ deux heures.

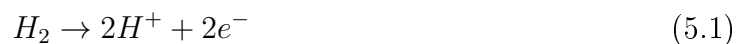
Pfeifer et al. [6] ont simulé le comportement d'une PEM haute température (120 °C) couplée avec un réservoir d'alanates. Ils ont étudié l'influence de plusieurs paramètres sur le temps de démarrage et sur les performances globales du système. Dans ce cas d'un réservoir fonctionnant à environ 120 °C, il apparaît que les phases de démarrage et d'arrêt sont particulièrement longues et coûteuses en énergie. Plus la température de fonctionnement du système est élevée et plus la gestion de ces phases transitoires est importante. Les auteurs ont déterminé une stratégie permettant d'obtenir les meilleurs performances pour le système étudié.

A notre connaissance, le couplage thermique d'une pile haute température ($T > 600$ °C) de type SOFC ou MCFC et d'un réservoir d'hydrure n'a encore jamais été réalisé, ni même étudié numériquement. Dans le projet initial, il était prévu de réaliser un empilement de 40 cellules SOFC au Politecnico di Torino. Les premières étapes du développement de ce stack sont présentées dans ce chapitre. Malheureusement, pour des questions de moyens et de temps, il n'a pas été possible d'atteindre l'objectif fixé et nous avons dû nous procurer un assemblage de cellules auprès de l'entreprise TOPSOE [8]. Le couplage d'un réservoir contenant 2 kg d'hydrure de magnésium et d'un stack commercial dont la puissance électrique nominale est de 1 kW a été réalisé au Politecnico di Torino. Le dispositif expérimental ainsi que le bilan énergétique de ce système sont présentés ici.

5.2 Les piles SOFC

5.2.1 Principe de fonctionnement

Les piles à combustible permettent de convertir l'énergie potentielle chimique contenue dans un gaz carburant (ici le dihydrogène) en énergie électrique et en chaleur. La figure 5.1 illustre le principe de fonctionnement d'une SOFC. A l'anode, l'hydrogène gazeux est adsorbé puis ionisé suivant la demi-réaction 5.1.



A la cathode, l'oxygène est adsorbé puis ionisé suivant la demi-réaction (5.2).

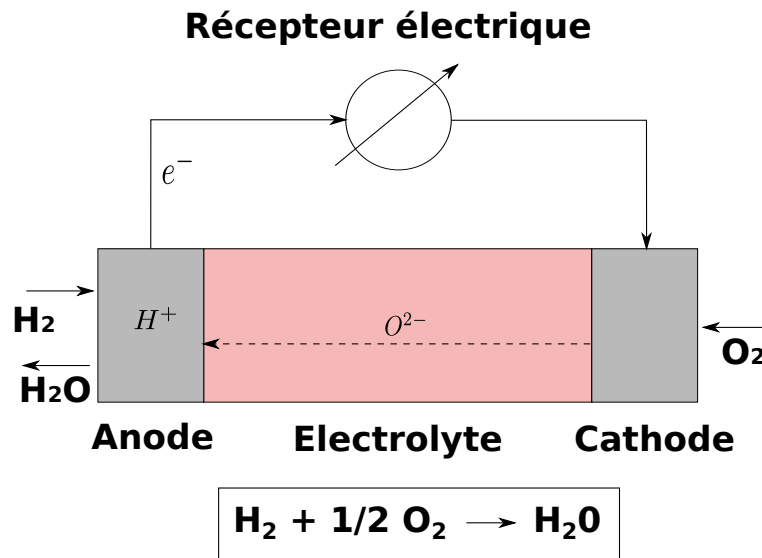


FIGURE 5.1 – Principe de fonctionnement d'une SOFC



Les ions O^{2-} diffusent à travers l'électrolyte jusqu'à l'anode où il s'associent avec des ions H^+ pour former de l'eau (5.3).



Au cours de cette réaction, deux électrons sont libérés par molécule d'hydrogène consommée. La loi de Faraday (5.4) permet d'exprimer le courant électrique généré en fonction du débit molaire d'hydrogène consommé $\dot{n}_{H_2,c}$ et de la constante de Faraday F :

$$I = -2\dot{n}_{H_2,c}F \quad (5.4)$$

Le potentiel réversible de la pile s'exprime en fonction de l'enthalpie libre de Gibbs ΔG de la façon suivante :

$$V_{rev} = -\frac{\Delta G}{2F} \quad (5.5)$$

L'enthalpie libre de Gibbs représente le travail réversible de la pile. Il s'exprime en fonction de l'enthalpie de réaction ΔH et de l'entropie de réaction ΔS :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5.6)$$

Potentiel de Nernst

Lors du fonctionnement de la SOFC, de l'eau est produite à l'anode (figure 5.1). Les irréversibilités de mélange liées à la présence d'eau dans l'hydrogène affectent le potentiel de la pile. En considérant que les gaz circulant dans la pile sont assimilables à des gaz parfaits, on exprime le potentiel de Nernst qui représente le potentiel maximum qui pourra être obtenu aux bornes de la pile, compte tenu de ces irréversibilités de mélange :

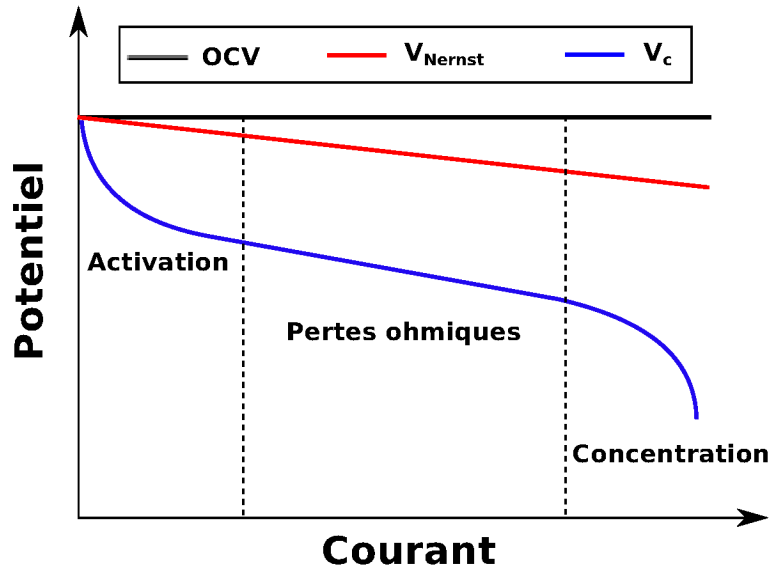


FIGURE 5.2 – Courbe de polarisation type d'une SOFC

$$V_{Nernst} = -\frac{\Delta G}{2F} + \frac{RT \ln(K)}{2F} \quad (5.7)$$

La constante d'équilibre K dépend des pressions partielles p_i et des coefficients stœchiométriques ν_i des espèces i présentes dans la pile :

$$K = \prod_{i=1}^N p_i^{\nu_i} \quad (5.8)$$

La totalité de l'hydrogène qui circule à l'anode n'est pas consommée par la réaction électrochimique. On définit ainsi le taux d'utilisation d'hydrogène U_f en fonction du débit d'hydrogène consommé $\dot{n}_{H_{2,c}}$ et du débit d'hydrogène circulant à l'anode \dot{n}_{H_2} :

$$U_f = \frac{\dot{n}_{H_{2,c}}}{\dot{n}_{H_2}} \quad (5.9)$$

Le potentiel de Nernst est directement corrélé au taux d'utilisation d'hydrogène. Plus ce taux d'utilisation est élevé, plus la quantité d'eau produite est importante, et plus les irréversibilités de mélange sont élevées. Ainsi, pour des taux d'utilisation d'hydrogène élevés, on observe une dégradation importante du potentiel de Nernst.

Pertes ohmiques et surtensions

Pour caractériser les performances d'une pile à combustible, on trace sa courbe de polarisation (caractéristique courant-tension). La figure 5.2 représente l'évolution de l'OCV (Open Circuit Voltage), du potentiel de Nernst V_{Nernst} et du potentiel réel V_c aux bornes de la pile en fonction du courant.

Lorsqu'il n'y a pas d'hydrogène consommé (courant nul), on mesure la tension en circuit ouvert (OCV) qui est égale au potentiel de Nernst (V_{Nernst}). Pour un débit d'hydrogène donné, l'augmentation du courant électrique débité par la pile induit une diminution

du potentiel de Nernst. Lorsqu'il y a génération de courant électrique, le potentiel réel aux bornes de la pile V_c est limité par trois autres phénomènes :

- **surtension d'activation** η_{act} : pour les faibles densité de courant, la réaction électrochimique est limitée par les transferts de charge aux interfaces électrodes/électrolyte. Un écart de potentiel par rapport à la valeur d'équilibre appelé "surtension" d'activation apparaît alors. La surtension d'activation dépend des matériaux constituant les électrodes et l'électrolyte, de leur microstructure et de la température de fonctionnement.
- **pertes ohmiques** η_{ohm} : ces pertes sont dues à la résistance à la circulation des ions et des électrons dans les électrodes et l'électrolyte. Elles dépendent là encore des matériaux utilisés et de la température, mais également de la géométrie des cellules. C'est généralement dans l'électrolyte que les pertes ohmiques sont les plus importantes, d'où l'intérêt d'utiliser des cellules à support anode qui permettent de réduire l'épaisseur de cette couche.
- **surtension liée au transfert de matière** η_{conc} : également appelées "surtensions de concentration", elles sont générées par des problèmes de diffusion des gaz à travers les électrodes. Elles dépendent des coefficients de diffusion, de la microstructure des électrodes et des pressions partielles, et sont d'autant plus importantes que la densité de courant est élevée.

L'équation 5.10 permet d'exprimer le potentiel d'une cellule en fonction du potentiel de Nernst et de ces différentes pertes :

$$V_c = V_{Nernst} - \eta_{act} - \eta_{ohm} - \eta_{conc} \quad (5.10)$$

5.2.2 Cellule SOFC

Les performances de la pile sont dépendantes de sa géométrie (planaire, cylindrique, monolithique), des matériaux constituant les électrodes et de leur mise en forme [9, 10, 11]. Nous nous intéresserons dans cette étude uniquement à la géométrie planaire. Dans la suite de ce manuscrit, on nommera cellule un ensemble constitué d'une anode, d'un électrolyte et d'une cathode. Les figures 5.3 et 5.4 présentent un schéma et une photographie du type de cellule étudiée. L'anode poreuse est constituée d'un cermet (composite céramique/métal) de nickel (Ni) et de zircono yttrée (YSZ). C'est la couche la plus épaisse (environ 600 μm). Elle sert de support mécanique pour la cellule. L'électrolyte est une couche dense de YSZ d'environ 4 μm d'épaisseur parfaitement étanche. Enfin la cathode poreuse d'environ 45 μm d'épaisseur est constituée d'une couche de manganite de lanthane et de strontium (LSM) et d'une couche composite LSM/YSZ [12].

Une cellule de ce type (80 mm de diamètre) permet de produire une puissance électrique de l'ordre de 25 W. Afin d'obtenir une puissance plus importante, on assemble ces cellules en série et/ou en parallèle.

5.2.3 Assemblage de cellules

On a représenté sur la figure 5.5 une géométrie d'assemblage de cellules planaires envisagée au Politecnico di Torino. Les cellules sont reliées électriquement par des pièces

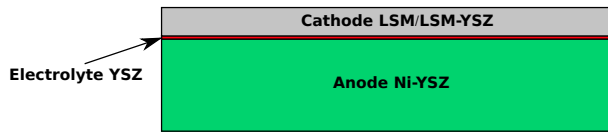


FIGURE 5.3 – Schéma d'une cellule SOFC à support anode



FIGURE 5.4 – Photographie d'une cellule SOFC commercialisée par HC Starck Ceramics [13]

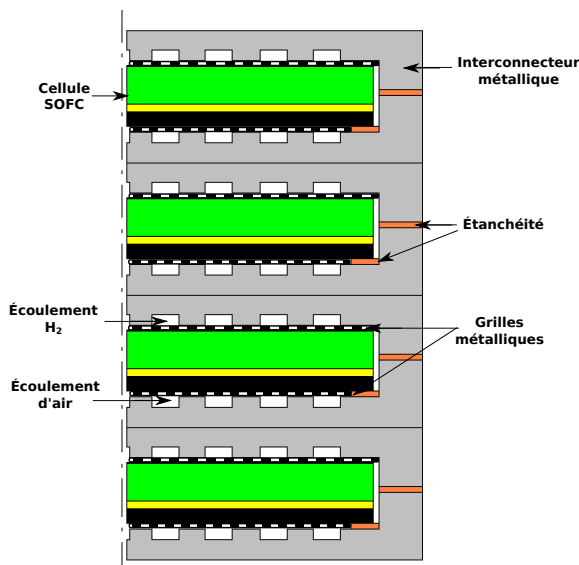


FIGURE 5.5 – Schéma d'un empilement de cellules SOFC planaires

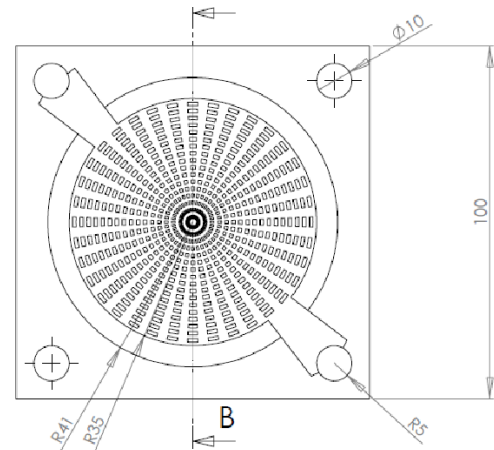


FIGURE 5.6 – Exemple d'interconnecteur développé au Politecnico di Torino

métalliques appelées interconnecteurs. Pour améliorer le contact électrique entre les interconnecteurs et les cellules, on place des grilles métalliques entre ces éléments.

Les interconnecteurs doivent également assurer la distribution de l'hydrogène et de l'air, respectivement au niveau des anodes et des cathodes. La figure 5.6 est un exemple d'interconnecteur développé au Politecnico di Torino. La dimension des plots et des canaux doit être optimisée pour assurer à la fois une résistance de contact électrique faible entre les interconnecteurs et les cellules, et une distribution homogène des gaz de réaction.

La réalisation de ce type d'empilement présente de nombreuses difficultés. Les matériaux d'interconnexion doivent être de bons conducteurs électroniques et présenter des coefficients de dilatation thermique compatibles avec ceux des autres composants de l'empilement. De plus, les plaques d'interconnexion sont soumises à une atmosphère oxydante à haute température (800°C) du côté de la cathode. Or la formation d'une couche d'oxyde peu conductrice en surface de ces plaques engendre une augmentation des pertes ohmiques et donc une dégradation des performances de la pile. Des aciers inoxydables ont été mis au point spécialement pour répondre au cahier des charges des SOFC [14]. La composition de ces aciers est telle que la couche d'oxyde formée en surface est peu épaisse et présente

une conductivité électronique acceptable.

Il faut également assurer l'étanchéité gazeuse entre la cathode et l'anode de chaque cellule, ainsi que l'isolation électrique entre les plaques d'interconnexion d'une même cellule [15, 16]. Du fait de ces difficultés, ce type de système est peu résistant aux variations importantes de températures induites par les arrêts et redémarrages. Les systèmes SOFC planaires commercialisés aujourd'hui sont garantis pour environ 50 cycles thermiques et sont donc dédiés à un fonctionnement continu.

5.3 Modélisation du couplage entre un réservoir de MgH_2 et une SOFC

Du fait de leur fonctionnement à haute température, les phases de démarrage et d'arrêt des SOFC sont longues. Pour éviter l'apparition de contraintes mécaniques dues à des gradients de température au sein de la pile il faut imposer des rampes de chauffage et de refroidissement de quelques degrés par minute pendant les phases de démarrage et d'arrêt. Ce type de système est donc intéressant pour des applications stationnaires. Pour étudier l'intérêt du couplage entre un réservoir d'hydrure de magnésium et une SOFC, nous avons calculé le bilan énergétique du système pour différentes conditions de fonctionnement et en régime permanent.

5.3.1 Modélisation de la SOFC

Conditions expérimentales

Pour représenter le comportement de la SOFC nous avons développé un modèle empirique dont les coefficients ont été déterminés à partir d'expériences réalisées au Politecnico di Torino. Ces coefficients ont été obtenus pour les cellules décrites précédemment et pour plusieurs conditions de débit d'hydrogène et de température.

Les figures 5.7 et 5.8 présentent le dispositif expérimental du Politecnico di Torino utilisé pour mesurer les performances des cellules SOFC. Ce banc d'essai est composé d'un four, d'un système de régulation de débit de gaz et d'une charge électronique variable. Les cellules ont été testées pour des températures comprises entre 750 °C et 840 °C et pour des débits d'hydrogène compris entre 250 $NmL.min^{-1}$ et 500 $NmL.min^{-1}$.

Potentiel de Nernst

Le potentiel de Nernst (équation 5.7) est dépendant de la composition du gaz circulant à l'anode. Le combustible à l'entrée de la cellule est de l'hydrogène humidifié à 4 %. L'hydrogène qui circule le long d'une cellule s'enrichit en eau, et la composition du gaz à l'anode varie donc en fonction de sa position dans l'espace et dans le temps [17]. Dans ce modèle, on ne tient pas compte de cette évolution spatiale et temporelle des concentrations des différents constituants. On fait l'hypothèse que la composition du gaz le long de la cellule est constante et égale à la composition en entrée.

La figure 5.9 présente la valeur de l'OCV mesurée aux bornes d'une cellule pour différents débits d'hydrogène ainsi que le potentiel de Nernst calculé pour de l'hydrogène



FIGURE 5.7 – Banc d'essai utilisé pour caractériser les performances des cellules SOFC

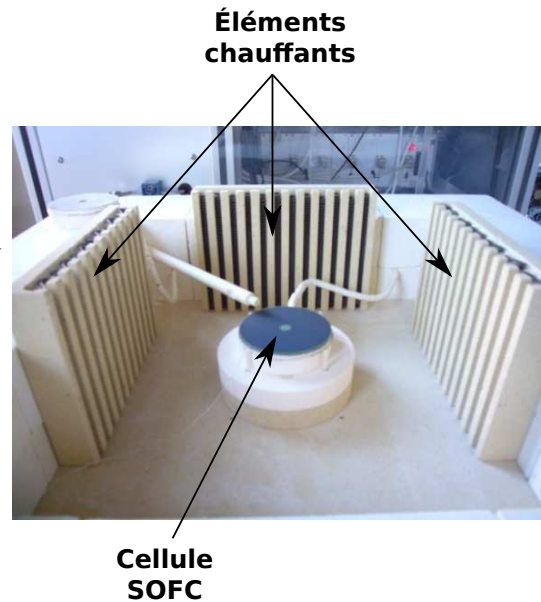


FIGURE 5.8 – Cellule SOFC placée dans le four du banc d'essai

$\Delta^r H^0 \text{ kJ.mol}^{-1}_{H_2}$	-241,82
$\Delta^r S^0 \text{ kJ.mol}^{-1}.K^{-1}$	-44,37
$\Delta^r G^0 \text{ kJ.mol}^{-1}$	-228,59

TABLE 5.1 – Valeurs de l'enthalpie de réaction, de l'entropie de réaction et de l'enthalpie libre à 1 bar [11]

humidifié à 4%. Le tableau 5.1 regroupe les valeurs de l'enthalpie et de l'entropie de réaction dans les conditions standards utilisées pour le calcul de l'enthalpie libre de Gibbs.

On observe de légères différences, de l'ordre de 10 mV, entre la valeur calculée du potentiel de Nernst et les mesures de l'OCV. Ces différences sont dues essentiellement aux causes suivantes :

- difficulté d'évaluer précisément la teneur en eau de l'hydrogène humidifié entrant dans le four,
- l'électrolyte est le siège de transferts électroniques, même en condition de circuit ouvert,
- l'étanchéité au niveau de l'anode n'est pas parfaite. De l'air peut donc avoir pénétré du côté anode, et provoqué une oxydation partielle de l'électrode.

Surtension d'activation

L'équation de Butler-Volmer (équation 5.11) exprime la densité de courant j en fonction de la densité de courant d'échange de la réaction d'électrode à l'équilibre (j_0), de la surtension d'activation (η_{act}), du coefficient de transfert de charge (β), du nombre d'élec-

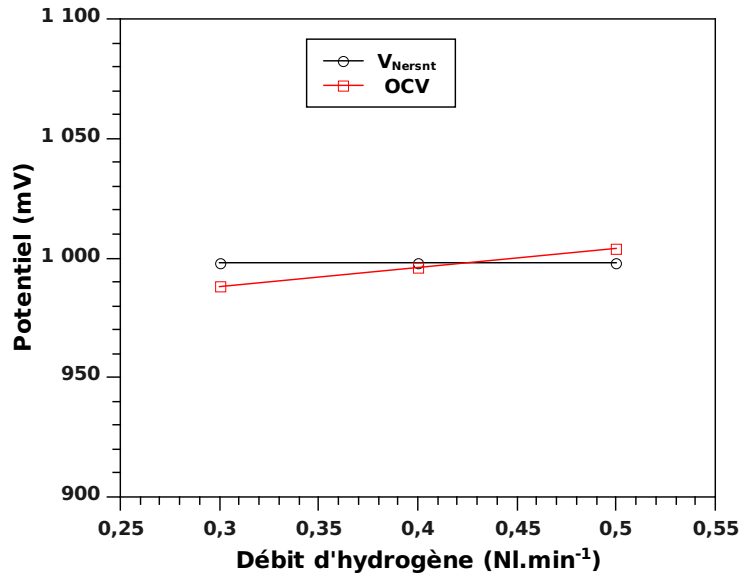


FIGURE 5.9 – Comparaison du potentiel de Nernst calculé pour un taux d'humidité de 4% et des valeurs de l'OCV mesurées aux bornes d'une cellule

trons transférés (n_{rds}), de la constante de Faraday (F), de la constante des gaz parfaits (R) et de la température (T).

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[\frac{\beta n_{rds} F \eta_{act}^c}{RT} \right] - \exp \left[- \frac{(1 - \beta) n_{rds} F \eta_{act}^c}{RT} \right] \right\} \quad (5.11)$$

Cette relation qui lie η_{act} et j est implicite et non linéaire et l'on ne peut donc pas déterminer la surtension d'activation en fonction du courant de manière explicite. Dans le cas où la densité de courant est élevée, l'équation de Butler-Volmer peut être réduite à l'expression suivante, appelée équation de Tafel :

$$\eta_{act} = \frac{RT}{\beta n_{rds} F} \operatorname{arcsinh} \left(\frac{j}{2j_0} \right) \quad (5.12)$$

D'après la littérature, le produit βn_{rds} peut être fixé égal à 2 [18]. La densité de courant d'échange a été mesurée au Politecnico di Torino pour différentes conditions expérimentales.

Pertes ohmiques

On mesure la résistance électrique globale (cathode, anode et électrolyte) de la cellule pour différentes températures. L'interpolation des résultats expérimentaux conduit à l'expression suivante :

$$\eta_{ohm} = D \cdot \exp(-ET) \cdot j \quad (5.13)$$

Les coefficients d'interpolation D et E sont présentés dans le tableau 5.2.

A	$2,2575.10^{-4}$
B	$7,7884.10^{-2}$
C	$1,0953.10^{-2}$
D	$2,3342.10^2$
E	$8,8980.10^{-3}$
F	$1,6521.10^{-3}$
G	$3,2122.10^{-1}$
H	$2,1096.10^{-3}$
I	$6,0803.10^{-1}$

TABLE 5.2 – Coefficients obtenus par interpolation des résultats expérimentaux

Surtension liée au transfert de matière

Dans le cas des cellules à support anode, la couche constituant la cathode est très fine. La surtension liée au transport de matière dans la cathode est alors négligeable devant celle engendrée à l'anode. On peut exprimer la surtension d'activation en fonction de la densité de courant j et de la densité de courant limite j_{as} (équation 5.14). La densité de courant limite traduit la diffusion des espèces dans l'électrode. Cette grandeur dépend essentiellement des pressions partielles des différentes espèces, de la température et d'un coefficient de diffusion propre à l'électrode utilisée.

$$\eta_{conc,a} = \frac{RT}{2F} \ln \left(1 - \frac{j}{j_{as}} \right) \quad (5.14)$$

L'interpolation des résultats expérimentaux nous permet d'établir une expression de j_{as} en fonction de la température (5.16) et du débit d'hydrogène (5.15).

$$j_{as}(v_{H_2}) = Fv_{H_2} + G \quad (5.15)$$

$$j_{as}(v_{H_2}, T) = HT + I \quad (5.16)$$

On associe ces deux expressions de la façon suivante pour calculer η_{conc} :

$$\eta_{conc,a}(v_{H_2}, T) = \frac{RT}{2F} \left[\ln \left(1 - \frac{j}{j_{as}(T)} \right) + \ln \left(1 - \frac{j}{j_{as}(v_{H_2})} \right) \right] \quad (5.17)$$

Résultats

Finalement, on exprime le potentiel de la cellule de la façon suivante :

$$V_{cellule} = V_{Nernst} - \frac{RT}{\beta F} \operatorname{arcsinh} \left(\frac{j}{2j_0} \right) - \eta_{ohm} + \frac{RT}{2F} \ln \left(1 - \frac{j}{j_{as}} \right) \quad (5.18)$$

On a représenté sur les figures 5.10 et 5.11 les courbes de polarisation expérimentales et celles calculées à partir du modèle. Ce modèle permet de représenter le fonctionnement des cellules de manière satisfaisante dans la plage de débits et de température étudiée. Pour représenter le comportement d'un empilement, on associe les cellules en série, en considérant qu'elles fonctionnent toutes avec les mêmes performances, ce qui signifie que l'on néglige les variations de concentration des réactifs et de température dans l'ensemble de la pile.

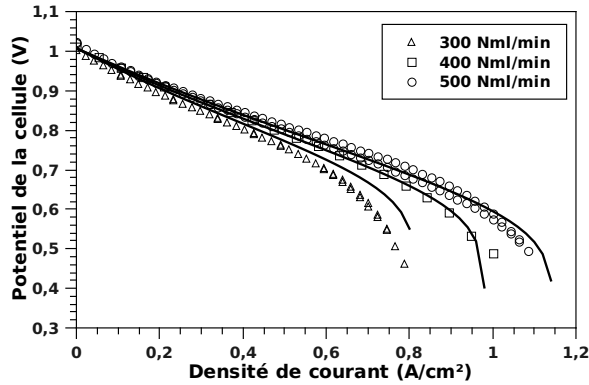


FIGURE 5.10 – Courbes de polarisation calculées (traits continus) et mesurées (symboles) à 800 °C et pour différents débits d'hydrogène.

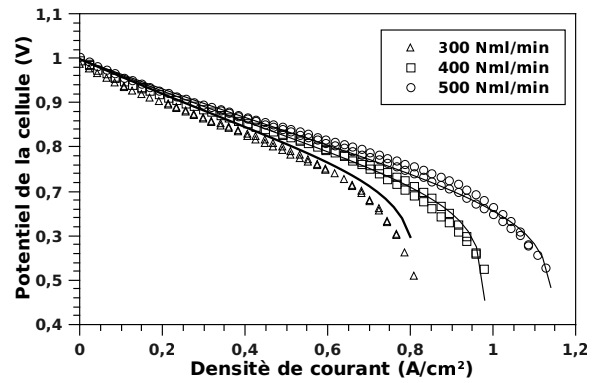


FIGURE 5.11 – Courbes de polarisation calculées (traits continus) et mesurées (symboles) à 840 °C et pour différents débits d'hydrogène.

5.3.2 Modélisation du réservoir de MgH_2

La loi de Van't Hoff permet d'établir la relation entre la température et la pression à l'équilibre dans le réservoir en fonction de l'enthalpie et de l'entropie de réaction (équation 5.5). Pour désorber l'hydrogène à une certaine pression P_{eq} , il faut apporter de la chaleur à une température supérieure à la température d'équilibre T_{eq} correspondante.

$$T_{eq} = \frac{\Delta H}{R \ln \left(\frac{P_{eq}}{P_0} + \Delta S \right)} \quad (5.19)$$

La quantité d'énergie nécessaire à la désorption d'un débit \dot{n}_{H_2} d'hydrogène est proportionnelle à l'enthalpie de réaction ΔH :

$$\dot{Q}_{res} = \dot{n}_{H_2} \Delta H \quad (5.20)$$

5.3.3 Modélisation du système

Un schéma du système modélisé est présenté sur la figure 5.12. Outre la SOFC et le réservoir de MgH_2 ce système comprend un brûleur et deux échangeurs de chaleur (HEX1 et HEX2) pour préchauffer l'air entrant dans la pile. Comme évoqué précédemment, la totalité de l'hydrogène qui circule dans la pile n'est pas consommée : le taux d'utilisation U_f relie la quantité d'hydrogène consommée à la quantité d'hydrogène circulant dans la pile. Dans le cas présent, la combustion de l'hydrogène en excès est réalisée en utilisant l'air sortant de la pile.

Empilement de cellules SOFC

On considère que toutes les cellules se comportent de la même façon dans l'empilement. Le travail électrique développé par la pile est calculé en fonction du nombre de cellules N_{cel} à partir de l'expression suivante :

$$W_{él} = V_{cel} j_{cel} N_{cel} \quad (5.21)$$

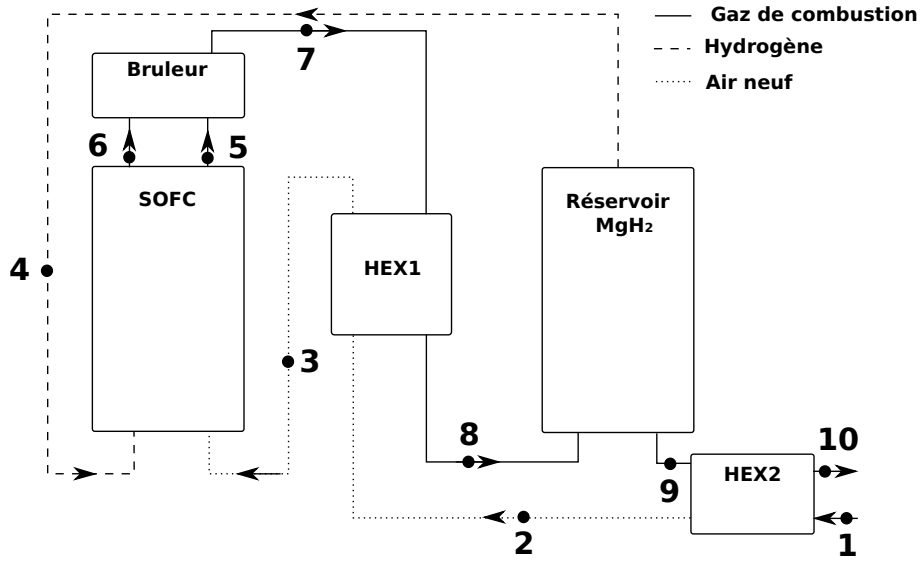


FIGURE 5.12 – Schéma de principe du système envisagé

La chaleur dégagée dans la pile (réactions électrochimiques, pertes ohmiques, surtensions) peut s'exprimer ainsi :

$$\dot{Q}_{th} = j_{cel} \left(\frac{-\Delta H}{2F} - V_{cel} \right) N_{cel} \quad (5.22)$$

On considère que l'air entrant dans le système au point 1 est un mélange de 80 % d'azote et 20 % d'oxygène. La composition des gaz en sortie de la SOFC (point 7) peut être calculée à partir de l'expression des débits en différents points du système :

$$\begin{aligned} \dot{n}_{H_2,6} &= \dot{n}_{H_2,4}(1 - U_f) \\ \dot{n}_{H_2O,6} &= \dot{n}_{H_2O,4} + \dot{n}_{H_2,4}U_f \\ \dot{n}_{O_2,5} &= \dot{n}_{O_2,3} - 0,5\dot{n}_{H_2,4}U_f \\ \dot{n}_{N_2,5} &= \dot{n}_{N_2,4} \end{aligned} \quad (5.23)$$

Le bilan d'énergie de la pile est donné par l'équation 5.24. Le terme $\dot{Q}_{pertes,p}$ représente les pertes de chaleur de la pile vers l'ambiante.

$$\sum_i \dot{m}_{s,p}^i h_{s,p}^i - \sum_i \dot{m}_{e,p}^i h_{e,p}^i = \dot{W}_{él} + \dot{Q}_{th} + \dot{Q}_{pertes,p} \quad (5.24)$$

Les valeurs m_e et m_s représentent respectivement les débits massiques d'entrée et de sortie des différentes espèces i (O_2 , N_2 , H_2O , H_2) et les valeurs h_e , h_s les enthalpies calculées respectivement pour les températures d'entrée T_e et de sortie T_s .

Brûleur

En sortie de la SOFC, le mélange d'hydrogène et d'eau sortant du côté anode (point 6) est injecté dans le brûleur avec l'air appauvri en oxygène sortant du côté cathode (point

4). On considère que la combustion est totale et qu'il n'y a donc pas d'hydrogène en sortie du brûleur (dans les différents cas étudiés l'excès d'air est suffisant pour justifier cette hypothèse). La composition des gaz en sortie de cet élément (point 7) peut être calculée à partir de l'expression des débits en différents points du système :

$$\begin{aligned}
 \dot{n}_{H_2,7} &= 0 \\
 \dot{n}_{H_2O,7} &= \dot{n}_{H_2O,6} + \dot{n}_{H_2,6} \\
 \dot{n}_{O_2,7} &= \dot{n}_{O_2,5} - 0,5\dot{n}_{H_2,6} \\
 \dot{n}_{N_2,7} &= \dot{n}_{N_2,5}
 \end{aligned} \tag{5.25}$$

Le bilan d'énergie du brûleur est donné par l'équation 5.26. Les termes \dot{Q}_{comb} et $\dot{Q}_{pertes,b}$ représentent respectivement la chaleur dégagée par la combustion de l'excès d'hydrogène et les pertes de chaleur du brûleur vers l'extérieur.

$$\sum_i \dot{m}_{s,b}^i h_{s,b}^i - \sum_i \dot{m}_{e,b}^i h_{e,b}^i = \dot{Q}_{comb} + \dot{Q}_{pertes,b} \tag{5.26}$$

Réservoir de MgH_2

Le débit molaire d'hydrogène \dot{n}_{H_2} libéré par la réaction de désorption (point 4) est imposé par la consommation des cellules SOFC. Le bilan d'énergie du réservoir est donné par l'équation 5.27. Le terme $\dot{Q}_{pertes,r}$ représente les pertes de chaleur du réservoir vers l'extérieur.

$$\sum_i \dot{m}_{s,r}^i h_{s,r}^i - \sum_i \dot{m}_{e,r}^i h_{e,r}^i = \dot{Q}_{des} + \dot{Q}_{pertes,r} \tag{5.27}$$

Échangeurs de chaleur HEX1 et HEX2

Pour éviter l'apparition de forts gradients thermiques en entrée de la pile ainsi que les contraintes mécaniques qui seraient engendrées, l'air neuf entrant au point 2 est préchauffé dans l'échangeur HEX1 par les gaz sortant du brûleur. Ceci permet aussi de refroidir les gaz de combustion avant de les introduire dans le réservoir d'hydrure (point 8). En effet, une température trop élevée dans le réservoir provoquerait une recristallisation des particules d'hydrure de magnésium et une dégradation des propriétés de stockage (cf. chapitre 2). En sortie du réservoir d'hydrure les gaz de combustion (point 9) sont à une température supérieure à 280 °C (température d'équilibre à 1 bar). Un second échangeur (HEX2) permet de préchauffer l'air neuf entrant à température ambiante (point 1).

Le bilan d'énergie pour les échangeurs HEX1 et HEX2 peut s'exprimer de la façon suivante :

$$\sum_i \dot{m}_{s,HEX1}^i h_{s,HEX1}^i - \sum_i \dot{m}_{e,HEX1}^i h_{e,HEX1}^i = \dot{Q}_{pertes,HEX1} \tag{5.28}$$

$$\sum_i \dot{m}_{s,HEX2}^i h_{s,HEX2}^i - \sum_i \dot{m}_{e,HEX2}^i h_{e,HEX2}^i = \dot{Q}_{pertes,HEX2} \tag{5.29}$$

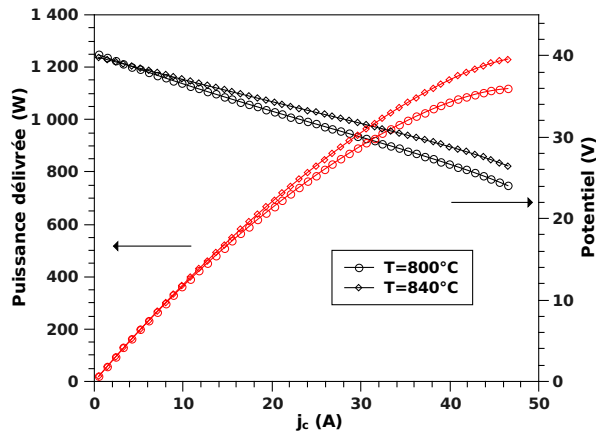


FIGURE 5.13 – Performances d'un empilement de 40 cellules calculées pour deux températures

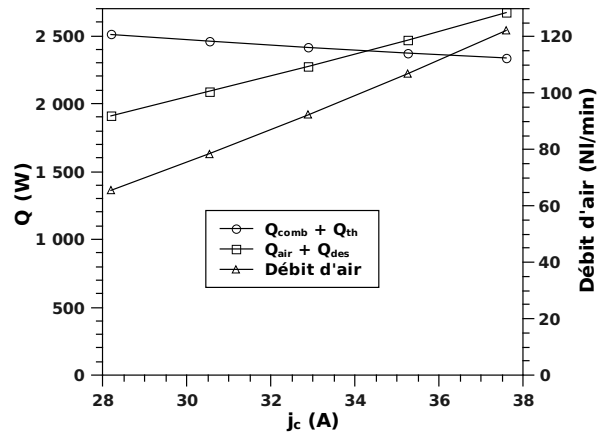


FIGURE 5.14 – Bilan des quantités de chaleur échangées dans le système

5.3.4 Résultats numériques

Les calculs numériques ont été réalisés pour un empilement de 40 cellules auquel on impose un débit d'hydrogène constant de 20 Nl.min^{-1} . La température dans la pile est supposée constante et égale à 800°C . La chaleur de réaction est évacuée par l'air circulant à la cathode. La figure 5.13 représente le calcul de la tension aux bornes de la pile et de la puissance dégagée en fonction du courant électrique. Le débit d'hydrogène étant supposé constant, plus on augmente le courant, plus le taux d'utilisation d'hydrogène est élevé, et plus le potentiel électrique et le rendement de conversion de la pile diminuent. La température d'entrée d'air dans la pile est fixée à 600°C . La pression d'alimentation d'hydrogène est fixée à 1,5 bars. Pour garantir cette pression d'alimentation, la température de régulation du réservoir est fixée à 310°C ce qui correspond à une pression d'équilibre de 2 bars dans le réservoir. Pour désorber 20 Nl.min^{-1} d'hydrogène, il faut apporter une puissance thermique $Q_{des} = 1,12 \text{ kW}$.

La chaleur dégagée par le système est égale à la somme de la chaleur dégagée par la pile (Q_{th}) et de la chaleur dégagée par la combustion de l'hydrogène dans le brûleur (Q_{comb}). La chaleur consommée par le système est égale à la somme de l'énergie nécessaire à la désorption (Q_{des}) et de la chaleur nécessaire au préchauffage de l'air entrant dans la pile (Q_{air}). La figure 5.14 présente l'évolution des différentes puissances thermiques mises en jeu en fonction du courant électrique. Plus on augmente le courant, plus le rendement électrique de la pile diminue et donc plus la quantité de chaleur dégagée dans la pile augmente. Pour maintenir une température de 800°C il faut augmenter le débit d'air et une quantité croissante de chaleur est alors nécessaire pour préchauffer l'air entrant. Dans le même temps, le taux d'utilisation d'hydrogène augmente, donc la quantité de chaleur récupérée au brûleur diminue. Au final, ces calculs font apparaître qu'au-delà d'un courant égal à 34 A, la quantité de chaleur produite dans la pile et le brûleur est insuffisante pour préchauffer l'air frais et alimenter la désorption d'hydrogène. Les pertes de chaleur vers l'extérieur ont été négligées. Cette étude numérique montre que l'utilisation d'un tel système, dans cette configuration, n'est possible qu'à bas taux d'utilisation d'hydrogène.



FIGURE 5.15 – Schéma d'un élément de base d'une pile SOFC développé au Politecnico di Torino

5.4 Développement d'un empilement SOFC

L'objectif initial était de développer un empilement SOFC au Politecnico di Torino. La première étape a consisté à concevoir et à tester l'élément de base de cet empilement. La figure 5.15 représente le schéma de l'élément de base, constitué d'une cellule SOFC (5), de deux interconnecteurs (1, 8) et de deux grilles métalliques (2, 7) utilisées pour améliorer le contact électrique entre les éléments. L'isolation électrique entre les interconnecteurs est assurée par des feuilles de Mica (6). L'étanchéité entre l'anode et la cathode est obtenue par un joint en céramique (4) développé au Politecnico di Torino ([15, 16]). Avant de réaliser cet assemblage, des tests préliminaires ont été réalisés pour étudier les résistances électriques de contact entre les différents éléments et les interactions chimiques entre les matériaux de connexion électrique (grille et plaques collectrices de courant) et les électrodes.

5.4.1 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental standard utilisé pour déterminer les performances d'une cellule élémentaire SOFC est composé de deux pièces en alumine permettant la distribution des gaz de réaction à l'anode et à la cathode. Le courant électrique produit par la cellule est collecté par une grille en nickel côté anode et par une grille en platine côté cathode. Cette assemblage est placé dans un four régulé en température. Les gaz de réaction sont distribués du centre de la cellule vers l'extérieur. Dans cette configuration il n'y a pas d'étanchéité entre l'anode et la cathode. L'hydrogène qui n'est pas consommé par la réaction brûle dans le four en périphérie de la cellule ([12, 19]). Ce dispositif standard a été modifié pour pouvoir étudier les performances d'un élément de base de pile SOFC décrit précédemment, et notamment les problèmes de contact électrique entre les différents éléments.

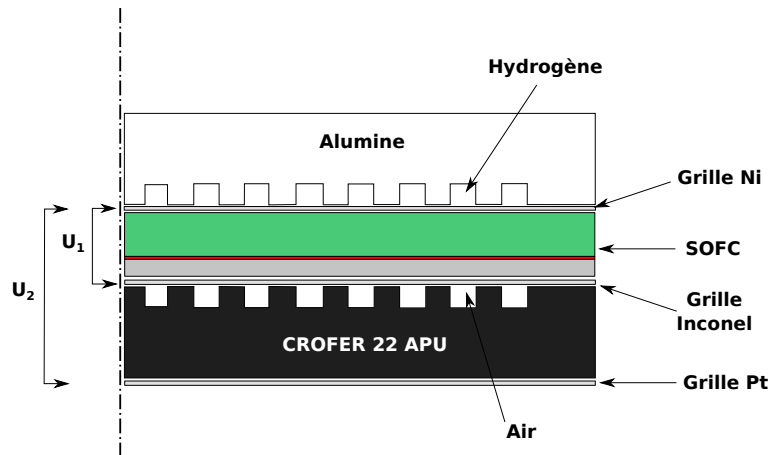


FIGURE 5.16 – Schéma du dispositif expérimental réalisé au Politecnico di Torino pour tester un élément de base de stack SOFC

La figure 5.16 présente ce nouveau dispositif expérimental. À l'anode, l'hydrogène est distribué par un élément en alumine et le courant est collecté par une grille en nickel. À la cathode, l'élément en alumine est remplacé par une plaque en acier ferritique haute température (*CROFER*[®] 22 APU, Thyssenrup [20]). Ces plaques sont usinées dans des tôles de 2,5 mm d'épaisseur. Avant le test, ces plaques sont pré-oxydées dans un four sous air à 900 °C pendant 2 h. Cette étape permet la formation d'une sous-couche de Cr_2O_3 et d'une couche de la phase spinelle $(Cr, Mn)_3O_4$, qui présente une conductivité électrique acceptable, à la surface des plaques [21]. Pour améliorer le contact électrique entre la pièce en CROFER et la cathode, une grille en Inconel est positionnée entre ces deux éléments. Une contrainte mécanique est appliquée sur l'ensemble pour imposer un bon contact entre les éléments. Les électrons sont conduits par le CROFER et collectés par une grille en platine.

On mesure la tension entre la grille de nickel et la grille d'Inconel (U_1), ainsi que la tension entre la grille de nickel et la grille de platine (U_2). La mesure de tension U_1 permet de caractériser la résistance de la cellule et le contact électrique entre les grilles métalliques et les électrodes. La mesure de la tension U_2 permet de caractériser les pertes ohmiques dans la plaque d'interconnexion ainsi que la qualité du contact électrique entre cette plaque et la cathode.

5.4.2 Résultats expérimentaux

Deux cas expérimentaux ont été étudiés. Dans le premier, la plaque d'interconnexion est en contact direct avec la cathode. Dans le second cas, une grille en Inconel 601 a été disposée entre la plaque en CROFER et la cathode. Les conditions expérimentales utilisées pour ces deux tests sont présentées dans le tableau 5.3.

Cas 1 : contact direct

Les performances de cet assemblage sont médiocres. On observe une rapide dégradation de la tension quand on augmente la densité de courant. En conséquence, une faible densité de courant constante et égale à $0,02 \text{ A.cm}^{-2}$ a été imposée. La figure 5.17 représente

	Phase 1 : start-up	Phase 2 : réduction de l'anode
Débit H_2 ($Nml.min^{-1}$)	25	\nearrow 500, $\Delta = 100$ toute les 300s
Débit N_2 ($Nml.min^{-1}$)	475	\searrow 0, $\Delta = 100$ toute les 300s
Débit d'air ($Nml.min^{-1}$)	500	\nearrow 1500, $\Delta = 500$ toute les 300s
T	\nearrow 30 $^{\circ}C.h^{-1}$	$T = 800$ $^{\circ}C$
	Phase 3 : expérience	Phase 4 : shut down
Débit H_2 ($Nml.min^{-1}$)	500	25
Débit N_2 ($Nml.min^{-1}$)	0	475
Débit d'air ($Nml.min^{-1}$)	1500	500
T	800 $^{\circ}C$	\searrow 30 $^{\circ}C.h^{-1}$

TABLE 5.3 – Conditions expérimentales utilisées pour caractériser les deux assemblages

l'évolution du potentiel électrique mesuré aux bornes de la cellule pendant 100 h de fonctionnement. Le potentiel en circuit ouvert (OCV) est égal à 1008 mV. On observe une rapide et forte dégradation du potentiel qui diminue de 1008 mV à 709 mV. On observe ensuite une augmentation progressive du potentiel tout au long de l'expérience jusqu'à atteindre une valeur de 813 mV après 100 h de fonctionnement. Ces performances sont médiocres en comparaison des performances d'une cellule testée avec le dispositif expérimental standard décrit précédemment.

Une augmentation des performances lors des 50 premières heures de fonctionnement due à une activation de la cathode est généralement observée pour ce type de cellule ([12, 19]). Or, dans notre cas, cette augmentation du potentiel se poursuit pendant 100 h. Deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ce comportement. Dans le cas étudié ici, la densité de courant imposée est très inférieure à celle imposée dans les études précédentes, ce qui pourrait conduire à une période d'activation de la cathode plus longue.

Le second phénomène permettant d'expliquer ce comportement est une amélioration du contact électrique entre la plaque d'interconnexion et la cathode. Pendant le fonctionnement de cette assemblage, la diffusion de manganèse contenu dans la cathode (LSM) vers la plaque en CROFER permet une croissance de la phase $(Cr, Mn)_3O_4$ en surface de la plaque. La formation de cette couche participe à améliorer le contact physique entre la plaque et la cathode et donc à réduire la résistance électrique de l'assemblage.

Cas 2 : grille en Inconel 601

Sur la figure 5.18 on a représenté l'évolution des mesures de potentiel U_1 et U_2 et de la densité de courant en fonction du temps. Au début de l'expérience, l'OCV est égale à 997 mV. On impose ensuite une densité de courant constante et égale à 0,2 $A.cm^{-2}$ pendant 300 h.

Dès que le courant est imposé, on observe une forte dégradation des performances de l'assemblage, le potentiel mesuré aux bornes de la pile passant de 997 mV à environ 580 mV. Cependant ces performances sont supérieures d'un ordre de grandeur en comparaison avec le premier cas expérimental (contact direct entre le CROFER et la cathode). Ceci est dû à une amélioration du contact électrique entre la plaque d'interconnexion et la cathode liée à la présence de la grille en Inconel 601. De plus, la présence de cette grille

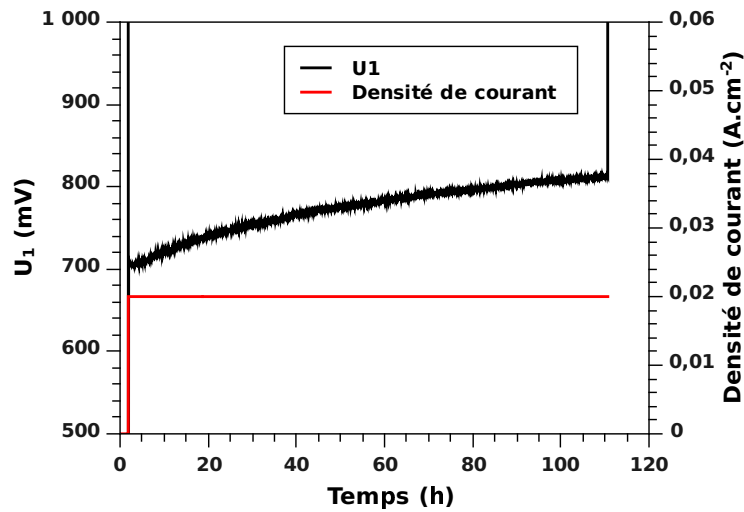


FIGURE 5.17 – Évolution de la tension aux bornes de la cellule dans le cas du contact direct entre le CROFER et la cathode

permet une distribution mieux répartie des électrons sur la surface de la cathode, et donc une meilleure utilisation des sites actifs.

Durant les 20 premières heures de fonctionnement, on observe une augmentation des potentiels U_1 et U_2 mesurés aux bornes de la cellule. Cette amélioration est principalement due à l'activation de la cellule. A partir de 30h, on observe une diminution de la différence entre U_1 et U_2 . Comme le CROFER, l'alliage Inconel 601 contient une faible quantité de chrome et de manganèse permettant à la phase $(Cr, Mn)_3O_4$ de se former en atmosphère oxydante. Ainsi la diminution de la différence mesurée entre U_1 et U_2 traduit une augmentation de la surface de contact qui conduit à une amélioration du contact électrique entre la plaque d'interconnexion, la grille d'Inconel 601 et la cathode.

A partir de 30 h de fonctionnement, on observe également une diminution des potentiels U_1 et U_2 mesurés aux bornes de l'assemblage. Après les expériences, des échantillons des cellules testées ont été observés en Microscopie Électronique à Balayage. Les figures 5.19 et 5.20 sont des images de la surface de cathode, observées après 300 h de fonctionnement, respectivement dans le dispositif standard (sans CROFER), et en contact avec une plaque d'interconnexion en CROFER. Sur la figure 5.19, on observe des agglomérats de particules caractéristiques des cathodes LSM. Sur la figure 5.20, on observe la présence de cristaux bien facettés correspondant à la phase $(Cr, Mn)_3O_4$ [22].

Les figures 5.21 et 5.22 sont des images des sections des cellules, respectivement après 300 h de fonctionnement dans le dispositif standard (sans CROFER), et en contact avec une plaque d'interconnexion en CROFER. La partie dense inférieure est l'électrolyte (YSZ), et la partie poreuse supérieure est la couche active de la cathode (LSM/YSZ). On observe des microstructures très différentes dans les deux cas. Pour la cellule en contact avec le CROFER (figure 5.22) on remarque la présence de grosses particules bien facettées qui correspondent à la phase $(Cr, Mn)_3O_4$. Jiang et al. [23] ont étudié l'effet du dépôt de chrome sur des cathodes LSM et LSCF. Ils observent une dégradation importante des performances des cellules pendant les 50 premières minutes de fonctionnement. Ils montrent que dans le cas des cathodes LSM il y a un dépôt de chrome à l'interface ca-

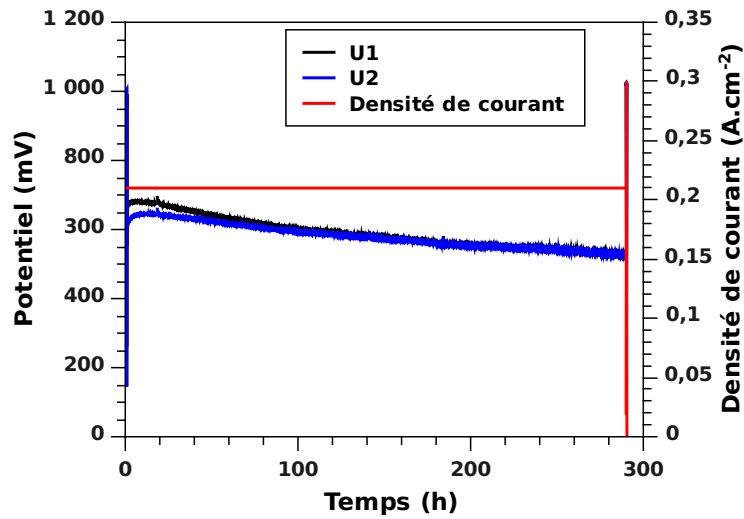


FIGURE 5.18 – Évolution de la tension aux bornes de la cellule dans le cas de l'utilisation d'une grille en Inconel 601

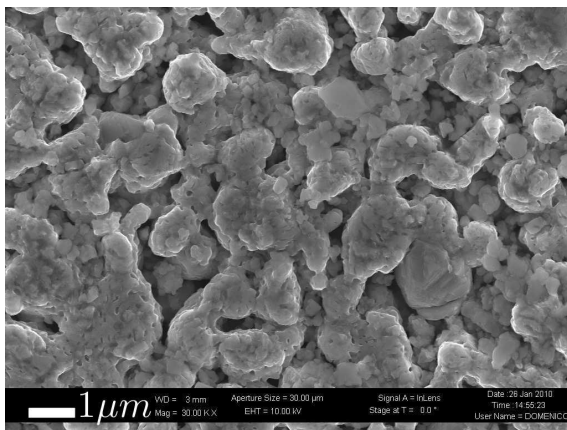


FIGURE 5.19 – Image MEB de la surface de la cathode après 300 h de fonctionnement sans CROFER 22 APU

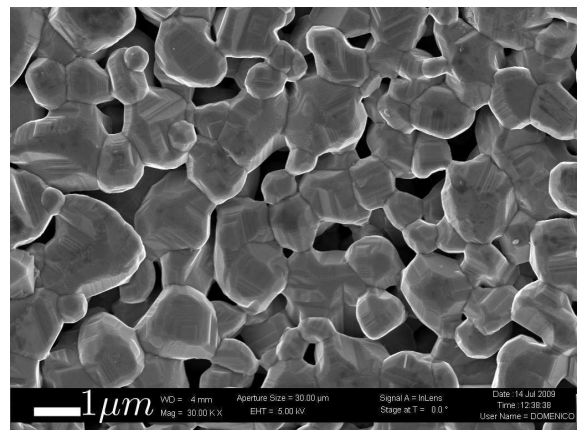


FIGURE 5.20 – Image MEB de la surface de la cathode après 300 h de fonctionnement avec CROFER 22 APU

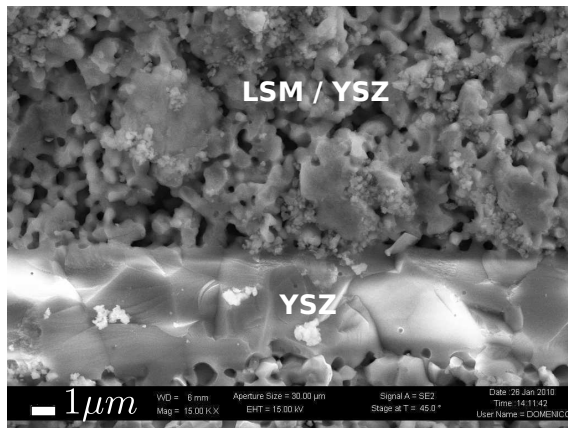


FIGURE 5.21 – Image MEB d'une section de cellule après 300 h de fonctionnement sans CROFER 22 APU



FIGURE 5.22 – Image MEB d'une section de cellule après 300 h de fonctionnement avec CROFER 22 APU

thode/électrolyte qui conduit à un blocage des sites actifs. Dans notre étude, on observe également la présence de chrome en surface de la cathode. La dégradation importante des performances électriques des cellules est attribuée à l'empoisonnement des sites actifs par le chrome contenu dans le CROFER et l'Inconel 601.

5.4.3 Conclusions

L'étude d'un élément de base de pile à combustible montre que la croissance d'une couche d'oxyde et de la phase $(Cr, Mn)_3O_4$ en surface des plaques d'interconnexion améliore le contact mécanique et électrique entre les différents éléments de l'assemblage. Il s'ensuit une diminution de la résistance de contact supérieure à l'effet des pertes ohmiques engendrées par la croissance de cette couche d'oxyde. On montre aussi que la présence d'une grille métallique entre la plaque d'interconnexion et la cellule améliore le contact électrique et homogénéise la distribution du courant dans la cathode.

Cependant, la diffusion d'une partie du chrome vers les sites actifs de la cathode entraîne une dégradation importante des performances de la cellule. Plusieurs solutions ont été explorées pour contourner ce problème, notamment le développement de nouveaux alliages pour les plaques d'interconnexion, et des cathodes résistantes à l'empoisonnement au chrome. Au Politecnico di Torino, une troisième solution, qui consiste à déposer une couche protectrice sur les grilles et les plaques d'interconnexion a été développée et est aujourd'hui testée pour un empilement de cinq cellules.

Pour des raisons de moyens et de temps, il n'a pas été possible de réaliser un stack au Politecnico. Un stack commercial a été acheté dans le cadre du projet MANUNET pour tester le couplage d'un réservoir de MgH_2 avec une pile SOFC.

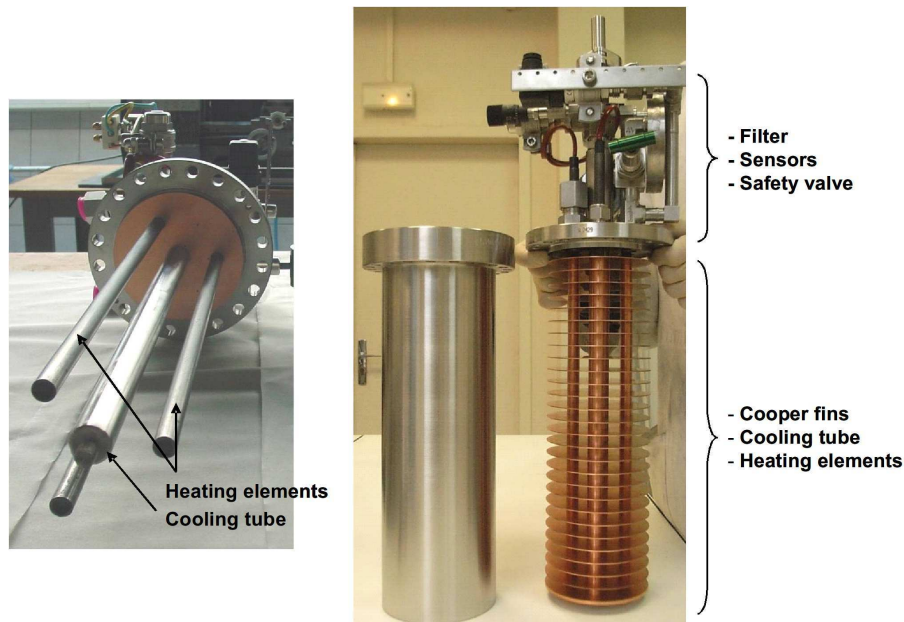


FIGURE 5.23 – Échangeur de chaleur disposé dans le réservoir de MgH_2 [24]

5.5 Couplage expérimental d'un réservoir de MgH_2 avec une SOFC

5.5.1 Réservoir d'hydrure de magnésium

Pour tester le couplage, un réservoir d'hydrure de magnésium développé précédemment à Grenoble (CRETA, LEGI, Institut Néel) et présentant une capacité de stockage de 1200 Nl d'hydrogène a été utilisé (figure 5.23). Un échangeur de chaleur à ailettes est inséré dans ce réservoir et permet d'apporter ou d'extraire la chaleur de réaction par l'intermédiaire d'un fluide caloporteur. Trois résistances électriques d'une puissance totale de 1,5 kW sont également placées dans le réservoir et permettent de fournir l'énergie nécessaire à la désorption si la chaleur transmise par le fluide caloporteur s'avère insuffisante. Pour mesurer l'évolution de la température, quatre thermocouples de type K ont été disposés dans le réservoir (figure 5.24). On mesure également l'évolution de la pression d'hydrogène à l'intérieur du réservoir. Ce réservoir a déjà été couplé à une pile PEMFC d'une puissance électrique nominale de 2 kW. Les expériences réalisées montrent que ce réservoir est capable de répondre à des variations importantes de débit d'hydrogène [2].

5.5.2 Pile SOFC

L'empilement présenté sur la figure 5.25 a été fourni par l'entreprise TOPSOE. Il développe une puissance électrique nominale de 1 kW (40 V - 25 A) pour un taux d'utilisation de 67 %. Cet empilement est placé dans un four maintenu à 450 °C (figure 5.26) et est connecté à une charge électrique variable (Kikusui, 1 kW max).

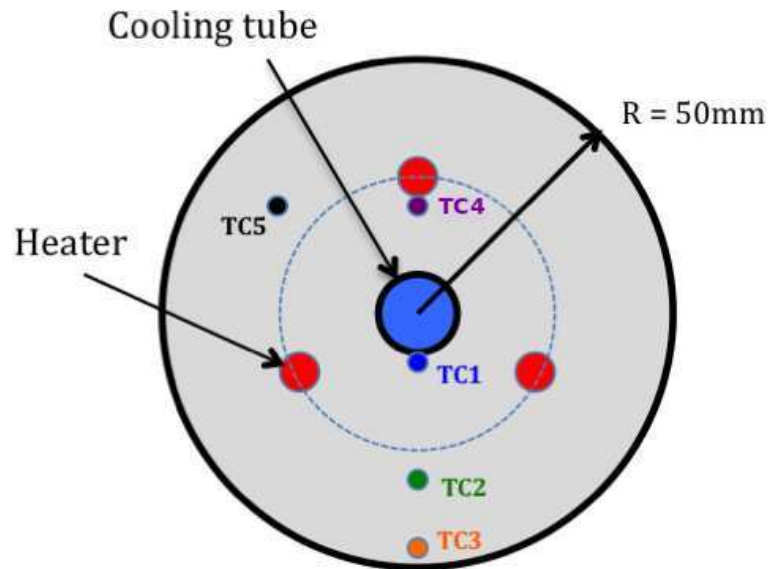


FIGURE 5.24 – Implémentation des thermocouples dans le réservoir de MgH_2 [24]



FIGURE 5.25 – Pile 1 kW_{el} fournie par TOP-SOE



FIGURE 5.26 – Positionnement de la pile dans le four

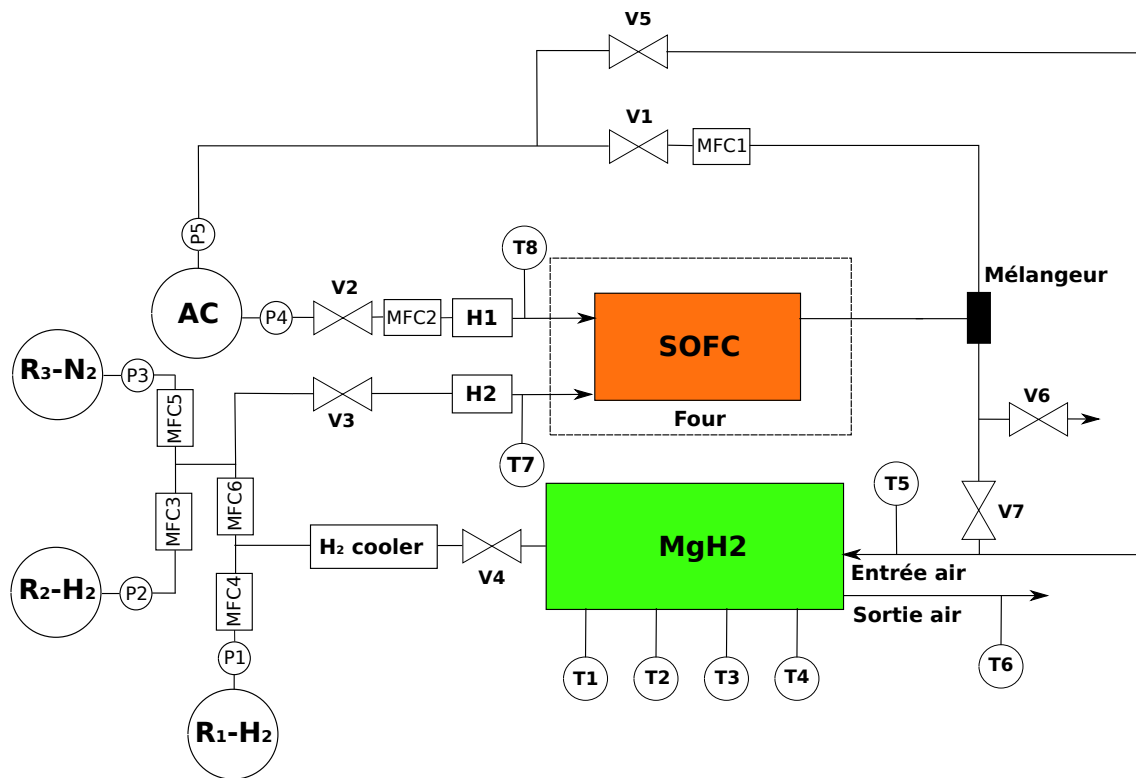


FIGURE 5.27 – Schéma de principe du banc de couplage expérimental entre le réservoir de MgH_2 et la SOFC réalisé au Politecnico di Torino

5.5.3 Système

La figure 5.27 présente le schéma du banc d'essai utilisé pour le test de couplage. Pour protéger les débitmètres, l'hydrogène chaud sortant du réservoir est refroidi dans un échangeur à eau (H_2 cooler). L'air et l'hydrogène entrant dans la pile sont préchauffés à une température de 720 °C (respectivement TC 8 et TC 7) grâce à des résistances électriques enroulées sur les tubes de distribution de gaz (respectivement H1 et H2). Durant toute l'expérience, le débit d'air est maintenu à 133 Nl.min^{-1} à l'aide d'un régulateur de débit (MFC2). Dans cette configuration expérimentale, l'hydrogène non consommé dans la pile est évacué vers l'atmosphère. La SOFC peut-être soit alimentée par la bouteille d'hydrogène sous pression ($R_2 - H_2$), soit par le réservoir de MgH_2 .

5.5.4 Résultats expérimentaux

La figure 5.28 représente l'évolution du courant et du potentiel électrique mesurés aux bornes de la pile tout au long de l'expérience. Cette expérience comporte cinq étapes principales. Les étapes B1 et B3 correspondent respectivement au démarrage et à l'arrêt du système. L'alimentation en hydrogène est alors assurée par la bouteille d'hydrogène sous pression ($R_2 - H_2$). Les étapes C1 et C2 correspondent respectivement au premier et au second couplage entre la pile et le réservoir de MgH_2 . Durant l'étape B2 qui sépare les deux couplages, l'hydrogène alimentant la pile est fourni par la bouteille.

La mise en température du système SOFC (empilement et gaz d'entrée) a été réalisée avec une rampe égale à $3,3\text{ °C.min}^{-1}$. Durant la première partie du test, le débit d'hydro-

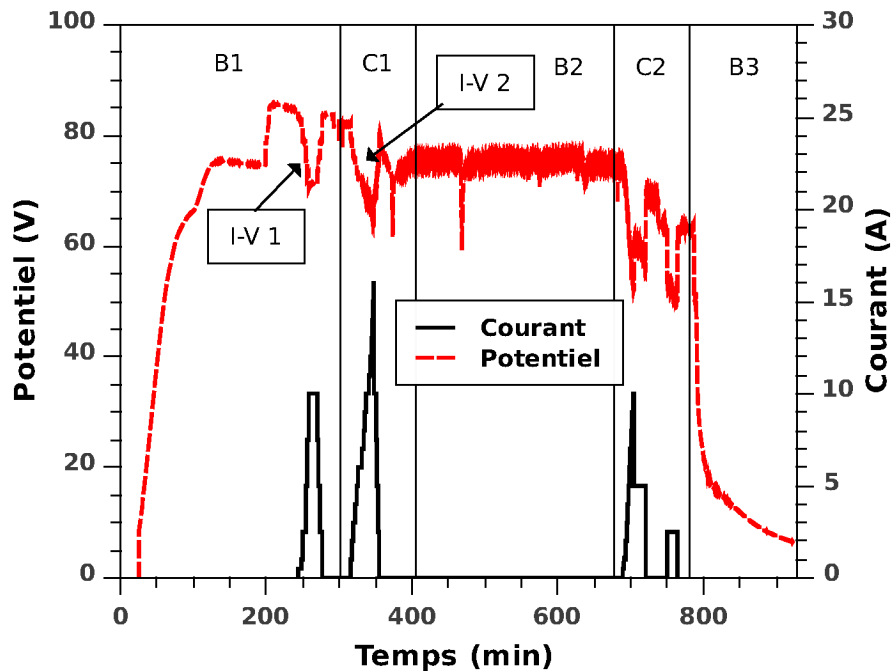


FIGURE 5.28 – Potentiel et courant électrique mesurés aux bornes de la pile

gène fourni par la bouteille $R_2 - H_2$ est réglé à $18,75 \text{ Nl.min}^{-1}$ (MFC3). Le potentiel en circuit ouvert (OCV) est stable et égal à 85 V. Une première courbe de polarisation (I-V 1) a été réalisée et est présentée sur la figure 5.29. Le débit d'hydrogène est ensuite réduit à $10,45 \text{ Nl.min}^{-1}$ et l'alimentation de la pile en hydrogène est assurée par le réservoir de MgH_2 (C1). La puissance à apporter au réservoir pour maintenir ce débit est égale à 590 W. Au cours de ce premier test la chaleur de désorption est fournie uniquement par les résistances électriques. Après stabilisation, une seconde courbe de polarisation (I-V 2) a été réalisée et est présentée sur la figure 5.29. Le réservoir a permis d'alimenter la pile pendant environ 80 minutes. On observe qu'entre les deux tests I-V 1 et I-V 2, l'OCV a diminué d'environ 2,5 V. Cette différence augmente légèrement avec l'augmentation du courant généré par la pile. Après le second test de polarisation, on observe une dégradation de l'OCV d'environ 10 V. Cette valeur est ensuite stable pendant les cinq heures suivantes (étape B2). La dégradation des performances de la pile semble intervenir uniquement quand il y a passage de courant et peut être liée à un empoisonnement des électrodes par des éléments contenus dans les matériaux d'interconnexion. Cependant, la société TOPSOE utilise un dépôt protecteur en surface des plaques d'interconnexion pour éviter ces phénomènes d'empoisonnement et cette explication semble donc peu plausible. Cette dégradation peut aussi être liée à une oxydation partielle de l'anode due à des défauts ponctuels d'étanchéités causés par des inhomogénéités de températures lors de la phase de démarrage.

Après avoir rechargé le réservoir en hydrogène, un second test de couplage a été réalisé (étape C2). Lors de ce second test, l'air chaud sortant de la SOFC cède une partie de son énergie dans le réservoir/échangeur contenant l'hydrure de magnésium, l'énergie manquante étant fournie par les résistances électriques. Après ce test, une dégradation des

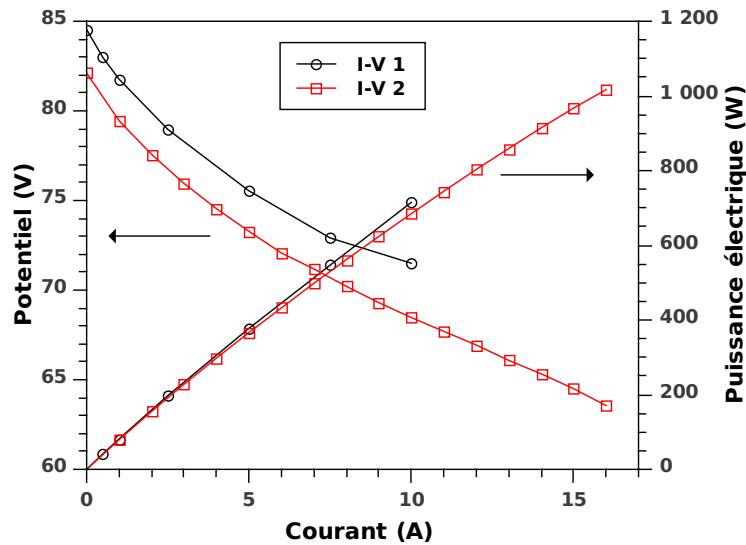


FIGURE 5.29 – Courbes de polarisation I-V 1 et I-V 2

performances de la pile a été observée et l'installation a été arrêtée. La connexion de la sortie d'air de la pile avec l'échangeur de chaleur du réservoir entraîne une augmentation des pertes de charges. Il s'ensuit une augmentation de la pression d'air dans la pile. Cette augmentation de pression à la cathode est vraisemblablement à l'origine de la dégradation des performances électriques.

La figure 5.30 présente l'évolution de la température et de la pression dans le réservoir lors du premier test de couplage. Pour assurer le bon fonctionnement de la pile, une pression d'hydrogène d'environ 1,5 bars doit être maintenue. Au début de ce test, il a fallu ajuster la température de consigne pour obtenir la pression de désorption adéquate. Cette pression a pu être maintenue pendant environ 80 minutes avant de commencer à décroître. On observe des différences de température importantes dans le réservoir. Les TC 1 et 2 sont proches de la bride supérieure du réservoir, dans une zone où les pertes de chaleur vers l'extérieur sont plus importantes. Au début de la réaction de désorption cette zone est à une température inférieure à celle du reste du réservoir. La puissance délivrée par les résistances électriques est insuffisante pour à la fois alimenter la désorption et combler les pertes de chaleur vers l'extérieur. A fur et à mesure de la progression de la réaction de désorption, l'hydrogène circulant dans le réservoir à la température d'équilibre réchauffe les zones froides.

La figure 5.31 présente l'évolution de la température et de la pression dans le réservoir ainsi que de la puissance électrique fournie par la pile lors du test de couplage avec intégration thermique. A $t = 3000$ s, la température de régulation des résistances électriques a été diminuée. On observe une diminution immédiate de la pression d'hydrogène dans le réservoir. L'énergie échangée par l'air chaud de la SOFC est donc insuffisante pour alimenter la désorption.

Cependant, on observe une distribution de température plus homogène dans le réservoir. La chaleur fournie par l'air chaud permet de maintenir une pression d'hydrogène légèrement supérieure à 1,5 bars pendant un temps plus long que pour le cas de référence (C1). L'augmentation de la pression dans le réservoir à $t=4000$ s est due à une diminu-

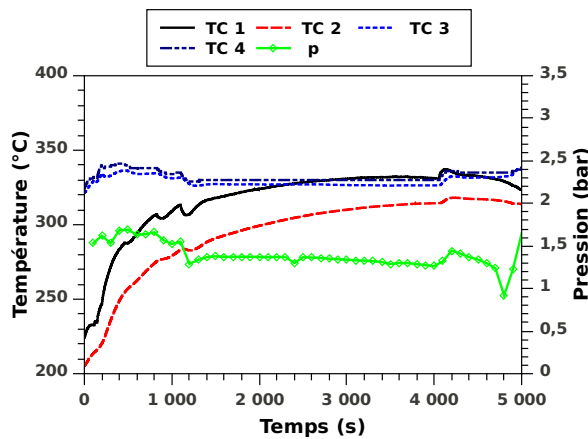


FIGURE 5.30 – Pression et température mesurées dans le réservoir de MgH_2 lors du premier couplage (C1)

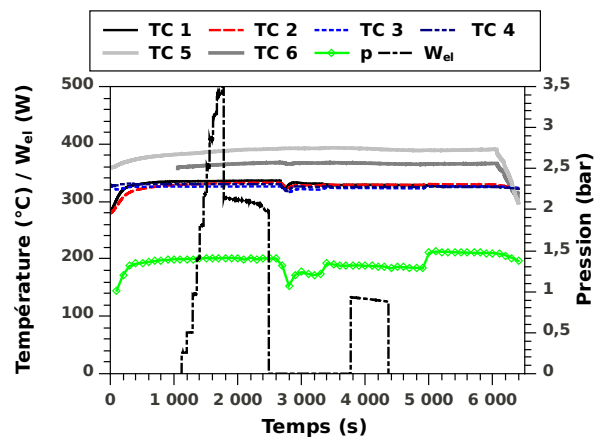


FIGURE 5.31 – Pression et température mesurées dans le réservoir de MgH_2 , et puissance électrique délivrée par la pile lors du second couplage (C2)

tion du débit d'hydrogène imposé dans la pile. Contrairement à ce qui était attendu, les variations de la puissance électrique de la pile n'ont aucune influence sur la température de l'air chaud en entrée (TC 5) et en sortie (TC 6) du réservoir. Dans cette configuration expérimentale, la température de la pile est régulée par le four ce qui explique que la température de sortie de l'air reste constante malgré les variations du rendement de conversion électrique.

5.6 Conclusions

Lors de plusieurs séjours au Politecnico di Torino, j'ai pu participer aux premières étapes du développement d'un empilement de cellules SOFC. Ces travaux préliminaires ont notamment porté sur l'évolution du contact électrique entre les différents éléments constituant l'empilement au cours du fonctionnement d'une pile. Il apparaît que la croissance d'une couche d'oxyde de type spinel en surface des plaques et grilles d'interconnexion favorise le contact mécanique entre les différents éléments et entraîne donc une diminution de la résistance électrique globale. Des phénomènes d'empoisonnement de la cathode par du chrome provenant des matériaux d'interconnexion ont également été mis en évidence. Le Politecnico di Torino, en collaboration avec le service recherche et développement de l'entreprise EDISON, procède actuellement au test d'un dépôt protecteur en surface des plaques et grilles d'interconnexion pour prévenir l'évaporation de chrome.

Un modèle a été développé pour étudier le bilan énergétique du couplage entre une SOFC et un réservoir d'hydrure de magnésium pour plusieurs conditions de fonctionnement. Les calculs montrent qu'il faut travailler avec un taux d'utilisation d'hydrogène inférieur à 50 % dans le cas où l'air circulant à la cathode est utilisé comme fluide caloporteur entre la pile et le réservoir. Ceci est dû à l'importante quantité de chaleur nécessaire pour préchauffer l'air entrant dans la pile. Pour envisager de travailler avec un taux d'utilisation d'hydrogène plus important, les transferts de chaleur entre la pile et le réservoir doivent être assurés par un fluide caloporteur secondaire.

Le couplage d'un réservoir d'hydrure de magnésium et d'une SOFC a été étudié expérimentalement. Pour réaliser cette expérience, un empilement commercialisé par la société TOPSOE a été utilisé. Les essais expérimentaux ont permis de mettre en évidence la faisabilité de l'intégration thermique d'un réservoir et d'une SOFC. Toutefois, ce couplage est délicat à réaliser en utilisant l'air circulant à la cathode comme fluide caloporteur, notamment du fait des pertes de charge engendrées.

Bibliographie

- [1] P.R. Wilson, R.C. Bowman, J.L. Mora, and J.W. Reiter. Operation of a pem fuel cell with lan_{1.48}sn_{0.2} hydride beds. *Journal of Alloys and Compounds*, 446-447 :676–680, 2007.
- [2] S. Garrier. *Conception et simulation d'un réservoir d'hydrure de magnésium avec récupération de la chaleur de réaction à l'aide d'un matériau à changement de phase*. PhD thesis, Université de Grenoble, 2011.
- [3] C. Bossi, A. Del Corno, M. Scagliotti, and C. Valli. Characterisation of a 3kw pefc power system coupled with a metal hydride h₂ storage. *Journal of Power Sources*, 171 :122–129, 2007.
- [4] Z. Jiang, R.a. Dougal, S. Liu, S.a. Gadre, a.D. Ebner, and J.a. Ritter. Simulation of a thermally coupled metal-hydride hydrogen storage and fuel cell system. *Journal of Power Sources*, 142 :92–102, 2005.
- [5] B. D. MacDonald and A. M. Rowe. A thermally coupled metal hydride hydrogen storage and fuel cell system. *Journal of Power Sources*, 161 :346–355, 2006.
- [6] P. Pfeifer, C. Wall, O. Jensen, H. Hahn, and M. Fichtner. Thermal coupling of a high temperature PEM fuel cell with a complex hydride tank. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 :3457–3466, 2009.
- [7] T. Fø rde, J. Eriksen, a.G. Pettersen, P.J.S. Vie, and Ø. Ulleberg. Thermal integration of a metal hydride storage unit and a PEM fuel cell stack. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(16) :6730–6739, August 2009.
- [8] <http://www.topsoefuelcell.com/>.
- [9] A.Boudghene Stambouli and E. Traversa. Solid oxide fuel cells (sofcs) : a review of an environmentally clean and efficient source of energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 6(5) :433 – 455, 2002.
- [10] S Singhal. Advances in solid oxide fuel cell technology. *Solid State Ionics*, 135(1-4) :305–313, November 2000.
- [11] Subhash C Singhal and Kevin Kendall. *High temperature solid oxide fuel cell, Fundamentals, Design and Application*. Elsevier, 2003.
- [12] P. Leone, M. Santarelli, P. Asinari, M. Calì, and R. Borchiellini. Experimental investigations of the microscopic features and polarization limiting factors of planar sofcs with lsm and lscf cathodes. *Journal of Power Sources*, 177(1) :111 – 122, 2008.
- [13] <http://www.hcstarck.com>.
- [14] Junwei Wu and Xingbo Liu. Recent development of sofc metallic interconnect. *Journal of Materials Science & Technology*, 26 :293 – 305, 2010.

-
- [15] F. Smeacetto, M. Salvo, F.D. D'Hérin Bytner, P. Leone, and M. Ferraris. New glass and glass–ceramic sealants for planar solid oxide fuel cells. *Journal of the European Ceramic Society*, 30(4) :933 – 940, 2010.
- [16] F. Smeacetto, M. Salvo, P. Leone, M. Santarelli, and M. Ferraris. Performance and testing of joined crofer22apu-glass-ceramic sealant-anode supported cell in sofc relevant conditions. *Materials Letters*, 65(6) :1048 – 1052, 2011.
- [17] Roberto Bove, Piero Lunghi, and Nigel M. Sammes. Sofc mathematic model for systems simulations. part one : from a micro-detailed to macro-black-box model. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30 :181 – 187, 2005.
- [18] Sadik Kakaç, Anchasa Pramuanjaroenkij, and Xiang Yang Zhou. A review of numerical modeling of solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 :761 – 786, 2007.
- [19] Andrea Lanzini and Pierluigi Leone. Experimental investigation of direct internal reforming of biogas in solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(6) :2463 – 2476, 2010.
- [20] www.thyssenkrupp.com.
- [21] S. Fontana, R. Amendola, S. Chevalier, P. Piccardo, G. Caboche, M. Viviani, R. Molins, and M. Sennour. Metallic interconnects for sofc : Characterisation of corrosion resistance and conductivity evaluation at operating temperature of differently coated alloys. *Journal of Power Sources*, 171(2) :652 – 662, 2007.
- [22] Fergus J. W. Effect of cathode and electrolyte transport properties on chromium poisoning in solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(16) :3664 – 3671, 2007.
- [23] S.P. Jiang, J.P. Zhang, and X.G. Zheng. A comparative investigation of chromium deposition at air electrodes of solid oxide fuel cells. *Journal of the European Ceramic Society*, 22(3) :361 – 373, 2002.
- [24] S. Garrier, A. Chaise, P. de Rango, P. Marty, B. Delhomme, D. Fruchart, and S. Miraglia. MgH₂ intermediate scale tank tests under various experimental conditions. *International Journal of Hydrogen Energy*, (2010) :1–8, 2011.

Chapitre 6

Conclusions et perspectives

Les réservoirs d'hydrure de magnésium apparaissent comme une solution particulièrement intéressante pour le stockage de grandes quantités d'hydrogène. Le matériau mis au point dans les laboratoires grenoblois est aujourd'hui produit à l'échelle industrielle par la société McPhy Énergie qui commercialise des réservoirs de grande capacité d'hydrogène pour des applications stationnaires. Dans ces réservoirs, conçus pour des temps de chargement/déchargement de l'ordre de plusieurs heures, l'énergie de réaction est stockée dans un matériau à changement de phase étudié au CNRS de Grenoble.

Les travaux réalisés au cours de la thèse montrent que l'évolution significative de la microstructure de l'hydrure de magnésium au cours des cycles d'hydruration peut avoir des répercussions importantes sur les performances des réservoirs. Dès les premiers cycles, on observe une recristallisation des grains de MgH_2 , qui conduit à une amélioration de la conductivité thermique, mais à une légère dégradation des cinétiques de réaction. Cette recristallisation conduit également à un gonflement irréversible des composites à base d'hydrure de magnésium. Toutefois, les mesures de dilatation montrent qu'une stabilisation des contraintes mécaniques engendrées sur les parois d'un réservoir se stabilisent après environ 40 cycles. Ces mesures montrent également que l'additif introduit lors de la mécano-synthèse des poudres de MgH_2 joue un rôle dans l'évolution de la microstructure. Ces résultats sont confirmés par des études récentes réalisées par d'autres équipes. Des travaux sont en cours pour tenter de comprendre les mécanismes permettant de limiter la croissance cristalline du MgH_2 . Ces travaux pourraient aboutir à la modification du procédé d'élaboration des poudres pour répondre aux problèmes posés par l'expansion des composites lors de la conception des réservoirs.

Pour étudier l'impact de l'évolution du matériau dans des conditions de fonctionnement réelles, un réservoir de taille intermédiaire a été soumis à 600 cycles d'hydruration. La capacité de stockage du matériau n'est que très faiblement altérée au cours des cycles d'hydruration. Malgré la dégradation des cinétiques, les temps caractéristiques de réaction restent très inférieurs aux temps de chargement et déchargement du réservoir. On montre par le calcul que lors des premiers cycles, le temps caractéristique de diffusion de la chaleur dans les composites est du même ordre de grandeur que les temps de chargement/déchargement. Les transferts de chaleur constituent initialement le phénomène limitant les temps de chargement/déchargement. Au cours des cycles, on observe cependant une augmentation de ces temps de chargement/déchargement, alors qu'aucune dégradation des transferts de chaleur n'est attendue. On observe également l'apparition de gradients de température traduisant l'apparition de différences de pression au sein du réservoir. À terme, la circulation de l'hydrogène dans le réservoir est entravée par le gonflement du matériau qui occupe in fine tout l'espace laissé libre lors du remplissage. Des solutions techniques pour conserver une circulation de l'hydrogène malgré le gonflement du matériau sont à étudier.

Une partie importante du travail de thèse a été consacrée à la conception et au test d'un réservoir contenant 10 kg d'hydrure de magnésium, échangeant la chaleur de réaction avec un fluide caloporteur. Les premiers cycles réalisés avec ce dispositif ont permis d'étudier l'influence de l'évolution du matériau sur les performances du réservoir. Le gonflement du matériau au cours des premiers cycles améliore le contact mécanique entre les composites et la paroi du réservoir. Le temps de chargement est ainsi diminué d'environ 40 % en dix cycles. Malgré tout, la résistance de contact thermique entre les composites et la paroi demeure étonnamment élevée. Il serait intéressant de rechercher une solution pour diminuer

cette résistance de contact.

L'intégration thermique des réservoirs d'hydrure de magnésium dans des systèmes qui dégagent ou consomment de l'énergie sous forme de chaleur est un point clef de leur développement. Le réservoir développé dans le cadre de la thèse permet de simuler différents types de couplages. Le bilan énergétique de notre installation montre que l'énergie nécessaire à la circulation du fluide caloporteur pénalise fortement l'efficacité énergétique du système. Toutefois la pompe utilisée dans notre cas est largement surdimensionnée. Pour proposer une solution satisfaisante du point de vue énergétique, il est nécessaire de chercher à intensifier les échanges thermiques tout en limitant le débit de fluide caloporteur.

Un outil numérique a été développé afin de mieux appréhender le fonctionnement d'un réservoir d'hydrure échangeant la chaleur de réaction avec un fluide caloporteur. Ce modèle bi-dimensionnel nous a permis de calculer les conditions optimales de fonctionnement pour le réservoir expérimental développé au cours de la thèse. Des simplifications importantes et un critère adimensionnel ont été proposés pour réduire le problème à une seule dimension.

L'objectif initial était de coupler un réservoir d'hydrure de magnésium avec une pile à combustible SOFC fonctionnant à haute température. Au cours des deux premières années de thèse, j'ai participé aux premières étapes du développement d'un empilement de cellules SOFC au Politecnico di Torino, notamment au niveau des problèmes de contact électrique entre les différents éléments. La nécessité d'utiliser un dépôt protecteur sur les éléments d'interconnexion pour éviter l'empoisonnement des cathodes par le chrome contenu dans ces éléments a été mise en évidence. A la fin de la troisième année de thèse, un empilement d'une puissance électrique nominale égale à 1 kW a été acheté à l'entreprise TOPSOE. Cet empilement a été couplé avec un réservoir contenant 1,8 kg de MgH_2 développé à Grenoble. La chaleur nécessaire à la désorption de l'hydrogène est fournie par les gaz de sortie de la SOFC qui circulent dans un échangeur de chaleur disposé au sein des composites d'hydrure de magnésium. Cette expérience, réalisée au Politecnico di Torino, a mis en évidence les difficultés liées à l'utilisation des gaz de sortie de la pile comme fluide caloporteur pour le couplage thermique avec le réservoir. Une solution innovante est en cours d'étude dans le cadre d'un projet transfrontalier avec le Politecnico di Torino, la société italienne F.N. qui développe et commercialise des éléments pour les piles à combustible haute température, et la société D.A.T.E spécialisée dans la conception d'échangeurs thermiques.

Résumé

L'objectif de la thèse était d'étudier la faisabilité d'un couplage thermique entre un réservoir d'hydrure métallique et une source externe de chaleur. L'évolution des propriétés de composites à base d'hydrure de magnésium (MgH_2) a été étudiée en fonction du nombre de cycles d'hydruration. On observe une très bonne stabilité de la capacité massique d'absorption sur le long terme (600 cycles réalisés). Les premiers cycles sont néanmoins marqués par une évolution importante de la microstructure qui dépend de la proportion et/ou de la nature de l'additif utilisé lors de la mécano-synthèse des poudre d'hydrure. Cette évolution est associée à une augmentation de la conductivité thermique, mais également à une légère dégradation des cinétiques intrinsèques de réaction ainsi qu'à une expansion volumique des composites. Nos mesures montrent que l'amplitude des contraintes mécaniques engendrées sur les parois d'un réservoir se stabilisent après une cinquantaine de cycles. Un réservoir contenant 10 kg de MgH_2 , et capable de stocker 6500 Nl d'hydrogène en 35 minutes a ensuite été développé au laboratoire. L'énergie des réactions d'absorption et de désorption est échangée avec une source externe de chaleur via un fluide caloporteur. Ce système permet de représenter l'intégration thermique d'un réservoir d'hydrure dans un système de cogénération. Un modèle numérique a été développé afin de mieux appréhender le comportement de ce réservoir. Des essais de couplage entre un réservoir de taille plus modeste et une pile à combustible haute température (SOFC) développant une puissance électrique de 1 kW ont également été réalisés au Politecnico di Torino.

Mots Clés : hydrogène, stockage d'énergie, magnésium, réservoir d'hydrures métalliques, SOFC, intégration thermique.

Abstract

The main target of the thesis was to study the thermal integration of a magnesium hydride (MgH_2) tank with an external heat source. At first, the evolution of material properties upon cycling were investigated. A large microstructural evolution was observed during the first cycles which impacts on kinetics of reaction and thermal conductivity. An expansion of the composites is also observed. Quantity and/or nature of the additives used during material preparation was identified as an important parameter controlling this phenomenon. Our measures show that mechanical strains on the tank wall due to this expansion are stable after 40 hydrogenation cycles. A large number of cycles was applied to these composites which exhibits a very high stability upon cycling. A large scale magnesium hydride tank (10 kg MgH_2) storing 6500 Nl of hydrogen in 35 minutes was developed and tested. The energy of reaction is exchanged with an external heat source by a heat transfer fluid. This installation allows to simulate the integration of a magnesium hydride tank into a co-generation system. A numerical model was developed in order to better understand and predict the behavior of this tank. A thermal integration test of the MgH_2 with a high temperature fuel cell (SOFC) was performed at Politecnico di Torino.

Keywords : hydrogen, energy storage, magnesium, metal hydride tank, SOFC, thermal integration.