



**HAL**  
open science

# Caractérisation et modélisation du comportement des alliages TiFe dédiés au stockage solide d'hydrogène. : Application à l'amélioration des performances d'un réservoir à hydrures métalliques

Ali Zeaiter

► **To cite this version:**

Ali Zeaiter. Caractérisation et modélisation du comportement des alliages TiFe dédiés au stockage solide d'hydrogène. : Application à l'amélioration des performances d'un réservoir à hydrures métalliques. Mécanique [physics.med-ph]. Université Bourgogne Franche-Comté, 2017. Français. NNT : 2017UBFCD007 . tel-01810345

**HAL Id: tel-01810345**

**<https://theses.hal.science/tel-01810345>**

Submitted on 7 Jun 2018

**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.

# SPIM

## Thèse de Doctorat

UFC

école doctorale sciences pour l'ingénieur et microtechniques  
UNIVERSITÉ DE FRANCHE-COMTÉ

**Thèse présentée par :**

**Ali Haidar ZEAITER**

*Pour obtenir le*

Grade de DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE BOURGOGNE FRANCHE-COMTÉ

Spécialité : Mécanique

**Caractérisation et modélisation du comportement des alliages TiFe dédiés au stockage solide d'hydrogène. Application à l'amélioration des performances d'un réservoir à hydrure métallique**

*Soutenue le 27 Mars 2017 devant le jury composé de :*

Rapporteurs	M. Fermin Cuevas, Chargé de Recherche, HDR CMTR, CNRS UMR 7182, (Thiais - France)
	M. Umit Demirci, Professeur, Université de Montpellier IEM (Montpellier - France)
Examineurs	M. Abdelhamid Belghit, Professeur, Université de la Rochelle (La Rochelle - France)
	M. Benoît Delobelle, Docteur, Mahytec (Dole-France)
	M. Olivier Gillia, Docteur, CEA/ Grenoble (Grenoble-France)
	M. Frédéric Thiébaud, Professeur, Université de Bourgogne Franche-Comté (Besançon - France)
Directeurs de thèse	M. David Chapelle, MCF HDR, Université de Bourgogne Franche-Comté (Besançon - France)
	M. Philippe Nardin, Professeur, Université de Bourgogne Franche-Comté (Besançon - France)



## Remerciements

---

A l'issue de mes travaux de thèse de doctorat, je remercie chaleureusement mes directeurs de thèse Philippe Nardin (Professeur à l'université de Franche-Comté) et David Chapelle (Maitre de conférence et HDR), de m'avoir accueilli au sein du thème M2SC du département Mécanique Appliquée de Besançon. Je leur présente toute ma reconnaissance pour leurs conseils, leurs encadrements, et leurs disponibilités. Je les remercie pour leur patience et leur regard critique lors de la rédaction de mon manuscrit.

Je souhaiterais encore exprimer ma gratitude à tous les membres de thème M2SC, pour les fructueuses collaborations et discussions menées au cours de ce travail de recherche doctorale.

Un remerciement pour l'industriel Mahytec (Dole), pour tous les supports techniques et matériels aboutissant à la réussite de ce travail.

Fermin Cuevas et Michel Latroche, du laboratoire ICMPE (Paris-Est -Thiais), je vous remercie pour votre coopération scientifique concernant une partie de mes travaux expérimentaux.

Mes remerciements vont également pour tous les membres de jury, d'avoir accepté d'évaluer mon travail de recherche.

Pour mes collègues du bureau et du laboratoire, je vous exprime tous mes sentiments amicaux pour la merveilleuse ambiance du travail, et tous les bons moments passés ensemble.

Enfin, un grand remerciement est adressé à mes parents, ma mère Insaf, mon père Haidar, mon frère Mahdi et ma sœur Taghrid. Leur soutien a contribué, à la réussite de mon travail. Cette thèse et moi vous devons beaucoup.

Ali Haidar Zeaiter



# Table des matières

<b>Introduction générale.....</b>	<b>5</b>
<b>Chapitre 1: Revue bibliographique .....</b>	<b>9</b>
1.1 L'hydrogène : introduction générale .....	10
1.1.1 Caractéristiques physiques de l'hydrogène .....	10
1.1.2 Production de dihydrogène.....	11
1.1.2.1 Production de dihydrogène par le vaporeformage de gaz naturel.....	12
1.1.2.2 Production de dihydrogène par oxydation partielle .....	12
1.1.2.3 Production de dihydrogène par gazéification du charbon .....	13
1.1.2.4 Production de dihydrogène à partir de l'électrolyse de l'eau.....	14
1.1.2.5 Production de dihydrogène par voies biologiques .....	14
1.1.2.6 Production de dihydrogène par des cycles thermochimiques .....	15
1.2 Méthodes de stockage du dihydrogène .....	16
1.2.1 Stockage gazeux .....	16
1.2.2 Stockage liquide .....	19
1.2.3 Stockage par physisorption dans les matériaux poreux.....	22
1.2.4 Stockage dans les matériaux complexes .....	22
1.2.5 Stockage dans les composés intermétalliques .....	23
1.2.5.1 Hydruration ou absorption .....	24
1.2.5.2 Description thermodynamique de l'absorption/désorption en cas idéal .....	25
1.2.5.3 Description thermodynamique de l'absorption/désorption en cas réel .....	26
1.2.5.4 Phénomène d'activation des matériaux pour le stockage solide .....	28
1.2.5.5 Cinétiques d'absorption/désorption.....	29
1.2.5.6 Phénomène de gonflement du matériau au cours de l'hydruration .....	33
1.3 Types et familles des composés intermétallique dédiés au stockage solide.....	36
1.3.1 Les hydrures formés à partir des éléments de type A .....	37
1.3.2 Les hydrures formés à partir des alliages de type AB .....	38
1.3.3 Les hydrures formés à partir des alliages de type AB <sub>2</sub> .....	39
1.3.4 Les hydrures formés à partir des alliages de type AB <sub>5</sub> .....	39
1.3.5 Les hydrures formés à partir des alliages à base de V-Ti-Cr .....	40
1.4 Choix des composés intermétalliques .....	41
1.4.1 Critères généraux.....	41

---

1.4.2 Particularités des alliages ferro-titanes (TiFe) .....	42
1.4.3 Processus de fabrication du TiFe <sub>0.9</sub> Mn <sub>0.1</sub> .....	43
1.4.4 Mécanisme d'activation du TiFe .....	44
1.5 Procédures d'amélioration des performances.....	46
1.5.1 Stratégie Matériau .....	47
1.5.1.1 Traitement mécanique .....	48
1.5.1.2 Modification de composition chimique.....	51
1.5.2 Stratégie Système .....	57
1.5.2.1 Echangeurs de chaleur.....	57
1.5.2.2 Amélioration de la conductivité thermique de la poudre d'alliage .....	61
1.5.2.3 Pile à hydrogène (PEMFC) .....	63
Bilan de l'étude bibliographique .....	67
Références .....	70
<b>Chapitre 2: Techniques expérimentales .....</b>	<b>78</b>
2.1 Caractérisation morphologique .....	79
2.1.1 Imagerie par microscopie .....	80
2.1.1.1 Microscopie optique .....	80
2.1.1.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	82
2.1.1.3 Protocole expérimental (MEB) .....	83
2.2 Caractérisations structurales-chimiques .....	85
2.2.1 Méthode de diffraction par rayon X (DRX).....	85
2.2.1.1 Protocole expérimental (DRX).....	88
2.2.1.2 Méthode de Rietveld .....	88
2.2.2 Méthode de l'énergie dispersive-rayons X (EDX).....	89
2.3 Identification des propriétés d'hydrogénation.....	90
2.3.1 Méthode gravimétrique .....	90
2.3.2 Méthode volumétrique (Système IMI Hiden Isochema).....	92
2.3.2.1 Configuration générale .....	92
2.3.2.2 Chambre à vannes pneumatiques et volumes de dosage.....	93
2.3.2.3 Chambre du réacteur .....	97
2.3.2.4 Fonctionnalités du système IMI Hiden Isochema .....	98
2.3.2.5 Protocole expérimental.....	102
2.4 Méthodologies expérimentales d'amélioration des performances du matériau .....	103
2.4.1 Broyage planétaire à billes .....	104

2.4.1.1 Matériels .....	104
2.4.1.2 Protocole expérimental .....	104
2.4.2 Traitement thermochimique .....	105
2.4.2.1 Matériels et protocole expérimental .....	105
2.5 Conclusion .....	106
Références .....	108
<b>Chapitre 3 : Caractérisations physico-chimiques et propriétés d'hydrogénation du TiFe<sub>0.9</sub>Mn<sub>0.1</sub> .....</b>	<b>109</b>
3.1 Caractérisation morphologique .....	110
3.2 Caractérisation structurale-chimique .....	111
3.3 Propriétés d'hydrogénation .....	115
3.3.1 Activation de la poudre TiFe <sub>0.9</sub> Mn <sub>0.1</sub> .....	115
3.3.2 Domaines d'équilibre (courbes PCT) .....	119
3.3.2.1 Enthalpies et entropies de formation de l'hydrure de TiFe <sub>0.9</sub> Mn <sub>0.1</sub> .....	121
3.3.3 Cinétiques apparentes et cyclage de la poudre TiFe <sub>0.9</sub> Mn <sub>0.1</sub> .....	123
3.3.4 Traitement thermique .....	133
3.3.5 Identification des paramètres de cinétiques apparentes .....	135
3.4 Méthodologies d'amélioration des performances de la poudre TiFe <sub>0.9</sub> Mn <sub>0.1</sub> .....	138
3.4.1 Broyage planétaire à billes .....	140
3.4.1.1 Caractérisations morphologiques et structurales .....	141
3.4.1.2 Caractérisation structurale .....	145
3.4.1.3 Propriétés d'hydrogénation .....	146
3.4.2 Traitement thermochimique de la poudre TiFe <sub>0.9</sub> Mn <sub>0.1</sub> .....	153
3.4.2.1 Cheminement scientifique .....	153
3.4.2.2 Première tentative de traitement .....	155
3.4.2.3 Travaux d'optimisation du traitement thermochimique 'ZN' .....	159
3.5 Comparaison des méthodologies d'amélioration .....	165
3.6 Conclusion .....	167
Références .....	169
<b>Chapitre 4: Modélisation du matériau au réservoir .....</b>	<b>173</b>
4.1 Description générale du fonctionnement d'un réservoir hydrure .....	174
4.2 Présentation du modèle thermodynamique .....	176
4.2.1 Modèle thermodynamique .....	177
4.2.2 Description du système d'échange thermique .....	181



---

4.2.3 Energies échangées au cours des réactions .....	183
4.3 Dimensionnement du réservoir .....	184
4.4 Hypothèses et résolution numérique .....	185
4.5 Configuration réelle du réservoir .....	189
4.6 Validation du modèle .....	190
4.7 Scénarios de chargement/déchargement en dihydrogène.....	192
4.7.1 Absorption.....	192
4.7.1.1 Absorption sous pression constante .....	192
4.7.1.2 Absorption sous une dose initiale (Méthode manométrique).....	201
4.7.1.3 Absorption sous flux entrant d'hydrogène .....	206
4.7.2 Désorption .....	216
4.7.2.1 Désorption sous pression constante.....	216
4.7.2.2 Désorption sous une dose initiale (Méthode de Sievert).....	220
4.7.2.3 Désorption sous flux sortant et couplage avec une pile à hydrogène.....	223
4.8 Analyse de sensibilité.....	230
4.9 Conclusions .....	233
Références: .....	235
<b>Conclusion générale et perspectives .....</b>	<b>238</b>
<b>Annexes .....</b>	<b>247</b>
<b>Annexe A.I.1.....</b>	<b>248</b>
<b>A.I.1.1 PEMFC, description mathématique, côté cathode .....</b>	<b>248</b>
<b>A.I.1.2 PEMFC, description mathématique, côté anode .....</b>	<b>250</b>
<b>A.I.1.3 Sortie de la pile à combustible PEMFC .....</b>	<b>252</b>
<b>Annexe A.II.1 .....</b>	<b>253</b>
<b>Annexe A.II.2 .....</b>	<b>258</b>

# **Introduction générale**

Les problèmes environnementaux et économiques, engendrés par l'usage des produits pétroliers, et la pénurie de ces énergies fossiles ont conduit à rechercher d'autres sources d'énergie abondantes et respectueuses de l'environnement. Nombre de ces sources sont intermittentes et nécessitent de prévoir des solutions de stockage. L'hydrogène apparaît comme un bon candidat pour remplir cette fonction. Le dihydrogène, forme moléculaire de cet élément, gazeux dans les conditions normales de température et de pression, présente un pouvoir calorifique supérieur de 120 MJ/kg, soit 2,5 fois celui de l'essence.

La filière 'hydrogène' s'appuie sur 3 piliers : la production, le stockage/distribution et l'utilisation. Le stockage d'hydrogène est traditionnellement réalisé par compression, sous des pressions allant de quelques bars à plusieurs centaines (700 bar), et par liquéfaction à 20 K. La faible densité volumique de ces deux types de stockage (42 et 70 kgH<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>), associée à de sérieux problèmes de sécurité et de conception mécanique des réservoirs, rend le stockage solide dans les alliages métalliques particulièrement pertinent pour certaines applications. Cette solution permet le développement de réservoirs de conception sûre, compacts et ayant une grande densité volumique (120 kgH<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> pour les alliages TiFe par exemple). Le composé intermétallique TiFe est un candidat potentiel intéressant pour le stockage solide de dihydrogène. Ce composé présente une capacité massique de stockage de 1,9 wt.%H<sub>2</sub> sous des conditions de pression et température modérées. L'abondance des éléments purs formant cet alliage et son prix de fabrication modéré (< 50 euros/kg) laissent présager une utilisation dans de nombreux secteurs industriels et commerciaux. Les avantages assurés par l'utilisation de ce composé intermétallique pour les applications de stockage solide ont conduit l'industriel **MAHYTEC** (Dole France) à le retenir comme l'un des matériaux de prédilection pour le stockage du dihydrogène. Toutefois, le composé intermétallique TiFe pur est très sensible aux polluants et présente une activation, phase préalable au stockage réversible d'hydrogène, particulièrement difficile, conduisant à changer sa composition chimique en substituant partiellement le fer par du manganèse. La composition nominale retenue dans ce travail de thèse est TiFe<sub>0,9</sub>Mn<sub>0,1</sub>. Cette substitution permet de faciliter le processus d'activation puisqu'elle peut alors être opérée sous température ambiante. Le temps d'activation reste néanmoins une caractéristique à améliorer.

Les membres du thème de recherche **M2SC** du Département **Mécanique Appliquée** au laboratoire **Femto-St**, en partenariat avec l'industriel **MAHYTEC**, ont décidé d'étudier la poudre d'alliage TiFe<sub>0,9</sub>Mn<sub>0,1</sub> en vue d'améliorer les performances de la réaction de stockage.

Cette étude a été intégrée dans le cadre d'une thèse de doctorat à l'université de Bourgogne Franche-Comté.

Le travail de cette thèse de doctorat se décline en deux axes : la caractérisation de la réaction d'hydruration/déshydruration de la poudre d'alliage  $\text{TiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$ , et le développement de méthodologies d'amélioration des performances (amélioration de l'activation et des cinétiques d'absorption/désorption).

Dans un premier temps, nous nous sommes attachés à caractériser expérimentalement la poudre d'alliage  $\text{TiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$  en la décrivant sur les plans morphologique et structural-chimique, pour ensuite identifier ses propriétés d'hydrogénation, en se basant sur la méthode de Sievert.

La caractérisation morphologique consiste à décrire la forme et identifier la distribution de tailles des particules de la poudre d'alliage. Les techniques expérimentales et analytiques qui seront utilisées pour réaliser cette caractérisation sont : l'imagerie MEB des particules et le traitement d'images pour l'établissement des diagrammes de distribution de tailles. Ensuite, une analyse structurale sera entreprise. Cette analyse sert à identifier les phases existantes dans le composé, leurs pourcentages massiques, leurs structures cristallines et leurs paramètres de maille. Une telle analyse sera réalisée par DRX (diffraction rayons X), et elle est couplée à un affinement Rietveld qui sert à identifier les phases existantes à partir d'une base de données. Une autre technique d'analyse, dénommée EDX (énergie dispersive rayons X), sera entreprise afin de valider la composition chimique nominale de la poudre d'alliage étudiée. Cette analyse donne les pourcentages atomiques et massiques des éléments existants à la surface des particules.

Après la réalisation de ces caractérisations morphologiques et structurales-chimiques, les propriétés d'hydrogénation de la poudre  $\text{TiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$  seront recherchées. Ces propriétés correspondent plus particulièrement aux : processus d'activation (première tentative d'hydruration), courbes PCT (Pression-Composition-Température), et cycles d'absorption/désorption. Les caractéristiques morphologiques, structurales et les propriétés d'hydrogénation de la poudre vierge (activée selon un protocole préconisé par le fabricant) constitueront l'ensemble des caractéristiques de référence servant de base de comparaison lors de l'application des stratégies d'amélioration des performances de la poudre d'alliage  $\text{TiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$ .

Les performances attendues d'une poudre d'alliage dédiée au stockage solide du dihydrogène se résument en : un processus d'activation aisé et de bonnes cinétiques apparentes (absorption/désorption.). Deux stratégies expérimentales d'amélioration seront étudiées, la première repose sur un traitement mécanique par broyage planétaire à billes, la deuxième repose sur un traitement thermo-chimique à température et durée de maintien données. Les conséquences de ces deux traitements sur les performances de la poudre d'intermétallique seront explicitées et une comparaison sera présentée. Les techniques et protocoles expérimentaux suivis pour la mise en œuvre de ces deux stratégies d'amélioration seront définis.

En complément de cette caractérisation expérimentale, une description théorique macroscopique de la réaction d'hydruration/déshydruration sera entreprise. Cette description, qui repose sur un modèle mathématique, permettra de rendre compte de la réponse dynamique de la poudre d'alliage  $\text{TiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$  au sein d'un réservoir cylindrique lors d'une sollicitation au gaz dihydrogène. La masse de la poudre introduite dans le réservoir est de 4 kg (soit un stockage de 64 g d' $\text{H}_2$ ). Le modèle présenté se base sur les principes physiques d'équilibre énergétique et d'équilibre massique, et sur le principe d'équilibre chimique. Le réservoir cylindrique étudié est couplé à une gestion thermique utilisant un échangeur de chaleur mono tubulaire, où le fluide caloporteur (eau) s'écoule sur la surface extérieure du réservoir. Les coefficients de convection de l'écoulement de l'eau seront déterminés en tenant compte de sa vitesse de circulation dans l'espace annulaire. Deux régimes d'échange thermique seront étudiés : l'échange sous convection naturelle ( $\sim 25 \text{ W/m}^2\cdot\text{K}$ ) et l'échange sous convection forcée avec un fluide caloporteur (écoulement laminaire-transitoire). Différents scénarios de chargement/déchargement en dihydrogène seront considérés : sous pression constante, sous une dose initiale (méthode de Sievert), et sous flux constant (entrant/sortant) de dihydrogène. Pour chaque scénario, l'effet du couplage du système d'échange thermique sur les temps de remplissage/vidange sera analysé, et les conditions optimales de fonctionnement seront étudiées. Enfin, une étude de sensibilité du modèle selon la méthode de Morris sera abordée, et les paramètres les plus influents du modèle sur les vitesses de réactions seront recherchés.

L'étude menée sur la caractérisation et l'amélioration des performances de la poudre d'alliage  $\text{TiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$  se divise en conséquence en quatre chapitres :

- Chapitre 1 : Revue bibliographique
- Chapitre 2 : Techniques expérimentales

- Chapitre 3 : Caractérisations physico-chimiques et propriétés d'hydrogénation du  $\text{TiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$
- Chapitre 4 : Modélisation du matériau au réservoir

Une conclusion générale et les perspectives d'approfondissement termineront ce travail. Elles répondront à la problématique présentée et ouvriront de nouvelles pistes de recherches sur les matériaux de stockage solide à base d'intermétallique dans le cadre de la filière hydrogène, de ses défis politiques, économiques et sociétaux.

**Mots clés : Energies vertes ; Stockage solide du dihydrogène ; Composés intermétalliques à base TiFe ; Hydruration/déhydruration ; Caractérisation expérimentale, Modélisation thermodynamique.**

# **Chapitre 1: Revue bibliographique**

## 1.1 L'hydrogène : introduction générale

L'hydrogène comme élément abondant dans la nature, est un sujet d'étude très important depuis la fin des années 1960 (premiers travaux entrepris par Lavoisier en 1783). Sous sa forme moléculaire, ce gaz commence à avoir un grand intérêt commercial vu ses caractéristiques énergétiques, environnementales et économiques.

### 1.1.1 Caractéristiques physiques de l'hydrogène

L'hydrogène atomique est le premier élément dans le tableau périodique des éléments, son numéro atomique est 1, ainsi que sa masse atomique. Il est représenté par le symbole suivant :  ${}^1_1\text{H}$ . Deux atomes forment le gaz dihydrogène qui est incolore et inodore. L'élément H représente 92 % en volume et 75% en masse de l'univers [1].

Sur Terre, les sources les plus communes d'hydrogène sont l'eau et les hydrocarbures. L'hydrogène est surtout le principal constituant (en nombre d'atomes) de toute matière vivante, et est associé au carbone dans tous les composés organiques. Par exemple, l'hydrogène représente 63 % des atomes et 10 % de la masse du corps humain.

L'hydrogène est rarement trouvé sous sa forme élémentaire, il est généralement lié à d'autres atomes par des liaisons chimiques covalentes ou ioniques, par exemple :  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  ... etc.

Le tableau 1 présente les caractéristiques physiques du dihydrogène

<b>Masse molaire</b>	M = 2,0016 g/mole
<b>Phase liquide (1.013 bars)</b>	Densité liquide : 70,849 kg/m <sup>3</sup> Equivalence gaz /liquide : 831,2 vol/vol Température d'ébullition : -252,78 °C Chaleur latente de vaporisation : 448,69 kJ/kg
<b>Point critique</b>	Température critique : -240,01°C Pression critique : 12,96 bar Densité critique : 31,263 kg/m <sup>3</sup>
<b>Point triple</b>	Température point triple : -259,19°C Pression point triple : 0,077 bar
<b>Phase gazeuse (15°C et 1.013 bars)</b>	Densité de gaz : 0,0852 kg/m <sup>3</sup> Facteur de compression : 1,006



<b>Température d'auto-inflammation</b>	560°C sous 1,013 bar
<b>Chaleur massique à volume constante</b>	$C_v = 10,3 \text{ kJ/kg.K}$
<b>Chaleur massique à pression constante</b>	$C_p = 14,3 \text{ kJ/kg.K}$
<b>Pouvoir calorifique supérieur</b>	PCS = 140 MJ/kg
<b>Pouvoir calorifique inférieure</b>	PCI = 120 MJ/kg
<b>Divers</b>	Solubilité dans l'eau : 0,0214 vol/vol Concentration dans l'air : 0,00005 vol%

Tableau 1 : Caractéristiques physiques du dihydrogène (*encyclopedia.airliquide.com*)

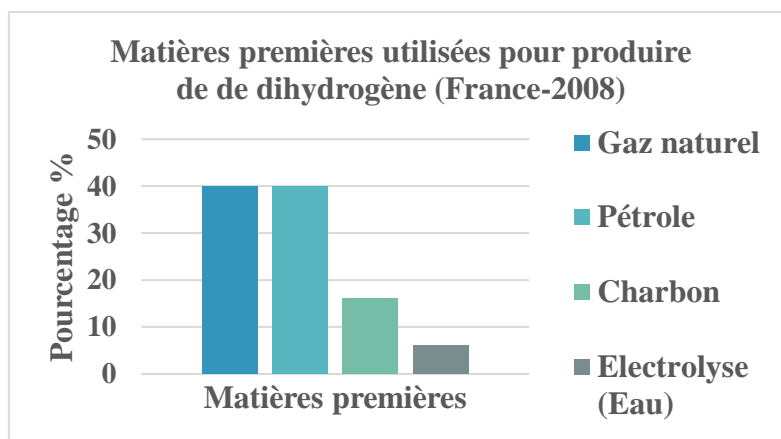
### 1.1.2 Production de dihydrogène

Comme cité auparavant, l'hydrogène atomique est rarement trouvé sous sa forme libre, donc pour utiliser le dihydrogène, il est indispensable de le produire à partir des composés chimiques existants.

Les hydrocarbures constituent les éléments essentiels dans la chaîne de production actuelle. D'autres méthodes seront à mettre en œuvre lors de la disparition des produits fossiles, comme l'électrolyse de l'eau et l'exploitation de la biomasse.

Actuellement, 95 % du dihydrogène produit est fabriqué à partir des sources d'énergie fossile, l'électrolyse de l'eau ne représente que 4%, les autres méthodes ne comptent que pour 1%. Ces valeurs sont prises à une échelle mondiale.

Au niveau national, et durant l'année 2008, la quantité de dihydrogène produit était de 922 000 tonnes. Les matières premières utilisées pour cette production sont représentées dans l'histogramme 1 [IHS, IFP, *Actualité chimique n°347*, CETH2].

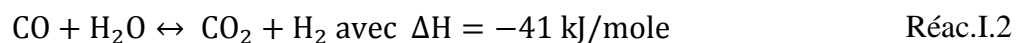
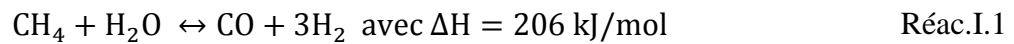


Histogramme 1 : Matières premières utilisées pour produire du dihydrogène (France-2008)

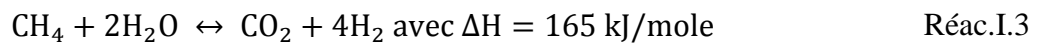
Dans ce qui suit, une description rapide des méthodes et de protocoles industriels pour la production de dihydrogène est introduite.

### 1.1.2.1 Production de dihydrogène par le vaporeformage de gaz naturel

Le gaz naturel contient essentiellement le méthane  $\text{CH}_4$ , gaz qui devra être désulfuré avant de le diriger vers le processus de vaporeformage [2]. Le processus de vaporeformage consiste à faire deux réactions chimiques, la production du dihydrogène et la conversion du CO (monoxyde du carbone). Ces deux réactions sont respectivement les suivantes :



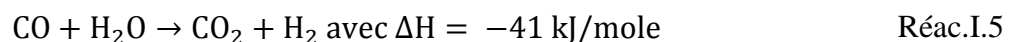
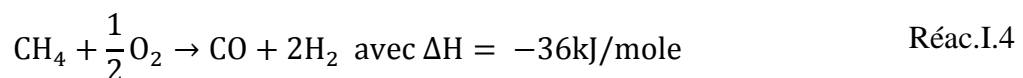
Bilan des deux réactions :



Après ces deux réactions, le dihydrogène produit a un degré de pureté entre 95 et 98 %. Le rendement de ce processus est de 50%.

### 1.1.2.2 Production de dihydrogène par oxydation partielle

La méthode de l'oxydation partielle pourra être appliquée sur des produits légers comme les gaz naturels, aussi bien que sur des composés lourds comme des résidus sous forme de chaînes hydrocarbonées. L'oxydation partielle des produits légers (les gaz naturels) est essentiellement appliquée au méthane. Cette oxydation est décomposée en deux réactions [1] :



Bilan des deux réactions :



La réaction (Réac.I.4) a un caractère exothermique, avec un rapport du  $\text{H}_2/\text{CO} = 2$ . Le rendement massique maximal en dihydrogène par rapport au réactif (méthane) est de 37,5 %. Ce rendement est moins bon que celui du vaporeformage.

### 1.1.2.3 Production de dihydrogène par gazéification du charbon

Cette méthode consiste à convertir un solide carboné en un gaz combustible chargé de dihydrogène et de monoxyde du carbone. Cette réaction se déroule à haute température afin d'assurer la conversion totale du solide et de minimiser la quantité des résidus obtenus. La réaction de gazéification est endothermique, elle s'opère sous une température de 1000°C environ. Elle est décrite par l'équation chimique suivante :



Gazéifier le charbon est un long processus qui se décompose en quatre étapes :

1. Séchage de la matière carbonée qui produit de la vapeur d'eau
2. Pyrolyse des produits secs
3. Oxydation des gaz de pyrolyse
4. La gazéification du carbone

La figure 1 représente le processus de la gazéification du charbon.

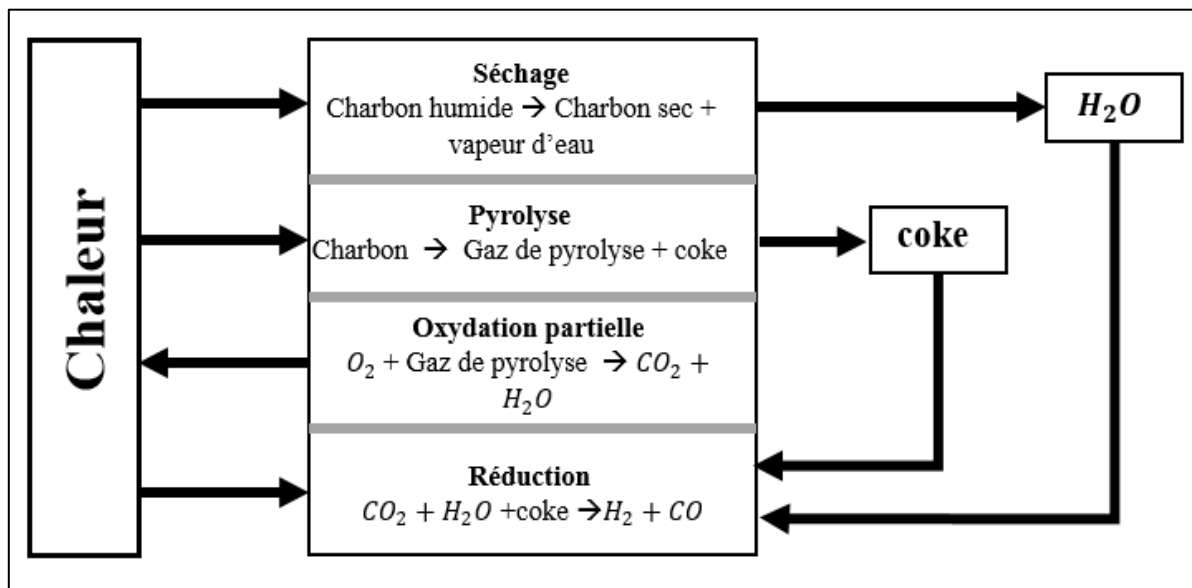
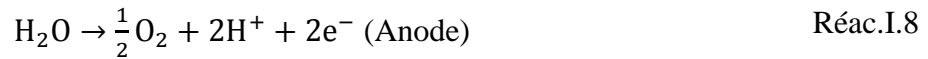


Figure 1 : Processus de gazéification du charbon pour la production de dihydrogène

### 1.1.2.4 Production de dihydrogène à partir de l'électrolyse de l'eau

Le dihydrogène peut être produit à partir de l'électrolyse de l'eau, c'est une réaction électrochimique qui consiste à décomposer la molécule d'eau en dihydrogène et dioxygène avec l'aide d'un courant électrique, figure 2.

Les deux demi-réactions qui se produisent du côté anode ou cathode sont les suivantes [3] :



Bilan des deux demi-réactions :



Ce processus a un rendement qui varie entre 60 et 70%.

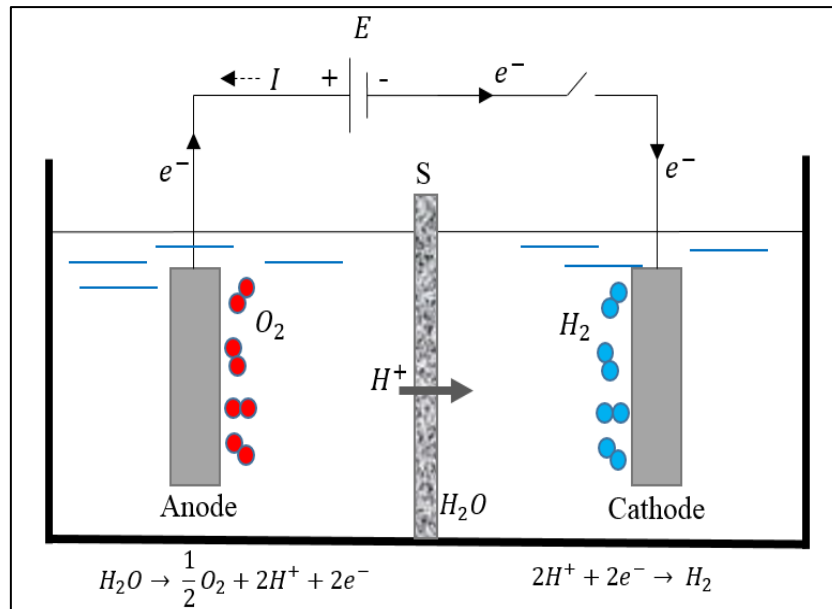


Figure 2 : Montage typique d'un électrolyseur d'eau

Actuellement, l'électrolyse de l'eau est la méthode privilégiée de production de dihydrogène à partir des énergies renouvelables.

### 1.1.2.5 Production de dihydrogène par voies biologiques

La production par voie biologique de dihydrogène peut être définie comme le résultat du processus du métabolisme des êtres vivants. Ce type de production s'opère sous des conditions ambiantes de pression et de température et sans aucun apport énergétique, ce qui permettra la mise en valeur de certaines ressources naturelles et non toxiques pour produire le dihydrogène [4]. Les procédés biologiques pour produire le dihydrogène peuvent être classés en quatre

catégories :

1. La bio-photolyse de l'eau par les algues et les cyanobactéries.
2. La fermentation bactérienne des composés organiques.
3. La photo-décomposition des composés organiques par des bactéries photosynthétiques.
4. Les systèmes hybrides à partir de bactéries photosynthétiques et anaérobiques.

A titre d'exemple, la bio-photolyse de l'eau s'appuie sur le principe de la photosynthèse connu chez toutes les plantes.

### 1.1.2.6 Production de dihydrogène par des cycles thermochimiques

Le principe des cycles thermochimiques est de faire dissocier la molécule d'eau par une succession de réactions chimiques à des températures inférieures à celle de la thermolyse de l'eau (2500K) [5]. Ces réactions peuvent être faites en introduisant certains composés chimiques comme : S, I, Ca, Cu... afin de produire du dioxygène et du dihydrogène. Les cycles thermochimiques sont classés en deux catégories, figure 3.

1. Les cycles thermochimiques de base (ou purs) qui utilisent seulement la chaleur pour dissocier l'eau.
2. Les cycles thermochimiques hybrides (chaleur + courant électrique)

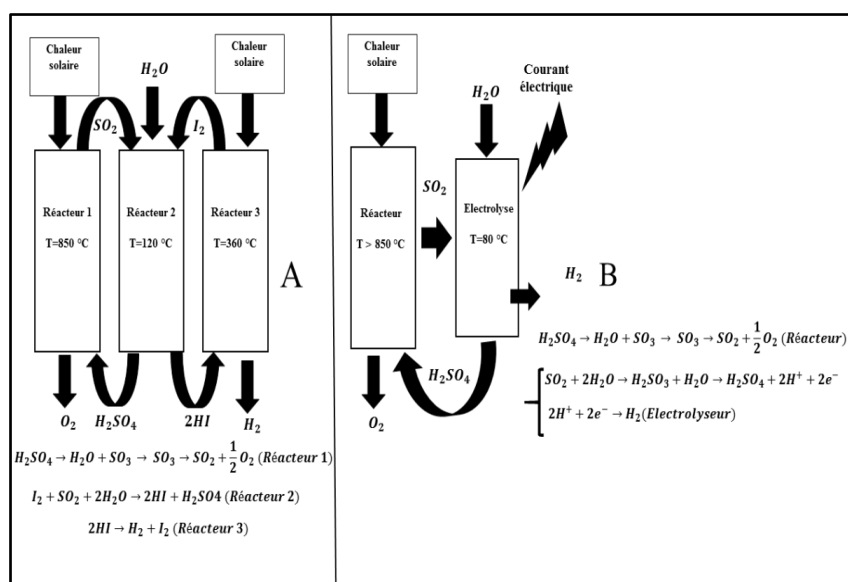


Figure 3 : Cycles thermochimiques pour la production du dihydrogène

(A : cycle de base ; B : cycles hybrides)

## **1.2 Méthodes de stockage du dihydrogène**

Le dihydrogène, comme tous les gaz, peut être stocké selon deux voies traditionnelles : la voie gazeuse et la voie liquide. Le stockage gazeux consiste à stocker le dihydrogène sous haute ou moyenne pression. Les hauts niveaux de pression sont dans la plage 150-700 bar tandis que les niveaux moyens sont dans la plage 25-60 bar. La température de stockage pour les deux niveaux est la température ambiante. D'autre part, le stockage liquide du dihydrogène consiste à le liquéfier à une température de  $-260^{\circ}\text{C}$  sous la pression atmosphérique. Pour maintenir le dihydrogène sous sa forme liquide, le réservoir bénéficie toujours d'une très bonne isolation thermique.

D'autres méthodes de stockage plus récentes sont aussi utilisées. Parmi lesquelles, il existe des méthodes basées sur le principe de physisorption des molécules de dihydrogène dans les matériaux poreux d'une façon réversible, qui consistent à faire adsorber le dihydrogène dans les pores sous des pressions et températures bien déterminées. Ou le stockage de dihydrogène dans les matériaux complexes qui s'avère intéressant du fait de leurs grandes capacités massiques en dihydrogène : cette capacité peut atteindre 10,4 wt.% pour les alanates par exemple. La méthode de stockage solide dans les intermétalliques est une méthode composée de deux processus réversibles : absorption et désorption. Un composé intermétallique dédié au stockage solide de dihydrogène est caractérisé par sa capacité de stockage et ses conditions de fonctionnement en pression et température. Toutes ces méthodes seront discutées en détails dans les paragraphes suivants.

### **1.2.1 Stockage gazeux**

Le stockage gazeux est la méthode la plus mature actuellement. Le dihydrogène est comprimé sous des hautes pressions qui peuvent varier entre 150 et 700 bar, sous température ambiante [6] pour surmonter le problème de sa basse densité volumétrique à pression ordinaire. Pour des applications stationnaires à petite échelle (laboratoires-hôpitaux...), la pression varie entre 150 et 300 bar.

Le stockage gazeux de dihydrogène exige des systèmes de stockage robustes pour des raisons de sécurité, ce qui amène des augmentations de coût en prix de revient et en maintenance. En plus, la répétition des cycles de chargement et déchargement induit des phénomènes de fatigue mécanique pour les matériaux des réservoirs. Le stockage et le transport sont gérés et réglementés par des agences gouvernementales. Ces réglementations sont régies par des organisations internationales de standardisation (ISO, CGA, ASME)

Historiquement, il y a quatre types de réservoirs dédiés au stockage et au transport de dihydrogène gazeux :

1. Type I : Réservoir cylindrique fabriqué entièrement en métal.
2. Type II : Réservoir cylindrique métallique renforcé par du composite sur sa partie cylindrique.
3. Type III : Réservoir cylindrique métallique entièrement renforcé de composite
4. Type IV : Réservoir cylindrique en polymère entièrement renforcé de composite.

Les réservoirs de type I sont les plus répandus, ils sont fabriqués en acier, ou en aluminium. Pour ces réservoirs, la masse de dihydrogène stocké peut atteindre 1% de la masse du réservoir. Le type I est utilisé souvent pour des applications stationnaires, par exemple dans des laboratoires et des usines ; par contre pour les applications automobiles, les réservoirs de type I ne seront pas exploitables, vu les contraintes massique et volumique.

Les réservoirs de types III et IV sont renforcés par des matériaux composites (ensemble fibres de verre ou de carbone / matrice d'époxy). Ce renforcement, obtenu généralement par le procédé d'enroulement filamentaire, permet d'augmenter la capacité du réservoir à supporter les hauts niveaux de contraintes générés par la pression. Un tel réservoir peut supporter des pressions de l'ordre de 350-700 bar. La capacité de stockage massique de dihydrogène pour le type III est de 4,7 wt%, et pour le type IV de 5,9 wt%. Cela est dû au remplacement du métal par les matériaux composites, plus légers. Toutefois, la densité volumique de dihydrogène passe de 23 g/l sous 350 bar à 39 g/l seulement sous 700 bar, car il s'éloigne des caractéristiques du gaz parfait. Les principales limitations du stockage gazeux résident dans les réservoirs volumineux, surtout pénalisants dans les applications de mobilité. Par exemple, un stockage de 5 kg de dihydrogène pour alimenter un véhicule exige un volume de 217 l pour un stockage à 350bar, et de 128 l pour un stockage à 700 bar. Dans ce type de stockage, il est indispensable de surveiller le rendement énergétique, c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour comprimer le dihydrogène à une telle pression, et l'énergie récupérée lors de la détente du gaz. Du point de vue thermodynamique, le dihydrogène pourra être comprimé avec différents processus, le processus isotherme est préconisé car, avec ce processus, le travail requis pour la compression du gaz est minimal en comparaison des autres processus de compression comme les compressions isotherme réelle, isentropique et adiabatique réelle. La figure 4 représente le travail de compression requis pour chaque méthode de compression en fonction de la pression cible [7].

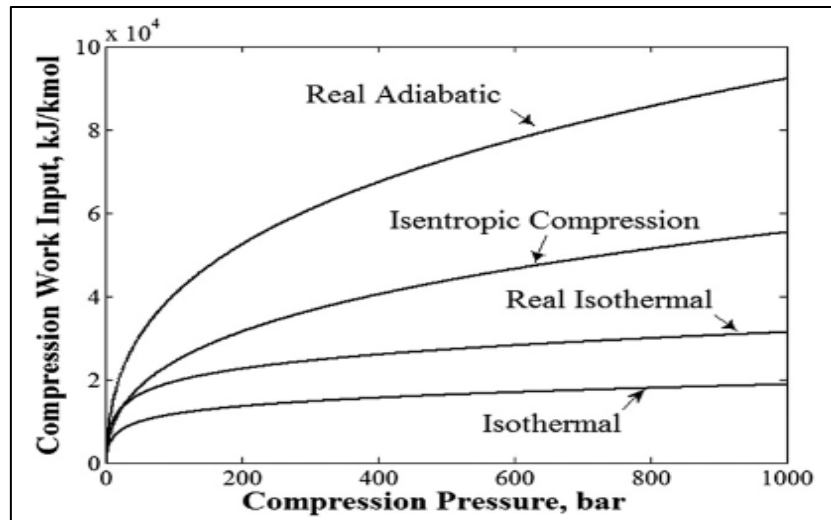


Figure 4 : Travail requis (kJ/k mol) en fonction de la pression de compression [7]

Le travail nécessaire pour arriver à 1000 bar peut atteindre 23% du pouvoir calorifique supérieur du dihydrogène en suivant le processus de compression adiabatique idéale. Par contre, il atteint 7% en suivant la compression isotherme idéale.

Dans le tableau 2, sont regroupées les caractéristiques de réservoirs CGH<sub>2</sub> (Compressed Gaz Hydrogen) disponibles. [7].

Volume net (dm <sup>3</sup> )								
Type	34	100	50	100	36	65	30	120
	III	III	III	III	IV	IV	IV	IV
<b>N.P</b>	350	350	700	700	350	350	700	700
<b>T.P</b>	525	525	1050	1050	525	525	1050	1050
<b>T.S.W</b>	18	48	55	95	18	33	26	84
<b>T.S.V</b>	50	150	80	150	60	100	60	200
<b>H<sub>2</sub>.D.25°C</b>	23.3	23.3	39.3	39.3	23.3	23.3	39.3	39.3
<b>H<sub>2</sub>.Q(Nm<sup>3</sup>)</b>	8.83	26	21.84	43.69	9.35	16.96	13.5	51.7
<b>H<sub>2</sub>.Q.Kg</b>	0.79	2.33	1.96	3.83	0.84	1.52	1.21	4.65
<b>Grav.H<sub>2</sub>.Q</b>	0.044	0.049	0.036	0.041	0.047	0.047	0.047	0.055
<b>Vol.H<sub>2</sub>.Q</b>	0.016	0.016	0.025	0.026	0.014	0.015	0.021	0.023
<b>Grav.E.D</b>	1.467	1.633	1.200	1.367	1.567	1.567	1.567	1.833
<b>Vol.E.D</b>	0.533	0.533	0.833	0.867	0.467	0.500	0.700	0.767

Tableau 2 : Caractéristiques énergétiques des réservoirs type III et IV [7]



N.P : Pression Nominale (bar)

T.P : Pression de test (bar)

T.S.W : masse totale du système (kg)

T.S.V : volume total du système (dm<sup>3</sup>)

H<sub>2</sub>.D.25°C : Densité d'hydrogène contenu sous 25°C

H<sub>2</sub>.Q(Nm<sup>3</sup>) : Quantité d'hydrogène en normo-mètre cube

H<sub>2</sub>.Q(Kg) : Quantité de l'hydrogène en kg

Grav.H<sub>2</sub>.Q : Densité gravimétrique d'hydrogène en kgH<sub>2</sub> / kg

Vol.H<sub>2</sub>.Q : Densité volumique d'hydrogène en kgH<sub>2</sub> /dm<sup>3</sup>

Grav.E.D : Densité énergétique gravimétrique en kWh/kg

Vol.E.D : Densité énergétique volumique en kWh/dm<sup>3</sup>

La densité énergétique volumique de ce type de stockage peut atteindre, selon le tableau 2 0,867 kWh/dm<sup>3</sup> ce qui est équivalent à 3,12 MJ/l. Cette valeur est largement inférieure à la densité énergétique volumique de l'essence qui est de 34 MJ/l.

La faible densité volumique du dihydrogène conduit à de faibles densités énergétiques volumiques et massiques, ainsi qu'à l'augmentation des coûts de fabrication et de maintenance de ces systèmes. Ces inconvénients ont conduit à rechercher d'autres méthodes pour stocker le dihydrogène, vu les besoins énergétiques mondiaux. Une autre solution, qui conduit à une plus grande densité énergétique, volumique et massique et capable de concurrencer les produits pétroliers, est la méthode de stockage liquide.

### 1.2.2 Stockage liquide

La liquéfaction du dihydrogène apparait comme une solution évidente pour augmenter la capacité de stockage volumique, vu la densité du dihydrogène liquide sous -253,15°C (20K) qui est de 71 g/l. Elle est approximativement deux fois celle du dihydrogène comprimé à 700 bar [7]. Le principe de liquéfaction consiste à transformer le dihydrogène gazeux en liquide en abaissant sa température jusqu'à -253,15°C sous pression atmosphérique. Trois cycles successifs sont utilisés pour la liquéfaction :

1. Cycle à azote : refroidissement à -193,15°C (80K) avec de l'azote liquide

2. Cycle à dihydrogène : des compressions et des détente successives afin de refroidir le gaz, dont une partie est récupérée comme réfrigérant pour alimenter le cycle
3. Détente isenthalpique de Joule-Thomson pour refroidir à  $-253,15^{\circ}\text{C}$  (20K)

Ces trois cycles ont pour but d'enlever une énergie de 14 MJ/kg, depuis la pression atmosphérique, pour arriver à la forme liquide.

A cause de la température, la première contrainte à assurer dans les réservoirs de stockage liquide de dihydrogène est la réduction des transferts thermiques par conduction, convection ou radiation entre le contenu du réservoir et le milieu extérieur. La deuxième exigence est d'assurer une robustesse mécanique au cours de la durée de vie opérationnelle des réservoirs. Des systèmes de purges automatiques afin de libérer le dihydrogène évaporé, dû aux fluctuations thermiques ou à la conversion ortho-para, sont requis pour éviter les trop fortes pressions dans le réservoir. Les pertes sous forme de vapeurs de dihydrogène sont dues à ce que l'enthalpie de vaporisation du dihydrogène liquide est de 0,460 kJ/kg, et que les fuites thermiques suffisent à fournir cette énergie de vaporisation. Les pertes aux purges sont estimées à 0,3% massique par jour. Typiquement, tous les réservoirs utilisés pour le stockage liquide de dihydrogène comportent une double paroi métallique, entre lesquelles règne un vide poussé et qui contient une alternance de couches métalliques, de polymères ou de films de verre. Cette construction a pour but de réduire les fuites thermiques par convection et conduction. La figure 5 présente une architecture type de réservoir à dihydrogène liquide [8].

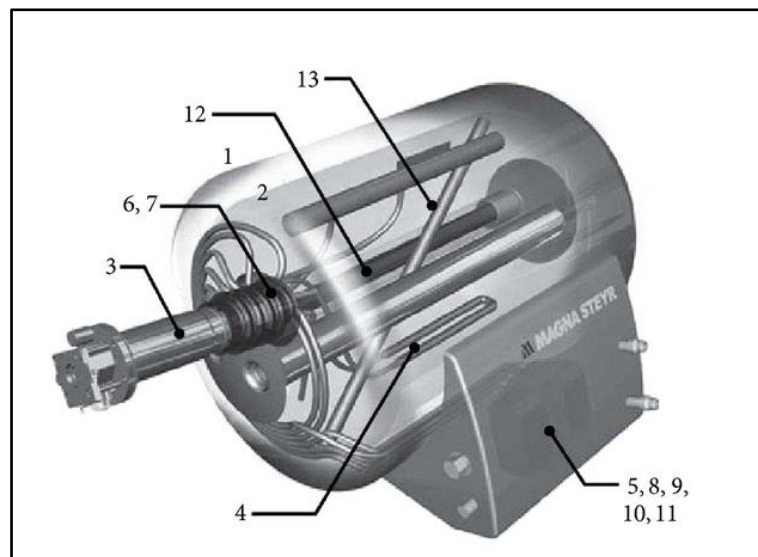


Figure 5 : Réservoir LH2 développé par Magma Steyr (BMW) [8]

Voici la nomenclature des différentes parties de ce réservoir :

1. Enceinte externe
2. Enceinte interne
3. Accouplement de Johnston-Cox
4. Chauffage électrique
5. Echangeur thermique
6. Vanne pour le remplissage cryogénique
7. Vanne de retour cryogénique
8. Vanne de régulation de pression
9. Vanne d'arrêt automatique
10. Vanne de vaporisation
11. Vanne de sécurité
12. Renfort
13. Jauge de niveau

Pour ces deux types de technologies de stockage (gazeux et liquide), le tableau 3, présente un récapitulatif des différentes caractéristiques physiques et économiques.

<b>Paramètres</b>	<b>Stockage gazeux</b>	<b>Stockage liquide</b>
<b>Capacité gravimétrique (wt%)</b>	~5%	Variable
<b>Capacité volumétrique (kg/m<sup>3</sup>)</b>	40	70.8
<b>Température (K)</b>	273	20.1
<b>Pression (bars)</b>	700-800	1
<b>Prix/kWh (\$)</b>	12-16	6
<b>Avantages</b>	Masse modérée Technologie la plus mature Disponibilité immédiate du dihydrogène	Bonnes densités massiques et volumiques
<b>Limitations</b>	Pressions très élevées Densité massiques et volumiques insuffisantes	Grande perte énergétique due à l'échange de chaleur avec le milieu extérieure Prix des réservoirs très élevé

Tableau 3 : Comparaison entre le stockage gazeux et le stockage liquide du dihydrogène

Ces deux systèmes traditionnels de stockage du dihydrogène présentent des points faibles et des points forts du côté technique, économique et sécurité. Dans le but d'assurer le plus grand nombre d'avantages pour un système de stockage, d'autres méthodes apparaissent comme des solutions efficaces et rentables.

### **1.2.3 Stockage par physisorption dans les matériaux poreux**

La physisorption de dihydrogène dans les matériaux poreux est une méthode qui sert à stocker le dihydrogène d'une façon réversible. Le gaz dihydrogène est facilement adsorbé et libéré durant plusieurs cycles sans avoir de décomposition du matériau ou de perte involontaire du gaz. Certains matériaux candidats pour ce type de stockage avec leurs capacités massiques sont :

- les nano tubes de carbone : sous une température de 27°C, et 1 bar d'H<sub>2</sub>, la capacité massique stockée est de 0,2 wt.%, cette capacité augmente à 2,7 wt.% lorsque la pression d'H<sub>2</sub> appliquée atteint 500 bar sous 25°C [9, 10].
- l'oxyde de graphène : la capacité massique atteinte est de 2,6 wt.% sous une pression d'H<sub>2</sub> de 50 bar à 25°C. [11]
- les PIMs (Polymers of intrinsic microporosity) : les polymères à microporosité intrinsèque, présentent une capacité massique égale à 2,7 wt.% sous 10 bar d'H<sub>2</sub> à une température de -196°C. [12]
- les HCPs (Hyper crossed linked polymers) : les polymères (hyper)réticulé présentent une capacité massique de stockage d'H<sub>2</sub> équivalent à 3,7 wt.% sous 15 bar à -196°C [13]

La physisorption de dihydrogène présente des bonnes capacités massiques de stockage, mais sous des conditions de fonctionnement en pressions et températures assez sévères. D'autre part, le prix très élevé de ces matériaux s'oppose à une utilisation rentable et à grande échelle. Par exemple, pour les nano tubes de carbone, le prix à l'achat est de l'ordre de 140 \$/ gramme.

### **1.2.4 Stockage dans les matériaux chimiques de type complexe**

Les matériaux complexes ont une grande importance et cela est dû à leur grande capacité massique de stockage en hydrogène. Bogdanovic et al [14] ont été les premiers à découvrir que le NaAlH<sub>4</sub> peut stocker l'hydrogène dans des conditions douces à l'aide d'une petite quantité de métaux de transition comme catalyseurs. Les hydrures complexes demandent un apport de chaleur depuis l'extérieur pour libérer le dihydrogène.

Dans tous les types de matériaux complexes, les atomes d'hydrogène forment des liaisons covalentes avec l'atome central dans un anion complexe comme:  $[\text{AlH}_6]^{3-}$ ,  $[\text{BH}_4]^-$ , et seront stabilisés par des cations qui sont typiquement des métaux alcalins  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{LiBH}_4$ ,  $\text{LiNH}_2$  ou des matériaux à base de métaux alcalino-terreux  $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  [15].

Les complexes peuvent être classés comme suit [16] :

- Les hydrures de type alanates : alanate de sodium, alanate de lithium, alanate de magnésium, alanate de potassium, alanate de calcium...
- Les borohydrures : borohydrure de sodium, borohydrure de lithium, borohydrure de magnésium, borohydrure de calcium...
- Les amidures : amide de lithium, amide de magnésium, amide de calcium...
- Les amino boranes
- Les alanes

A titre d'exemple, la capacité massique désorbée à partir d'alanates est de l'ordre de 5,3 wt.% sous une température de 175-220°C, mais pour désorber toute sa capacité (10,6 wt. %) une température entre 370 et 483°C [17] est requise. Ces conditions de température élevées poussent à chercher d'autres matériaux capables de fonctionner dans des conditions modérées de pression et température, couplés à de bonnes capacités massiques de stockage. Plusieurs composés intermétalliques s'approchent des conditions de fonctionnement précédentes. Ils seront présentés et expliqués en détail dans les paragraphes suivants.

### 1.2.5 Stockage dans les composés intermétalliques

Le dihydrogène présente une réactivité avec une grande variété d'alliages intermétalliques. Le principe général du stockage solide dans les composés intermétalliques repose sur la diffusion et la localisation d'atomes d'hydrogène sur les sites interstitiels de la maille cristalline du matériau. Ce principe est décrit par les réactions suivantes [18] :



C'est une réaction réversible, qui se décompose en deux sous réactions



La réaction (Réac.I.12) représente le phénomène d'absorption d'hydrogène par le matériau M.

Cette réaction à caractère exothermique génère de la chaleur au fur et à mesure que l'hydrogène se combine avec le matériau. Par contre, la réaction (Réac.I.13) représente le phénomène inverse de l'absorption, la désorption. La réaction de désorption est une réaction à caractère endothermique, elle consomme de la chaleur afin de libérer les atomes d'hydrogène stockés. Plusieurs matériaux sont utilisés pour ce type de stockage ils sont regroupés dans le tableau 4.

<b>Familles des intermétalliques</b>	<b>Exemple-type</b>	<b>Structure cristalline associée</b>
<b>AB<sub>5</sub></b>	LaNi <sub>5</sub>	Hexagonal
<b>AB<sub>2</sub></b>	ZrV <sub>2</sub> , ZrMn <sub>2</sub> , TiMn <sub>2</sub>	Hexagonale ou cubique
<b>AB<sub>3</sub></b>	CeNi <sub>3</sub> , YFe <sub>3</sub>	Hexagonale
<b>A<sub>2</sub>B<sub>7</sub></b>	Y <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub> , Th <sub>2</sub> Fe <sub>7</sub>	Hexagonale
<b>A<sub>6</sub>B<sub>23</sub></b>	Y <sub>6</sub> Fe <sub>23</sub>	Cubique
<b>AB</b>	TiFe, ZrNi	Cubique
<b>A<sub>2</sub>B</b>	Mg <sub>2</sub> Ni, Ti <sub>2</sub> Ni	Cubique

Tableau 4 : Composés intermétalliques pour le stockage solide du dihydrogène [19]

Par définition, la nomenclature A<sub>x</sub>B<sub>y</sub> est reliée à l'affinité des éléments A et B avec les atomes d'hydrogène. Dans un composé intermétallique, l'élément (A) forme des liaisons stables avec l'hydrogène, par contre l'élément (B) forme des liaisons faibles.

### 1.2.5.1 Hydruration ou absorption

L'hydruration est la réaction d'absorption de dihydrogène par un matériau, elle peut se décomposer en plusieurs étapes, comme montré dans la figure 6 :

1. L'interaction entre les molécules H<sub>2</sub> et la surface du matériau (adsorption).
2. La dissociation de la molécule d'H<sub>2</sub>.
3. La diffusion dans la structure cristalline du matériau des atomes H (phase alpha).
4. La formation de la phase beta en périphérie, puis la diffusion dans le cœur du matériau (phase alpha + beta)
5. La formation totale de la phase (beta).

La phase alpha est la première phase rencontrée au cours de la réaction d'hydruration, c'est une phase qui est pauvre en hydrogène, et se forme lors des bas niveaux de chargement. Par contre la phase bêta (très dense en hydrogène), est la seconde phase formée au cours de la réaction d'hydruration. Il peut exister dans certains cas une troisième phase (gamma) qui

peut être formée sous des niveaux de chargement en pression plus élevée.

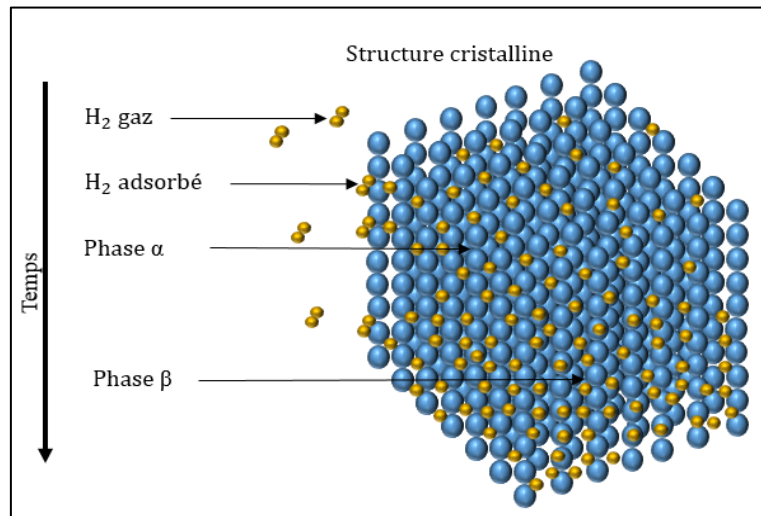


Figure 6 : Schéma décrivant la réaction d'hydruration

### 1.2.5.2 Description thermodynamique de l'absorption/désorption en cas idéal

La description thermodynamique de la réaction d'absorption/désorption consiste en l'identification des domaines des pressions d'équilibre dans le cas isotherme en fonction du taux de chargement en hydrogène. Ces domaines d'équilibre sont représentés par des courbes PCT (Pression Composition Température). Typiquement, une courbe PCT à un seul plateau présente trois domaines caractéristiques de changement de phase : la phase alpha, la phase alpha + beta et à la fin la phase beta.

La figure 7 présente, une courbe PCT typique et idéale avec la loi de van't Hoff associée :

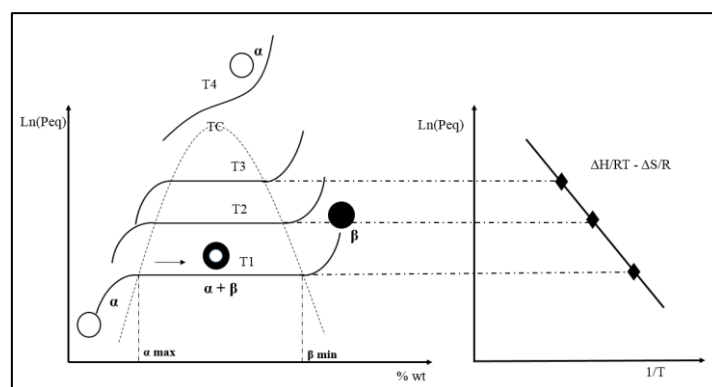


Figure 7 : Courbe PCT idéale couplée avec la loi de van't Hoff [19]

Comme déjà évoqué, la réaction d'absorption est toujours associée à une génération de chaleur qui est l'enthalpie de formation ( $\Delta H$ ) de l'hydrure. Un taux de désordre énergétique, également créé au cours de la réaction est représenté par l'entropie de formation ( $\Delta S$ ). Ces deux grandeurs

thermodynamiques ainsi que la température de réaction sont liées à la pression d'équilibre de l'hydrure, par la loi de van't Hoff. Cette loi est introduite dans les paragraphes suivants.

### 1.2.5.3 Description thermodynamique de l'absorption/désorption en cas réel

Dans le cas réel, les courbes de PCT diffèrent par les deux caractéristiques suivantes [20]:

1. Une inclinaison du (ou des) plateau(x)
2. Une hystérésis entre absorption et désorption. L'hystérésis peut s'interpréter par la variation de volume de la maille lors du changement de phase qui provoque la création ou le déplacement de défauts dans la microstructure, associés par exemple aux microfissures. La figure 8 représente, une courbe PCT réelle.

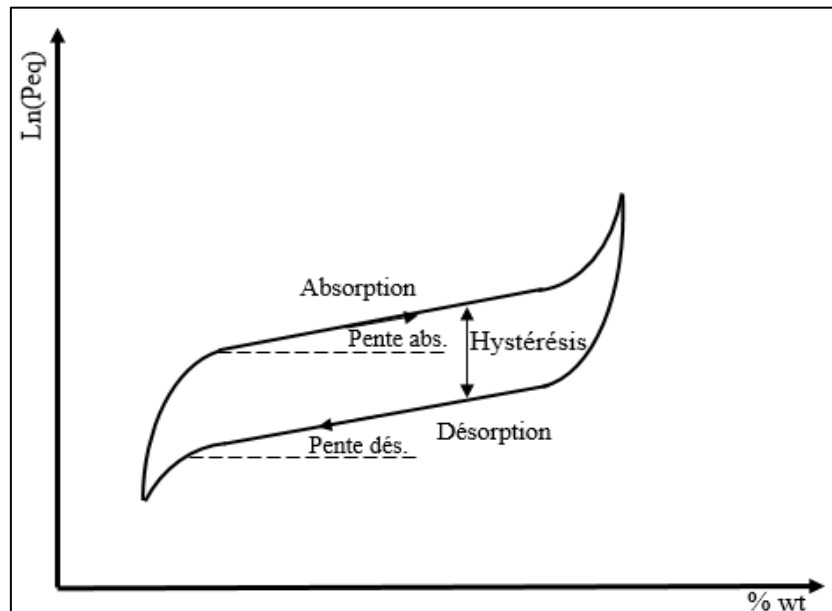


Figure 8 : Courbe PCT réelle

La pente du plateau en absorption est exprimée comme suit:

$$sl_a = \text{Pente}_{\text{abs}} = \frac{d \ln(P_{\text{eq},a})}{d(\text{wt}\%)} = \frac{1}{P_{\text{eq},a}} \frac{dP_{\text{eq},a}}{d(\text{wt}\%)} \quad \text{Eq.I.1}$$

De la même façon, on peut décrire la pente du plateau en désorption est :

$$sl_d = \text{Pente}_{\text{dés}} = \frac{d \ln(P_{\text{eq},d})}{d(\text{wt}\%)} = \frac{1}{P_{\text{eq},d}} \frac{dP_{\text{eq},d}}{d(\text{wt}\%)} \quad \text{Eq.I.2}$$

L'hystérésis entre absorption et désorption peut être calculée comme suit :

$$\text{Hys} = \ln(P_{\text{eq},a}) - \ln(P_{\text{eq},d}) \quad \text{Eq.I.3}$$

Mathématiquement, la loi de van't Hoff réelle peut s'écrire de la façon suivante :



Absorption (Eq.I.4) :

$$\ln\left(\frac{P_{eqa}}{P_0}\right) = \exp\left(\frac{\Delta H_a}{RT} - \frac{\Delta S_a}{R} + sl_a(\varepsilon - 0.5)\right) \quad \text{Eq.I.4}$$

Désorption (Eq.I.5) :

$$\ln\left(\frac{P_{eqd}}{P_0}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta H_d}{RT} + \frac{\Delta S_d}{R} + sl_d(\varepsilon - 0.5)\right) \quad \text{Eq.I.5}$$

Où,  $sl$  est la pente du plateau en absorption/désorption et  $\varepsilon$  est la fraction massique ayant réagi au cours du temps.

$P_{eqa/d}$  : Pression d'équilibre (absorption/désorption)

$P_0$  : Pression standard

$\Delta H_a$  : Enthalpie de formation (absorption)

$\Delta H_d$  : Enthalpie de formation (désorption)

$\Delta S_a$  : Entropie de formation (absorption)

$\Delta S_d$  : Entropie de formation (désorption)

$R$  : Constante des gaz parfaits

$T$  : Température de la réaction (absorption/désorption)

Pour des raisons de simplification de calcul, la loi de van't Hoff, sera exprimée en ne tenant pas compte de la pente du plateau.  $P_{eq,a}$  et  $P_{eq,d}$  seront les pressions d'équilibre à mis capacité ( $\varepsilon=0,5$ ). Son expression sera alors la suivante pour l'absorption d'une part et la désorption d'autre part :

Absorption :

$$\ln\left(\frac{P_{eqa}}{P_0}\right) = \exp\left(\frac{\Delta H_a}{RT} - \frac{\Delta S_a}{R}\right) \quad \text{Eq.I.6}$$

Désorption :

$$\ln\left(\frac{P_{eqd}}{P_0}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta H_d}{RT} + \frac{\Delta S_d}{R}\right) \quad \text{Eq.I.7}$$

Deux méthodes expérimentales sont adoptées pour la détermination des pressions d'équilibre, elles s'appellent : méthode manométrique et gravimétrique. Ces deux méthodes de mesure sont expliquées en détail dans le chapitre 2

#### 1.2.5.4 Phénomène d'activation des intermétalliques pour le stockage solide

Avant que le matériau puisse subir des cycles d'absorption et désorption, il existe une phase préliminaire, qui s'appelle la période d'incubation du matériau dans une ambiance hydrogénée, ou plus simplement l'activation. Cette première phase de contact entre le dihydrogène et le matériau est de durée variable, et dépend de plusieurs paramètres :

1. La composition du matériau
2. La pression de dihydrogène appliquée.
3. La température appliquée

Lors d'une caractérisation manométrique (méthode de Sievert), le début de la chute de la pression appliquée initialement dans le volume de dosage (volume constant) indique le début de la réaction d'activation. Une courbe classique de la réaction d'activation est représentée en figure 9.

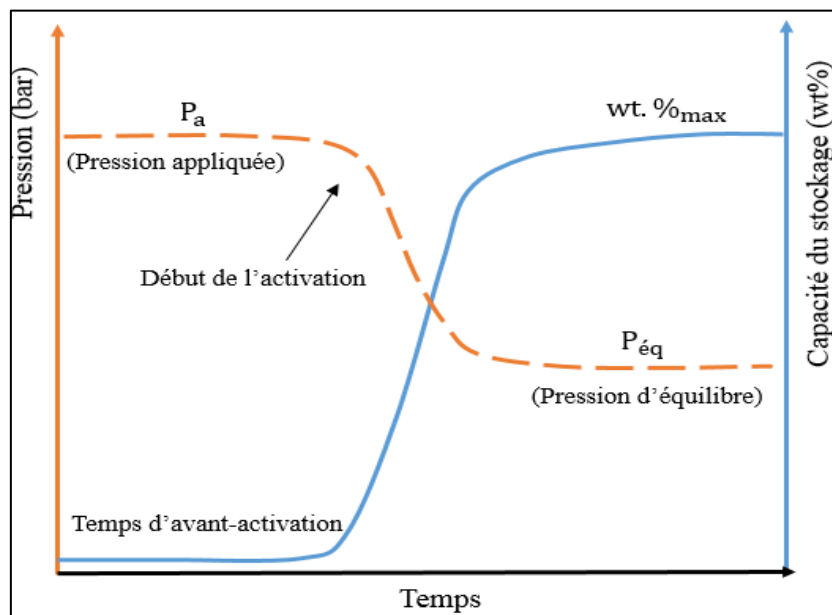


Figure 9 : Evolution temporelle de la pression de dihydrogène et du taux d'hydruration lors de l'activation

Plusieurs types de traitements peuvent être utilisés dans le but d'accélérer l'activation du matériau. Parmi ces méthodes, le traitement mécanique par broyage influe de façon notable sur le temps d'avant activation (l'incubation), figure 9. De plus, le cyclage alternatif entre mise au vide et mise sous pression peut réduire aussi la durée. Le couplage de ce cyclage avec un chauffage thermique améliore encore la réaction d'activation. Le chauffage simultané apporte ainsi de l'énergie aux molécules de dihydrogène, et rend plus efficace leur agitation thermique afin de franchir la barrière énergétique qui s'oppose à la diffusion des atomes d'hydrogène à

l'intérieur du cœur du matériau.

#### **1.2.5.5 Cinétiques d'absorption/désorption**

Les cinétiques des réactions d'hydruration/déshydruration d'un composé intermétallique peuvent varier de quelques secondes à plusieurs heures selon le type de matériau utilisé. Les cinétiques d'absorption et de désorption ont été étudiées en détail par Martin *et al.* [21], ils ont proposé des processus partiels pour les deux mécanismes (absorption et désorption), et les ont comparé avec des données expérimentales pour les matériaux suivants :  $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$  et  $\text{Mg}(\text{Ni})$ .

Absorption :

- Physisorption des molécules de dihydrogène
- Dissociation des molécules de dihydrogène sur la surface (force de Van der Waals) et chimisorption (réaction chimique entre les atomes d'hydrogène et la surface du matériau)
- Pénétration des atomes d'hydrogène dans la surface
- Diffusion des atomes d'hydrogène à travers la couche d'hydrure
- Formation de l'hydrure à l'interface (métal/hydrure)

Désorption :

- Décomposition d'hydrure à l'interface (hydrure/métal)
- Diffusion des atomes d'hydrogène à travers la phase alpha
- Pénétration surfacique des atomes d'hydrogène
- Recombinaison des atomes qui ont subi la chimisorption
- Formation de la phase gazeuse (gaz  $\text{H}_2$ )

La figure 10 montre les processus partiels pour l'absorption et la désorption.

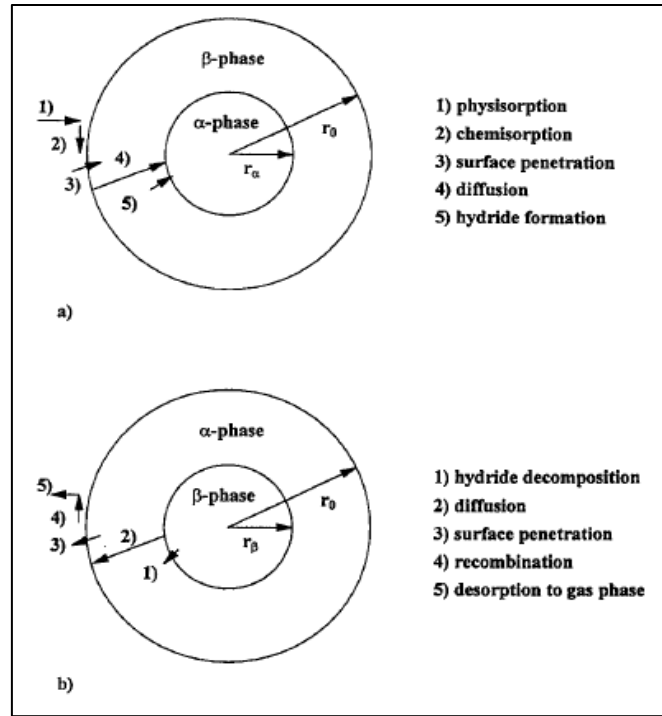


Figure 10 : Processus partiels pour l'absorption (a) et pour la désorption (b) [21]

Dans leur étude sur l'absorption, ils ont identifié que la chimisorption est le processus partiel pour les deux alliages ( $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$  et  $\text{Mg}(\text{Ni})$ ) qui détermine la vitesse de réaction globale et peut être décrit par la formule suivante :

$$r_a(t) = NA_s K_1^0 K_{2f}^0 \exp\left(\frac{\Delta H_{ph}^0 - A_{2f}}{RT}\right) (P_a - P_{\text{éq}}) \quad \text{Eq.I.8}$$

Dans le cas d'une hydruration sous pression constante, l'expression de la vitesse de réaction donne que le nombre de molécules de dihydrogène qui réagit est constant. Par contre, dans le cas d'une hydruration sous pression initiale décroissante, l'expression de la vitesse de réaction devient :

$$r_a(t) = NA_s K_1^0 K_{2f}^0 \exp\left(\frac{\Delta H_{ph}^0 - A_{2f}}{RT}\right) (P_a(t) - P_{\text{éq}}) \quad \text{Eq.I.9}$$

Les auteurs ont également identifié que le processus partiel qui détermine la vitesse de réaction globale de désorption est le processus de diffusion des atomes d'hydrogène à travers la phase alpha. La vitesse de réaction s'exprime alors comme suit :

$$r_d(t) = K \frac{\sqrt{P_{\text{éq}}} - \sqrt{P_d}}{\left[\left(1 - \frac{n(t)}{n_{\text{MeZ}}}\right)^{-1/3} - 1\right]} \quad \text{Eq.I.10}$$

$r_{a/d}(t)$	Nombre de moles d'hydrogène ayant réagi par unité de temps
N	Le nombre de particules
$A_s$	La surface de particules
$K_1^0$	Coefficient pour le processus de physisorption
$K_{2f}^0$	Coefficient pour le processus de chimisorption
$\Delta H_{ph}^0$	Enthalpie de physisorption
$-A_{2f}$	Energie d'activation pour la chimisorption
T	Température de l'absorption
$P_{a/d}$	Pression appliquée
$P_{\text{éq}}$	Pression d'équilibre
K	Constante de désorption
$n(t)$	Nombre de moles d'hydrogène
$n_{Me}$	Nombre de moles du matériau
Z	Numéro atomique

D'autres modèles décrivant les cinétiques d'absorption et désorption ont été présentés durant les deux décennies passées. Le tableau 5 les présente avec leurs références associées.

Mécanisme	Modèle	Référence
Diffusion 1D	$\varepsilon^2 = kt$	[22] [23]
Diffusion 1D (Equation de Jande et modèle de Chou)	$[(1 - (1 - \varepsilon)^{1/3})^2 = kt$	[22][23] [24] [25]
Cinétique de second ordre (modèle de Chou)	$[(1 - (1 - \varepsilon)^{1/3}) = kt$	[24][25]
Diffusion 2D	$(1 - \varepsilon) \ln(1 - \varepsilon) + \varepsilon = kt$	[22][23]
Diffusion 3D	$1 - \frac{2\varepsilon}{3} - (1 - \varepsilon)^{2/3} = kt$	[22][26] [27]
Cinétique de premier ordre	$-\ln(1 - \varepsilon) = kt$	[22][23]
Réaction à l'interface 2D	$1 - (1 - \varepsilon)^{1/2} = kt$	[22][23]
Réaction à l'interface 3D	$1 - (1 - \varepsilon)^{1/3} = kt$	[22][23]
Cinétique à ordre zéro	$\varepsilon = kt$	[22]
Nucléation aléatoire (Modèle de Avrami-Erofeev)	$[-\ln(1 - \varepsilon)]^{1/2} = kt$	[22][28]

Nucléation aléatoire (Modèle de Avrami-Erofeev)	$[-\ln(1 - \varepsilon)]^{1/3} = kt$	[22][28]
Réaction contrôlée à l'interface	$\frac{[1 - (1 - \varepsilon)^{1-n}]}{1 - n} = kt$	[29]
Diffusion 3D (Modèle de Kroger-Zeigler)	$[1 - (1 - \varepsilon)^{1/3}]^2 = k \ln(t)$	[26]
Diffusion 3D (Equation de Jander modifiée)	$[\left(\frac{1}{1 - \varepsilon}\right)^{1/3} - 1]^2 = kt$	[26]
$\varepsilon$ représente la fraction ayant réagi au cours de la réaction d'absorption ou désorption		

Tableau 5 : Modèles pour les cinétiques dans la littérature

La vitesse de la réaction peut s'écrire de la façon suivante [30]:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = K(T, P)g(\varepsilon) \quad \text{Eq.I.11}$$

Où  $g(\varepsilon)$  est la dérivée des différents modèles cités dans le tableau 5, et  $K(T, P)$  représente le taux de la réaction. Ce taux de réaction est fonction de la température et de la pression de dihydrogène, et il est le produit de deux facteurs, le premier est la loi d'Arrhenius, le deuxième facteur est une fonction qui reflète l'effet de la pression d'équilibre et de la pression de dihydrogène appliquée :

$$K(T, P) = A \exp\left(\frac{-E_{a/d}}{RT}\right) f(P_{a/d}, P_{eq,a/d}) \quad \text{Eq.I.12}$$

$E_{a/d}$  : Energie d'activation du matériau en cas d'absorption ou de désorption

$R$  : Constante universelle des gaz parfaits

$T$  : Température de la réaction

$A$  : Facteur pré-exponentiel

$P_{a/d}$  : Pression d'absorption ou désorption appliquée

$P_{eq,a/d}$  : Pression d'équilibre en absorption ou désorption

$f(P_{a/d}, P_{eq,a/d})$  : Fonction qui représente la force motrice de la réaction, ainsi que son sens (absorption ou désorption).

La fonction  $f$  traduit l'effet de la pression d'équilibre et de la pression d'hydrogène appliquée, qui peut prendre des formes logarithmiques ou des formes linéaires en fonction du temps. Dans

le cas de l'absorption la forme la plus utilisée est la forme logarithmique [30-33]:

$$f(P_a, P_{eq,a}) = \ln\left(\frac{P_a}{P_{eq,a}}\right) \quad \text{Eq.I.13}$$

Cette forme logarithmique définit le changement dans l'énergie libre dû au processus d'absorption. Par contre, pour le processus de désorption, cette même fonction prend une forme linéaire [34, 35, 36], cette forme linéaire est le premier terme du développement en série du Taylor de la fonction logarithmique utilisée pour l'absorption [37] :

$$f(P_d, P_{eq,d}) = \frac{P_d - P_{eq,d}}{P_{eq,d}} \quad \text{Eq.I.14}$$

Ces deux formes pour la fonction  $f$  ont été utilisées dans de nombreux travaux de modélisation et simulation des cinétiques d'absorption et désorption [38]

Pour la fonction  $g(\varepsilon)$ , elle est représentée comme suit :

$g(\varepsilon) = (1 - \varepsilon)$  ou  $\varepsilon$ , pour le cas d'absorption et désorption respectivement

Enfin, et à partir de ces explications, une loi générale exprime les cinétiques apparentes des réactions d'absorption et désorption :

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = A \exp\left(\frac{-E_{a/d}}{RT}\right) f\left(P_{a/d}, P_{eq,a/eq,d}\right) g(\varepsilon), \quad f\left(P_{a/d}, P_{eq,a/eq,d}\right) = \begin{cases} \ln\left(\frac{P_a}{P_{eq,a}}\right) & \text{Absorption} \\ \frac{P_d - P_{eq,d}}{P_{eq,d}} & \text{Désorption} \end{cases}$$

Avec :

$$g(\varepsilon) = \begin{cases} 1 - \varepsilon & \text{Absorption} \\ \varepsilon & \text{Désorption} \end{cases} \quad \text{Eq.I.15}$$

### 1.2.5.6 Phénomène de gonflement du matériau au cours de l'hydruration

Durant la réaction d'hydruration, le matériau subit des transformations au niveau structural, ce qui résultera en un gonflement des particules (augmentation du volume initial des particules). Ce phénomène est à l'origine des principales contraintes mécaniques sur les parois du réservoir contenant la poudre d'alliage, ces contraintes auront parfois le pouvoir de détériorer le réservoir en cas de mauvaise conception. Il a été rapporté que le taux de changement dans le volume des particules varie entre 10 et 30% [39]. Pour cette raison, plusieurs études ont été menées pour décrire les contraintes générées durant l'absorption d'hydrogène dans les poudres d'alliage au

niveau du réservoir. Nasako et al [40] ont étudié les conditions et le mécanisme de génération des contraintes mécaniques sur les réservoirs à cause du phénomène du gonflement de la poudre. Ils ont rapporté que :

1. Des contraintes locales sont générées au fond du réservoir à cause des cycles d'absorption et de désorption, et cela avec une fraction volumique de 50% du matériau (Volume du matériau= 50% volume du réservoir). Ces contraintes locales augmentent avec les cycles successifs d'absorption/désorption, et cette augmentation ne cesse pas même après la déformation plastique du réservoir.
2. L'accumulation des contraintes dépend de la quantité d'hydrogène absorbée, du nombre de cycles et de la fraction volumique du matériau.
3. Le mécanisme d'accumulation des contraintes est divisé en deux étapes :
  - a. Etape 1 : Une agglomération entre les particules d'hydruure se manifeste dans les premiers cycles dès que la fraction volumique initiale est plus grande que 61%.
  - b. Etape2 : La poudre fine produite par la décrépitation durant les cycles d'absorption/désorption tombe au fond du réservoir et sera responsable des contraintes générées.

Cette étude a été menée sur deux matériaux hydruure, le  $\text{LaNi}_{4.55}\text{Al}_{0.45}$  et le  $\text{La}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Ni}_{4.8}\text{Mn}_{0.2}$ , et en utilisant un dispositif expérimental (figure 11), les contraintes générées ont été mesurées en fonction du nombre de cycles d'absorption/désorption, les résultats sont montrés dans la figure 12.

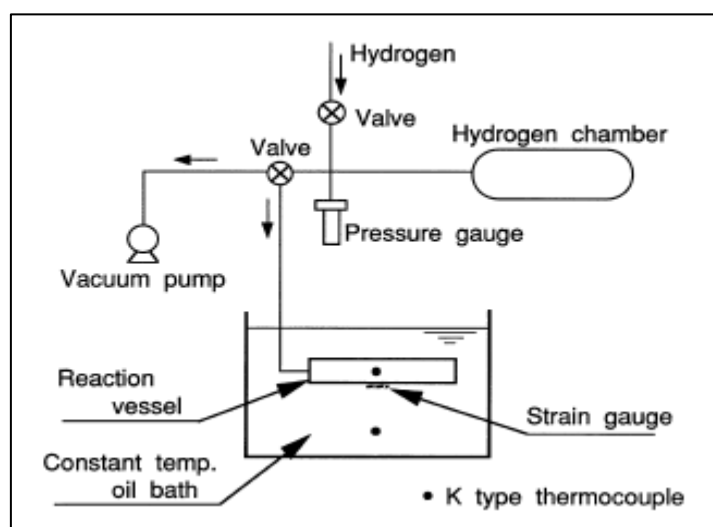


Figure 11 : Dispositif expérimental pour mesurer les contraintes [40]



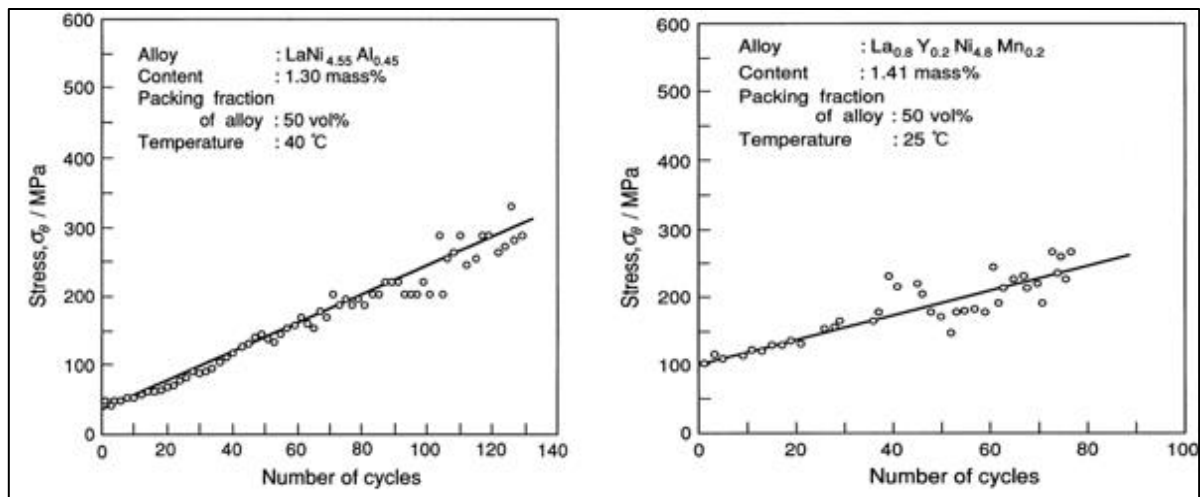


Figure 12 : Effet du nombre des cycles d'absorption/désorption sur les amplitudes des contraintes générées [40]

D'autres travaux de recherche ont été orientés sur ce même sujet (le gonflement de la poudre), Charlas et al [41] ont examiné l'effet de cyclage sur la variation du volume de la poudre Ti-V-Cr. L'idée dans leur travail est d'appliquer une force de compression sur la poudre à l'aide d'un piston et de mesurer la variation du volume au cours des cycles. Le dispositif expérimental utilisé pour ces mesures est représenté dans la figure 13.

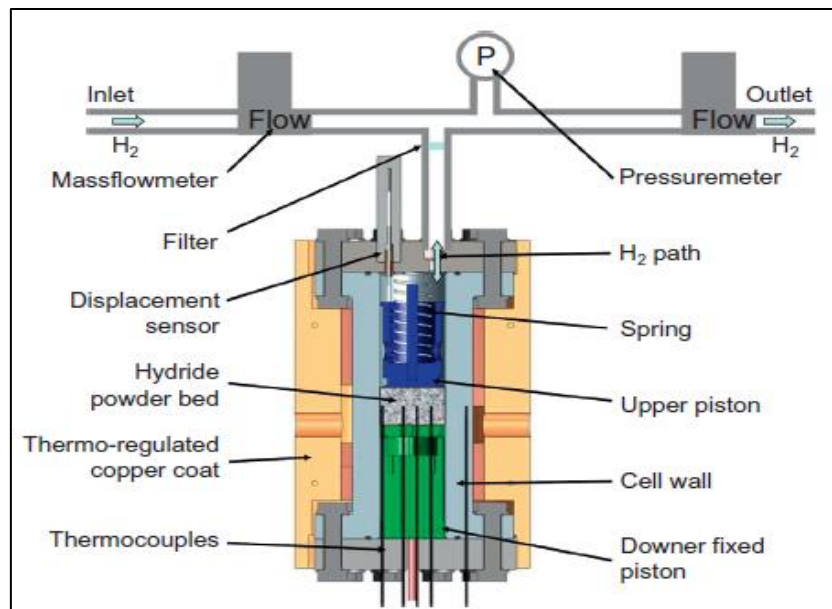


Figure 13 : Présentation d'une coupe transversale du dispositif expérimental [41]

Deux échantillons ont été testés (S1 et S2), l'échantillon S2 était plus dense que l'échantillon S1 de 15%, et cela est dû à la force axiale appliquée sur les échantillons à l'aide d'un piston et d'un ressort. La température de cyclage pour les deux échantillons était de  $30^\circ\text{C}$ , la pression d'absorption était de 40bar et la pression de désorption était de 1bar. En connaissant la position

du piston au cours du temps, le volume de l'échantillon a pu être calculé. La figure 14 montre la variation de volume des deux échantillons en fonction du nombre de cycles d'absorption et désorption.

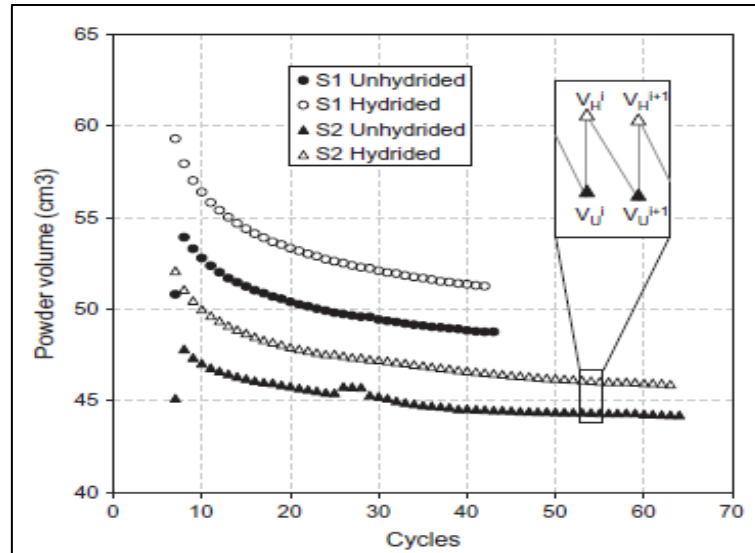


Figure 14 : Variation de volume d'échantillon au cours des cycles d'abs/dés [41]

L'intérêt principal de ces tests est de bien estimer les contraintes générées au cours de la réaction de stockage, afin d'aboutir à une conception des réservoirs convenable et compatible avec tous les modes de fonctionnement.

### 1.3 Types et familles des composés intermétallique dédiés au stockage solide

Les principaux types des composés intermétalliques compatibles avec le stockage solide sont cités dans le tableau 6 avec toutes leurs caractéristiques. Ces matériaux sont regroupés selon leur type, il y a ceux qui sont formés d'un seul élément comme le magnésium Mg et le vanadium V, qui sont notés par la lettre A ou type A. D'autres alliages, en particulier binaires, qui sont notés par les deux lettres AB, par exemple le type AB comme l'alliage fer-titane TiFe (A=Ti, B=Fe), ou le type  $AB_2$  comme l'alliage TiMn<sub>2</sub> ou le type  $AB_5$  comme l'alliage LaNi<sub>5</sub>. Il existe aussi quelques alliages ternaires comme le V-Ti-Cr.

Type d'alliage	Phase d'hydrure (Exemple)	Capacité maximum (wt%)	Capacité réversible (wt%)	$P_{dés}$ (bar) à 298 K	$\Delta H$ (kJ/mole)
A	$MgH_2$	7,66	< 7	$\sim 10^{-6}$	-74,5
A	$VH_2$	3,81	1,9	2,1	-40,1
AB	$TiFeH_2$	1,89	1,5	4,1	-28,1
AB	$ZrNiH_3$	1,96	1,1	$\sim 5 \times 10^{-6}$	-68,6
$AB_2$	$TiMn_{1,4}V_{0,62}H_{3,4}$	2,15	1,1	3,6	-28,6
$AB_2$	$ZrMn_2H_{3,6}$	1,77	0,9	0,001	-53,2
$AB_5$	$LaNi_5H_{6,5}$	1,49	1,28	1,8	-30,8
$AB_5$	$LaNi_{4,8}Sn_{0,2}H_6$	1,40	1,24	0,5	-32,8

Tableau 6 : matériaux usuels pour le stockage solide de dihydrogène

### 1.3.1 Les hydrures formés à partir des éléments de type A

Le magnésium est un élément de type A avec une structure cristalline HCP (Hexagonal compact). Cet élément a une grande importance dans la recherche scientifique, à cause de sa grande capacité de stockage en hydrogène, ainsi que son coût modéré. La capacité massique atteinte est égale à 7.65 wt.% ( $110 \text{ KgH}_2/\text{m}^3$ ) dans un intervalle de température entre 300 et  $350^\circ\text{C}$ . Le plateau d'équilibre en absorption est de 7 bar [42, 43]. L'hydrure de magnésium  $MgH_2$  a une des plus grandes densités énergétiques massiques, elle vaut 9 MJ/kg.

Par contre, les inconvénients du  $MgH_2$  sont les cinétiques lentes du chargement/déchargement, ainsi que la grande réactivité avec l'air et le dioxygène. Les résultats obtenus pour ce type d'hydrures ont montré une grande enthalpie de désorption conduisant à une température de désorption de l'ordre de  $200^\circ\text{C}$  à une pression d'équilibre de 1 bar de dihydrogène

Concernant les cinétiques de désorption du  $MgH_2$ , le mécanisme limitant la réaction est la diffusion des atomes d'hydrogène depuis le cœur vers la surface. Les enthalpies de formation sont de l'ordre de 75 kJ/mole, et les entropies de formation sont de l'ordre de 130-136 J/mole.K.

Avec les propriétés d'hydrogénation/déshydrogénation citées auparavant, il apparaît que l'hydrure  $MgH_2$  n'est pas un très bon candidat pour stocker le dihydrogène, en dépit de sa grande capacité et de son abondance, car il nécessite une gestion thermique importante.

### 1.3.2 Les hydrures formés à partir des alliages de type AB

Les matériaux de type AB présentent une structure cristalline cubique (CsCl) [44]. Le titane, le zirconium ou les métaux du début de la période de transition (Tableau périodique), dont les terres rares, occupent généralement le site A et forment des liaisons stables avec l'hydrogène, par contre les métaux de fin de la période de transition comme le fer, le manganèse, le nickel, l'aluminium occupent le site B et forment avec l'hydrogène des liaisons instables qui seront facilement cassées [45]. Le matériau ZrNi [46] était le premier hydrure connu pour réagir avec le dihydrogène d'une façon réversible. D'autres matériaux de type AB comme le TiCo, TiNi, TiFe et le ZrCo ont été utilisés aussi pour la même application. Les capacités massiques de stockage en hydrogène de ces hydrures varient entre 1 et 2 wt% H<sub>2</sub> [45]. A cause de leur bonne capacité de stockage, de leur faible masse spécifique et de leurs coûts raisonnables, ces intermétalliques ont suscité un grand intérêt scientifique. Le TiFe est l'alliage le plus étudié dans ce groupe. La figure 15 présente des mesures de courbes PCT pour ce matériau sous 25°C, les plateaux d'absorption et de désorption permettent de faire une réaction réversible de stockage à température ambiante.

L'hydruration de l'intermétallique TiFe a été examinée par la diffraction neutronique, qui a montré que les atomes d'hydrogène occupent premièrement les sites octaédriques (deux atomes de fer et quatre atomes de titane), une distorsion dans la structure cristalline aura lieu et la structure orthorhombique se forme [47]. Ce changement de structure annonce la formation de la phase beta (TiFe-H), et comme le TiFe a deux plateaux d'absorption, la transformation de phase se poursuit pour former la phase gamma (TiFe-H<sub>2</sub>) avec une structure monoclinique.

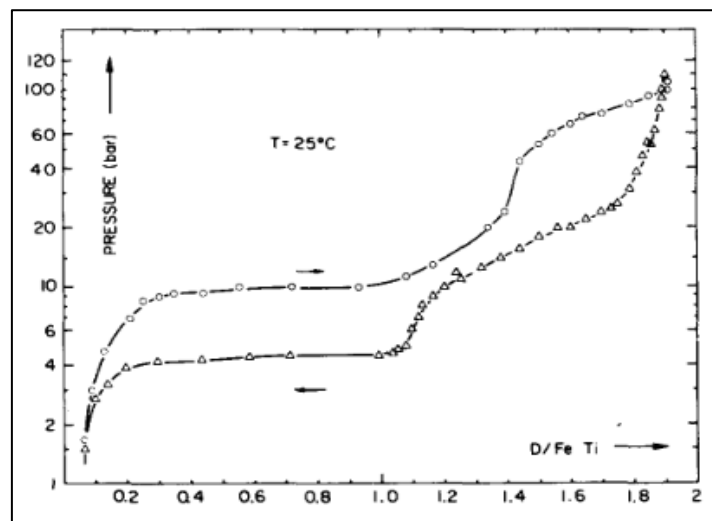


Figure 15 : PCT sous 25°C du TiFe [47]

Le gonflement de cette poudre atteint 11% pour la phase beta, et 18% pour la phase gamma, avec les enthalpies de formation respectives : -28.1kJ/mole et -30.6kJ/mole.

Le TiFe est reconnu pour sa grande sensibilité à la contamination surfacique (oxydation), ce qui le rend difficile à activer.

### **1.3.3 Les hydrures formés à partir des alliages de type AB<sub>2</sub>**

L'intérêt essentiel des matériaux de type AB<sub>2</sub> est le remplacement des éléments lourds (par exemple, les terres rares) par des éléments plus légers comme le titane ou le zirconium. Ces métaux de transition, (titane, zirconium) occupent généralement le site A, ainsi que plus rarement l'yttrium, le hafnium, le niobium, le molybdène, le tantale et le tungstène. Les éléments qui occupent le site B sont le vanadium, le chrome, le manganèse, le fer, le cobalt, le cuivre, le zinc et l'aluminium [48]. Il existe trois structures : les structures C14 et C36 (maille hexagonale), et la structure C15 (maille cubique) Ces composés assurent une plus grande capacité massique de stockage, elle peut atteindre 2,43 wt.% pour le TiCr<sub>1.8</sub> [49]. Ces composés intermétalliques peuvent former de nouvelles phases sous hautes pressions de chargement, par contre ils sont très sensibles aux contaminants [50].

### **1.3.4 Les hydrures formés à partir des alliages de type AB<sub>5</sub>**

Les premiers travaux de recherche qui ont montré une capacité de stockage en hydrogène des intermétalliques de type AB<sub>5</sub> sont rapportés par Vucht et al [51]. Dans ce type de composés, des atomes comme le lanthane La, le cérium Ce, le néodyme Nd, le praséodyme Pr occupent le site A, tandis que des atomes comme le nickel Ni, le cobalt Co, le manganèse Mn, l'aluminium Al occupent le site B. Le LaNi<sub>5</sub> est le composé intermétallique le plus répandu, vu sa capacité de stockage massique qui peut atteindre 1,4 wt% H<sub>2</sub> [52], sa facilité d'activation et sa résistance à la pollution (dioxygène de l'air). Sa structure cristalline est hexagonale (de type CaCu<sub>5</sub>) et présente un plateau de désorption à 1,8 bar sous 25°C avec de bonnes cinétiques de déchargement, ses enthalpie et entropie de formation valent -30.8 kJ/mole et -108 kJ/mol respectivement. Fischer et al [53] ont rapporté que les atomes d'hydrogène occupent les sites tétraédriques lors de la formation de l'hydrure qui prend la forme du LaNi<sub>5</sub>H<sub>6</sub>. De plus, la variation de volume entre l'hydrure et le composé intermétallique est de l'ordre de 25% [54].

Les batteries NiMH constituent les principales applications pour le matériau LaNi<sub>5</sub>, où plusieurs éléments de substitution au lanthane ont été testés afin d'arriver à une composition optimale et compatible avec les conditions de fonctionnement de ces batteries [55]. Des courbes PCT du

LaNi<sub>5</sub> sont représentées dans la figure 16 [56].

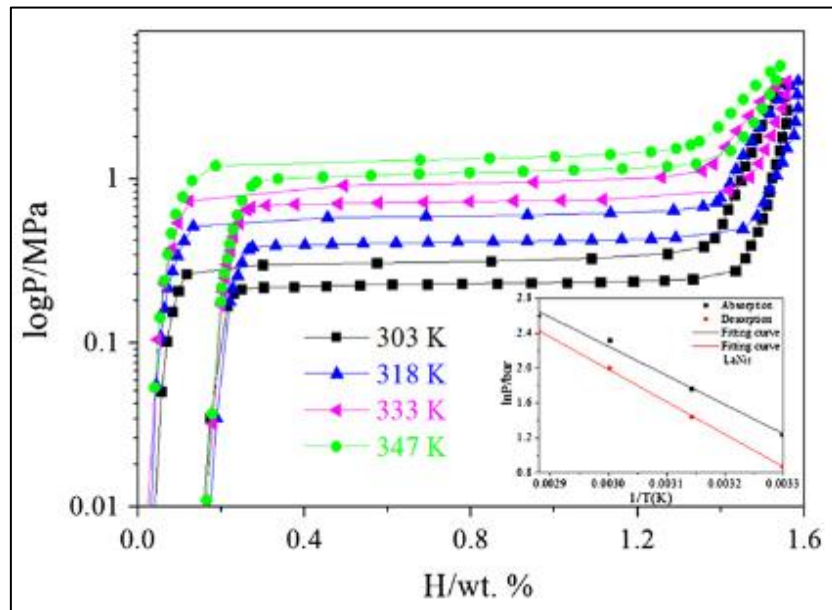


Figure 16 : Courbe de PCT pour LaNi<sub>5</sub> [56]

### 1.3.5 Les hydrures formés à partir des alliages à base de V-Ti-Cr

En dehors des matériaux de type AB, AB<sub>2</sub> et AB<sub>5</sub>, les matériaux à base de vanadium, titane ou chrome, présentent une bonne capacité massique de stockage en hydrogène avec une structure cubique centrée (BCC) [57]. Ces matériaux sont composés d'un élément principal qui peut être le vanadium, le chrome ou le titane, avec un élément secondaire dit le modificateur. Les modificateurs couramment utilisés sont les suivants: le zirconium, le manganèse, le fer, le cobalt, le nickel, le cuivre et le zinc [58]. La quantité de ces modificateurs ne doit pas dépasser 15% dans le but de garder une bonne capacité massique de stockage. La capacité théorique de cette famille est de 3,85 wt%, sous des pressions et températures modérées. Les courbes PCT de ces matériaux présentent deux plateaux de pressions d'équilibre, le premier plateau se manifeste au voisinage de 25°C sous une pression inférieure à 0,068 bar, où l'hydrogène occupe les sites octaédriques dans une structure cubique centrée BCC avec une capacité massique qui atteint 1 wt% [59]. Ensuite, le deuxième plateau se manifeste à 0,68 bar de pression sous 25°C, où l'hydrogène occupe les sites tétraédriques dans une structure cubique face centrée FCC [59]. La capacité massique désorbée, rapportée pour cette famille, est de 2,2 wt% H<sub>2</sub> à température ambiante (25°C), parce que les atomes d'hydrogène occupant les sites octaédriques ont besoin d'une température de l'ordre de 250°C pour être libérés. Cette capacité irréversible sous les conditions ambiantes de température et de pression peut être estimée entre 1 et 1,3 wt%. La variation du volume entre l'hydrure et le matériau pour la première phase est de l'ordre de 15-

17%. Pour la deuxième phase, elle attient 35 à 40% [60].

Plusieurs critères sont à respecter lors du choix d'un composé intermétallique dédié au stockage solide de dihydrogène tels que : les conditions de fonctionnement (pression et température), la résistance à la dégradation lors du cyclage, et la recyclabilité et le prix de production. Dans le paragraphe suivant, tous ces critères seront détaillés.

## **1.4 Choix des composés intermétalliques**

### **1.4.1 Critères généraux**

Les composés intermétalliques les plus favorables pour stocker du dihydrogène en vue du développement de masse de la filière hydrogène doivent satisfaire les critères suivants :

1. Une production à coût raisonnable : le prix de production d'un composé intermétallique pour le stockage solide de dihydrogène doit être minimisé. La minimisation du prix est reliée à celle des éléments purs, et à la technologie de la fabrication. Le choix d'éléments purs abondants dans la nature, et l'amélioration des méthodes de production conduit à la réduction du prix.
2. Une bonne capacité massique de stockage : la bonne capacité massique de stockage est une des caractéristiques les plus importantes, car elle permet de minimiser la masse du système global.
3. Des conditions d'équilibre (pression-température) autour des pressions et des températures ambiantes : qui rendent le système de stockage solide adapté aux plus grand nombre d'applications. Pour cela, les enthalpies de formation des réactions d'absorption/désorption doivent être modérées (de l'ordre de 10 à 30 kJ/mole).
4. Une activation qui ne nécessite ni trop de temps, ni une énergie trop importante (température ou pression élevée)
5. Une bonne résistance au cyclage (faible sensibilité aux polluants) : afin d'assurer une constance de la capacité massique du stockage et d'éviter des traitements de régénération coûteux en temps et en énergie.
6. Une vitesse d'absorption/désorption rapide : qui affecte directement le temps de remplissage/vidange en dihydrogène d'un réservoir de stockage solide, ce qui permet de minimiser la masse embarquée dans certaines applications de mobilité.

### 1.4.2 Particularités des alliages ferro-titanes (TiFe)

Le Fer-Titane est un composé intermétallique de type AB, qui potentiellement a un bel avenir dans le domaine du stockage solide vu ses caractéristiques rappelées ci-après :

- faible coût de fabrication (< 50 euros/kg)
- capacité massique qui peut atteindre 1,9 wt % H<sub>2</sub> [61] couplée à une capacité volumique de 120 kg H<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> [19] (figure 17)
- plateaux d'équilibres d'absorption/désorption de l'ordre de 10 bar et 4 bar respectivement pour la première phase [47]

Ses applications usuelles sont principalement l'alimentation des piles à hydrogène (PEMFC), la réfrigération et les pompes à chaleur.

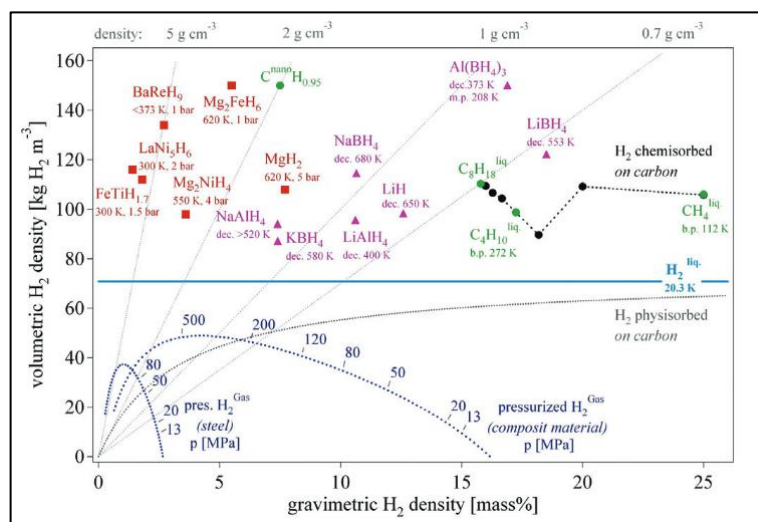


Figure 17 : Densité volumique de stockage de dihydrogène en fonction de la capacité massique [19]

Les différentes contraintes à résoudre pour rentabiliser l'utilisation de ce matériau sont :

- un processus d'activation très difficile : il est rapporté que l'activation du TiFe, se manifeste sous une température de l'ordre de 673 K, sous une pression de 30 bar [62]
- une grande sensibilité aux polluants, en particulier au dioxygène de l'air, (formation d'oxydes en surface) qui rend l'activation très difficile. Il est fortement recommandé de le manipuler sous atmosphère inerte [63].

En comparant les particularités du TiFe avec les critères généraux de choix d'un intermétallique pour le stockage solide de dihydrogène, il en résulte que ce composé remplit les critères suivants :



- prix de production raisonnable
- capacité massique intéressante actuellement.
- conditions de fonctionnement proches des conditions normales (pressions et températures) dues à des enthalpies de formation réduites (environ 30kJ/mole)

Le thème **M2SC (Département Mécanique Appliquée-FEMTO-ST)** ayant des liens étroits avec l'entreprise **MAHYTEC** (Dole-France) spécialiste en technologies innovantes de stockage d'hydrogène, a retenu un alliage à base de TiFe pour le stockage solide du dihydrogène du fait de ses avantages rappelés précédemment. Ce choix a également été motivé par la maîtrise d'un procédé de fabrication industriel par le partenaire **MAHYTEC**, qui assure un matériau aux caractéristiques homogènes.

La composition chimique nominale choisie est:  $\text{TiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$  (substitution du fer par 10% du manganèse). Cette substitution a pour but d'améliorer les conditions d'activation par abaissement de la température de 397°C à 25°C.

La capacité massique du stockage attendue de ce composé est de l'ordre de 1,6 wt %  $\text{H}_2$ , couplée à des conditions de fonctionnement en température et pression modérées. Cette capacité massique n'est pas à la hauteur des objectifs fixés par le DOE (Department of Energy-United states), mais le matériau retenu est une solution fiable, économique et facile à synthétiser à l'échelle industrielle.

Le but essentiel du travail de doctorat, est de caractériser la réaction d'hydruration/déshydruration de ce composé intermétallique par voie expérimentale et d'un point de vue théorique. Ces caractérisations servent à définir des méthodologies d'amélioration des performances du  $\text{TiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$  lorsqu'il est intégré dans un système de stockage solide de dihydrogène. Les performances à améliorer sont : le processus d'activation et les cinétiques d'absorption/désorption.

Dans les paragraphes qui suivent, une étude bibliographique sur les composés intermétalliques à base de TiFe ou le TiFe pur sera présentée. Cette étude bibliographique met en lumière les travaux antérieurs concernant le processus d'activation, et ses méthodologies d'amélioration.

### **1.4.3 Processus de fabrication du $\text{TiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$**

Le processus de production du  $\text{TiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$  consiste à faire fondre ensemble le titane, le fer et manganèse purs dans un four à induction à haute fréquence. Les proportions en masse de chaque élément sont calculées de la façon suivante (Eq.I.16, Eq.I.17 et Eq.I.18):

$$m_{Ti} = N_{Ti} \times M_{Ti} \quad \text{Eq.I.16}$$

$$m_{Fe} = N_{Fe} \times M_{Fe} \quad \text{Eq.I.17}$$

$$m_{Mn} = N_{Mn} \times M_{Mn} \quad \text{Eq.I.18}$$

Où N est le nombre de mole et M est la masse molaire de chaque élément. Pour la composition chimique citée, et pour 1 kg de cet alliage, les proportions massiques sont : 48,4 % fer, 46 % titane, 5,6 % manganèse. Tous les éléments sont placés dans un creuset entouré par un solénoïde, (chauffage par induction) afin d'arriver à la température de fusion pour tous les constituants. Un circuit de refroidissement à eau est également placé autour du creuset pour assurer une bonne évacuation de chaleur à la fin du processus (figure 18). Ce procédé de fabrication est un choix technologique industriel pour la rapidité de la fusion, et la simplicité du système. La puissance modulable du four à induction, évite la perte de masse de l'échantillon par évaporation. De plus il assure l'homogénéité de l'alliage par création d'un régime permanent de transfert de chaleur laminaire dans l'alliage en fusion

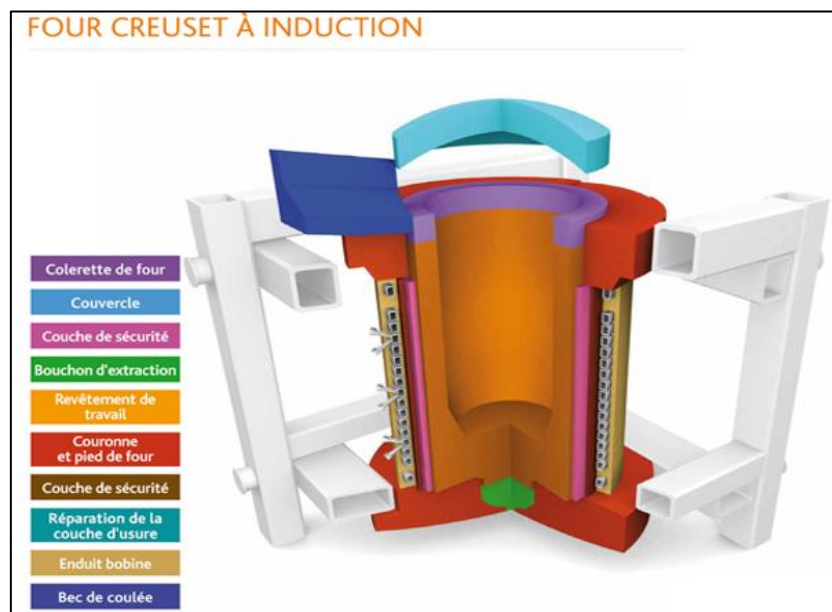
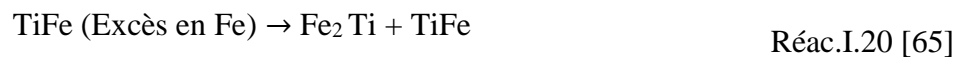
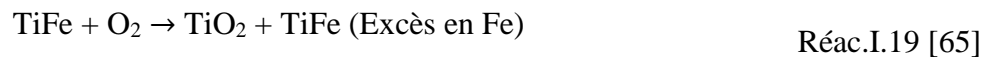


Figure 18 : Schéma simplifié pour un creuset utilisé dans un four à induction [www.calderys.fr]

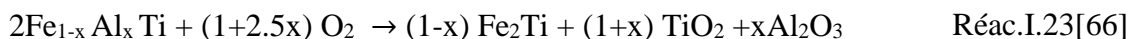
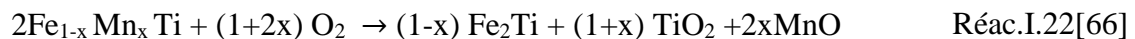
#### 1.4.4 Mécanisme d'activation du TiFe

Comme défini auparavant, l'activation d'un matériau susceptible de former un hydrure, est sa première réaction avec le dihydrogène. La durée d'activation est divisée en deux parties : la durée d'incubation du matériau sous atmosphère hydrogénée, et la première absorption. La durée d'incubation varie d'un matériau à un autre. Le fer-titane est connu pour une activation très difficile. Cet alliage a besoin d'une température de 673 K (397°C), couplée à une pression de 30 bar afin de déclencher la réaction d'absorption de dihydrogène. Kulshreshtha *et al.* [64]

ont rapporté que le processus d'activation du TiFe est relié aux propriétés de la surface du matériau. Ils ont montré que le chauffage du TiFe pendant un temps court (quelques heures sous 625 K = 352°C) dans une atmosphère oxygène, suivi par un traitement sous dihydrogène (chauffage pour quelques heures à 625 K) est très efficace pour la création de clusters de fer sur la surface, sans aucun changement dans la nature du cœur du matériau. Durant le traitement sous dioxygène, la surface du TiFe est modifiée par la formation de sub-oxydes du fer et du titane (les sub-oxydes sont des oxydes qui contiennent une petite quantité d'oxygène). Ensuite le traitement sous dihydrogène (chauffage à 625 K) est capable de réduire les oxydes de fer et de les transformer sous forme métallique, avec création de clusters de fer. Ces clusters sont les responsables de la dissociation du dihydrogène sur la surface du TiFe, et du déclenchement de la réaction de diffusion au cœur du matériau. Kim H *et al.* [65] ont proposé le processus des réactions chimiques qui se produisent à la surface du TiFe lors du traitement sous dioxygène et dihydrogène respectivement:



En plus, ils ont suggéré que les atomes d'hydrogène sont piégés par les clusters de fer formés, et qu'il y a une compétition entre la formation des sub-oxydes et les clusters de fer. Cette constatation est totalement en accord avec celle de Kulshreshtha *et al.* [64], sur le mécanisme d'activation du TiFe. Park C et Lee J [66] ont étudié l'effet du dioxygène sur le mécanisme d'activation du TiFe, ainsi que de l'ajout d'éléments comme l'aluminium et le manganèse sur la vitesse d'activation. Les réactions chimiques intervenant durant l'activation sont alors :



Dans cette étude, il est rapporté que la substitution du fer par un petit pourcentage d'aluminium augmente bien la vitesse d'activation en comparant avec la substitution du fer par du manganèse, et cela provient de la stabilité des sub-oxydes d'aluminium formés durant la réaction d'activation. Cette substitution a pour effet d'arracher l'oxygène de la surface du matériau et de faciliter l'accès d'hydrogène aux atomes de Fe.

Schober T et al [67] ont éliminé l'idée de la création des clusters de fer après chauffage des échantillons. Ils ont proposé un autre mécanisme d'activation qui est constitué des étapes suivantes :

- Le chauffage du TiFe dans le vide, ou sous basses pressions partielles d'oxygène, conduit à la formation d'une surface active catalytiquement ( $\text{TiFeO}_x$ ), à cause de la dissociation de la couche originale d'oxyde dans la matrice du TiFe.
- Une autre activité catalytique provient également du n-TiO<sub>2</sub> lequel est en contact épitaxial avec la matrice du TiFe. Simultanément, des clusters de Fe<sub>2</sub>Ti sont formés comme résultats de la réaction :  
$$2\text{TiFe} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{Ti} + \text{TiO}_2 \quad \text{Réac.I.24 [67]}$$
- De nouvelles surfaces catalytiques du TiFe sont formées grâce à la création de fissurations durant les cycles de désorption après activation.

Les résultats précédents montrent un désaccord concernant le mécanisme réel qui se produit lors de l'activation du TiFe. La confirmation de la création de clusters de fer (Fe), ou de clusters du Fe<sub>2</sub>Ti nécessite d'examiner la surface des particules lors de l'hydrogénation. Plusieurs méthodes servent à examiner la surface durant la réaction:

- DRX (diffraction rayon X),
- XPS (spectrométrie photo électronique X)
- Diffraction et spectrométrie de neutrons...

Par contre, cette étude bibliographique montre que la substitution du fer par du 10% manganèse améliore le processus d'activation du TiFe [66], tout en conservant une bonne capacité massique de stockage. Pour la composition stœchiométrique :  $\text{TiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$ , la capacité massique rapportée est de 1,6 wt.% H<sub>2</sub> [68].

## 1.5 Procédures d'amélioration des performances

Les performances d'une poudre d'alliage dédiée au stockage solide de dihydrogène, sont rattachées au processus d'activation et aux cinétiques d'absorption/désorption. Le terme cinétique d'absorption/désorption induit une ambiguïté du fait, qu'il existe deux types de cinétique : i) cinétique apparente, ii) cinétique chimique. La cinétique apparente rassemble la cinétique chimique avec les effets de la force motrice appliquée au moment de l'absorption/désorption, (écart entre des pressions appliquées et d'équilibre). Par contre la cinétique chimique décrit la réaction sous des conditions constantes de pressions et

températures. Dans notre étude, on s'intéressera aux cinétiques apparentes.

L'amélioration des performances d'un hydrure est rattachée à deux grandes stratégies :

- 1- Stratégie-Matériau
- 2- Stratégie-Système

### **1.5.1 Stratégie-Matériau**

La stratégie matériau est rattachée aux caractéristiques structurales, et morphologiques de l'alliage généralement utilisé sous forme de poudre. Dans ce qui suit, une brève description de ces caractéristiques est proposée:

1. composition chimique
2. structure cristalline
3. surface spécifique de la poudre
4. morphologie des particules
5. taille des particules

La composition chimique de l'alliage influe considérablement sur ses caractéristiques d'hydruration/déshydruration en particulier sa capacité massique et ses domaines d'équilibre.

La structure cristalline d'un matériau donne l'arrangement des atomes dans l'espace, elle est généralement décrite par les paramètres de maille du cristal, le réseau de Bravais et la position des atomes dans l'unité asymétrique du cristal.

La surface spécifique de la poudre désigne le rapport entre la surface réelle et la masse du matériau. Plus cette surface est grande, plus la probabilité de dissociation des molécules de dihydrogène est grande.

La morphologie est un terme qui décrit la forme des particules d'une poudre. Concernant les poudres d'alliages pour le stockage solide, cette caractéristique est reliée directement au processus de production, par exemple la préparation de la poudre par mécano-synthèse, ou la préparation par fusion (four à induction) suivie d'un concassage.

La taille des particules se manifeste comme un paramètre influant sur les cinétiques d'absorption /désorption et directement reliée à la surface spécifique. L'évolution de la taille des particules est liée au nombre de cycles d'absorption/désorption. En effet, le cyclage de la poudre l'amène à converger vers une taille limite de particules, d'où des cinétiques limites en absorption/désorption.

Il est possible d'agir sur ces cinq propriétés physico-chimiques, et en conséquence d'apporter des améliorations significatives sur le comportement en absorption/désorption, en proposant divers traitements, certains ayant un effet mécanique d'autres un effet sur la composition chimique.

### 1.5.1.1 Traitement mécanique

Les traitements mécaniques rapportés dans la littérature sont classés en deux grands types : le broyage planétaire de la poudre et les processus conduisant à des déformations plastiques sévères. Ces deux traitements mécaniques ont tendance à changer les propriétés morphologiques de la poudre initiale. Ne disposant pas des équipements nécessaires, le traitement par déformations plastiques sévères (SPD) ne sera pas présenté par la suite.

Le traitement mécanique par broyage planétaire affecte la poudre comme suit [69] [70]:

- des modifications au niveau structural (amorphisation)
- création de nouvelles surfaces fraîches (non oxydées) capables d'absorber l'hydrogène rapidement
- diminution de la taille des particules, qui converge vers une taille limite.

Dewa M et al [69] ont étudié le broyage à billes comme méthode de préparation mécanique du matériau  $\text{TiFeAl}_x$ . La méthode de préparation est appelé mécano-synthèse et consiste à broyer les éléments purs dans une jarre jusqu'à obtention du produit final. Des composants correspondants à la formule chimique  $\text{TiFeAl}_{0,1}$  ont été introduits dans un broyeur à billes pendant 30 heures. L'échantillon produit a montré une capacité massique de stockage de 1,5 wt%  $\text{H}_2$ , à comparer avec le TiFe brut (1,9 wt%  $\text{H}_2$ ). Sous la même thématique, Emami H *et al.* [70] ont démontré que le traitement mécanique par broyage à billes affecte la microstructure du matériau, et par conséquent stimule le processus d'activation du TiFe, L'échantillon a été broyé pendant 36 heures avec un ratio de 1:4 (masse de la poudre /masse des billes) sous atmosphère inerte, avec une vitesse de rotation de 200 tr/min. La distribution de taille de grains obtenue est présentée dans la figure 19. Les auteurs ont montré que l'amélioration du processus d'activation est en relation directe avec la taille moyenne des cristallites, plus cette taille est réduite plus le temps d'activation du TiFe est réduit.

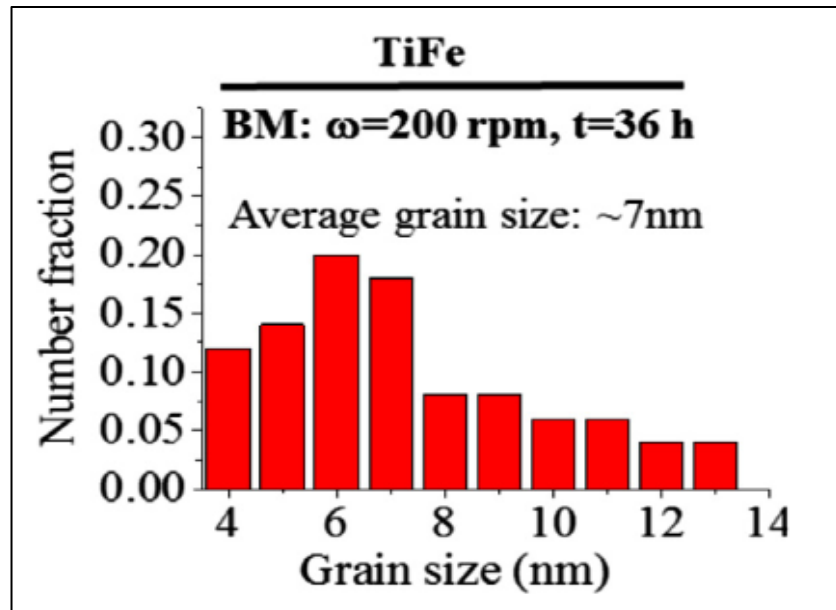


Figure 19 : Distribution de taille après broyage à billes [70]

De la même façon, Aoyagi et al. [71] ont analysé l'effet du broyage à billes sur la première tentative d'absorption d'hydrogène, ou en d'autres termes l'activation. Les résultats trouvés indiquent que le temps d'incubation de la poudre sous dihydrogène est réduit après broyage. Ces résultats sont communs pour les trois types d'intermétalliques étudiés. Le broyage a été fait sous les conditions opératoires suivantes :

- Ratio de 1:13 pour le TiFe, et 1:20 pour le  $Mg_2Ni$  et le  $LaNi_5$
- Vitesse de rotation de 150 tr/min
- Atmosphère inerte (Argon avec degré de pureté de 99,999%)
- Temps de broyage : 1,8, 11 et 86 ks (kilo seconde)

La figure 20 montre une comparaison entre les courbes d'activation pour de la poudre brute de TiFe (sans aucun traitement : 0 ks de broyage) et des échantillons après différentes durées de broyage.

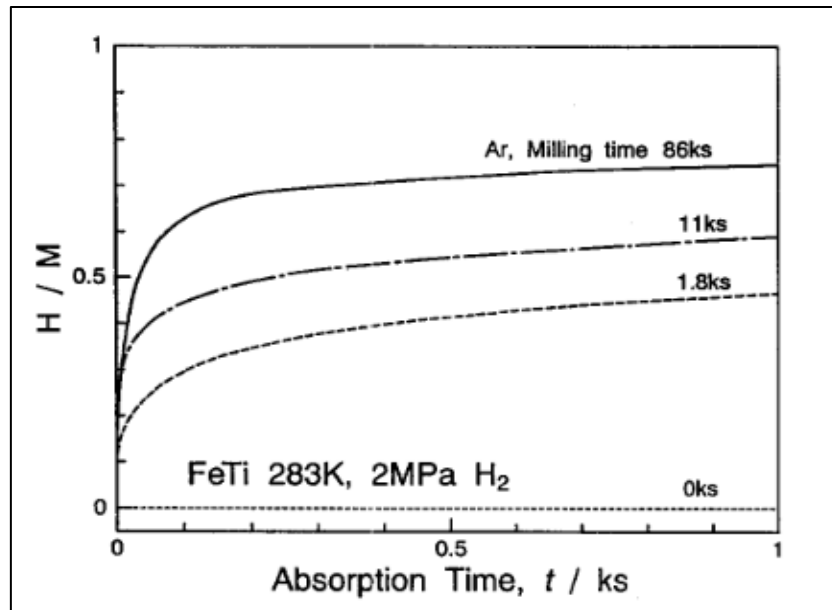


Figure 20 : Comparaison entre les courbes d'activation pour des échantillons de TiFe qui ont subi des broyages de différentes durées [71].

Il est noté clairement que l'échantillon qui n'a pas eu de broyage a une activation très difficile : au bout de 1 ks, l'échantillon n'absorbe rien. Par contre, pour les échantillons broyés, le processus d'activation s'améliore au fur et à mesure avec l'augmentation du temps de broyage.

En suivant ce même axe de traitement de la poudre de TiFe, Harki T et al [72] ont étudié les propriétés d'hydrogénation des alliages de TiFe nanostructurés, ou en d'autres termes les propriétés d'hydrogénation de la poudre de TiFe préparée par mécano-synthèse (broyage à billes de longue durée). Un tel échantillon est préparé à partir des éléments purs de fer et de titane (Fe et Ti) avec des degrés de pureté de 99,9%. Les conditions de préparation sont les suivantes :

- ratio 1:5
- vitesse de rotation de 200 tr/min
- atmosphère inerte (Argon)
- temps de broyage à partir de 5 heures jusqu'à 100 heures

Avec ces conditions de préparation, ils ont trouvé que l'échantillon obtenu après une durée de broyage de 90 heures présente le plus petit diamètre des particules, il est aussi composé d'un mélange d'une phase nanocristalline de TiFe et d'une phase amorphe. La figure 21 montre une comparaison entre les courbes d'absorption et PCT des échantillons suivants : échantillon préparé par fusion à l'arc et échantillon préparé par mécano-synthèse.



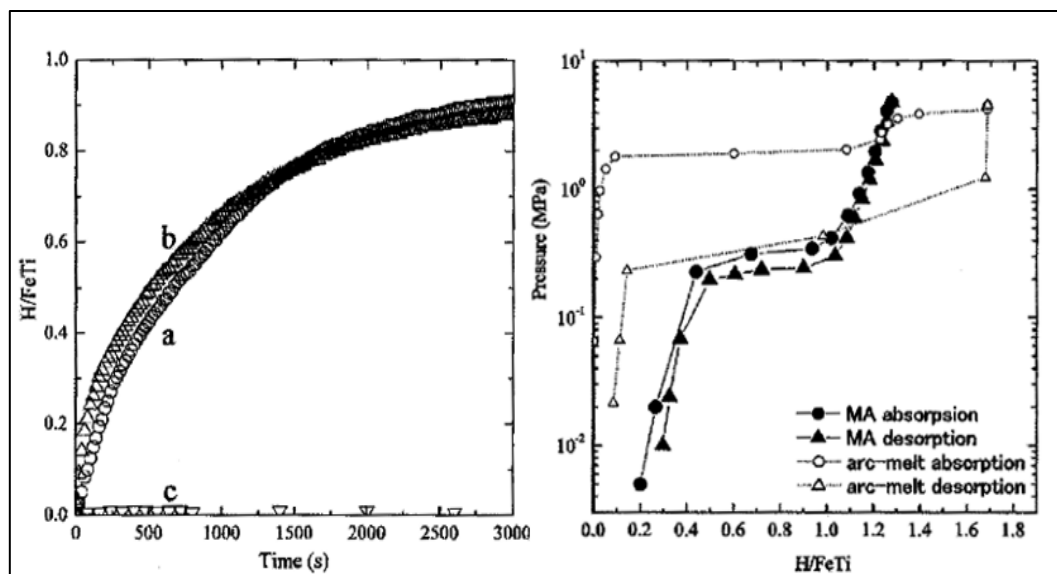


Figure 21 : courbes d'hydrogénation et PCT pour des échantillons du TiFe (a- première hydrogénation et, b- 2ème hydrogénation pour l'échantillon préparé par broyage à billes 90heures, c- échantillon préparé par fusion à l'arc) [72]

La conclusion de ce travail est que l'échantillon préparé par broyage à billes a montré une nette amélioration du processus d'activation, mais aussi une diminution de la capacité de stockage ainsi qu'un abaissement des pressions des plateaux d'équilibre.

En résumant les travaux de recherche menés sur la thématique du traitement mécanique de la poudre d'alliage, la première constatation à tirer est que le processus d'activation est bien amélioré grâce à la réduction de taille des particules et à la création de nouvelles surfaces fraîches en contact avec le dihydrogène. Les poudres traitées par broyage à billes ont montré une réduction de leur capacité de stockage, et cela est dû à la formation de phases amorphes qui n'absorbent plus l'hydrogène [72]. Les plateaux d'équilibre d'absorption et de désorption sont abaissés. Ce décalage a pour conséquence d'augmenter les cinétiques apparentes d'absorption du matériau.

### 1.5.1.2 Modification de composition chimique

Le changement de la composition chimique des poudres d'alliages dédiés au stockage solide de dihydrogène se réfère généralement à l'ajout des certains éléments en petites quantités à la composition initiale de matériau. Cet ajout se fait au moment de la fabrication. Le but est d'améliorer globalement les propriétés d'hydrogénation d'un matériau. Kumar S et al [73] ont étudié l'addition du 3,1% de vanadium (en masse) à du TiFe (TiFe-3,1%V)- la composition massique des deux échantillons est indiquée dans le Tableau 7.

Composition (mass %) of FeTi and FeTi-3.1 mass % V alloy analyzed by wet chemical and XRF analysis, oxygen and nitrogen were below 20 wppm.			
Samples	Fe (mass %)	Ti (mass %)	V (mass %)
1 (FeTi)	55.14	44.85	—
2 (FeTi-3.1 mass% V)	53.23	43.17	3.10

Tableau 7 : composition massique de TiFe et FeTi-3.1%V [73]

Les cinétiques d'absorption ont été mesurées pour les deux échantillons (1- TiFe, 2- TiFe-3.1%V) avec un système de dosage de type Sievert, qui utilise la méthode manométrique. La figure 22 présente une comparaison entre les cinétiques de ces deux échantillons.

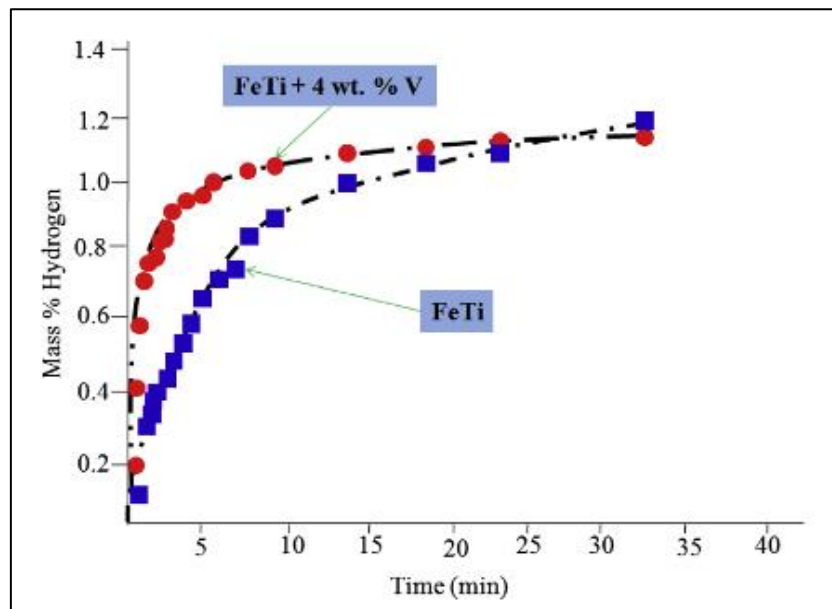


Figure 22 : Comparaison des cinétiques d'absorption entre TiFe et TiFe-3.1%V [73]

L'échantillon contenant du vanadium présente des cinétiques d'absorption nettement plus rapides. Le vanadium accélère la dissociation des molécules de dihydrogène à la surface de l'hydrure métallique [73]. D'autres travaux de recherche ont été menés sur le thème de modification de la composition chimique par Nishimiya et al [74], ils ont étudié l'effet de la substitution de Ti par du Zr (zirconium). La nouvelle formulation chimique du matériau formé est la suivante :  $\text{FeTi}_{1-a}\text{Zr}_a$  ( $a=0.1, 0.2, 0.5$ ). Pour les quatre échantillons étudiés, les courbes PCT de désorption ont été mesurées. Ils ont trouvé qu'avec l'augmentation de la quantité de Zr dans l'alliage, les plateaux de désorption se décalent vers le bas (avec diminution des largeurs de plateaux). La figure 23 montre les courbes de PCT mesurées pour les différentes compositions.

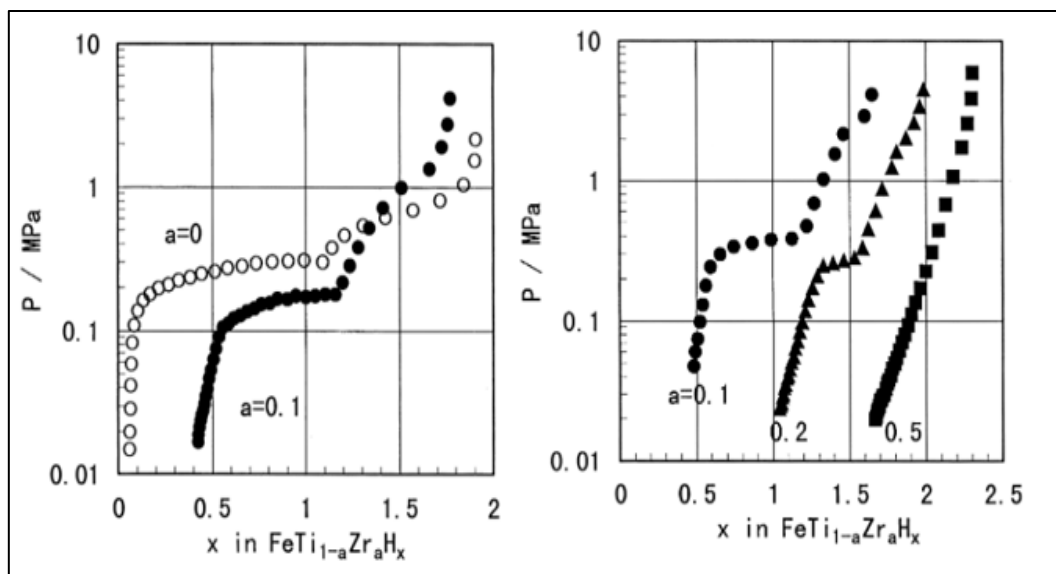


Figure 23 : Comparaison des courbes de PCT (désorption) pour différents pourcentages de Zr [74]

La composition  $\text{TiFe}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$  ( $a=0.5$ ) a montré un bon comportement dans le processus d'activation, ce matériau atteint sa capacité maximale en hydrogène dès le premier essai d'hydrogénation (4 MPa et température standard). La substitution du Ti par du Zr a bien accéléré l'activation, mais il a réduit et incliné les plateaux d'équilibre en désorption.

Antérieurement, il y a eu aussi des travaux de recherche sur la modification de la composition chimique des alliages de TiFe. Nagai H et al [75] ont rapporté l'effet de l'addition simultanée de cuivre ou de niobium avec de l'oxyde de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) sur la composition initiale de TiFe. La figure 24 apporte une comparaison concernant les taux de réaction de l'activation pour différentes compositions. Ils ont trouvé que la composition  $\text{TiFe}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}$ -0.5wt%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (99,5% du  $\text{TiFe}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}$  et 0,5% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) avait la plus grande vitesse d'activation, mais avec une capacité de stockage réduite par rapport à l'alliage sans  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Dans la suite de leurs travaux, ils ont procédé à d'autres campagnes d'essais, qui consistaient à faire varier la quantité de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ajouté ainsi que la quantité de titane substitué par le cuivre ou par le niobium. La figure 25 démontre l'effet de ces modifications sur le processus d'activation de ce matériau. Les résultats obtenus montrent que l'addition simultanée de niobium et de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , selon la formulation  $\text{TiFe}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}$ -2wt%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , donne la meilleure cinétique d'absorption.

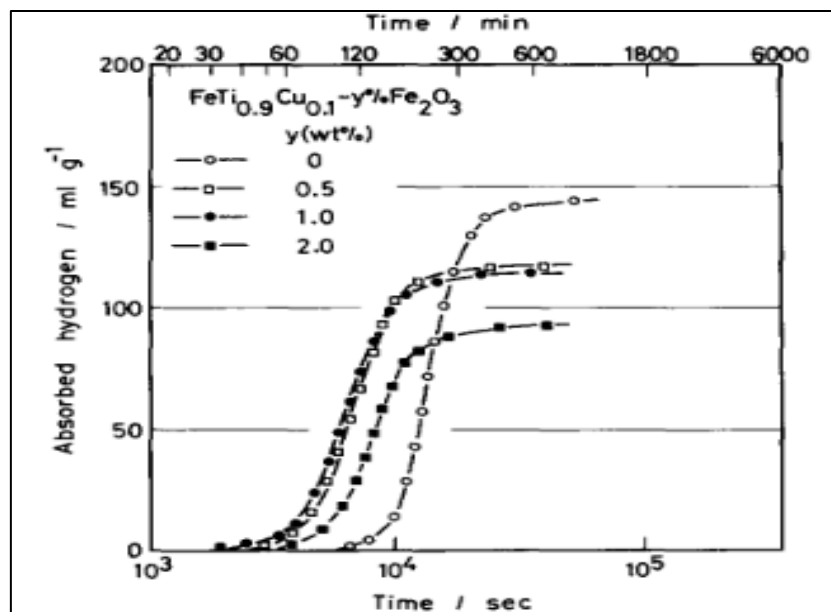


Figure 24 : Processus d'activation pour différentes compositions en oxyde de fer [75]

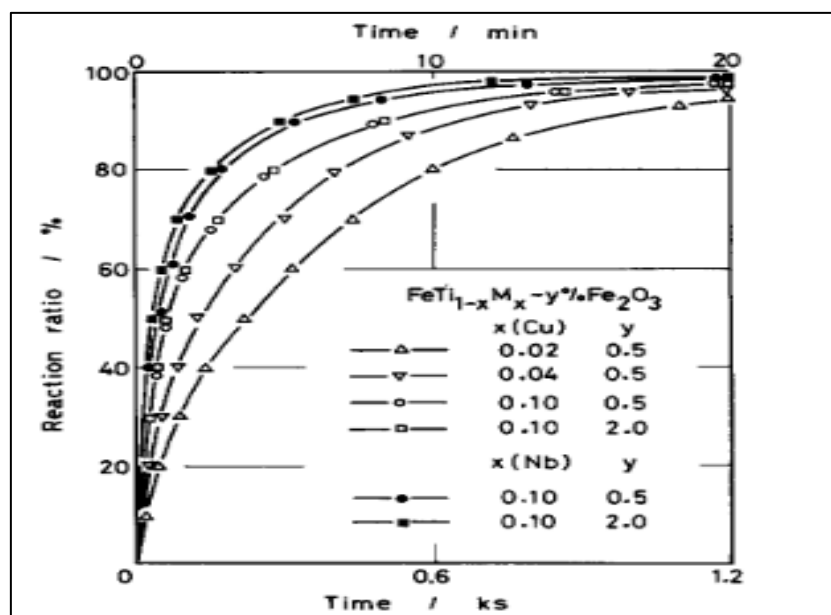
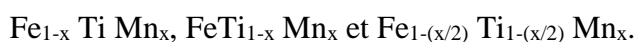


Figure 25 : Cinétiques d'absorption pour différentes compositions en cuivre, niobium et oxyde de fer [75]

Dans le but d'améliorer les propriétés d'activation du TiFe, Nagai H et al [76] ont examiné l'effet de substituer le titane et le fer par du manganèse selon les formules suivantes :



Les premiers résultats concernaient le processus d'activation pour trois compositions différentes :  $\text{TiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$ ,  $\text{TiFe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}$  et  $\text{TiFe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}$ . La figure 26 montre une comparaison des taux de réaction du processus d'activation pour ces trois matériaux.

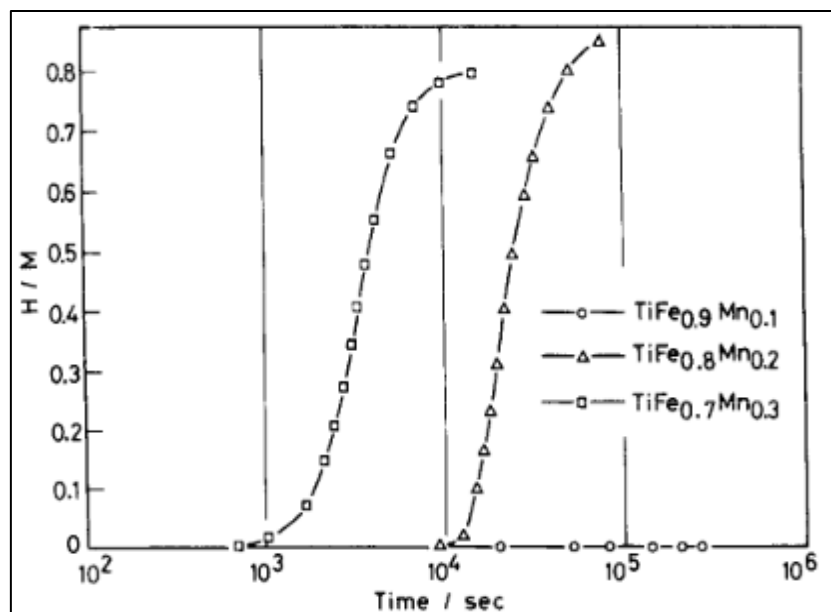


Figure 17 : Comparaison des taux d'activation pour différentes compositions de TiFe en manganèse ( $TiFe_{1-x}Mn_x$ ) [76]

Il s'avère que l'augmentation du taux de manganèse dans le TiFe selon la substitution suivante ( $TiFe_{1-x}Mn_x$ ) accélère le mécanisme d'activation, un taux de 0,1 paraît insuffisant pour améliorer significativement l'activation, par contre après un temps d'incubation de 1000 secondes, la poudre avec une composition atomique de 0,3 de Mn commence à absorber, mais avec une capacité de stockage réduite par rapport à la poudre qui a une composition atomique de manganèse égal à 0,2. Pour les deux autres substitutions ( $Ti_{1-x}FeMn_x$ ,  $Ti_{1-(x/2)}Fe_{1-(x/2)}Mn_x$ ), la figure 27 montre les courbes d'activation et les temps d'incubation nécessaires pour initier l'absorption de dihydrogène.

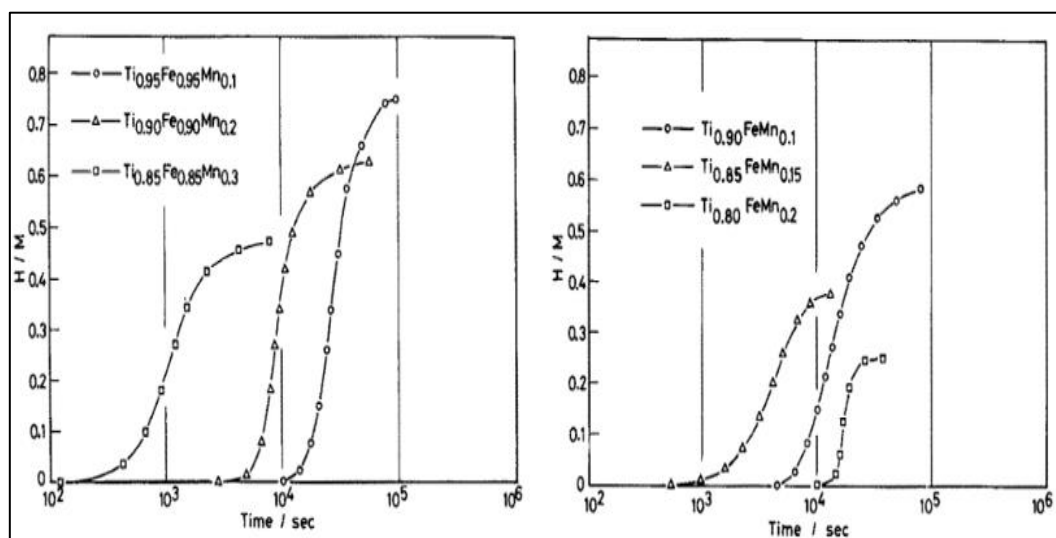


Figure 27 : Comparaison des taux d'activation pour différentes compositions de TiFe en manganèse ( $Ti_{1-x}FeMn_x$ ,  $Ti_{1-(x/2)}Fe_{1-(x/2)}Mn_x$ ) [76]

Ces résultats sont bien en accord avec ceux de la figure 28, à la différence suivante : la substitution du titane seul par le manganèse ou simultanément du fer et du titane conduit à une notable réduction de la capacité de stockage en hydrogène. Après l'étude des processus d'activation, les auteurs ont aussi mesuré les courbes PCT pour les différentes compositions, regroupées sur la figure 28.

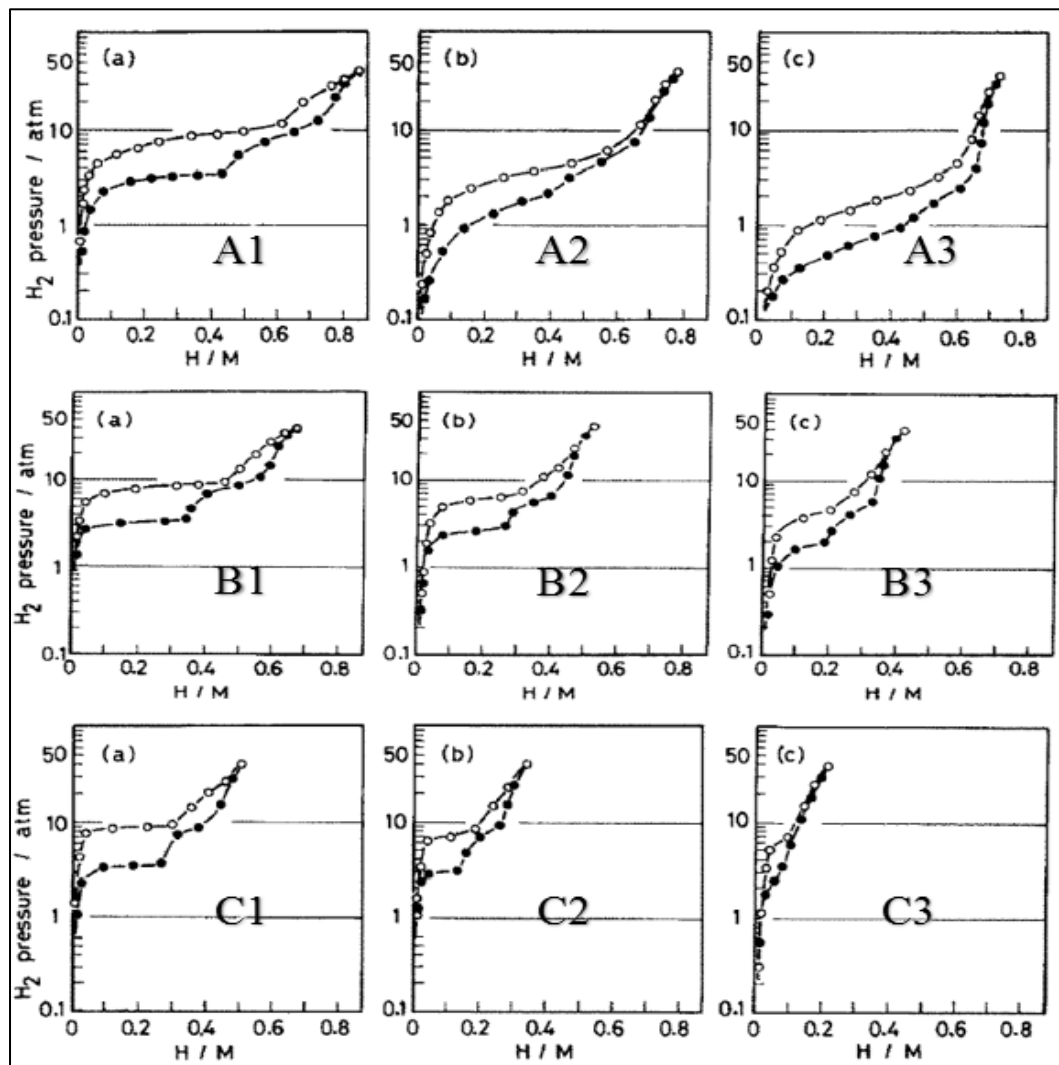


Figure 28 : Courbes PCT pour des différentes compositions : (A1 :  $\text{Fe}_{0.9}\text{TiMn}_{0.1}$ , A2 :  $\text{Fe}_{0.8}\text{TiMn}_{0.2}$ , A3 :  $\text{Fe}_{0.7}\text{TiMn}_{0.3}$ ) (B1 :  $\text{Fe}_{0.95}\text{Ti}_{0.95}\text{Mn}_{0.1}$ , B2 :  $\text{Fe}_{0.9}\text{Ti}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$ , B3 :  $\text{Fe}_{0.85}\text{Ti}_{0.85}\text{Mn}_{0.3}$ ) (C1 :  $\text{Ti}_{0.9}\text{FeMn}_{0.1}$ , C2 :  $\text{Ti}_{0.8}\text{FeMn}_{0.2}$ , C3 :  $\text{Ti}_{0.7}\text{FeMn}_{0.3}$ ) [76]

En conclusion générale sur les modifications de composition chimique, la plupart des résultats ont montré des améliorations significatives sur le processus d'activation du TiFe. Quelques tests ont montré des améliorations sur les cinétiques d'absorption, mais pas sur les cinétiques de désorption. Toutefois, ces traitements ont diminué la capacité massique maximale de stockage en hydrogène.

## 1.5.2 Stratégie-Système

La stratégie-système consiste dans sa globalité à améliorer les conditions de fonctionnement d'un réservoir de stockage solide de dihydrogène. Au cours des deux réactions (absorption et désorption), les conditions de fonctionnement peuvent être décrites à partir des interactions entre les trois paramètres suivants:

- température de fonctionnement
- pression appliquée
- efficacité des échanges thermiques entre le réservoir et le milieu extérieur

Il peut se comprendre aisément que la température de fonctionnement du système est l'un des facteurs les plus importants qui influe sur le temps de remplissage/vidange d'un réservoir à hydrure. Au cours de l'absorption, il y aura une génération de chaleur dans le réservoir à cause du caractère exothermique. Par conséquent, la température du réservoir augmente en faisant augmenter en même temps la pression d'équilibre, ce qui peut conduire à une interruption de la réaction. Dans la même logique de raisonnement, il y aura besoin de fournir de la chaleur au système pendant la désorption. A partir de cette brève description, du comportement thermique d'un réservoir à hydrure, les conditions d'amélioration du temps de remplissage/vidange sont le sujet de l'état de l'art dans les paragraphes suivants.

### 1.5.2.1 Echangeurs de chaleur

La bonne gestion thermique du système entier engendre les bonnes caractéristiques opérationnelles du réservoir. Timothée et al [77] ont étudié l'effet de la variation du flux de refroidissement sur le temps de remplissage en dihydrogène, le matériau est le  $Ti_{1.1}MnCr$ , et l'échangeur de chaleur utilisé dans cette étude est un échangeur de chaleur tubulaire. En augmentant l'intensité du flux de refroidissement, la température interne du réservoir converge plus rapidement vers sa valeur initiale, en gardant par conséquent une bonne force motrice (écart entre pression appliquée réelle et pression d'équilibre) pour la réaction d'absorption. Cette convergence rapide de la température interne indique une bonne efficacité de la gestion thermique du réservoir, ce qui est rattaché directement au coefficient de la convection thermique du flux de refroidissement. Dans le tableau 8, les coefficients de convection en fonction du flux de refroidissement sont indiqués.

Flux massique (g/s)	Coefficient de convection $h$ ( $W/m^2k$ )	Corrélation utilisée
0,006	900	Hausen
0,013	1100	Hausen
0,06	7200	Petukhov
0,16	17000	Petukhov
0,32	30000	Petukhov

Tableau 8: Coefficient de convection en fonction du flux de refroidissement [77]

D'autre part, Tsutomu et al [78] ont examiné l'effet de l'implémentation d'un échangeur de chaleur à ailettes. L'idée de l'utilisation d'un échangeur de ce type est d'augmenter la surface d'échange thermique afin de gérer rapidement tout changement brusque de température. Normalement, avec l'augmentation de la surface d'échange thermique, l'efficacité du système augmente en améliorant les temps de remplissage et vidange du réservoir. Par ailleurs, Satya Sekhar *et al.* [79] ont proposé une analyse de performance pour un réservoir à hydrure qui est couplé avec différents types d'échangeurs de chaleur. Dans leur étude, les types d'échangeurs de chaleur se divisent en deux catégories : interne et externe. Dans le cas interne, les formes étudiées sont les suivantes : échangeur tubulaire rectiligne et échangeur hélicoïdal (forme d'hélice). En revanche, dans le cas externe, les formes étudiées sont des échangeurs avec ou sans ailettes. L'étude de ces familles d'échangeurs de chaleur a montré que, pour la gestion thermique par implémentation interne ou externe, la dynamique de remplissage a été améliorée dans l'ordre d'efficacité par : gestion interne (échangeur tubulaire rectiligne), gestion externe (échangeur sans ailette), gestion interne (échangeur hélicoïdal) et enfin gestion externe (échangeur avec des ailettes transversales). Le sujet de l'optimisation des échangeurs de chaleur dans les réservoirs à hydrures a encore de l'importance car ces résultats servent à concevoir le système pour améliorer le temps de remplissage/vidange. Raju *et al* [80] ont encore présenté une optimisation entre trois types d'échangeurs de chaleur : échangeur de chaleur multitubes parallèles interconnectés par des ailettes, échangeur de chaleur hélicoïdal, échangeur de chaleur multitubes parallèles. La figure 29 représente un dessin schématisé de ces trois types d'échangeurs de chaleur.



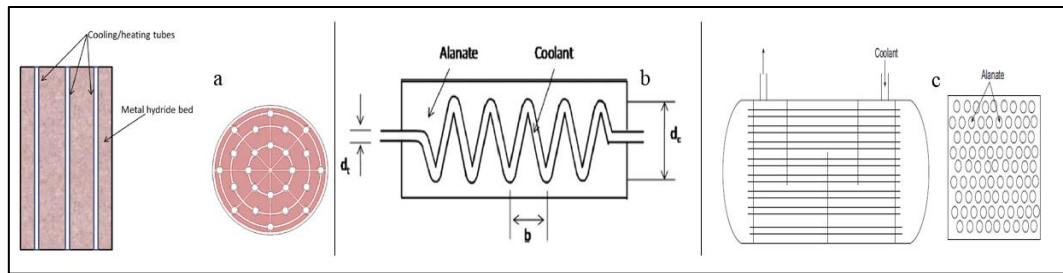


Figure 29 : Types d'échangeurs de chaleur étudiés par Raju et al. [80] (a- échangeur multitubes interconnectés par des ailettes, b-échangeur hélicoïdal, c- échangeur multitubes parallèles)

Les résultats ont montré que l'échangeur à forme hélicoïdale assure une gestion thermique optimum pour les réservoirs à hydrure. Dans le même but d'optimisation des échangeurs de chaleur, d'autres types ont été développés et étudiés par Garrison et al [81]. La figure 30 montre les deux types utilisés dans leur étude. Cette étude a montré que l'échangeur tubulaire à ailettes transversales a une efficacité thermique meilleure que l'échangeur à ailettes longitudinales. Concernant les réservoirs à hydrure, le mécanisme du refroidissement en cas d'absorption est le suivant : le fluide qui est situé à proximité de l'hydrure commence à se réchauffer et à se vaporiser tout en diffusant le long du tube pour arriver à un dissipateur thermique (système de refroidissement), où il libère la chaleur emmagasinée dans le milieu extérieur. En cas de désorption, le mécanisme inverse de transfert se produit (la chaleur sera apportée d'une source extérieure vers le réservoir à hydrure).

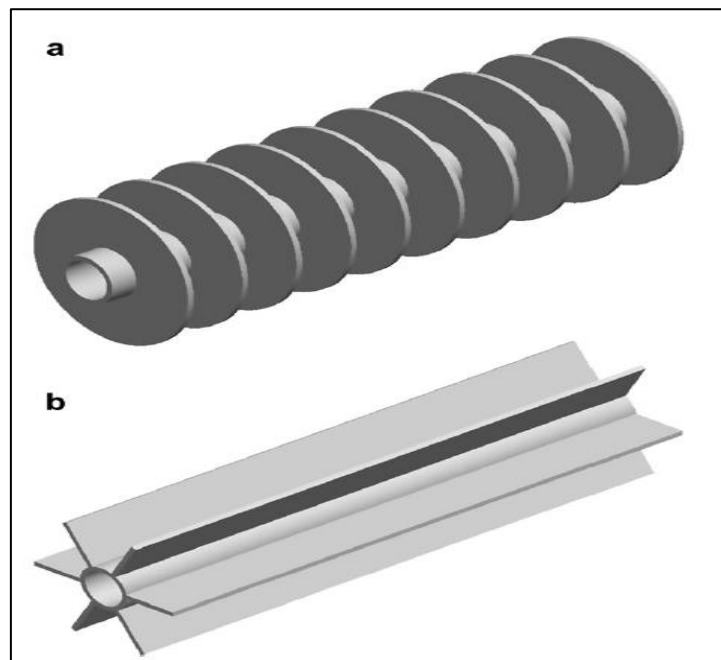


Figure 30 : Types d'échangeurs de chaleur étudiés par Garrison et al. [81] (a- échangeur tubulaire à ailettes transversales, b- échangeur tubulaire à ailettes longitudinales)

Liu et al [82] ont étudié sous forme théorique le rôle des ‘heat pipes’ (dispositif pour le transfert de chaleur par transition de phase) dans l’amélioration du temps de remplissage d’un réservoir à hydrure. Leur étude a indiqué que l’utilisation des ‘heat pipes’ accroît le taux d’absorption, et par conséquent diminue le temps de remplissage. De plus, cette étude a révélé que l’efficacité des transferts thermiques dépend du rayon des tubes (‘pipes’), cette efficacité augmente en réduisant la valeur du rayon. Chung C et al [83] ont trouvé expérimentalement que l’utilisation des ‘heat pipes’ dans les réservoirs à hydrures affecte positivement la vitesse d’absorption et de désorption, la figure 31 montre, dans le cas d’absorption, l’amélioration du temps de remplissage.

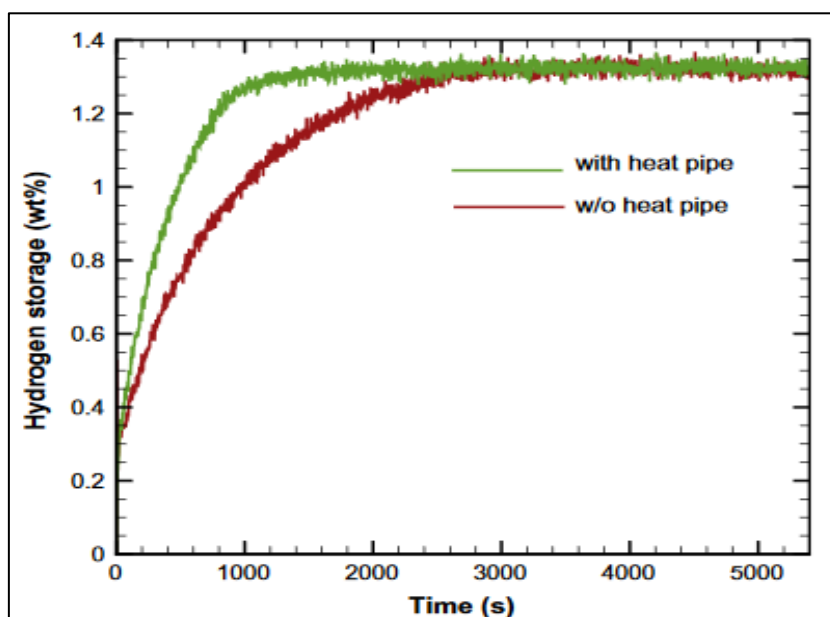


Figure 31 : Temps de remplissage pour deux configurations (avec et sans ‘heat pipes’) [83]

A partir des travaux de recherche cités, il s’avère que la gestion thermique d’un système de stockage solide de dihydrogène est le facteur majeur qui influe sur l’efficacité du remplissage/vidange d’un réservoir. Plusieurs stratégies d’implémentation d’échangeurs de chaleur ou de ‘heat pipes’ peuvent être envisagées, seule l’étude d’optimisation de ces systèmes indique la stratégie et les types les plus efficaces.

Le couplage du réservoir à hydrure avec un échangeur de chaleur, sera abordé lors de l’étude théorique de la réaction de stockage dans la poudre d’alliage  $\text{TiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$  (chapitre 4). La configuration de l’échangeur de chaleur qui sera alors utilisé est mono-tubulaire rectiligne comme celui de Sekhar et al. [79]. La différence sera l’échange thermique externe (le fluide caloporteur circulant dans l’espace annulaire sur la surface extérieure du réservoir, avec une circulation longitudinale). Ce type d’échangeurs de chaleur concerne toute la surface d’échange

avec le réservoir, ce qui a pour effet d'améliorer les performances des échanges thermiques.

### 1.5.2.2 Amélioration de la conductivité thermique de la poudre d'alliage

Une autre méthode pour améliorer le temps de remplissage/vidange d'un réservoir est d'augmenter la conductivité thermique de la poudre afin de faciliter les échanges de chaleur avec le milieu extérieur.

Plusieurs méthodes ont été étudiées afin d'améliorer la conductivité thermique de la poudre, parmi lesquelles, la méthode du compactage de la poudre (création de pastilles) et la méthode d'addition d'éléments bons conducteurs thermiques à la poudre (ajout de graphite, cuivre, aluminium...) Pour la méthode du compactage, le processus consiste à fabriquer des pastilles de poudre sous des hautes pressions pendant une longue durée. Le compactage induira une augmentation du taux de contact entre les particules, ce qui créera des chemins pour le transfert de chaleur par conduction. Les travaux de recherche qui sont cités dans ce paragraphe ne correspondent pas à la poudre de TiFe, mais la même logique de traitement pourrait être adoptée.

Sur le sujet du compactage de la poudre, Kim K et al [84] ont étudié l'effet du compactage de la poudre de  $\text{LaNi}_5$  sur l'amélioration de la conductivité thermique et l'effet sur les cinétiques d'absorption des pastilles formées. Dans leur étude, ils ont rapporté que la conductivité thermique de la poudre du  $\text{LaNi}_5$  est initialement  $0,1 \text{ W/mK}$ . Après compactage, cette conductivité thermique subit une forte amélioration et vaut environ  $3 \text{ W/mK}$ . La figure 32 décrit le procédé, ainsi que les pastilles réalisées.

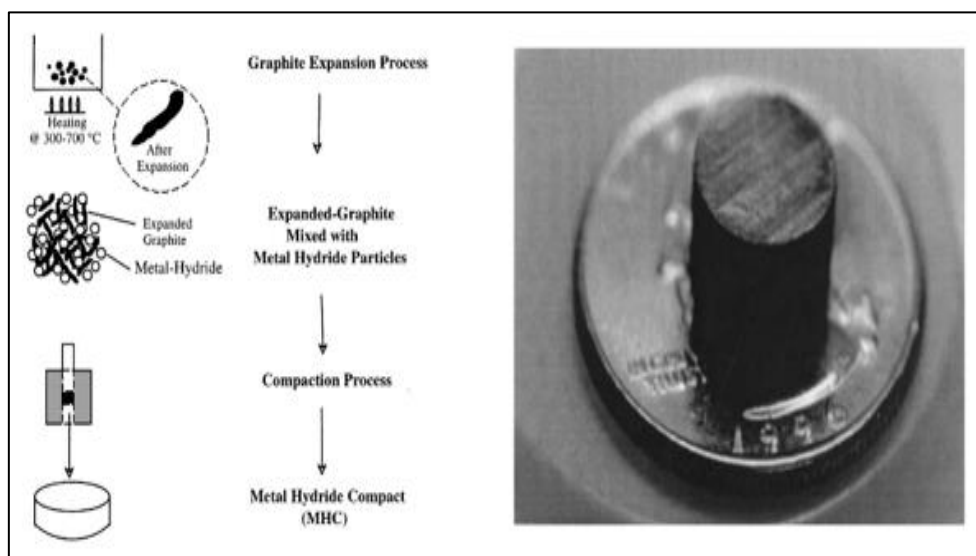


Figure 32 : Processus de compactage et pastilles réalisées [84]

Sur le même type de matériau (LaNi<sub>5</sub>), Ron M et al [85] ont montré que la conductivité thermique a été améliorée pour atteindre 32,5 W/mK par l'addition de 20% massique d'aluminium à la poudre en suivant un processus de compactage. Cette amélioration a eu un effet direct sur les cinétiques d'absorption. La figure 33 montre une comparaison de ces cinétiques.

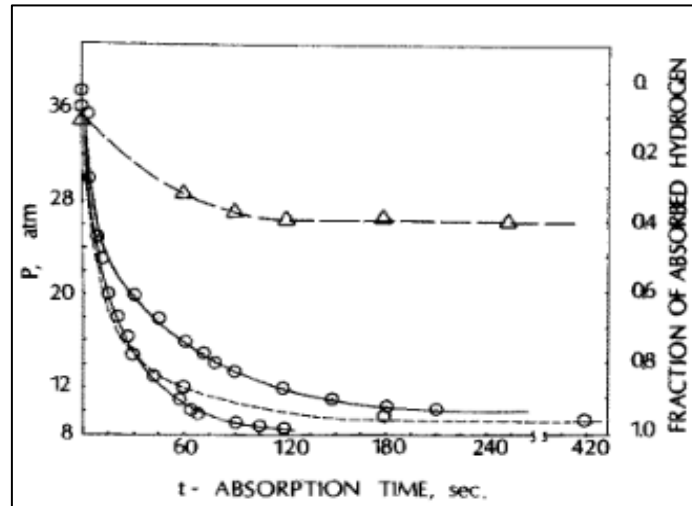


Figure 33 : cinétique d'absorption pour LaNi<sub>5</sub> (Δ) et LaNi<sub>5</sub> + 20 wt.% Al (o) [85]

De la même façon, Wang H et al [86] ont recherché aussi l'amélioration de la conductivité thermique de la poudre de LaNi<sub>5</sub> en introduisant de la mousse d'aluminium dans le réservoir à hydrure avant de le remplir de poudre de LaNi<sub>5</sub>. Les cinétiques d'absorption ont montré une augmentation significative en présence de mousse d'aluminium. La figure 34 présente les cinétiques d'absorption pour différentes configurations du système de refroidissement.

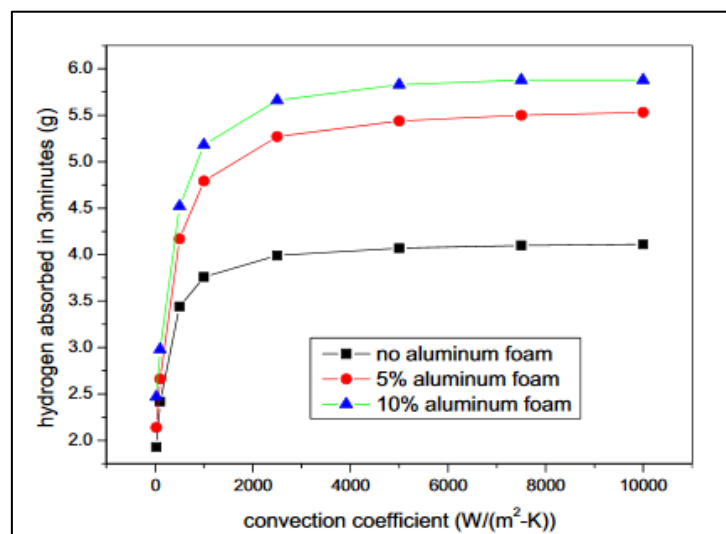


Figure 34 : Cinétique d'absorption pour la poudre LaNi<sub>5</sub> (pendant 3 minutes) [86]

Il est clair, que les cinétiques d'absorption sont plus grandes pour la configuration du système avec la plus grande quantité de mousse d'aluminium, couplée à un plus grand coefficient de convection.

### 1.5.2.3 Pile à hydrogène (PEMFC)

Dans les paragraphes suivants est présentée une description simplifiée de la pile à hydrogène PEMFC, qui peut servir de source de chaleur extérieure intervenant dans la stratégie système d'amélioration des performances des réservoirs.

Les trois formes du stockage d'hydrogène (gazeux, liquide et solide) peuvent être exploitées pour alimenter une pile à combustible afin de produire de l'énergie électrique. Les différents types des piles sont :

- PEMFC (pile PEMFC : Proton exchange membrane)
- PAFC (pile à acide phosphorique)
- SOFC (pile à oxyde solide)

Le type PEMFC est le sujet des paragraphes qui suivent, elle est définie comme équipement de haute densité de puissance qui fonctionne sous de basses températures (80°C), et présente un taux de corrosion lent ainsi qu'un processus de démarrage/arrêt rapide [87].

Les composants d'une pile à hydrogène sont les suivants :

- Membrane électrolyte polymère qui ne conduit que les ions chargés positivement, et bloque les électrons, l'épaisseur de la membrane est de l'ordre de 20 microns.

- Couches catalytiques : elles comprennent des particules de platine de taille nanométrique dispersées et mélangées avec un polymère à conduction ionique. Du côté de l'anode, le platine permet l'oxydation des molécules de dihydrogène et la formation de protons et d'électrons. Au contraire, du côté de la cathode, la platine permet la réduction des molécules d'oxygène avec les protons générés par l'anode. Ces deux réactions (oxydation d'hydrogène et réduction d'oxygène) produisent un courant électrique et de la vapeur d'eau couplés à une génération de chaleur.

- Couches à diffusion de gaz : elles facilitent le transport des corps réactionnels dans les couches catalytiques d'anode et de cathode, ainsi que l'élimination de l'eau produite.

Sur les figures 35 et 36, un schéma général du processus électrochimique qui se produit dans une pile à hydrogène PEMFC ainsi que la courbe de polarisation (perte de tension) sont

présentés.

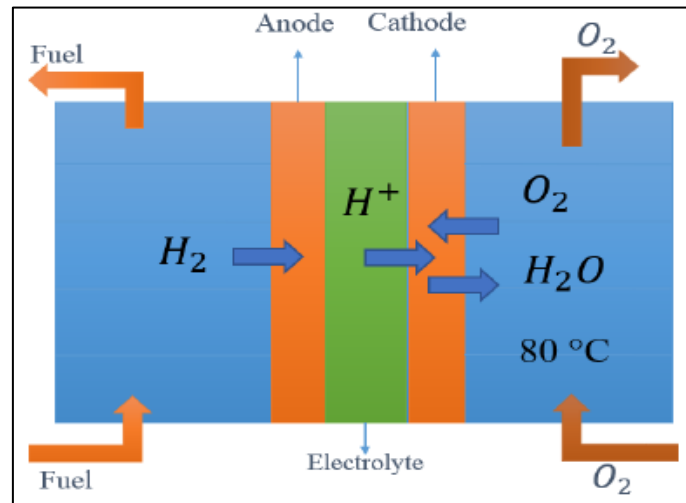


Figure 35 : Schéma général d'une pile à hydrogène PEMFC

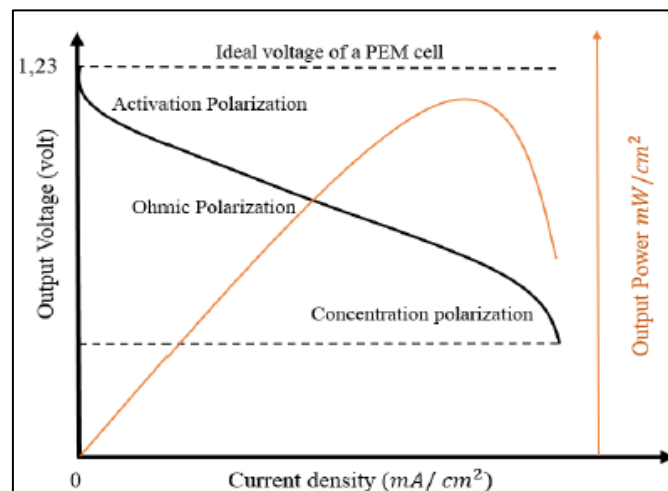
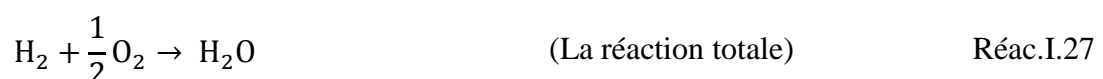
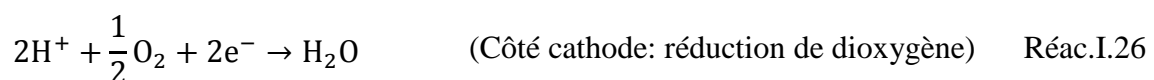
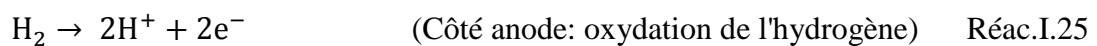


Figure 36 : Courbes de polarisation et la puissance générée en fonction de la densité du courant

Les réactions (Réac.I.25, Réac.I.26 et Réac.I.27) - représentent la réaction chimique qui se produit aux deux électrodes (anode et cathode), ainsi que la réaction totale.



Les piles à hydrogène PEMFC, en tant que sources de production d'énergie, ont un rendement qui est lié aux pertes globales au cours de la période de travail. Ces pertes peuvent être décomposées en trois parties:

- les pertes d'activation: ces pertes sont dues à la nécessité d'une certaine quantité d'énergie pour déclencher la réaction chimique, ce qui induit une chute de tension non linéaire, elles se situent sur le côté anode et cathode.

- les pertes ohmiques: la résistivité électrique de la membrane électrolyte polymère, et la couche de catalyseur produisent des chutes de tension appelées les pertes ohmiques.

- les pertes de transport de masse: elles sont dues à la différence de la concentration des réactifs des deux côtés de la couche de catalyseur, ce qui conduit à la variation de pression partielle et à une chute de tension dans la cellule.

De nombreux travaux ont été menés afin de décrire théoriquement, le comportement d'une pile à combustible PEMFC lors d'une alimentation en hydrogène.

### **Différence de potentiel développée par une pile PEMFC**

La différence de potentiel générée entre les deux bornes positive et négative est calculée en se basant sur la loi de Nerset [87], elle s'écrit de la façon suivante (Eq.I.19) :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left[ \frac{P_{H_2} (P_{O_2})^2}{P_{H_2O}} \right] \quad \text{Eq.I.19}$$

Où, E est la différence de potentielle de Nerset (réelle),  $E^0$  est la différence de potentiel idéale,  $P_{H_2}$ ,  $P_{O_2}$  et  $P_{H_2O}$  sont les pressions partielles d'hydrogène, d'oxygène et de la vapeur d'eau respectivement.

Cette différence de potentiel idéale est calculée à partir la loi de Faraday comme suit (Eq.I.20) :

$$E = \frac{-\Delta G}{nF} = \frac{237.340 \text{ (J/mol)}}{2 \times 96.485 \text{ (A S mol)}} = 1.229 \text{ Volts} \quad \text{Eq.I.20}$$

En développant la formule de Nerset, la différence de potentiel réelle est (Eq.I.21) :

$$E = \frac{-\Delta G}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \left[ \frac{P_{H_2} (P_{O_2})^2}{P_{H_2O}} \right] \quad \text{Eq.I.21}$$

$$E = - \left[ \frac{\Delta H}{nF} - \frac{T\Delta S}{nF} \right] + \frac{RT}{nF} \ln \left[ \frac{P_{H_2} (P_{O_2})^2}{P_{H_2O}} \right] \quad \text{Eq.I.22}$$

$$E = 1.229 - 0.083 \times 10^{-3} \times (T - 298.15) + 4.3085 \times 10^{-5} T \times \ln \left[ \frac{P_{H_2} (P_{O_2})^2}{P_{H_2O}} \right] \quad \text{Eq.I.23}$$

Une deuxième caractéristique électrique est le courant délivré par la pile. L'intensité peut être calculée de la façon suivante (Eq.I.24):

$$I = 2FJ_{H_2} = 2FJ_{H_2O} = 4FJ_{O_2} \quad \text{Eq.I.24}$$

Où  $J$  représente le flux de diffusion en mole/m<sup>2</sup>S.

Pour plus de détails sur la modélisation dynamique d'une pile à combustible PEM, se référer à l'annexe A.I.1

### **Couplage entre PEMFC et réservoir à stockage solide de dihydrogène**

La plupart du temps, la pile à hydrogène PEMFC est couplée avec des systèmes de stockage d'hydrogène gazeux [88]. Pour des raisons introduites ci-dessous, le couplage de la pile à hydrogène PEMFC avec un réservoir de stockage solide s'avère très intéressant. Il garantit un facteur de sécurité élevé, une bonne compacité du système (à faible coût) et une haute pureté du dihydrogène fourni [89]. Le défi qui est abordé est d'assurer un temps d'alimentation suffisant en flux de dihydrogène pour la pile PEMFC.

Le couplage entre pile à hydrogène et un réservoir à hydrure est thermodynamiquement limité par le flux de dihydrogène qui sort du réservoir et vient alimenter la pile sous une valeur constante pendant un temps prédéfini.

De nombreuses solutions sont proposées afin d'améliorer l'efficacité du flux de dihydrogène (le temps de couverture). Anggito et al [90] ont discuté de l'idée de ponts thermiques entre les lits hydrure et la pile PEMFC en utilisant des caloducs (heat pipes), ils démontrent que l'augmentation de la vitesse de réaction de désorption est liée de manière significative à la conduction de la chaleur de la pile PEMFC au lit d'hydrure. Dans le même sens, Evangelos et al [91] ont examiné l'interaction entre une pile SOFC et un lit d'hydrure, ils ont montré qu'en utilisant une enveloppe chauffante externe couplée à la chaleur de rayonnement provenant de la pile SOFC, le taux de désorption dans le lit d'hydrure a été améliorée.

Coupler une pile de type PEMFC, et un réservoir à hydrure nécessite de mener une étude thermodynamique, afin de trouver la conception idéale du réservoir. Cette étude est composée des étapes suivantes :

- estimer le courant électrique que la pile va devoir fournir (la charge)



- calculer le flux de dihydrogène requis pour alimenter la pile
- trouver la bonne configuration du réservoir (masse de la poudre d'alliage et dimensionnement)
- trouver les bonnes conditions de fonctionnement de température

Réussir une telle étude conduit à un bon fonctionnement du réservoir de stockage et évite toute forme de défaillance du système (réservoir à hydrure + pile PEMFC)

## **Bilan de l'étude bibliographique**

Considérant les problèmes environnementaux causés par la combustion de produits pétroliers dans le monde, l'utilisation de dihydrogène s'avère plus pertinente du point de vue écologique comme vecteur d'énergie verte : sa combustion ne produit que de l'eau et de la chaleur. L'atome d'hydrogène est lié à des molécules et des atomes au travers de liaisons chimiques (covalentes et ioniques) et pour cela, différentes méthodes sont identifiées pour sa production :

- par vaporeformage de gaz naturel
- par oxydation partielle
- par gazéification du charbon
- par électrolyse de l'eau
- par voies biologiques
- par des cycles thermochimiques

L'un des problèmes majeurs qui freine actuellement l'utilisation de ce vecteur énergétique est l'absence d'un moyen de stockage sûr, efficace et de prix abordable. Actuellement, les méthodes existantes de stockage de dihydrogène sont les suivantes :

- 1- Stockage gazeux
- 2- Stockage liquide
- 3- Stockage dans les matériaux poreux par physisorption (adsorption)
- 4- Stockage dans les matériaux complexes
- 5- Stockage solide dans les composés intermétalliques

Pour des raisons de sécurité et de densité volumique, les stockages gazeux et liquide peuvent être avantageusement remplacés par le stockage solide, comme par exemple dans les intermétalliques. Les alliages à base de TiFe forment des hydrures qui ont l'avantage d'être

constitués d'éléments abondants sur terre, et facilement recyclables.

Ces matériaux, peuvent absorber le dihydrogène sous des pressions et des températures modérées, leur capacité massique maximale est de 1,9 wt% H<sub>2</sub>. Ils présentent une bonne compacité en comparaison avec les systèmes de stockage gazeux et liquide.

Les chercheurs au Département Mécanique Appliquée en collaboration avec l'entreprise **MAHYTEC** ont décidé de mener un travail de caractérisation et d'amélioration de performances de la réaction d'hydruration/déshydruration de la poudre d'alliage TiFe<sub>0.9</sub>Mn<sub>0.1</sub> (substitution du fer par 10% de manganèse). Les performances de la réaction d'hydruration/déshydruration sont rattachées au processus d'activation et aux cinétiques apparentes d'absorption/désorption. Selon la littérature, deux stratégies d'amélioration peuvent être abordées : stratégie système et stratégie matériau.

La stratégie système consiste à améliorer les conditions opérationnelles de fonctionnement du réservoir à hydrure, le traitement majeur visé est l'amélioration des transferts thermiques entre le milieu extérieur et le système. Beaucoup de travaux concernant l'amélioration et l'optimisation des échangeurs thermiques ont déjà été entrepris dans la communauté scientifique.

Pour la stratégie matériau, les traitements majeurs sont les suivants : le traitement mécanique par broyage planétaire à billes, et le changement de la composition chimique. Les traitements mécaniques et les actions à effet chimiques affectent le processus d'activation, et les cinétiques d'absorption/désorption.

A partir de la revue bibliographique menée sur la poudre TiFe, une méthodologie de traitement selon la stratégie matériau pour améliorer les performances est définie : le broyage planétaire à billes. Le premier résultat attendu de ce traitement est l'amélioration du temps d'activation. Pour la stratégie système, le couplage du réservoir avec un échangeur de chaleur mono-tubulaire sera entrepris d'un point de vue théorique. Les effets induits sur les temps de remplissage/vidange seront expliqués.

Par ailleurs, et en dehors de cette étude bibliographique, un autre traitement selon la stratégie matériau sera présenté. Ce traitement dit thermo-chimique, conduit à des améliorations dans les performances de la poudre et surtout une diminution importante du temps d'activation. L'idée de ce traitement se base sur les protocoles expérimentaux suivis lors de l'activation de la poudre d'alliage TiFe (se référer au paragraphe 1.4.4).

Dans la suite des travaux d'amélioration sur les performances de la réaction d'hydruration/déshydruration de la poudre d'alliage  $\text{TiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$ . Un système consommateur de dihydrogène (pile PEMFC) sera pris en compte dans cette étude. La pile à hydrogène PEMFC constitue le sujet de cette étude (stratégie extra-système), le couplage entre une pile à hydrogène PEMFC et un réservoir cylindrique à hydrure sera présenté. L'étude de ce couplage, consiste tout d'abord à identifier le flux en dihydrogène requis par la pile pour délivrer le courant électrique indiqué dans la consigne, et à trouver le temps de couverture, pendant lequel le réservoir est capable d'alimenter la pile sous les conditions appropriées.

Tout d'abord, dans le chapitre 2, une description sera entreprise sur les différentes méthodes et techniques expérimentales de caractérisation de la poudre d'alliage  $\text{TiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$  ainsi que sur la méthode d'identification de ses propriétés d'hydrogénation/déshydrogénation.

## Références

- [1] Pierrard V. L'environnement spatial de la terre. Chapitre 1, page : 28 (Edition 2010)
- [2] Jonchère J. Baudouin C. Production de l'hydrogène à grande échelle à partir des hydrocarbures. 20 - L'actualité chimique – Décembre 2001
- [3] Millet P. Production de l'hydrogène par électrolyse de l'eau sur membrane acide. Ecole nationale supérieure d'électrochimie et d'électrometallurgie de Grenoble. Découverte N° 343 Décembre 2006
- [4] Chader S. Hacene H. Belhamel M. Agathos S. Etudes des procédés de production biologiques de l'hydrogène. Revue des Energies Renouvelables 2007 ; 10 N°4 : 497-05
- [5] Fatiha L. Production de l'hydrogène par des cycles thermochimiques : Procédés en cours de développement. Division Hydrogène – Energie Renouvelable – CDER.
- [6] Hosseini M. Dincer I. Naterer G. Rosen M. Thermodynamic analysis of filling compressed gaseous hydrogen storage tanks. International Journal of Hydrogen Energy 2012; 37: 5063-71
- [7] Bowman B. Klebanoff L. Hydrogen Storage Technology: Materials and Application. Chapter 3, page: 69-71
- [8] Gondor G. Pour le stockage de l'hydrogène : Analyse thermodynamique de la formation d'hydrures métallique et optimisation du remplissage du réservoir. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Université de Franche-Comté, 2008. Français. <tel-00782271>
- [9] Rzepka M. Lamp P. De la Cassa-Lillo M. Physisorption of Hydrogen on Microporous Carbon and Carbon Nanotubes. The journal of Physical Chemistry B, 1998; 102 :10894-10898
- [10] Beneyto-Jorda M. Suarez-Garcia F. Lozano-Castello D. Cazorla-Amoros D. Linares-Solano A. Hydrogen storage on chemically activated carbons and carbon nanomaterials at high pressures. Carbon 2007; 45:293-303
- [11] Aboutalebi S. Aminorroaya-Yamini S. Nevirkovets I. Konstantinov K. Liu H. Enhanced hydrogen storage in graphene oxide-MWCNTs composite at room temperature. Advanced Energy Materials 2012; 2: 1439-1446
- [12] Budd P. Bulter A. Selbie J. Mahmood K. McKeown N. Ghanem B. Msayib K. Book D. Walton A. Polymers of intrinsic microporosity derived from novel disulfone-based monomers. Physical Chemistry Chemical Physics 2007; 9:1802-1808

- [13] Wood D. Tan B. Trewin A. Niu J. Bradshaw D. Rosseinsky M. Khimyak Y. Campbell N. Kirk R. Stockel E. Cooper A. Hydrogen storage in microporous hypercrosslinked organic polymer networks. *Chemistry of Materials* 2007; 19:2034-2048
- [14] Bogdanovic B. Schwichardi M. Ti-doped alkali metal hydrides as potential novel reversible hydrogen storage materials. *Journal of Alloys and Compounds* 1997; 253:1-9
- [15] Li L. Changhang X. Chencheng C. Yijing W. Lifang J. Huatang Y. Sodium alanate system for efficient hydrogen storage (review). *International Journal of Hydrogen Energy* 2013; 38: 8798-12
- [16] Jain L. Jain P. Jain A. Novel hydrogen storage materials: A review of lightweight complex hydrides. *Journal of Alloys and Compounds* 2010; 503: 303-39
- [17] Dalebrook A. Gan W. Grasemann M. Moret S. Gabor L. Hydrogen storage: beyond conventional methods. *Chemical Communications* 2013; 49:8735-8751
- [18] Bowman B. Klebanoff L. *Hydrogen Storage Technology: Materials and Application*. Chapter 3, page: 74-76
- [19] Züttel A. Materials for hydrogen storage. *Materials Today*, 2003; 6: 24-33.
- [20] Latroche M. Structural and thermodynamic properties of metallic hydrides used for energy storage. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 2004; 65: 517-22
- [21] Martin M. Gommel C. Borkhart C. Fromm E. Absorption and desorption kinetics of hydrogen storage alloys. *Journal of Alloys and Compounds* 238; 238: 193-01
- [22] Hancock J. Sharp J. Method of comparing solid-state kinetics data and its application to the decomposition of Kaolinite, Brucite and BaCO<sub>3</sub>. *Journal of the American Ceramic Society* 1972; 55: 74-7
- [23] Budrugaec P. Segal E. On the use of Diefallah's composite integral method for non-isothermal kinetics analysis of heterogeneous solid-gas reactions. *Journal of thermal Analysis and Calorimetry* 2005; 82(3): 677-80
- [24] Chou K. Xu K. A new model for hydriding and dehydriding reactions in intermetallics. *Journal Intermetallics* 2007; 15(5-6): 767-77
- [25] Chou K. Li Q. Lin Q. Jiang LJ. Xu K. Kinetics of absorption and desorption of hydrogen in alloy powder. *International Journal of Hydrogen Energy* 2005; 30(3): 301-9

- [26] Hulbert S. Models for solid-state reactions in powdered compacts: a review. *Journal of the British Ceramic Society* 1967; 6(1): 11-20
- [27] Ginstling A. Brounshtein B. Concerning the diffusion kinetics of reaction in spherical particles. *Russian Journal of Applied Chemistry* 1950; 23(12): 1327-38
- [28] Avrami M. Kinetics of phase change. I general theory. *Journal of Chemical Physics* 1939; 7(12): 1103-12
- [29] Ortega A. A simulation of the mass transfer effects on the kinetics of solid-gas reactions. *International Journal of Chemical Kinetics* 2008; 40(4): 217-22
- [30] Jemni A. Nasrallah S. Study of two-dimensional heat and mass transfer during absorption in a metal hydrogen reactor. *International Journal of Hydrogen Energy* 1995; 20(1):43-52
- [31] Mayer U. Groll M. Supper W. Heat and mass transfer in metal hydride reaction beds: experimental and theoretical results. *Journal of the Less-Common Metals* 1987; 131: 235-44
- [32] Jemni A, Nasrallah S. Study of two-dimensional heat and mass transfer during desorption in a metal hydrogen reactor. *International Journal of Hydrogen Energy* 1995; 20(11):881-91
- [33] Nasrallah S. Jemni A. Heat and mass transfer models in metal-hydrogen reactor. *International Journal of Hydrogen Energy* 1997; 22(1): 67-76.
- [34] Askri F. Jemni A. Nasrallah S. Study of two-dimensional and dynamic heat and mass transfer in a metal e hydrogen reactor. *International Journal of Hydrogen Energy* 2003; 28: 537-57
- [35] Demircan A. Demiralp M. Kaplan Y. Mat M. Veziroglu T. Experimental and theoretical analysis of hydrogen absorption in LaNi<sub>5</sub> e H<sub>2</sub> reactors. *International Journal of Hydrogen Energy* 2005; 30:143-46.
- [36] Gambini M. Manno M. Vellini M. Numerical analysis and performance assessment of metal hydride-based hydrogen storage systems. *Int J Hydrogen Energy* 2008; 33:6178-87.
- [37] Lozano G. Ranong C. Colbe J. Bormann R. Fieg G. Hapke J. Dornheim M. Empirical Kinetic model of sodium alanate reacting system (I). *International Journal of Hydrogen Energy* 2010; 35: 6763-72
- [38] Talaganis B. Meyer G. Aguirre P. Modeling and simulation of absorption-desorption cyclic processes for hydrogen storage-compression using metal hydrides. *International Journal of Hydrogen Energy* 2011; 36: 13621-31
- [39] Challet S. Latroche M. Heurtaux F. Hydrogenation properties and crystal structure of the

single BCC  $(\text{Ti}_{0.355}\text{V}_{0.645})_{100-x}\text{M}_x$  alloys with  $\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$  ( $x=7, 14$  and  $21$ ). *Journal of Alloys and Compounds* 2007; 439: 294-01

[40] Nasako K. Ito Y. Hiro N. Osumi M. Stress on a reaction vessel by the swelling of a hydrogen absorbing alloy. *Journal of Alloys and Compounds* 1998; 264: 271-76

[41] Charlas B. Chaise A. Gillia O. Doremus P. Imbault D. Investigation of hydride powder bed swelling and shrinking during hydrogen absorption/desorption cycles under different compressive stresses. *Journal of Alloys and Compounds* 2013; 580: S149-52

[42] Bhihi M. Khatabi M. Lakhal M. Naji S. Labrim H. Benyoussef A. Kenz A. Loulidi M. First principle study of hydrogen storage in doubly substituted Mg based hydrides. *International Journal of Hydrogen Energy* 2015; 40: 8356-61

[43] Leng H. Pan Y. Li Q. Chov K. Effect of LiH on hydrogen storage property of  $\text{MgH}_2$ . *International Journal of Hydrogen Energy* 2014; 39: 13622-13627

[44] Bowman B. Klebanoff L. *Hydrogen Storage Technology: Materials and Application*. Chapter 5, page: 113.

[45] Bowman B. Klebanoff L. *Hydrogen Storage Technology: Materials and Application*. Chapter 5, page: 113-115

[46] George G. Herbert F. Gibb T. The system Zirconium-Nickel and Hydrogen. *Journal of the Physical Chemistry* 1958; 62: 76-9

[47] Schefer J. Fischer P. Halg W. Stucki F. Schlapbach L. Andresen A. Structural phase transition of FeTi-Deuterides. *Materials Research Bulletin*, 1979; 14:1281-94

[48] Bowman B. Klebanoff L. *Hydrogen Storage Technology: Materials and Application*. Chapter 5, page: 117-119

[49] Couillaud S. Synthèse, structure, propriétés physiques et réactivité vis-à-vis de l'hydrogène de nouveaux composés ternaires à base de magnésium. Thèse de doctorat présentée à l'Université Bordeaux 1.

[50] Principi G. Agresti F. Maddalena A. Lo Russo S. The problem of solid state hydrogen storage. *Energy* 2009; 34: 2087-91

- [51] Bowman B. Klebanoff L. Hydrogen Storage Technology: Materials and Application. Chapter 5, page: 115-117
- [52] Lin C. Chen Y. Effects of cyclic hydriding-dehydriding reactions of LaNi<sub>5</sub> on the thin – wall deformation of metal hydride storage vessels with various configuration. Renewable Energy 2012; 48: 404-10
- [53] Yvon K. Fischer P. Hydrogen in Intermetallic Compounds I. Edited by Schlapbach L 1988; 63: 87
- [54] Latroche M. Rodriguez-Carvajal J. Percheron-Guégan. Structural studies of LaNi<sub>4</sub>CoD<sub>6.11</sub> and LaNi<sub>3.55</sub>Mn<sub>0.4</sub>Al<sub>0.3</sub>Co<sub>0.75</sub>D<sub>5.57</sub> by means of neutron powder diffraction. Journal of Alloys and Compounds 1995; 218: 64-2
- [55] Folonari C. Iemmi F. Manfredi F. Rolle A. Metal hydride fuel cells: A feasibility study and perspectives for vehicular applications. Journal of the Less-Common Metals 1980; 74: 371-78
- [56] An X. GU Q. Zhang J. Chen S. Yu X. Li Q. Experimental investigation and thermodynamic reassessment of La-Ni and LaNi<sub>5</sub>-H systems. CALPHAD: Computer coupling of phase diagrams and Thermochemistry 2013; 40: 48-5
- [57] Bowman B. Klebanoff L. Hydrogen Storage Technology: Materials and Application. Chapter 5, page: 123-125
- [58] Iba H. Akiba E. The relation between microstructure and hydrogen absorbing property in leaves phase-solid solution multiphase alloys. Journal of Alloys and Compounds 1995; 231: 508-12
- [59] Akiba E. Iba H. Hydrogen absorption by leaves phase related BCC solid solution. Intermetallics 1998; 6: 461-70
- [60] Fukai Y. The Metal-Hydrogen Systems. Springer Series in Materials science 1993; 21: Chapter 3
- [61] Kinaci A. Aydinol M. Ab initio investigation of TiFe-H system. International journal of Hydrogen Energy 2007; 32: 2466-74
- [62] Reilly J. Wiswall R. Formation and properties of iron titanium hydride. Inorganic Chemistry 1974; 13:218-22



- [63] Zhu H. Wu J. Wang Q. Reactivation behavior of TiFe hydride. *Journal of Alloys and Compounds* 1994; 215: 91-5
- [64] Kulshreshtha S. Sasikala R. Pushpa K. Rao K. Iyer R. On Activation of TiFe: Surface effects. *Materials Research Bulletin Journal* 1989; 24:454-50
- [65] Kim H. Lee J. The effect of surface conditions on the activation of TiFe. *Journal of the Less-Common metals* 1985; 105:247-53
- [66] Park C. Lee J. The activation of TiFe for hydrogenation. *Journal of the Less Common-Metals*. 1984; 96:177-82
- [67] Schober T. Westlake D. The activation of TiFe for hydrogen storage: A different view. *Scripta Metallurgica* 1981; 15: 913-18.
- [68] Nagai H. Kitagaki K. Shoji K. Microstructure and hydriding characteristics of TiFe alloys containing manganese. *Journal of the Less-Common Metals* 1987; 134: 275-86
- [69] Dewa M. Wiryolukito S. Suwarno H. Hydrogen absorption capacity of Fe-Ti-Al alloy prepared by high energy ball milling. *Energy Procedia* 2015; 68:318-25
- [70] Emami H. Edalati K. Matsuda J. Akiba E. Horita Z. Hydrogen storage performance of TiFe after processing by ball milling. *Acta Materialia* 2015; 88:190-5
- [71] Aoyagi H. Aoki K. Masumoto T. Effect of ball milling on hydrogen absorption properties of TiFe, Mg<sub>2</sub>Ni and LaNi<sub>5</sub>. *Journal of Alloys and Compounds* 1995; 231:804-9
- [72] Haraki T. Oishi K. Uchida H. Miyamoto Y. Abe M. Kokaji T. Uchida S. Properties of hydrogen absorption by nano-structured TiFe alloys. *International Journal of Materials Research* 2008; 99:5
- [73] Kumar S. Tiwari G. Sonak S. Jain U. Krishnamurthy N. High performance TiFe-3.1 mass % V alloy for on board hydrogen storage solution. *Energy* 2014; 75:520-24
- [74] Nishimiya N. Wada T. Matsumoto A. Tsutsumi K. Hydriding characteristics of zirconium-substituted TiFe. *Journal of Alloys and Compounds* 2000; 313: 53-58
- [75] Nagai H. Nakatsu M. Shoji K. Tamura H. Effect of simultaneous addition of oxygen with copper or niobium on the hydriding characteristics of TiFe for hydrogen storage. *Journal of the Less-Common Metals* 1986; 119:131-42

- [76] Nagai H. Kitagaki K. Shoji K. Microstructure and hydriding characteristics of TiFe alloys containing manganese. *Journal of the Less-Common Metals* 1987; 134: 275-86
- [77] Pourpoin T. Velagapudi V. Mudawar I. Zheng Y. Fisher T. Active cooling of a metal hydride system for hydrogen storage. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 2010; 53:1326-32
- [78] Tsutomu O. Maki K. Sakaki Y. Heat transfer characteristics of the metal hydride vessel based on the plate-fin type heat exchanger. *Journal of Power Sources* 2004; 125:52-61
- [79] Satya Sekhar B. Lototsky M. Kolesnikov A. Moropeng M. Tarasov B. Pollet B. Performance analysis of cylindrical metal hydride beds with various heat exchange options. *Journal of Alloys and Compounds* 2015; 645: S89-S95
- [80] Raju M. Kumar S. Optimization of heat exchanger designs in metal hydride based hydrogen storage systems. *International Journal of Hydrogen Energy* 2012; 37:2767-78
- [81] Garrison S. Hardy B. Gorbounov M. Tamburello D. Corngale C. vanHassel B. Mosher D. Anton D. Optimization of internal heat exchangers for hydrogen storage tanks utilizing metal hydrides. *International Journal of Hydrogen Energy* 2012; 37: 2850-61
- [82] Liu Y. Wang H. Prasad A. Advani S. Role of heat pipes in improving the hydrogen charging rate in a metal hydride storage tank. *International Journal of Hydrogen Energy* 2014; 39: 10552-63
- [83] Chung C. Yang S. Yang C. Hsu C. Chiu P. Experimental study on the hydrogen charge and discharge rate of metal hydrides tanks using heat pipes to enhance heat transfer. *Applied Energy* 2013; 103: 581-87
- [84] Kim K. Montoya B. Razani A. Lee K. Metal hydride compacts of improved thermal conductivity. *International Journal of Hydrogen Energy* 2001; 26:609-13
- [85] Ron M. Gruen D. Mendelsohn M. Sheft I. Preparation and properties of porous metal hydride compacts. *Journal of the Less - Common Metals* 1980; 74: 445-48
- [86] Wang H. Prasad A. Advani S. Hydrogen storage systems based on hydride materials with enhanced thermal conductivity. *International Journal of Hydrogen Energy* 2012; 37:290-98
- [87] Devrim Y. Devrim H. Eroglu I. Development of 500 W PEM fuel cell stack for portable power generators. *International Journal of Hydrogen Energy* 2015; 40:7707-19

[88] Lototskyy MV. Davids M. Tolj I., Klochko V., Sekhar B. Chidziva. Metal hydride systems for hydrogen storage and supply for stationary and automotive low temperature PEM fuel cell power modules. *International Journal of Hydrogen Energy* 2015; 40:11491-97

[89] Sandrock G. A panoramic view of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view. *Journal of Alloys and Compounds* 1999; 293-295: 877-88

[90] Anggito P. Andrews J. Thermal coupling of PEM fuel cell and hydride hydrogen storage using heat pipes. *International Journal of Hydrogen Energy* 2016; 41:4264-77

[91] Evangelos G. Sofoklis M. Effective thermal management of a cylindrical  $MgH_2$  tank including thermal coupling with an operating SOFC and the usage of extended surfaces during the dehydrogenation process. *International Journal of Hydrogen Energy* 2016; 41: 5693-08

## **Chapitre 2: Techniques expérimentales**

Les caractérisations morphologiques, structurales-chimiques et l'identification des propriétés d'hydrogénation des composés intermétalliques dédiés au stockage solide d'hydrogène fournissent un ensemble d'informations nécessaires à la compréhension des mécanismes d'hydruration aux échelles microscopique et macroscopique. Ces caractérisations seront toujours réalisées après la fabrication de la poudre d'alliage, quelle que soit la méthode (par fusion ou par mécano-synthèse).

Plus précisément, la caractérisation morphologique d'un composé intermétallique fournira des informations sur la distribution de tailles et sur la forme des particules de la poudre utilisée. Cette caractérisation permet de relier la distribution de taille des particules avec les propriétés d'hydrogénation de la poudre en absorption et en désorption

D'autre part, la caractérisation structurale-chimique donne des informations sur la composition des phases de la poudre. Cette caractérisation fournira des éléments et des informations indispensables à la compréhension des mécanismes d'hydruration tels que : l'activation, l'absorption et la désorption.

L'identification des propriétés d'hydrogénation, désigne les domaines d'équilibre en absorption et désorption (identification des courbes PCT), elle apporte des informations sur les pressions d'équilibre, la capacité massique de stockage, les cinétiques apparentes d'absorption/désorption et la tenue au vieillissement induit par les cycles répétés d'absorption/désorption

Dans les paragraphes suivants, une description qualitative des différentes méthodes et techniques utilisées pour réaliser ces caractérisations sera présentée ainsi que les deux techniques expérimentales d'amélioration des performances de la poudre d'intermétallique étudiée.

### **2.1 Caractérisation morphologique**

Le terme « morphologie » désigne la forme extérieure des particules d'une poudre [1]. Elle dépend de la méthode de production et des traitements réalisés par la suite. Dans cette partie, la méthode retenue permettant de caractériser celle d'une poudre est présentée. C'est l'imagerie microscopique couplée à un traitement d'images, permettant de construire les diagrammes de distribution de tailles des particules.

## 2.1.1 Imagerie par microscopie

L'imagerie de la poudre par microscope se réfère à la prise d'images d'une poudre sous différents grossissements. Cela permet de définir l'état de la surface (propagation des fissures et craquelures), ainsi que d'identifier les diagrammes de distribution de tailles de particules à l'aide d'un traitement d'images spécifique réalisé par la suite.

Deux types de microscopes sont utilisés pour l'acquisition de ces images : le microscope optique numérique et le microscope électronique à balayage (MEB).

### 2.1.1.1 Microscopie optique

Le microscope optique mis en œuvre dans notre étude est un microscope numérique à focalisation Keyence [2] et fait partie des microscopes les plus performants. Ce type d'appareil est équipé d'une caméra numérique haute définition rapide pour l'observation de phénomènes en temps réel.

Cet équipement a été utilisé pour la visualisation de la morphologie des particules de la poudre  $\text{TiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$ . Les caractéristiques techniques de ce microscope sont:

- composition rapide des profondeurs de champs (acquisition automatique pour l'autofocus)
- imagerie digitale rapide (50 images/seconde) avec un processeur de traitement qui assure la netteté des images prises
- images à haute résolution (HDR),
- observation à angle libre (rotation selon les trois axes XYZ)

La figure 1 représente un microscope Keyence de type VHX-5000 [2].

Afin d'obtenir des images des particules par ce microscope, le protocole suivant a été adopté :

- préparation d'un support pour étaler la poudre (support noir + adhésif pour fixer les particules)
- définition du taux de grossissement (de  $\times 10$  à  $\times 1000$ )
- réglage de la luminosité et utilisation de la fonction anti-brillance
- concaténation d'images du champ élémentaire d'observation pour construire le champ d'observation désiré.



Figure 1 : Microscope Keyence VHX-5000 [2]

La figure 2 montre une image prise par le microscope Keyence avec un grossissement  $\times 100$ .

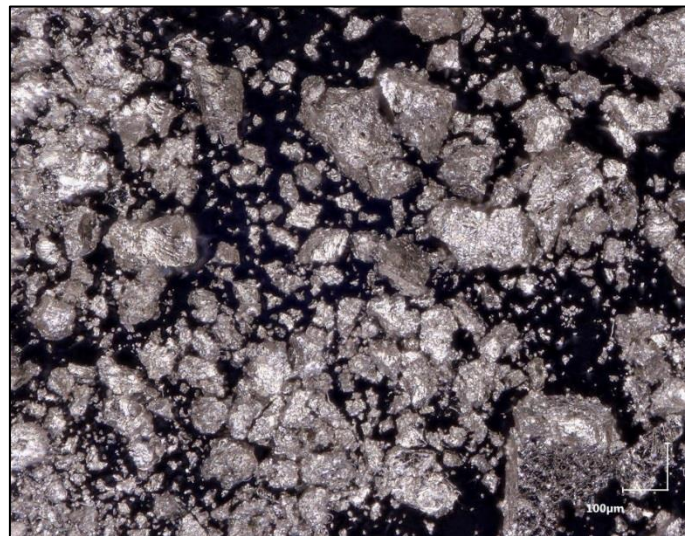


Figure 2 : Image prise par le microscope Keyence ( $\times 100$ ) sur un échantillon de TiFe<sub>0.9</sub>Mn<sub>0.1</sub>

Il est indéniable que pour la poudre d'alliage TiFe<sub>0.9</sub>Mn<sub>0.1</sub>, même avec une technologie optique performante, un problème de brillance persiste et les photos ne présentent pas un niveau de netteté acceptable. Cette difficulté ne se rencontre pas avec d'autres alliages intermétalliques, et pourrait sans doute être surmontée avec un éclairage indirect plus adapté. Dans notre cas, nous avons privilégié l'utilisation de la microscopie électronique à balayage (MEB) pour l'étude morphologique des particules.

### 2.1.1.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique qui permet de créer des images à haute résolution en utilisant les interactions électrons-matière [3]. Le principe de construction d'une image MEB est le suivant : un faisceau d'électrons est envoyé vers la surface d'un échantillon qui en réponse, émet des particules (électrons secondaires + électrons rétrodiffusés) qui seront analysées par différents détecteurs afin de construire une image de l'échantillon. Ce faisceau à spot très fin (entre 15 et 200 Å) est obtenu après double focalisation. La première focalisation est réalisée sur un diaphragme au moyen d'une lentille appelée 'condenseur'. La deuxième est obtenue au moyen d'une autre lentille appelée 'objectif'. La figure 3 montre le schéma de principe d'un MEB.

Sous l'impact du faisceau d'électrons, les phénomènes suivants se produisent [3] :

- rétrodiffusion d'électrons du faisceau vers la source
- émissions d'électrons secondaires de faible énergie, provenant des couches externes des atomes de l'échantillon
- émission de rayons X
- émission de photons UV-visible
- écoulement d'un courant électrique vers la masse

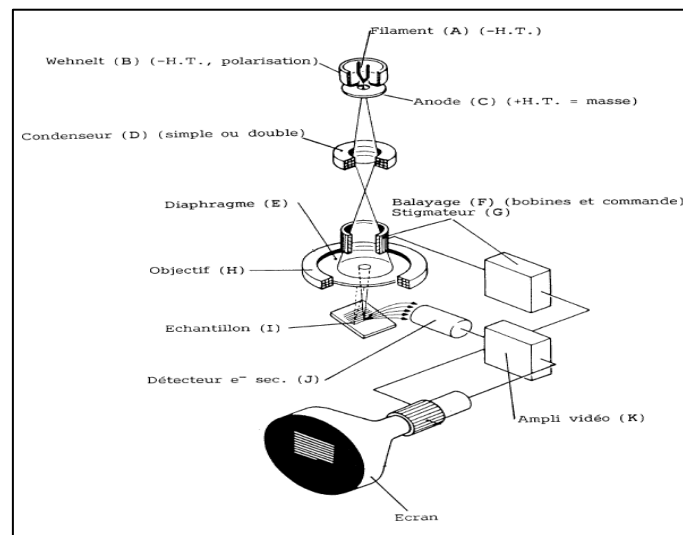


Figure 3 : Schéma de principe d'un MEB [3]

Le détecteur de base du MEB (E.T : Everhart-Thornley) récupère un mélange tant d'électrons secondaires que d'électrons rétrodiffusés (en mélange variable), pour reconstituer l'image en discriminant les électrons secondaires des électrons rétrodiffusés. L'image en électrons secondaires admet une très haute résolution, des grossissements de l'ordre de  $\times 20000$  ou



$\times 50000$  sont possibles avec des résolutions latérales limites de 10 à 20 Å. Par contre, l'image constituée par les électrons rétrodiffusés possède une résolution latérale de l'ordre de 0,1 micron. Actuellement, il existe trois types d'utilisation du MEB en vue de réaliser de l'imagerie :

- imagerie de base, où la continuité naturelle d'une imagerie optique est assurée, mais avec des taux de grossissement qui arrivent jusqu'à  $\times 50000$  seulement
- imagerie en mode 'low vacuum', utilisée pour des échantillons aqueux, gras ou isolants
- imagerie dite haute résolution, où les taux de grossissement atteignent  $\times 400000$  ; ce type est utilisé pour les observations à l'échelle nanométrique.

### **2.1.1.3 Protocole expérimental (MEB)**

La figure 4 montre un microscope électronique à balayage de type Merlin-Zeiss\* installé à l'Institut de Chimie et des Matériaux, Paris Est – ICMPE. Ce microscope a été utilisé pour la visualisation et les prises d'images de la poudre étudiée. Le protocole expérimental à suivre lors de l'utilisation de ce microscope est :

- préparation de la poudre à visualiser sous atmosphère inerte (normalement dans une boîte à gant)
- dépôt de la poudre sur des pastilles conductrices en carbone (de couleur noire).
- positionnement des échantillons à visualiser dans le SAS du microscope mis au vide, et introduction des échantillons dans la chambre de visualisation

Pour toutes les étapes suivantes, un ingénieur de recherche était chargé de la manipulation du microscope et de la prise des images.

\* : [[www.zeiss.fr/microscopy/fr](http://www.zeiss.fr/microscopy/fr)]



Figure 4 : Microscope MEB installé à l'ICMPE

A titre d'exemple, la figure 5 représente une image prise par ce MEB de la poudre  $\text{TiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$ . Ensuite, sur l'ensemble des images prises par le MEB, un traitement d'images a été fait afin d'identifier les diagrammes de distribution de tailles des particules au moyen du logiciel 'Image J'.

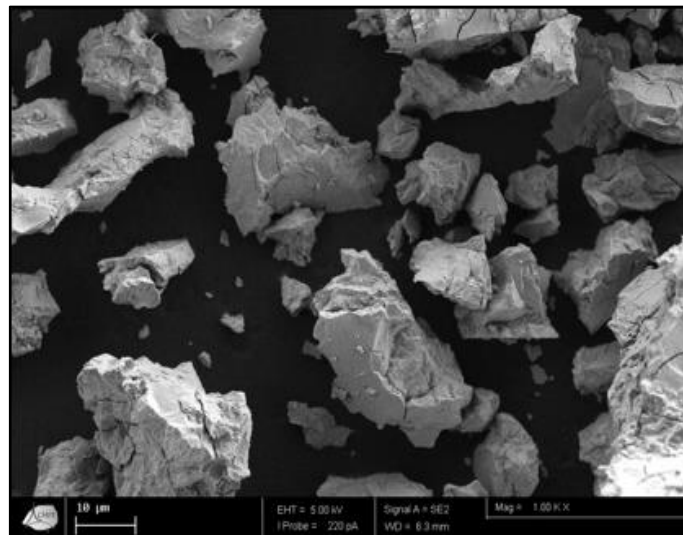


Figure 5 : Image MEB de la poudre d'hydrure  $\text{TiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$

Le protocole opératoire à suivre pour établir les diagrammes de distribution de tailles des particules à partir des traitements d'images avec le logiciel " Image J" est expliqué en détail dans l'annexe A.II.1.

## 2.2 Caractérisations structurales-chimiques

La caractérisation structurale d'un matériau consiste généralement à identifier la composition des phases présentes et leurs structures cristallines. La méthode utilisée pour obtenir une telle caractérisation est la méthode de diffraction des rayons X (DRX).

La caractérisation chimique locale consiste à analyser la composition atomique du matériau. La méthode de l'énergie dispersive utilisant les rayons X (EDX) couplée au MEB est utilisée pour ce type de caractérisation.

La méthode DRX donne une information d'ensemble de la zone cible sur la structure cristalline des phases existantes avec leurs pourcentage massique et leurs paramètres de maille en utilisant l'affinement Rietveld. Par contre la méthode d'analyse EDX fournit des informations locales concernant le pourcentage massique/atomique des atomes présents. Le volume analysé lors d'une mesure EDX est de l'ordre de  $1 \mu\text{m}^3$  avec un erreur de mesure de 1% [3]

L'EDX est une mesure qualitative car elle sert à identifier des éléments allant du béryllium (Be) jusqu'à l'uranium (U), selon les caractéristiques de l'analyseur. En plus, cette mesure est quantitative ou semi-quantitative :

- Quantitative : les intensités des raies mesurées sont comparées avec des intensités sauvegardées dans la bibliothèque (base de données)
- Semi-quantitative : les intensités mesurées sont normalisées à 100% (sans standard de comparaison) [3]

Dans les paragraphes qui suivent, une description de chaque méthode est fournie, accompagnée du protocole expérimental suivi.

### 2.2.1 Méthode de diffraction par rayon X (DRX)

Le principe de mesure DRX se base sur le fait que tous les corps cristallins peuvent être considérés comme des arrangements de plans atomiques plus ou moins denses. Ces plans sont appelés des plans réticulaires, et les distances qui les séparent s'appellent les distances interréticulaires. Lors de l'irradiation d'une structure cristalline par un faisceau de rayons X parallèles et monochromatiques, les plans réticulaires se comportent comme une chaîne à trois dimensions. Ce faisceau sera alors diffracté selon des angles spécifiques rattachés aux distances interréticulaires. Le diagramme acquis (diffractogramme) caractérise les phases cristallines existantes dans l'échantillon. Ce diffractogramme montre la zone angulaire où l'intensité du

rayonnement est maximum. Elle sera quantifiée à partir de la densité des nuages électroniques des atomes présents, ce qui permettra in fine d'identifier la phase cristalline et sa structure [4]. La position des pics de diffraction d'une structure cristalline suit la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \text{Eq.II.1}$$

où :

$\lambda$  : la longueur d'onde des rayons X

$d$ : les distances interréticulaires

$\theta$  : l'angle de diffraction

La figure 6 montre la diffraction des rayons X par rapport aux plans réticulaires selon la loi de Bragg.

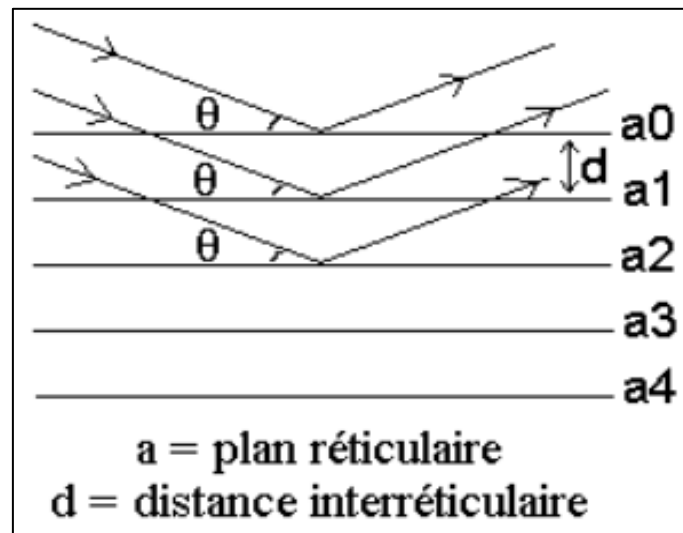


Figure 6 : principe de la loi de Bragg [5]

La géométrie de diffraction la plus répandue est la géométrie de Bragg-Brentano ( $\theta$ - $\theta$ ), elle est présentée dans la figure 7. Dans ce type de géométrie, l'échantillon est soumis à un faisceau de rayons X divergent afin d'obtenir une plus grande intensité incidente. Le tube (sources des rayons X) et le détecteur bougent symétriquement par rapport à l'échantillon qui reste fixe, d'où la nomenclature  $\theta$ - $\theta$ . D'autres configurations existent dans le cas où le tube à rayons X est lourd, il sera préférable de faire varier l'inclinaison de l'échantillon (configuration  $\theta$ - $2\theta$ ).

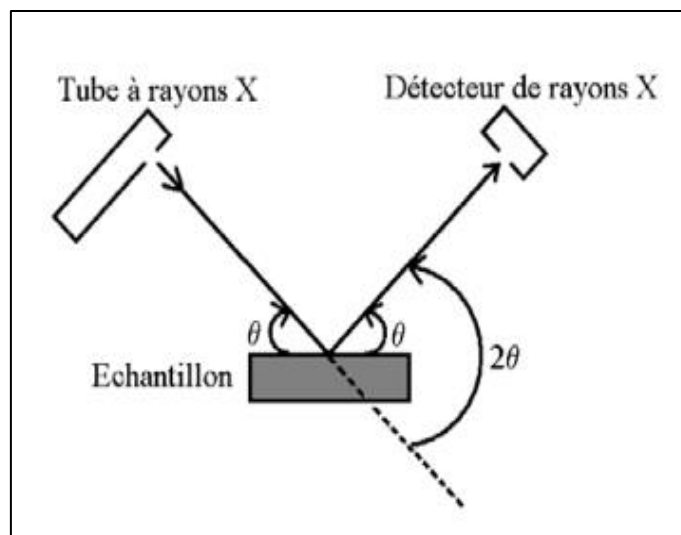


Figure 7 : Géométrie de Bragg-Brentano ( $\theta$ - $\theta$ ) [5]

Dans le tableau 1, la matière de la source à rayons X, le niveau d'excitation atomique (K, L1, L2, L3, M1, M2, M3, M4, M5, N1, N2, N3), la longueur d'onde et l'énergie nécessaire pour fournir ces radiations sont présentés.

Matériau Nature	Z	Longueurs d'onde (Å)		Energie $W_K$ (eV)
		$K\alpha_2 - K\alpha_1$	$K\beta$	
Chrome	24	2,2935 - 2,2896	2,0848	5990
Fer	26	1,9399 - 1,9360	1,7565	7110
Cobalt	27	1,7928 - 1,7889	1,6208	7710
Nickel	28	1,6616 - 1,6578	1,5001	8330
Cuivre	29	1,5443 - 1,5406	1,3922	8980
Molybdène	42	0,7135 - 0,7093	0,6323	20000
Tungstène	74	0,2138 - 0,2090	0,1844	69530

Tableau 1 : Longueur d'ondes et énergie nécessaire pour les différentes sources de rayons X [6]

Ici,  $K\alpha_1$  représente une radiation du niveau  $L3 \rightarrow K$ . Les rayons X sont produits lors de l'impact des électrons émis par une cathode chauffée et accélérés par un champ électrique sur une anode métallique appelé anticathode [6]. Une des méthodes d'affinement les plus répandues lors de l'analyse par rayons X est la méthode de Rietveld [7]. Elle est utilisée pour affiner un diffractogramme simulé par celui qui est mesuré. Cet ajustement entre théorie et mesure expérimentale permet d'acquérir plusieurs informations sur la composition des phases, telles que le groupe spatial, le paramètre de la maille, le volume de la maille et le pourcentage massique de chaque phase

### 2.2.1.1 Protocole expérimental (DRX)

Le diffractomètre utilisé est de type : Bruker D8 Advance DaVinci équipé d'un détecteur SuperSpeed LynxEye™. Le protocole expérimental à suivre lors de la mesure DRX d'une poudre d'alliage est:

- broyage manuel de la poudre dans un mortier en agate
- tamisage de la poudre en dessous de 64 µm
- dépôt de la poudre sur un adhésif, de façon que toutes les particules restent fixées sur le porte échantillon (plan)
- analyse de l'échantillon par un diffractogramme en géométrie Bragg-Brentano.

### 2.2.1.2 Méthode de Rietveld

La méthode de Rietveld est une méthode de raffinement des spectres de rayon X permettant :

- d'affiner la structure du matériau
- de faire une analyse quantitative de différentes phases présentes

Pour l'analyse quantitative, cette méthode présente les avantages suivants :

- une plus grande rapidité
- une meilleure précision
- une possibilité de dosage des phases amorphes

Le raffinement consiste à calculer un spectre théorique qui est le plus proche possible du spectre mesuré, en utilisant l'équation [7] [8] :

$$y_{ic} = y_{ib} + \sum_P \sum_K G_{iK}^P I_K \quad \text{Eq.II.2}$$

où :

$y_{ic}$  est l'intensité calculée en un point  $i$

$y_{ib}$  est l'intensité calculée de background en ce point  $i$  (calculé à partir d'une fonction polynomiale d'ordre 5)

$G_{iK}$  est la fonction normalisée du profil du pic (fonction de Voigt)

$I_K$  est l'intensité de la  $K^{\text{ème}}$  réflexion contribuant à l'intensité au point  $i$

$P$  présente les phases possibles présentes dans l'échantillon

L'intensité  $I_K$  est calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$I_K = SM_K L_K |F_K|^2 P_K A_K E_K \quad \text{Eq.II.3}$$

où :

S est le facteur d'échelle

$M_K$  est le facteur de multiplicité

$L_K$  est le facteur de polarisation

$F_K$  est le facteur de structure

$P_K$  est le facteur des orientations préférentielles

$A_K$  est le facteur d'adsorption

$E_K$  est le facteur d'extinction des pics

La fonction de minimisation (moindres carrés) entre le spectre théorique et le spectre mesuré est :

$$\chi^2 = \sum w_i (y_i - y_{ic})^2 \quad \text{Eq.II.4}$$

$w_i$  est le facteur de pondération

$y_i$  est la valeur mesurée

### 2.2.2 Méthode de l'énergie dispersive-rayons X (EDX)

Le principe de mesure EDX revient à exciter le matériau par des faisceaux rayons X pour émettre des photons qui seront détectés et analysés selon leur niveau d'énergie afin d'identifier les espèces chimiques présentes, et de calculer leur pourcentage massique ou atomique en comptant le nombre de photons émis par chaque élément. Couplée à une image MEB, l'analyse EDX est une analyse ponctuelle qui ne permet pas d'établir la structure cristalline ou la composition des phases. Elle fournit des informations qualitatives et quantitatives sur les atomes présents et leur pourcentage massique/atomique.

L'analyse EDX de la poudre  $\text{TiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$  a été réalisée au laboratoire LERMPS-Montbéliard (laboratoire d'étude et de recherche sur les matériaux, les procédés et les surfaces). L'équipement utilisé pour réaliser les analyses EDX est un microscope électronique à balayage de type Bruker couplé à une sonde d'analyse locale EDX. Le protocole expérimental à suivre est le même lors d'une visualisation MEB. Ces mesures ont été réalisées par un ingénieur de recherche au laboratoire.

## 2.3 Identification des propriétés d'hydrogénation

L'identification des propriétés d'hydrogénation d'une poudre dédiée au stockage solide de l'hydrogène consiste à étudier l'équilibre du système en fonction des variables d'états (Pression, Température) en vue de quantifier les propriétés intrinsèques du matériau. Ces propriétés sont retranscrites dans les courbes d'équilibre dites 'courbes PCT', pour Pression-Composition-Température. Elles fournissent la composition en hydrogène du composé intermétallique en fonction des pressions et des températures. Elles permettent également de connaître la capacité massique maximale de stockage, les pressions d'équilibre en fonction de la composition et de la température. Il est également possible de déterminer les enthalpies et entropies de formation après analyse en se référant à la loi de van't Hoff [9].

L'obtention de ces propriétés intrinsèques est une étape indispensable à la compréhension des mécanismes de changement de phase lors de l'hydruration/déhydruration, ainsi que lors de la conception d'un réservoir de stockage solide d'hydrogène.

Il existe deux techniques expérimentales pour identifier une courbe PCT. La première méthode est appelée la méthode gravimétrique, la deuxième est dite volumétrique. Dans notre étude, la méthode de caractérisation est la méthode volumétrique (manométrique), ou appelée encore la méthode de Sievert. Cette méthode est expliquée en détails dans les paragraphes suivants. La méthode gravimétrique est présentée à titre d'information.

### 2.3.1 Méthode gravimétrique

Un système gravimétrique pour l'identification des courbes de PCT est représenté par un schéma simplifié dans la figure 8 [10].

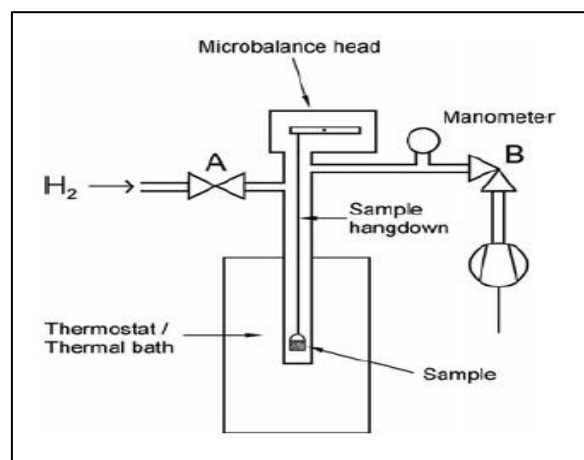


Figure 8 : Système de mesure gravimétrique [10]



Les vannes A et B contrôlent la pression de dihydrogène à l'entrée et le niveau de vide à la sortie. Ces deux vannes servent aussi à régler la pression de dihydrogène dans la cellule de l'échantillon qui est maintenue à température constante par le moyen d'un bain thermostaté (thermal bath). L'échantillon est suspendu à une microbalance ultra-sensible. Le processus de la mesure d'un état d'équilibre pour un échantillon activé se déroule comme suit :

1. la vanne B est ouverte afin d'évacuer la cellule d'échantillon et la mettre sous vide.
2. la masse initiale de la poudre est déterminée à l'aide de la microbalance
3. la vanne B est fermée, et la vanne A est ouverte afin de maintenir une pression constante (à un niveau désiré) pendant que l'échantillon absorbe de l'hydrogène
4. quand la masse d'échantillon hydruré atteint un équilibre approprié, la quantité d'hydrogène absorbé  $m_{\text{sorb}}$  peut être calculée par l'équation Eq.II.5 :

$$f_{\text{tot}} = f_{\text{sorb}} - f_{\text{buoyancy}} = m_{\text{sorb}}g - m_s g \frac{\rho_H}{\rho_s} \quad \text{Eq.II.5}$$

où :

$f_{\text{sorb}}$  est la force mesurée par le microbalance

$f_{\text{buoyancy}}$  est la force de buoyancy (poussée d'Archimède)

$m_{\text{sorb}}$  est la masse d'hydrogène absorbé

$\rho_H$  est la densité d'hydrogène

$m_s$  est la masse de référence (poudre sèche)

$\rho_s$  est la densité de la poudre

Le modèle mathématique qui sert à identifier l'équilibre du système est le modèle d'Avrami [10]. Ce modèle décrit bien l'évolution temporelle de la masse de l'échantillon au cours de la réaction, il est représenté par l'équation Eq.II.6

$$m(t) = m_0 + \Delta m(1 - \exp(-kt^x)) \quad \text{Eq.II.6}$$

où :

$m(t)$  est la masse instantanée (à l'instant t)

$m_0$  est la masse initiale

$\Delta m$  est la variation massique

k est une constante du temps

x est un exposant

La valeur asymptotique de la masse quand l'équilibre est atteint est représentée par l'équation Eq.II.7

$$m_{\text{asym}} = m_0 + \Delta m \quad \text{Eq.II.7}$$

Enfin, pour assurer des mesures précises, les précautions suivantes sont à respecter :

1. stabilité de la microbalance
2. stabilité de la pression et de la température de mesure
3. correction de buoyancy
4. bonne détermination de la masse initiale (masse de la poudre sèche)

## **2.3.2 Méthode volumétrique (Système IMI Hiden Isochema)**

### **2.3.2.1 Configuration générale**

Dans le cadre de notre étude, la caractérisation thermodynamique de la poudre de  $\text{TiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$  a été réalisée au moyen d'un appareil de type IMI HIDDEN ISOHEMA dédié aux analyses des interactions gaz-matériaux (Sorption analysis). Cet appareil utilise la méthode volumétrique pour la caractérisation de la réaction d'hydruration/déshydruration. Cette méthode encore appelée méthode de Sievert [11] est basée sur la mesure en nombre de moles de la quantité de dihydrogène absorbée ou désorbée par le composé intermétallique, à partir de la variation de pression dans un volume de dosage.

La configuration de ce système est montrée dans la figure 9, il est constitué des éléments suivants :

- chambres à vannes pneumatiques et volumes de dosage
- chambre du réacteur
- système de contrôle de température.
- pompe à vide
- unité de traitement électronique

Cet appareil est commandé au moyen d'un logiciel/ interface qui gère toutes les fonctionnalités et permet à l'utilisateur de suivre en temps réel l'état du système.



Figure 9 : Configuration principale de l'appareil IMI HIDDEN ISOHEMA

### 2.3.2.2 Chambre à vannes pneumatiques et volumes de dosage

Le premier composant est la chambre à vannes pneumatiques et volumes de dosage. Cette chambre permet de régler les conditions expérimentales lors de l'absorption ou de la désorption de l'hydrogène. Dans les figures 10 et 11, une vue réelle de cette chambre et un schéma de principe sont présentés.

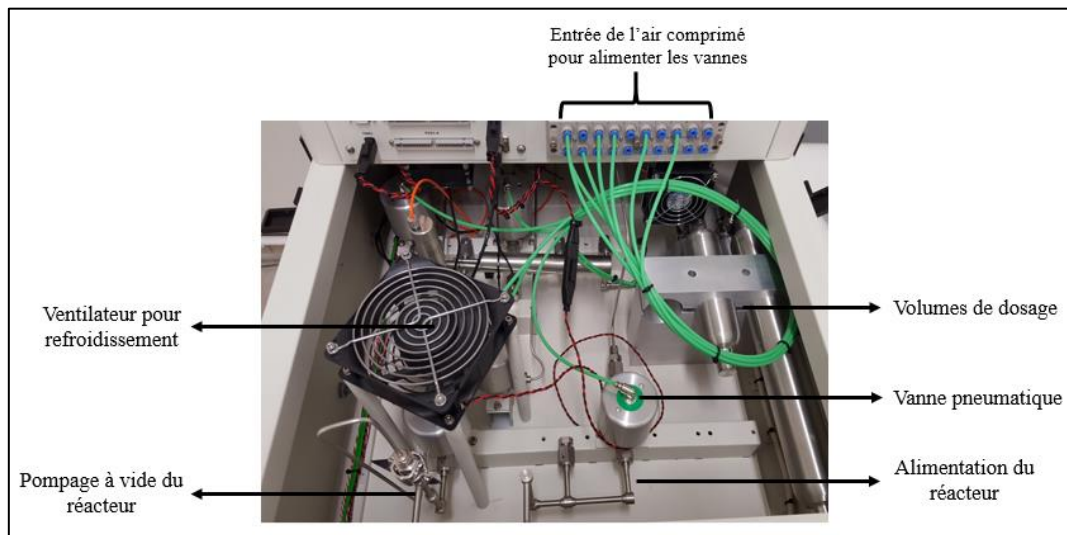


Figure 10 : Vue de la chambre à vannes pneumatiques et des volumes de dosage

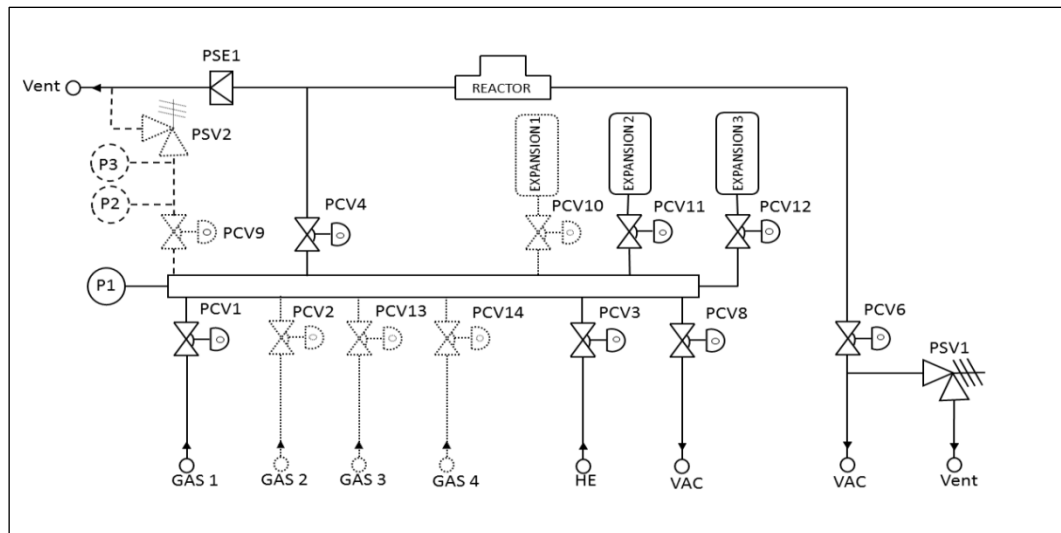


Figure 11 : Schéma de principe de la chambre à vannes pneumatiques et volumes de dosage

Le dihydrogène qui représente le gaz étudié (GAS 1) entre depuis la vanne PCV1 pour remplir un volume de dosage prédéfini (50, 150, 300 ou 450 cm<sup>3</sup>). Après stabilisation à la pression désirée, la vanne PCV4 s'ouvre pour alimenter le réacteur et initier la réaction d'absorption. Le nombre de moles de dihydrogène absorbées est calculé à partir d'un algorithme se servant des mesures de la pression en temps réel. Cet algorithme peut être expliqué en se basant sur un schéma type d'un système d'hydrogénation par dosage volumétrique, présenté dans la figure 12. Les mesures du nombre de moles de dihydrogène absorbé ou désorbé sont réalisées étape par étape. Supposons que la réaction d'interaction dihydrogène-poudre est à la fin de l'étape  $i - 1$ , la vanne S (figure 12) est fermée et une pression appelée  $P_{sys}$  règne dans le volume contenant l'échantillon  $V_{cell}$  sous une température  $T_{cell}$ . La température dans le volume de dosage (volume de référence) est :  $T_{ref}$ . Une pression prédéfinie est établie dans le volume  $V_{ref}$  sous la température  $T_{ref}$ , la vanne de connexion s'ouvre pour mettre les deux volumes  $V_{ref}$  et  $V_{cell}$  en communication et débiter l'étape  $i$  de la réaction d'interaction.

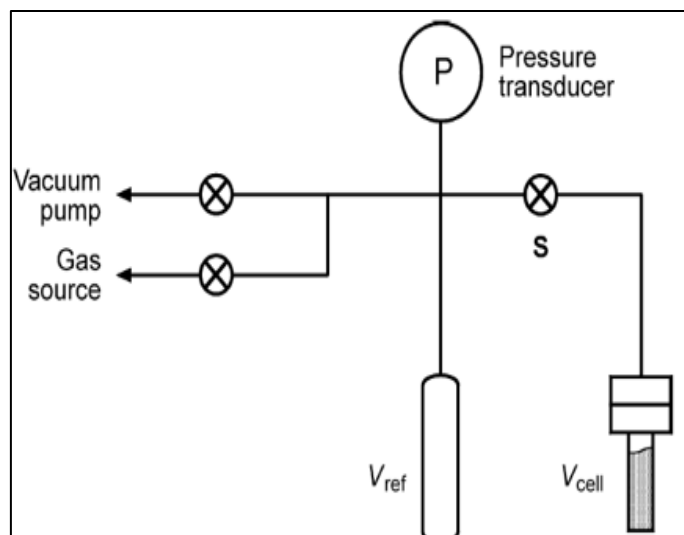


Figure 12 : Schéma de base d'un système à hydrogénation de type Sievert [11]

La variation en nombre de moles de dihydrogène durant l'étape  $i$  est donnée par l'équation Eq.II.8 [11]

$$\Delta n_H^i = 2 \left\{ \left[ \frac{P_{ref}^i}{Z(P_{ref}^i, T_{ref}^i)RT_{ref}^i} - \frac{P_{sys}^i}{Z(P_{sys}^i, T_{ref}^i)RT_{ref}^i} \right] V_{ref} - \left[ \frac{P_{sys}^i}{Z(P_{sys}^i, T_{cell}^i)RT_{cell}^i} - \frac{P_{sys}^{i-1}}{Z(P_{sys}^{i-1}, T_{cell}^{i-1})RT_{cell}^{i-1}} \right] \times \left[ V_{cell} - \frac{m(n_H^i)}{\rho(n_H^i)} \right] \right\} \quad \text{Eq.II.8}$$

où :

$Z$  est la compressibilité d'un gaz réel,  $m, \rho$  sont la masse de l'échantillon et sa densité respectivement ; ces deux paramètres sont fonctions de la teneur en dihydrogène absorbé ou désorbé. Le coefficient de compressibilité utilisé pour le calcul de la variation du nombre de moles est fonction de la pression et de la température. Il est donné par l'équation Eq.II.9

$$Z(P, T, V_m) = \frac{PV_m}{RT} \quad \text{Eq.II.9}$$

où :

$P$  est la pression,  $V_m$  est le volume molaire,  $R$  est la constante universelle des gaz parfaits et  $T$  est la température.

Le chargement total en nombre de moles de dihydrogène à la fin de la réaction (après  $N$  étapes) est donné par l'équation Eq.II.10 :

$$n_H^N = \sum_{i=1}^N \Delta n_H^i \quad \text{Eq.II.10}$$

Différentes lois thermodynamiques servant à calculer la compressibilité Z pour une pression et une température données sont explicitées ci-dessous :

**a- Loi de van der Waals :**

Cette loi est définie par l'équation Eq.II.11

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad \text{Eq.II.11}$$

où :

$$a = 0.421875R^2 \frac{T_c^2}{P_c} \quad \text{et} \quad b = 0.125R \frac{T_c}{P_c}$$

$T_c$  et  $P_c$  sont la température et la pression critiques respectivement.

**b- Loi de Redlich-Kwong (Eq.II.12)**

$$P = \frac{RT}{V_m - b'} - \frac{a'}{T^{0.5}V_m(V_m - b')} \quad \text{Eq.II.12}$$

où :

$$a' = 0.42748R^2 \frac{T_c^{2.5}}{P_c} \quad \text{et} \quad b = 0.08664R \frac{T_c}{P_c}$$

**c- Loi de Redlich-Kwong-Soave (Eq.II.13)**

$$P = \frac{RT}{V_m - b'} - \frac{a'f(T)}{V_m(V_m - b)} \quad \text{Eq.II.13}$$

où :

$f(T)$  est une fonction globale qui tient compte de la différence dans la forme moléculaire du gaz selon un coefficient  $w$ . Cette fonction est représentée par l'équation Eq.II.14 et Eq.II.15

$$f(T) = \left[ 1 + K \left( 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^{2.5} \right) \right]^2 \quad \text{Eq.II.14}$$

$$K = 0.48508 + 0.15517 w - 0.15613 w^2 \quad \text{Eq.II.15}$$

d- **Loi de Peng-Robinson** (Eq.II.16)

$$P = \frac{RT}{V_m - b''} - \frac{a''f(T)}{V_m(V_m + b) + b''(V_m - b'')} \quad \text{Eq.II.16}$$

où :

$$a'' = 0.45724R^2 \frac{T_c^2}{P_c} \quad \text{et} \quad b'' = 0.07780R \frac{T_c}{P_c}$$

$$K = 0.37464 + 0.1554226 w - 0.26992 w^2 \quad \text{Eq.II.17}$$

Dans le système IMI HIDDEN ISOHEMA, il existe cinq options pour la détermination du facteur de compressibilité dont les quatre lois citées ci-dessus. La 5<sup>ème</sup> option, celle utilisée dans nos caractérisations, consiste à déterminer le facteur Z à partir de tables préétablies. Ces tables fournissent des valeurs expérimentales de Z en fonction de la pression et de la température.

Le niveau maximal de pression que le système pourra supporter est de 200 bar, alors que la pression minimale d'une dose est de 25 mbar. Ces valeurs de pression sont couplées avec un contrôle de la température dans la plage : -25 °C et +500 °C, avec une précision de  $\pm 0,1^\circ\text{C}$

### 2.3.2.3 Chambre du réacteur

La chambre du réacteur est montrée en figure 13. Cette chambre contient la cellule du réacteur couplée à une régulation thermique afin d'assurer les conditions isothermes lors des mesures expérimentales. La cellule du réacteur est un cylindre et est équipée d'un thermocouple qui donne la température de l'échantillon au cours du temps, elle est montrée en figure 14.

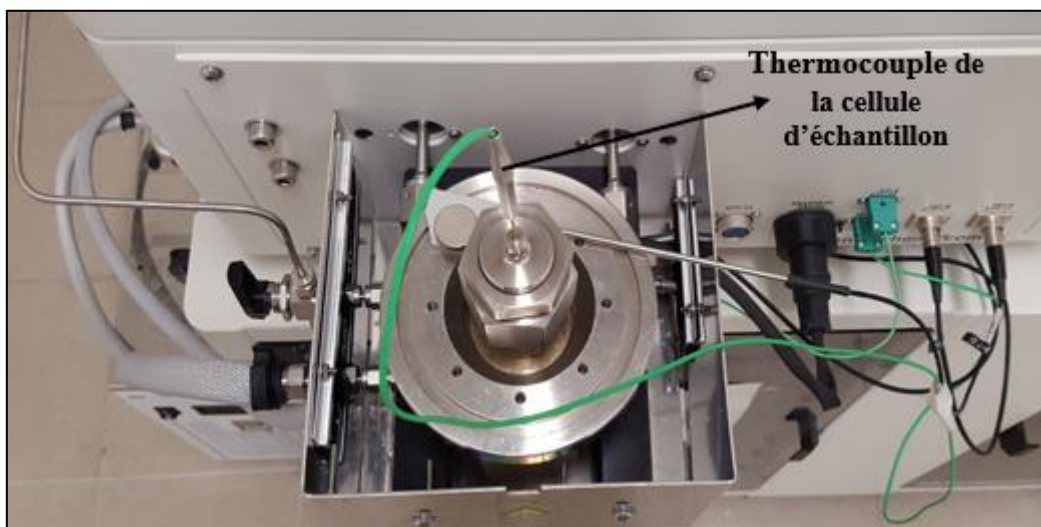


Figure 13 : Le réacteur avec la chambre contenant la cellule



Figure 14 : Cellule du réacteur

La régulation thermique peut être décomposée en deux sous-systèmes. Le premier sous-système est un bain de régulation, qui utilise un mélange d'eau déminéralisée mélangée à du glycol, utilisé dans une bande de température qui varie entre -25 et 80 °C. Au-delà de 80°C et jusqu' à 500°C, le deuxième sous-système de régulation, consiste en une résistance chauffante intégrée. Le sous-système de régulation de température à bain est représenté en figure 15.



Figure 15 : Sous-système de régulation de température à bain

L'alimentation en dihydrogène est assurée par un réseau de gaz alimenté par des bouteilles B50 localisées à l'extérieur du bâtiment.

#### **2.3.2.4 Fonctionnalités du système IMI Hiden Isochema**

Ce système assure plusieurs fonctionnalités lors de la caractérisation d'une poudre dédiée au stockage solide d'hydrogène. Dans notre cas, où l'intérêt est d'identifier les propriétés d'hydrogénation de la poudre, les fonctions assurées sont:

- a) mesure pycnométrique (détermination du volume de squelette de la poudre)
- b) mesure des courbes PCT sous des températures allant de -25 jusqu'à 500 °C
- c) mesure des cinétiques apparentes d'absorption et désorption (cyclage)



**a) Mesure pycnométrique :** la mesure pycnométrique est une technique permettant de déterminer le volume du ‘squelette’ de la poudre utilisée. Ce volume sert à déterminer le volume mort (libre) à l’intérieur du réacteur afin de bien estimer la quantité de dihydrogène absorbée ou désorbée. Cette mesure utilise un gaz inerte, qui ne réagit pas avec la poudre (ici l’hélium). En mesurant le rapport de détente de ce gaz par rapport à une référence de volume connu, le volume du ‘squelette’ est estimé. En figure 16 est présentée une description du principe de base de la mesure pycnométrique.

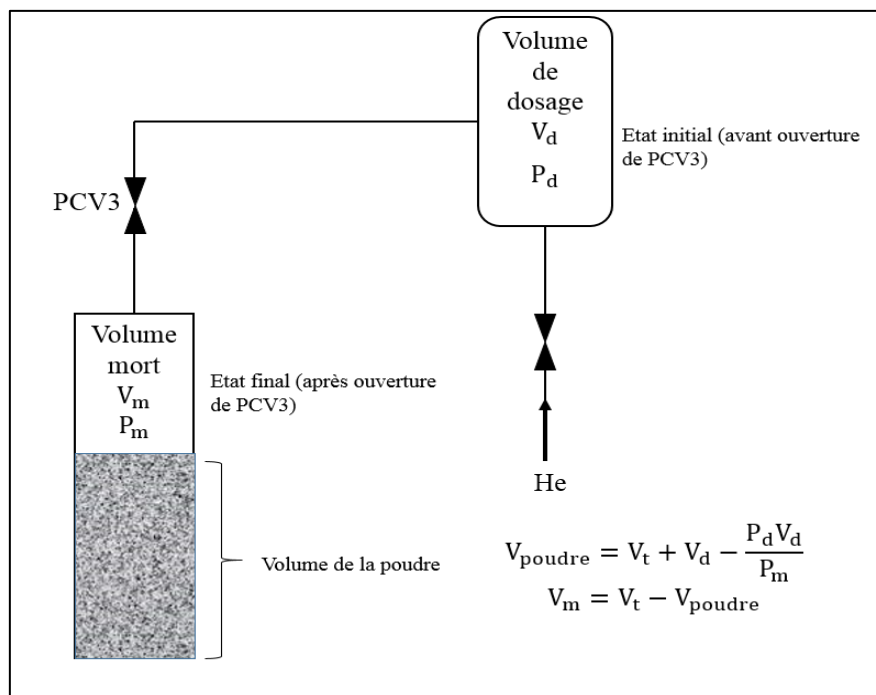


Figure 16 : principe générale de la pycnométrie

Le gaz d’hélium entre dans le volume de dosage, jusqu’à l’obtention d’une pression cible  $P_d$ . Après un temps de stabilisation, la vanne PCV3 s’ouvre pour une détente du gaz dans le réacteur jusqu’à une pression finale  $P_m$ . Les pressions sont mesurées par l’intermédiaire d’un capteur de pression, et le volume de la poudre est calculé comme indiqué sur la figure 16. Dans le logiciel de l’appareil, et pour plus de précision, le calcul du volume de squelette de la poudre tient compte de la compressibilité du gaz, de la température de fonctionnement, ainsi que les volumes annexes du système [12]. La figure 17 représente les volumes mis en jeu lors de la mesure pycnométrique.

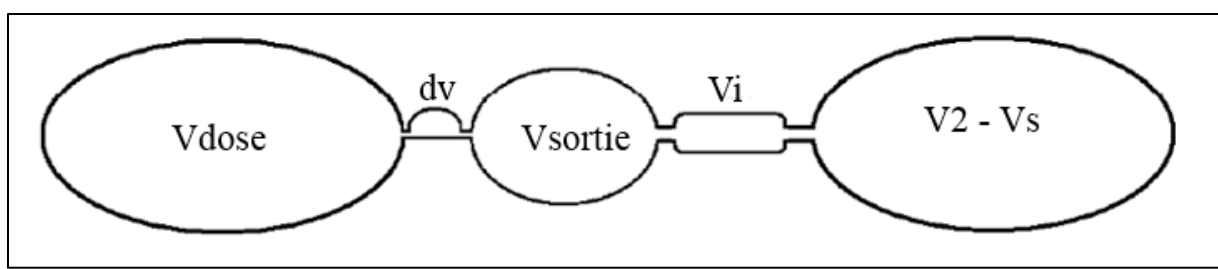


Figure 17 : Les volumes mis en jeu lors de la mesure de la pycnométrie [12]

$V_{dose}$  : le volume de dosage (référence)

$dv$  : le volume de la membrane de la valve intermédiaire PCV4

$V_{sortie}$  : le volume de sortie (immédiatement après la valve intermédiaire PCV4)

$V_i$  : le volume d'interconnexion

$V_2$  : le volume du réacteur

$V_s$  : le volume du squelette de la poudre (à déterminer avec la mesure pycnométrique)

Ce dernier volume est déterminé à partir de la balance molaire après détente de gaz dans le volume du réacteur, cette balance molaire est donnée par l'équation Eq.II.18

$$\frac{P_1 V_{dose}}{Z_1 R T_1} = \frac{P_1 V_{dose}}{Z_2 R T_1} + \frac{P_2 (dv + V_{sortie})}{Z_2 R T_1} + \frac{P_2 V_i}{Z_i R T_i} + \frac{P_2 (V_2 - V_s)}{Z_s R T_s} \quad \text{Eq.II.18}$$

$P_1$  : la pression cible dans le volume de dosage (30 bar dans le cas de notre système)

$P_2$  : la pression de détente après l'ouverture de la vanne PCV4

$T_1$  : la température du « cabinet » (réglée à 35°C) (le « cabinet » est la chambre des vannes pneumatique et volumes de dosage)

$T_i$  : la température de sortie (mesurée par le système)

$T_s$  : la température de l'échantillon (mesurée par le système)

### b) Mesure des courbes de PCT :

Le système utilise le principe de doses accumulées pour arriver au taux de chargement maximal de la poudre en hydrogène. Après chaque dose, le système attend pendant une plage de durée déterminée à partir d'une analyse des données pour atteindre l'équilibre en pression. Lorsque l'équilibre est atteint, le système enregistre les valeurs de pression et de composition (température constante) et passe à la dose suivante.

Le temps nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre pour une dose est dépendant des facteurs de transport moléculaire et thermique. En outre, si un phénomène de changement de phase apparait, le taux de nucléation de la nouvelle phase influe notablement sur le temps requis pour atteindre l'équilibre. La détermination du temps d'équilibre dans notre système est soit manuelle (OFF : durée définie par l'utilisateur), soit basée sur deux modèles mathématiques:

1. F1 : Le système utilise le modèle LDF (linear driving force), qui est représenté par l'équation Eq.II.19

$$n(t) = n_0 + \Delta n \left( 1 - \exp \left( \frac{t'_0 - t}{k} \right) \right) \quad \text{Eq.II.19}$$

où :

$n(t)$  désigne le nombre de mole de dihydrogène à un instant  $t$

$n_0$  désigne le nombre de mole d'hydrogène à l'instant  $t'_0$

$\Delta n$  désigne la variation en nombre de mole d'hydrogène

$k$  est la constante de temps exponentielle

A l'équilibre, la valeur asymptotique du nombre de moles d'hydrogène est donnée par l'équation Eq.II.20

$$n_{\text{asym}} = n_0 + \Delta n \quad \text{Eq.II.20}$$

2. F2 : le système utilise le modèle Avrami, qui représente le modèle LDF modifié.

Il est représenté par l'équation Eq.II.21

$$n(t) = n_0 + \Delta n \left( 1 - \exp \left( \frac{(t'_0 - t)^x}{k} \right) \right) \quad \text{Eq.II.21}$$

Une variable supplémentaire  $x$  est ajoutée dans ce modèle. Cette variable doit être supérieure à 1 pour décrire au mieux les courbes de changement de phases comme dans le cas d'hydruration.

Ces deux modèles ont besoin d'un critère d'arrêt afin de déterminer la durée pour atteindre l'équilibre, le taux de chargement à l'équilibre et la pression d'équilibre. Ce critère est défini par une fonction (WAIT UNTIL-W) qui détermine le pourcentage de nombre de moles de dihydrogène absorbé ou désorbé par rapport à l'asymptote. Ce pourcentage est toujours indiqué à 99% afin de garantir que le système soit en équilibre parfait. La durée nécessaire pour atteindre cet équilibre est donnée par l'équation Eq.II.22

$$\Delta t(W) = t'_0 - t_0 - \left\{ k \log \left[ (n_0 + \Delta n - n_{00}) \left( \frac{1 - W/100}{\Delta n} \right) \right] \right\}^{\frac{1}{x}} \quad \text{Eq.II.22}$$

où :

$n_{00}$  est le nombre de mole de dihydrogène initiale à l'instant  $t = t_0$

$$t = \Delta t(W) + t'_0 \quad \text{Eq.II.23}$$

Cette durée calculée par l'équation Eq.II.20 est valable pour les deux modèles. Dans le cas du modèle F1 :  $x=1$ , et dans le cas du modèle F2,  $x$  est déterminé par le modèle lui-même.

Pour chaque étape de la mesure des courbes PCT, des limites maximale et minimale de temps sont imposées :

$$\text{Temps min} < \Delta t(W) < \text{Temps max}$$

**c) Mesure des cinétiques d'absorption et désorption :** Le système IMI HIDDEN ISOHEMA assure une autre fonctionnalité qui est la mesure des cinétiques d'absorption ou désorption selon une dose bien définie.

La comparaison des cinétiques apparentes entre deux hydrures différents est toutefois délicate, car les écarts entre la pression appliquée et la pression d'équilibre interviennent sur la vitesse des réactions et cela sera détaillé dans le prochain chapitre.

Une série d'exemples sur la manipulation du logiciel de commande est disponible dans l'annexe A.II.2

### 2.3.2.5 Protocole expérimental

Le protocole expérimental suivi lors de l'identification des propriétés d'hydrogénation de la poudre  $\text{TiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$  est:

- ouvrir les sachets contenant la poudre dans une boîte à gants (les sachets sont préparés par les personnels de la société **MAHYTEC** et sont initialement mis sous vide)
- peser une masse entre 3 à 4 g de poudre à l'aide d'une microbalance de précision
- introduire la masse de la poudre dans la cellule du réacteur (porte échantillon), et le combler avec de la laine de quartz (cette laine empêche la migration de la poudre dans les canalisations du système lors du processus de mise sous vide).
- introduire la cellule dans la chambre du réacteur, et s'assurer de son étanchéité (mise en place d'un joint swagelok)

- lancer une mesure pycnométrique avec l'hélium, afin de déterminer le volume de squelette de l'échantillon ( $V_s$ ).
- lancer le processus d'activation
- identifier les états d'équilibre successifs (courbes PCT)
- réaliser des cycles d'absorption/désorption, et vérifier la tenue au vieillissement par des courbes PCT

Dans le protocole expérimental d'identification des propriétés d'hydrogénation, le processus d'activation préconisé par le fabricant d'intermétallique (**MAHYTEC**) est présenté par le schéma simplifié (figure 18) :

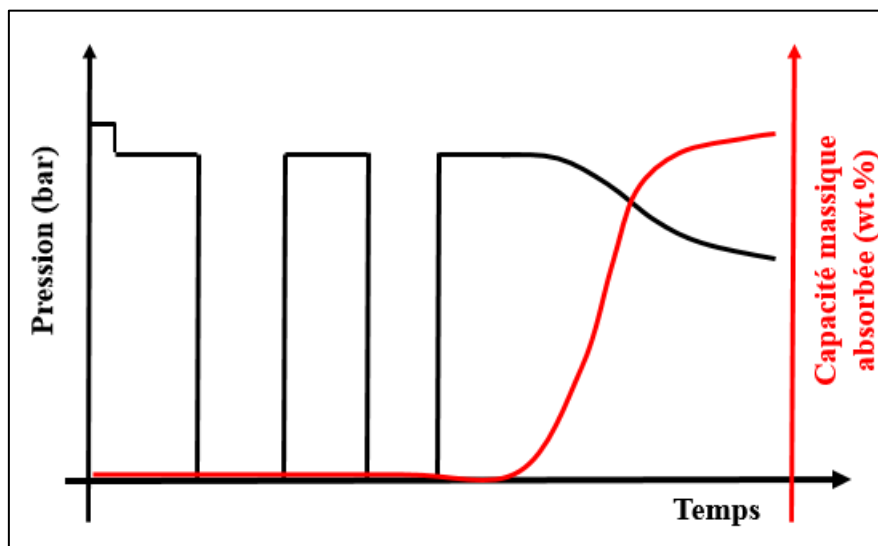


Figure 18 : Schéma simplifié de processus d'activation de la poudre d'alliage  $\text{TiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$

Comme montré dans la figure 18, la méthode suivie pour activer la poudre étudiée consiste à faire des cycles alternés de mise sous pression de dihydrogène et mise sous vide. Cette procédure est répétée afin de déclencher la première réaction d'absorption.

## 2.4 Méthodologies expérimentales d'amélioration des performances du matériau

Les deux méthodologies expérimentales appliquées dans ce travail sont :

- le broyage planétaire à bille (traitement mécanique),
- le traitement thermique de la poudre d'alliage sous une atmosphère de dihydrogène (traitement thermo-chimique).

Les matériels utilisés et protocoles expérimentaux suivis seront présentés et expliqués en détails

par la suite.

### 2.4.1 Broyage planétaire à billes

Le traitement mécanique par broyage à bille entrepris sur la poudre d'alliage  $\text{TiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$  a été réalisé au laboratoire ICMPE (institut de Chimie et des Matériaux- Paris-Est).

#### 2.4.1.1 Matériels

Les matériels utilisés sont :

- un broyeur planétaire Fritsch P7 (figure 19.a)
- une jarre en acier trempé avec un couvercle étanche pour contrôler l'atmosphère lors du broyage (azote)
- des billes de broyage (acier inoxydable doux) ayant un diamètre de 7 mm.

#### 2.4.1.2 Protocole expérimental

Le protocole expérimental suivi pour la réalisation du broyage planétaire à billes est le suivant :

- définir le ratio de broyage (masse de la poudre/masse des billes). Dans notre cas, ce ratio est fixé à 1/5
- identifier la masse de la poudre et le nombre des billes à introduire dans la jarre selon le ratio choisi
- charger la poudre + les billes dans la jarre. (cette manipulation sera réalisée dans une boîte à gants, afin d'assurer une atmosphère inerte pour le broyage).
- fermer le couvercle étanche, et monter la jarre dans le broyeur à billes.
- fixer la vitesse de rotation (400 tr/min dans notre cas)
- fixer la durée du broyage (dans notre cas : 0,5 , 1 , 2 et 5 h,)
- lancer le processus de broyage.

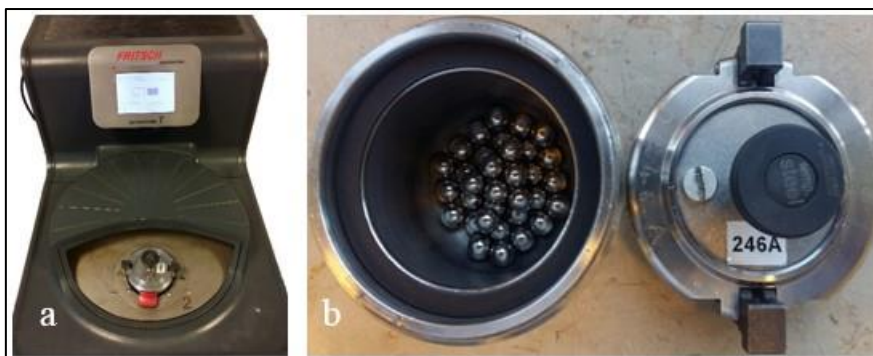


Figure 19 : a) Broyeur planétaire Fritsch P7, b) La jarre et les billes

La récupération de la poudre broyée est faite dans la boîte à gants, afin d'éviter les contaminations et l'oxydation en surface des particules.

## 2.4.2 Traitement thermochimique

Le traitement thermochimique entrepris pour l'amélioration des performances de la réaction est réalisé au Département Mécanique Appliquée (Besançon).

### 2.4.2.1 Matériels et protocole expérimental

Le traitement thermochimique est réalisé en se servant des capacités techniques de notre système IMI HIDEN ISOHEMA, Il consiste à élever la température de la poudre à une température cible et de la maintenir pendant une durée définie (durée de traitement) dans une atmosphère de dihydrogène (dans le réacteur). Un schéma de principe est présenté en figure 20.

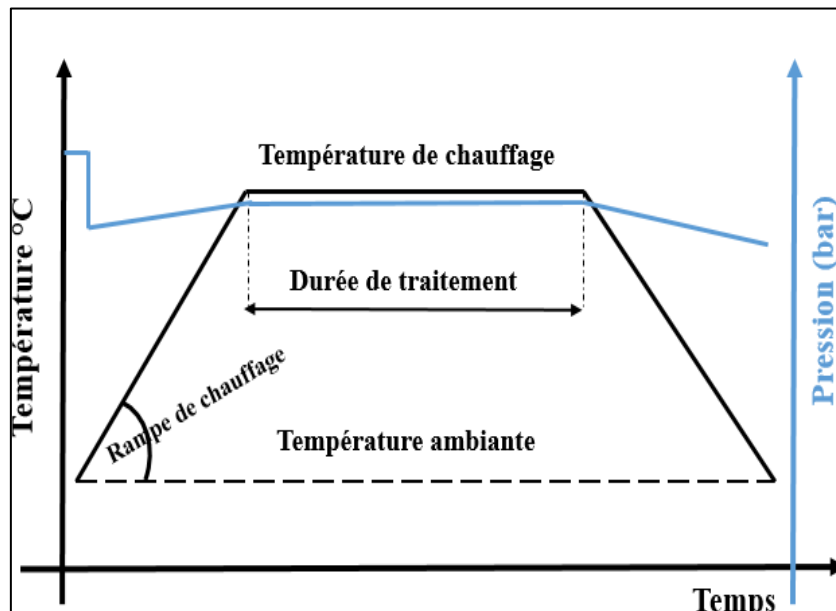


Figure 20 : Protocole schématique du traitement thermochimique

Le protocole expérimental complet à suivre lors de l'application de ce traitement thermochimique est :

- chargement de la poudre d'alliage dans le réacteur
- définition des paramètres du traitement (température, rampe de chauffage, pression de dihydrogène et durée)
- application d'une séquence préprogrammée, qui enchaîne les actions requises lors du traitement. Un exemple de séquence est présenté en figure 21.

Event	Time (Minutes)	Operation	Set-Point (millibar)		Gas1	He	Gas3	Gas4
1	0.10	Set Chart Delay						
2	2.1	OutGas						
3	17.1	Dose Pressure	40000		100	0	0	0
4	27.1	Set Temp.	400	4				
5	132.1	Set Temp.	35.00	4				
6	222.1	OutGas						
7	237.1	End Sequence						
8								
9								
10								
11								
12								
13								
14								
15								

Copy Paste Clear Grid Time defined as:  
 Elapsed Time  
 Delay Time  
Delete Clear Insert Save As Open OK

Figure 21 : Séquence préprogrammée pour l'application du traitement thermochimique

## 2.5 Conclusion

Les techniques de caractérisation morphologique, structurales-chimiques et les techniques d'identification des propriétés d'hydrogénation de la poudre  $\text{TiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$  ont été présentées dans ce chapitre.

La microscopie optique ne constitue pas une solution adaptée pour la poudre étudiée principalement du fait de la brillance des particules. Par contre la microscopie électronique à balayage est recommandée pour la caractérisation morphologique lors de la construction des diagrammes de distribution de tailles des particules.

Les méthodes de caractérisations structurales-chimiques sont également abordées au moyen des mesures DRX et EDX. Les principes de base de chaque méthode ont été présentés, et les protocoles expérimentaux de mesures décrits.

Pour l'identification des propriétés d'hydrogénation, la méthode manométrique (Sievert) a été expliquée, et le système IMI HIDEN ISOHEMA a été présenté avec tous ses composants. Les différents types de mesures assurés par ce système ont été définis et discutés.

En se servant de toutes ces techniques de caractérisation, une description qualitative et quantitative de la poudre  $\text{TiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$  peut être abordée. Ces caractérisations assurent la bonne compréhension du comportement de la poudre sous différents états et après différents



traitements.

Enfin, deux méthodologies expérimentales d'amélioration des performances du matériau ont été explicitées, ainsi que les équipements utilisés et leurs protocoles de mise en œuvre.

Les résultats des caractérisations morphologique, structurales-chimiques et les propriétés d'hydrogénation de la poudre  $\text{TiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$  seront présentées dans le chapitre 3. Ce chapitre sera décomposé en deux parties : dans la première partie, une caractérisation expérimentale de la poudre d'alliage sera présentée, et dans la deuxième partie les effets des deux méthodologies de traitement pour améliorer les performances du matériau seront analysés.

## Références

- [1] Joseph R Davis. Handbook of thermal spray technology. ASM international and thermal spray society 2004. Process Control Equipment.
- [2] Keyence Digital microscope VHX-5000 User's Manual.
- [3] Faerber J. Microscopie électronique à balayage, microanalyse X par sonde électronique. Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS), 2004.
- [4] Ewald P. Fifty years of X-Ray Diffraction. Chapter 6: The principle of X-Ray Diffraction, page 83. Published July 1962 for International Union of Crystallography.
- [5] Johan VERSTRAETE. Approche multi-technique et multi-échelle d'étude des propriétés structurales des matériaux hétérogènes : application à un granulat siliceux naturel. Université de Mulhouse, 23 Juin 2005
- [6] Gravereau P. Introduction à la pratique de la diffractions des rayons X par les poudres. 3<sup>ème</sup> cycle. Diffraction des rayons X par les poudres, Université Bordeaux 1, France. 2011, pp.209. <Cel-00671294>
- [7] H M Rietveld. A profile refinement method for nuclear and magnetic structure. Journal of Applied Crystallography 1969; 2:65-71
- [8] Young R. The Rietveld Method. 1995
- [9] Latroche M. Structural and thermodynamic properties of metallic hydrides used for energy storage. Journal of Physics and Chemistry of Solids 2004; 65: 517-22
- [10] Darren P Broom. Hydrogen Storage Materials, the Characterization of their Storage properties. Springer-Verlag London Limited 2011. Chapter 4, page 125.
- [11] Blach T, Gray E. Sieverts apparatus and methodology for accurate determination of hydrogen uptake by light-atom hosts. Journal of Alloys and Compounds 2007; 446: 692-97
- [12] Hiden Isochema Advancing Sorption analysis, IMI Systems User Manual, March 2011; Issue F (Manual number: HA-085-103): 2.

**Chapitre 3 : Caractérisations physico-chimiques  
et propriétés d'hydrogénation du  $\text{TiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$**

Ce chapitre expérimental porte sur la poudre d'alliage  $\text{TiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$ , sa caractérisation et deux techniques d'amélioration de ses performances. Cette poudre élaborée par **MAHYTEC (Dole, France)** appelée encore poudre vierge est soumise à plusieurs types de caractérisations expérimentales, afin d'identifier son comportement durant la réaction d'hydruration/déshydruration. Des caractérisations morphologiques, structurales-chimiques sont réalisées, et les propriétés d'hydrogénation sont identifiées. La méthode volumétrique (Sievert) utilisée pour l'identification des propriétés d'hydrogénation se décompose en plusieurs étapes :

- activation de la poudre (première tentative d'hydruration)
- identification des domaines d'équilibre en absorption et désorption (courbes des PCT)
- détermination de la cinétique apparente d'absorption et de désorption (cyclage)
- évolution du comportement de l'hydrure suite au cyclage ou au traitement thermique

Pour chaque étape d'identification, des interprétations seront proposées sur les mécanismes qui se produisent lors de la réaction d'hydruration/déshydruration.

Après ces caractérisations, nous proposons d'étudier l'effet de deux méthodologies de traitement sur les caractéristiques de la poudre : le premier est un traitement mécanique, le second est un traitement thermochimique.

Le traitement mécanique conduit à une modification morphologique et structurale de la poudre ; il est réalisé par broyage planétaire à billes. L'évolution des propriétés d'hydrogénation de la poudre permet de rendre compte de l'effet induit par ce traitement mécanique.

Concernant le traitement thermochimique, l'évolution des propriétés d'hydrogénation sera présentée et comparée avec celle de la poudre vierge. En se basant sur une étude bibliographique préliminaire, un ensemble de discussions sera mené sur les éventuels mécanismes qui peuvent se produire lors du traitement.

Enfin, une comparaison de ces deux traitements est proposée.

### **3.1 Caractérisation morphologique**

La méthode de production de la poudre  $\text{TiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$  est décrite dans le chapitre 1, paragraphe 1.4.3. Après production, le composé intermétallique sous forme de lingot est broyé avec un concasseur à mâchoires sous atmosphère azote. La poudre grossière obtenue est tamisée pour obtenir une granulométrie jusqu'à 100  $\mu\text{m}$ . Des images MEB sont réalisées puis analysées par

traitement d'images (Annexe A.II.I) afin d'identifier le diagramme de distribution de tailles de la poudre élaborée. L'identification des profils de distribution de tailles de particules pour un échantillon étudié se fait par : i) identification et numérotation des particules de poudre, ii) mesure du diamètre de chaque particule et iii) analyse statistique par le biais d'un histogramme de distribution. La figure 1 montre une image MEB ( $\times 100$ ) de la poudre et son diagramme de distribution de taille.

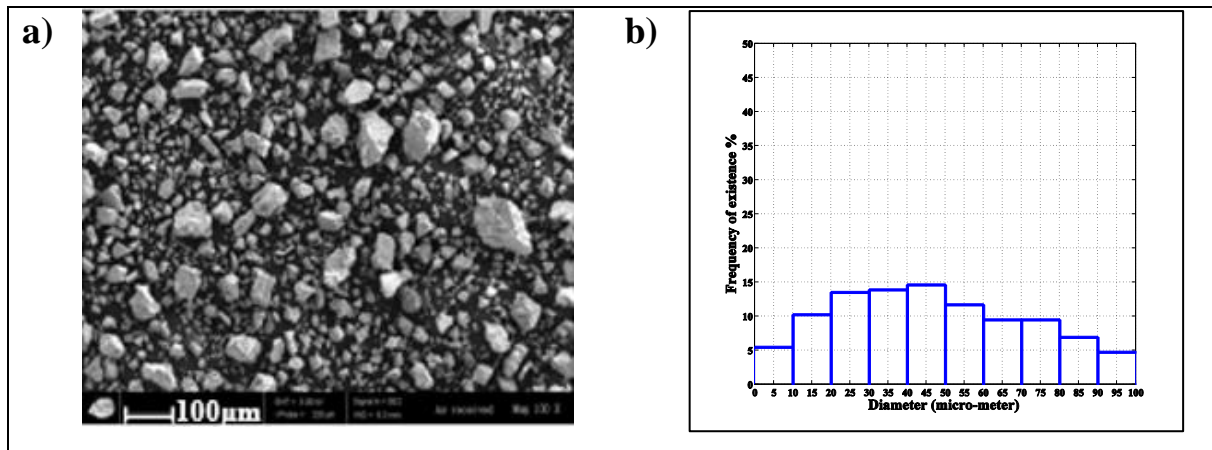


Figure 1 : Caractérisation morphologique de la poudre élaborée : a) Imagerie MEB, b) Diagramme de distribution de taille

La poudre présente des particules à facettes de forme irrégulières, à cause de la rupture fragile durant le processus de concassage (broyeur à mâchoires). Cette rupture fragile s'opère le long des plans de glissement de la structure cristalline, ou le long des joints de grains. Le diagramme de distribution de tailles (figure 1.b) présente dix classes de diamètre, où pour chaque classe, un pourcentage d'existence est associé. D'après ce diagramme, le diamètre moyen des particules est égal à 46 μm. Ce diamètre implique une surface spécifique active de la poudre de l'ordre de 0,02 m<sup>2</sup>/g. Cette surface est calculée à partir de la relation suivante :

$$S_{SSA} = \frac{3}{\rho r_{\text{moyen}}} \quad \text{Eq. III.1}$$

où  $\rho$  est la masse volumique de la poudre d'alliage et  $r_{\text{moyen}}$  est le rayon moyen des particules de poudre.

### 3.2 Caractérisation structurale-chimique

La caractérisation structurale-chimique est divisée en deux parties, une caractérisation avec des mesures DRX (diffraction rayons X), et une autre à partir des mesures locales EDX (énergie dispersive à rayons X). Ces deux méthodes sont décrites en détail au chapitre 2, paragraphes 2.2.1 et 2.2.2.

La figure 2 présente le spectre EDX réalisé sur un échantillon de poudre vierge. Deux zones ont été choisies sur l'image pour cette mesure, elles sont identifiées par les numéros 15 (sur une face principale homogène d'une particule) et 16 (sur une autre particule de plus petites dimensions). Le tableau 1 regroupe les pourcentages massiques des éléments trouvés, le volume de mesure est d'environ  $1\mu\text{m}^3$ .

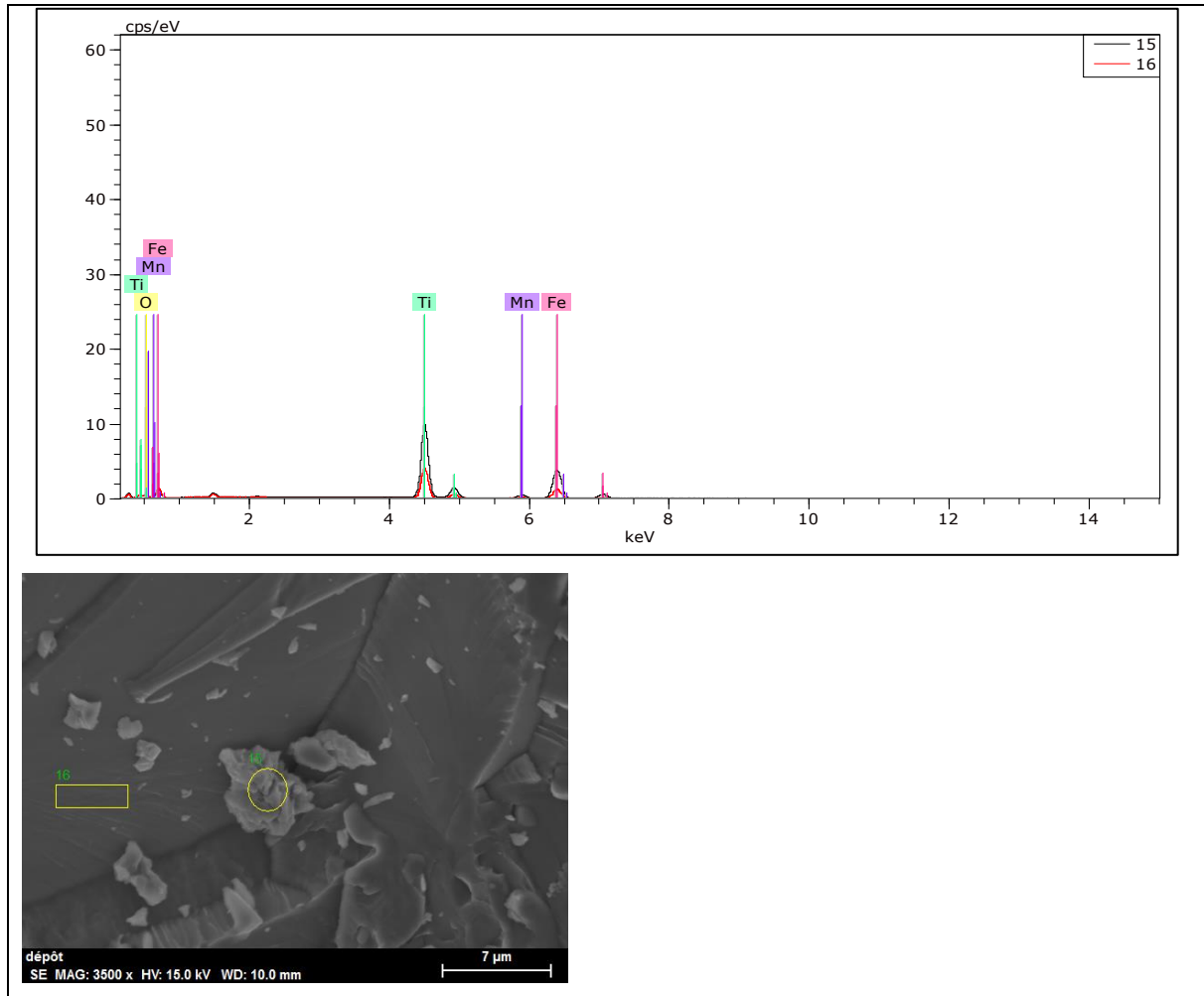


Figure 2 : Diffractogramme issu d'une mesure locale EDX sur la poudre  $\text{TiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$  (poudre vierge)

<b>Pourcentage massique % (Erreur = 1%)</b>				
<b>Elément</b>	<b>O</b>	<b>Fe</b>	<b>Ti</b>	<b>Mn</b>
<b>15</b>	3,7	47,62	44,57	4,11
<b>16</b>	9,12	39,91	46,44	4,54

Tableau 1 : Pourcentages massiques des atomes présents calculés à partir d'une mesure EDX

La composition stœchiométrique nominale étudiée ( $\text{TiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$ ) présente les pourcentages massiques (théoriques) suivants :

- pour le Ti : 46%

- pour le Fe : 48,4%
- pour le Mn : 5,6%

A partir des pourcentages massiques (% m) mesurés pour les deux zones 15 et 16, une comparaison peut être établie entre les compositions chimiques nominales et réelles. La présence de l'élément oxygène avec des pourcentages significatifs indique une oxydation qui s'est produite à la surface lors de la fabrication ou de la conservation de la poudre dans des sachets sous vide. Puisque l'oxygène ne fait pas partie de la composition chimique initiale de la poudre d'alliage, les nouveaux pourcentages massiques (% m') des éléments Fe, Ti et Mn sont calculés pour les deux zones 15 et 16, en éliminant le pourcentage de l'oxygène selon l'équation suivante :

$$\% m' = \frac{\% m}{\sum_k \% m} \times 100 \quad \text{Eq.III.2}$$

$k = \text{Fe, Ti et Mn}$

Le tableau 2, présente les nouveaux pourcentages massiques des éléments Fe, Ti et Mn recalculés pour les zones 15 et 16.

<b>Pourcentage massique % (% m')</b>			
<b>Elément</b>	<b>Fe</b>	<b>Ti</b>	<b>Mn</b>
<b>15</b>	49,44	46,28	4,26
<b>16</b>	43,91	51,09	4,99

Tableau 2 : Pourcentages massiques des atomes présents recalculés pour les éléments Fe, Ti et Mn

Pour la zone 15, où le pourcentage massique de l'oxygène est le plus bas, les pourcentages massiques recalculés pour les éléments Fe, Ti et Mn sont très proches des pourcentages de la composition nominale. Par contre, pour la zone 16, un écart significatif est constaté à cause du pourcentage massique de l'oxygène (9,12%).

Par la suite une analyse DRX est réalisée en utilisant un diffractomètre Bruker D8 Advance DaVinci équipé d'un détecteur SuperSpeed LynxEye™. Le motif de diffraction est présenté en figure 3. La méthode d'affinement Rietveld (chapitre 2, paragraphe 2.2.1.2) est utilisée, le résultats de cet affinement est présenté en figure 4.

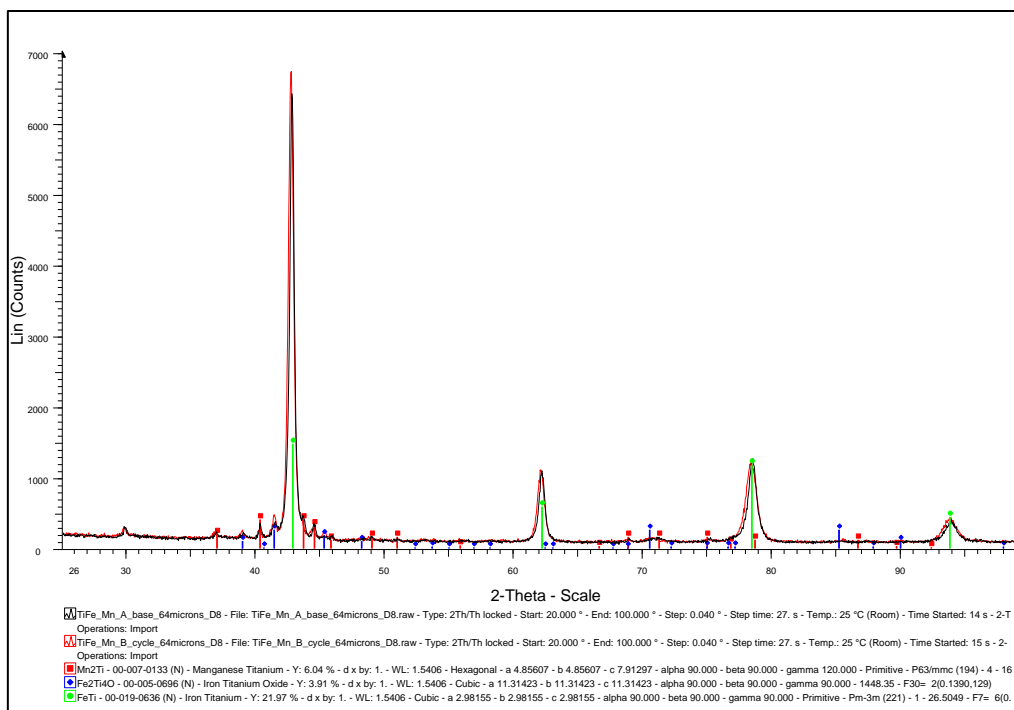


Figure 3 : Motif DRX, indexation de pics appartenant à trois phases : TiFe (vert), TiFe<sub>2</sub> (rouge) et Ti<sub>4</sub>Fe<sub>2</sub>O (bleu). (Software EVA)

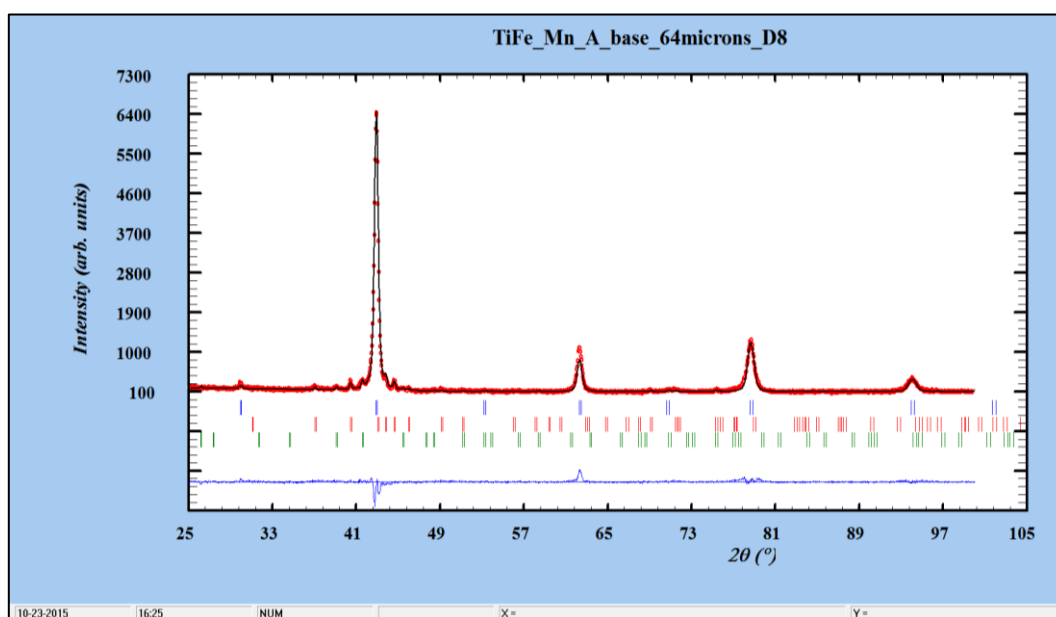


Figure 4 : Affinement Rietveld de l'échantillon. Les positions des pics de Bragg correspondent, de haut en bas, aux phases TiFe (bleu), TiFe<sub>2</sub> (rouge) et Ti<sub>4</sub>Fe<sub>2</sub>O (vert).

L'ensemble des pics de diffraction observés peut s'indexer avec trois phases : TiFe (bâtons verts, Space Group.  $Pm\bar{3}m$ ), TiFe<sub>2</sub> (bâtons rouges S.G.  $P6_3/mmc$ ) et Ti<sub>4</sub>Fe<sub>2</sub>O (bâtons bleus, S.G.  $Fd\bar{3}m$ ). TiFe est la phase principale. Les paramètres de maille et pourcentage de phase ont été analysés (Affinement Rietveld), et rassemblés dans le tableau 3. Les phases utilisées dans



l'affinement correspondent à des données issues de la littérature (Pearson's Crystal data). Lors des affinements, nous n'avons pas considéré la substitution partielle du Fe par du Mn car leurs numéros atomiques (et donc leur densité électronique) sont voisins. Ces deux éléments ne peuvent pas être différenciés par DRX.

Phase	S.G.	Structure Cristalline	a (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )	wt. %
TiFe	$Pm\bar{3}m$	Cubique centré	2,9794		26,446	91,8
TiFe <sub>2</sub>	$P6_3/mmc$	Hexagonal	4,8485	7,888	160,59	5,3
Ti <sub>4</sub> Fe <sub>2</sub> O	$Fd\bar{3}m$	Cubique	11,279		1435	2,9

Tableau 3 : Données cristallographiques d'échantillons analysés. S.G. (groupe d'espace),  $a$ ,  $c$ ,  $V$  (paramètres et volume de maille). La teneur des phases est donnée en pourcentage massique

La présence d'oxygène est confirmée par la présence de la phase  $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}$  (tableau 3).

### 3.3 Propriétés d'hydrogénation

Comme déjà discuté dans le chapitre 2, paragraphe 2.3.2, notre caractérisation de la poudre de  $\text{TiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$  se base sur la méthode volumétrique, connue encore sous la dénomination : méthode de Sievert. Cette caractérisation comprend les courbes d'activation, les courbes de PCT, et les courbes des cinétiques apparentes.

#### 3.3.1 Activation de la poudre $\text{TiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$

Un échantillon de poudre  $\text{TiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$  de quelques grammes (typiquement de 3 à 4g) est introduit dans la cellule du réacteur de l'appareil IMI (HIDEN ISOHEMA).

Les conditions expérimentales d'activation sont les suivantes :

- volume de dosage de 50 cm<sup>3</sup>
- pression initiale appliquée de 40 bar
- température maintenue constante à 25°C (au moyen d'une régulation à bain thermique)

Activer la poudre de  $\text{TiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$  consiste à faire des cycles de mise sous dihydrogène suivis par des cycles de mise sous vide afin de déclencher la réaction. Cette méthode est préconisée par le fabricant de la poudre d'alliage car il est difficile d'activer la poudre en appliquant une seule dose de dihydrogène en continu. La figure 5 montre que la poudre n'a quasiment pas absorbé de dihydrogène lors d'une mise sous gaz en continu pour des pressions appliquées de 40bar ou 60bar dans le volume de dosage. Suite à la détente accompagnant sa mise en

communication avec le réacteur, les pressions se stabilisent respectivement à 32 et 55 bar dans le volume global de réaction.

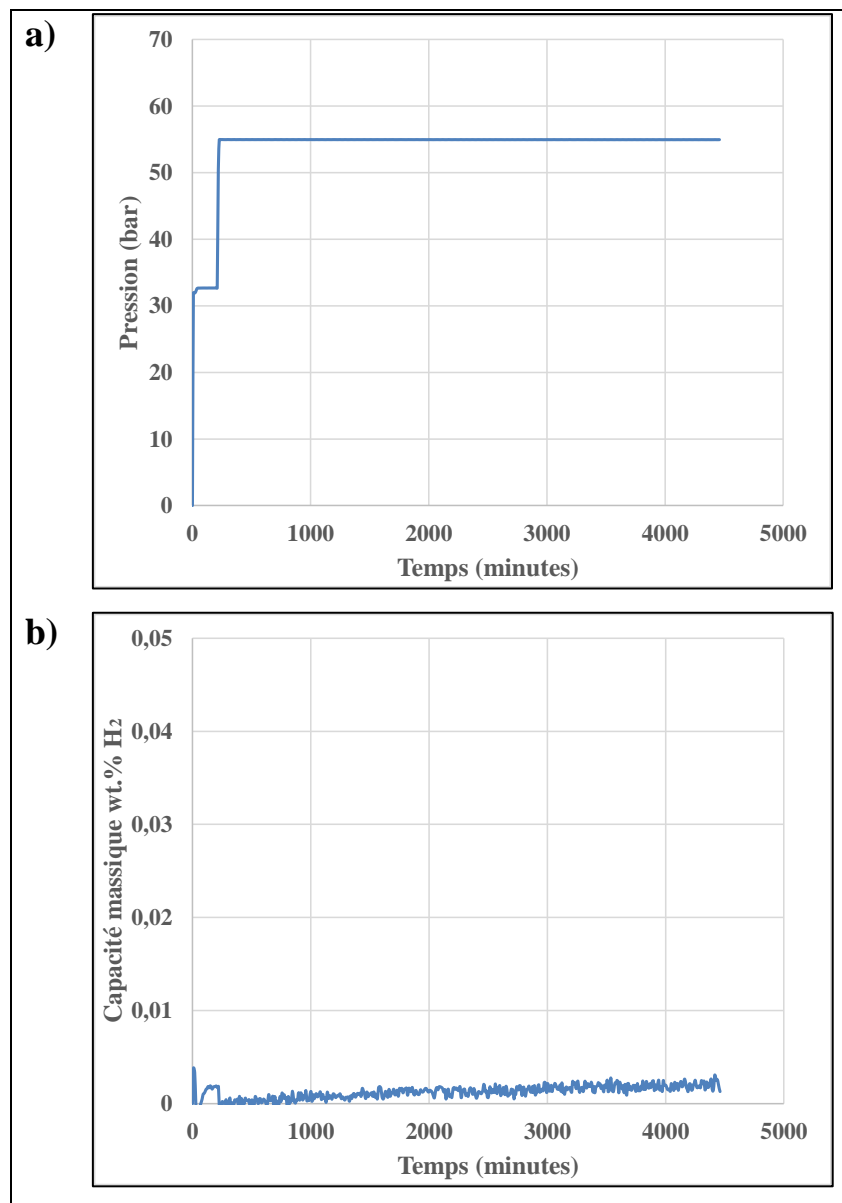


Figure 5 : Activation de la poudre avec un seul cycle de mise sous gaz (dihydrogène)

a) Pression dans le réacteur, b) Capacité massique absorbée

La figure 5.b montre la quantité de dihydrogène absorbée et met en évidence une très faible absorption (sans doute en solution solide) même après 4500 minutes (> 3jours), La figure 6 présente la pression et la capacité massique d'absorption lors de la mise en œuvre des cycles d'activation préconisés par le fabricant sous 40 bar.

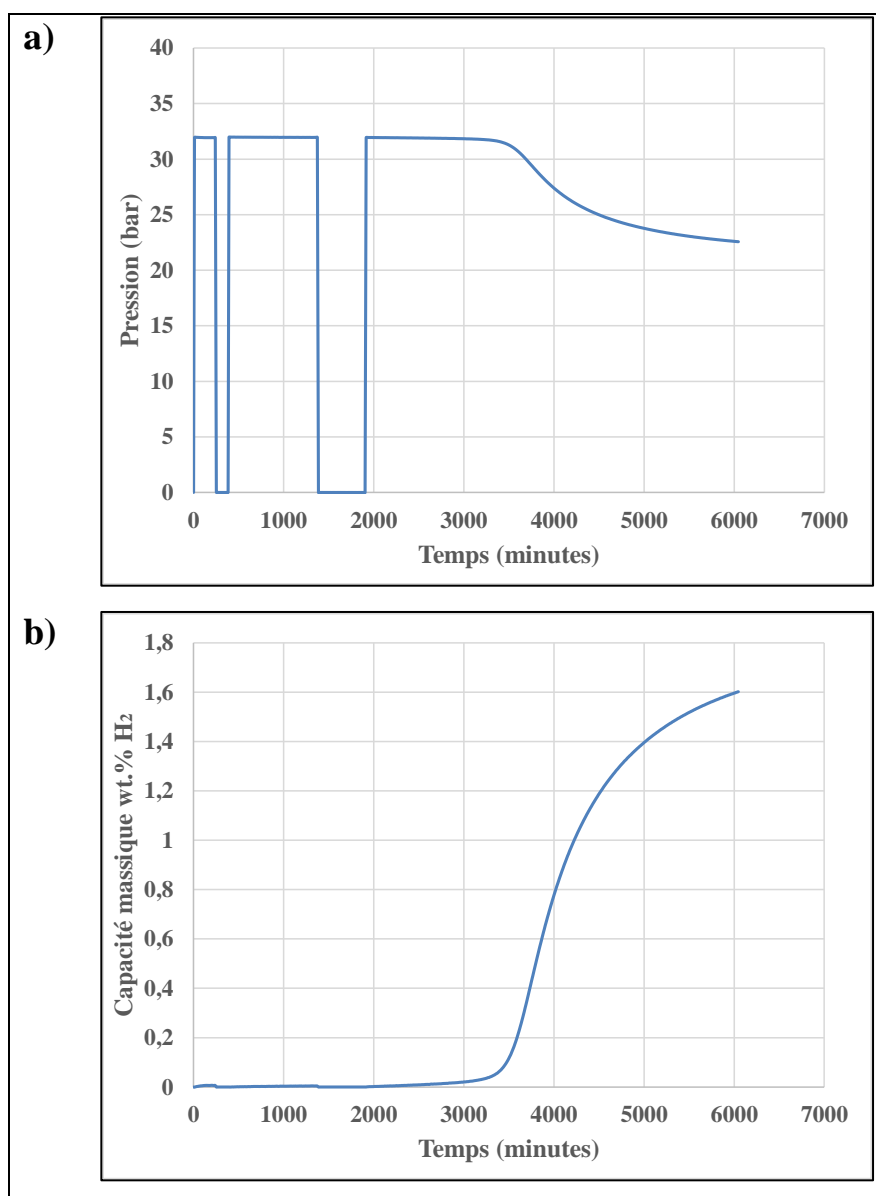


Figure 6 : Activation de la poudre suite à des cycles de mise sous hydrogène et mise sous vide, a) Pression dans le réacteur, b) Capacité massique

Le temps de pré-activation est de 3500 minutes (2,4 jours), période pendant laquelle la capacité massique absorbée reste négligeable. Ensuite la pression commence à décroître, ce qui indique une accélération marquée du phénomène d'absorption (activation). Le temps requis pour atteindre la capacité maximale (1,6 wt.% H<sub>2</sub>) est de 2500 min (1,7 j), soit une durée totale 6000 min (4,16 j). Il est difficile d'identifier le mécanisme qui se produit lors de l'alternance entre la mise sous dihydrogène et la mise sous vide. Toutefois, comme déjà rapporté dans la littérature, le processus d'activation des composés intermétalliques à base de TiFe est limité par les propriétés de surface [1], ce traitement préalable désinhibe la surface et permet l'initiation de la réaction d'activation. Ce constat est conforté par des travaux antérieurs de

Shenzhong et al [2]. Ils ont traité la poudre de  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  avant le processus d'activation, suivant les étapes ci-après :

- nettoyage léger avec un bombardement d'ions d'argon
- cyclage sous un vide ultra poussé, sous des températures de  $100^\circ\text{C}$  et  $200^\circ\text{C}$  pendant des durées de 10 à 30 minutes.

Les mêmes auteurs avaient alors proposé une explication pour le phénomène d'activation de la poudre  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  après traitement : Le manganèse (Mn) s'agrège à la surface de la particule et forme avec le titane (Ti) du  $\text{TiMn}$ . Ces précipités réagissent avec le dihydrogène et constituent en surface des points d'entrée pour une diffusion vers le cœur du matériau.

L'importance des propriétés de surface sur le processus d'activation du  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  est bien connue. Le fabricant **MAHYTEC** conserve ainsi la poudre obtenue dans des sachets sous vide, en raison d'une impossible activation après 3-4 semaines environ à l'air libre, et l'alliage doit être refondu. Pour quantifier l'effet de la contamination en surface de la poudre  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$ , nous avons laissé un échantillon à l'air libre pendant 15 jours, puis avons procédé à son activation (selon le même protocole préconisé par le fabricant). La courbe d'activation obtenue est donc comparée à celle de la poudre vierge (non exposée à l'air) (figure 7).

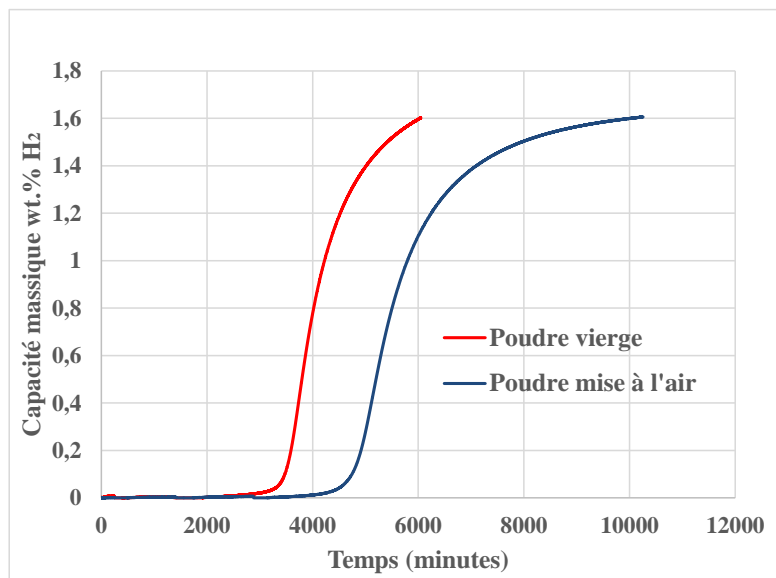


Figure 7 : Comparaison d'activation pour deux poudres (poudre non exposée à l'air (vierge) et poudre mise à l'air)

Cette expérience révèle une augmentation du temps d'activation, pour l'essentiel du temps d'incubation, de 1000 min (16,6 h) et une petite perte prévisible de la capacité de stockage. Ceci tend à confirmer que le phénomène d'activation de la poudre de  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  est limité par des

contaminations en surface des particules. Ainsi, prévoir un traitement préalable spécifique du matériau pour favoriser sa réactivité au dihydrogène permettrait d'accélérer l'activation.

### 3.3.2 Domaines d'équilibre (courbes PCT)

Les courbes PCT de la poudre de  $\text{TiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$  sont construites pour les températures suivantes : 8, 22, 30 et 45°C (gamme de températures d'utilisation usuelle). Chaque échantillon subit initialement une étape d'activation (de plus de 4 jours) en suivant le protocole décrit précédemment. La construction des courbes PCT s'obtient par application d'un programme de doses de pressions de dihydrogène. Le programme défini est identique pour toutes les températures afin de mettre en évidence les effets de la température sur les capacités massiques et les pressions d'équilibre. La figure 8 montre pour chaque température la courbe PCT associée.

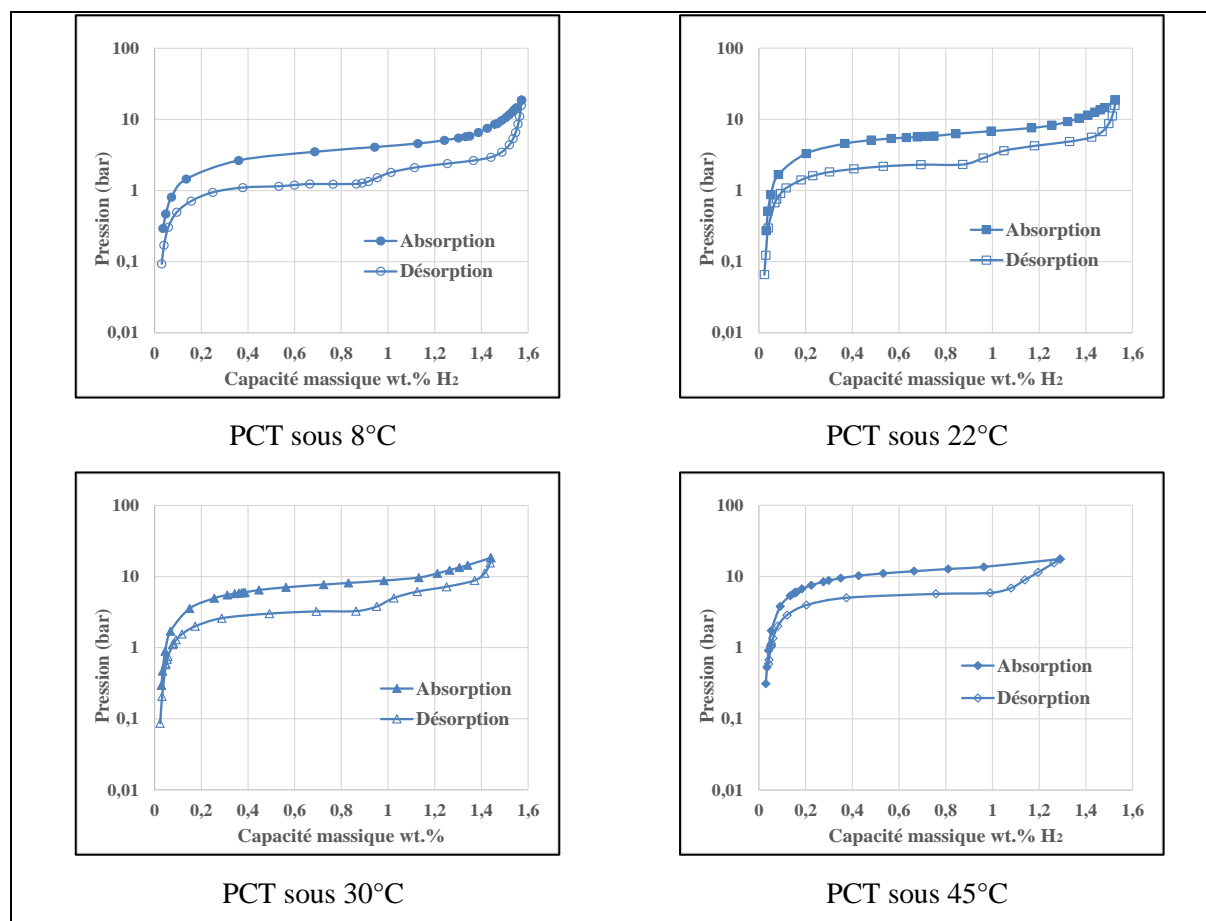


Figure 8 : Courbes PCT mesurées sous 8, 22, 30 et 45°C après activation

La capacité massique rapportée à partir de ces mesures décroît à l'augmentation de la température. Sous 8°C, elle atteint 1,57 wt.%  $\text{H}_2$ , par contre sous 30°C elle n'est plus que de 1,44 wt.%  $\text{H}_2$ . La réduction de la capacité massique est corrélée avec l'augmentation des

pressions de plateaux d'équilibre avec la température. La figure 9 montre l'effet de la température sur la capacité massique et les pressions d'équilibre d'absorption.

A noter que la courbe de PCT mesurée sous  $45^\circ\text{C}$ , est peut-être incomplète, à cause du programme de doses appliquées. L'ajout de doses à plus hautes valeurs de pression serait nécessaire afin de s'assurer d'une hydruration complète du matériau.

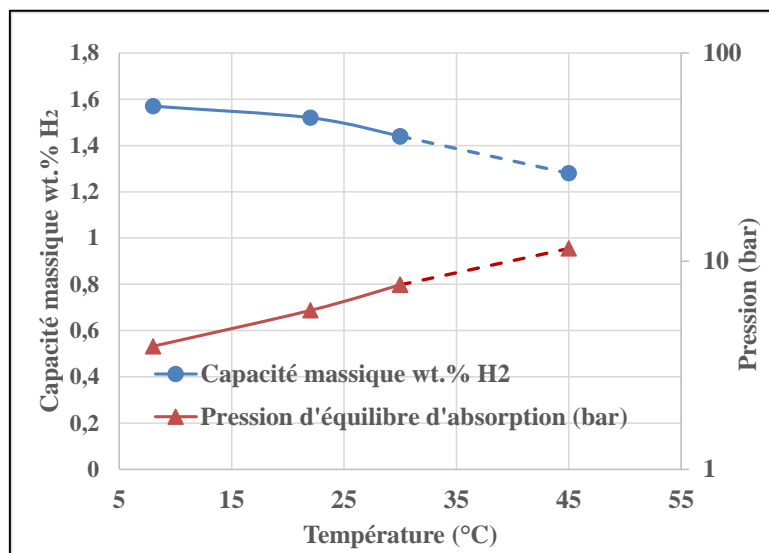


Figure 9 : Effet de la température sur la capacité massique et la pression d'équilibre d'absorption

Nos résultats de courbes PCT ont été comparés à ceux obtenus par Nagai *et al.* [3]. Les courbes coïncident, autant pour les pressions d'équilibre des plateaux que pour les capacités massiques.

D'après la figure 8, on peut observer que pour les températures 8, 22, 30 et  $45^\circ\text{C}$ , le processus d'absorption semble se réaliser avec un plateau horizontal et unique, en revanche, le processus de désorption se caractérise par deux plateaux. La distinction apparaît pour une teneur en dihydrogène de 0,9 wt.% H<sub>2</sub>. Ces observations ont déjà été établies avec du TiFe pur pour l'absorption et la désorption par Reilly, Schober et al ([4, 5]). Ils ont constaté que la transformation de phase durant l'absorption se fait en continu d'alpha vers gamma ( $\alpha \rightarrow \gamma$ ), tandis que lors de la désorption, une phase intermédiaire  $\beta$  apparaît. La confirmation de ces mécanismes de changement de phases pour notre matériau nécessiterait une étude DRX lors de l'hydruration/déhydruration.

Les mesures DRX (in-situ : lors des réactions) n'ont pas été réalisées en raison de leurs difficultés techniques. Ces mesures nécessitent un système qui peut supporter la pression de dihydrogène appliquée, et qui est transparent aux rayons X incidents. Ce type de mesure a été réalisé par Mitrokhin et al [6], lors de l'hydrogénation d'un alliage  $\text{Ti}_{0.457}\text{Fe}_{0.447}\text{Mn}_{0.048}\text{V}_{0.048}$

(qui correspond à  $\text{TiFe}_{0.978}\text{Mn}_{0.105}\text{V}_{0.105}$ ). Ils ont constaté une structure finale monoclinique avec les paramètres de maille suivants :  $a= 4,272 \text{ \AA}$ ,  $b= 2.841 \text{ \AA}$ ,  $c= 4.722 \text{ \AA}$  et  $\beta= 97,14^\circ$  comme dans le cas de  $\text{TiFeH}_2$  (TiFe pur) [7]. En s'appuyant sur ces travaux, on peut proposer que notre hydrure se cristallise dans une structure monoclinique. Ce constat serait à confirmer par des mesures DRX ou par diffraction neutronique. Dans la littérature, l'existence de la phase  $\beta$  pendant l'absorption a déjà été rapportée, et sa structure est identifiée comme orthorhombique. (se référer au chapitre 1, paragraphe 1.3.2).

Afin de pouvoir décider, du mécanisme réel de la réaction d'absorption, des mesures DRX in-situ sont indispensables. Par contre le processus de désorption passe bien par une formation de phase intermédiaire  $\beta$ , comme conforté par toutes les études réalisées sur le TiFe [4, 5] (et les références citées dans le chapitre 1, paragraphe 1.3.2)

### 3.3.2.1 Enthalpies et entropies de formation de l'hydrure de $\text{TiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$

La loi de van't Hoff lie la pression du plateau d'équilibre sous une température donnée à l'enthalpie et entropie de formation de l'hydrure [8]. L'estimation de ces paramètres (enthalpie et entropie) de réaction a été réalisée selon les étapes suivantes :

- détermination de la pression d'équilibre en absorption à mi capacité massique pour chaque température.
- pour la désorption, deux plateaux d'équilibre existent. La pression d'équilibre est donc déterminée à mi- capacité de chaque plateau (pour chaque température).
- prise en compte de l'erreur commise lors de la mesure de la température et de la pression dans notre système IMI (HIDEN ISOHEMA), afin d'estimer les incertitudes.

Les marges d'erreur sur la pression et la température sont  $\pm 100\text{mbar}$  (0,1bar) et  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ . Par la suite, chaque point appartenant à la droite de van't Hoff, admet quatre positions limites, deux supérieures et deux inférieures. Par exemple, pour un point A qui a une température  $T_a$  et une pression  $P_a$ , les deux limites supérieures ont les coordonnées suivantes :  $A_{1, \text{sup}}(T_a+0,1, P_a+0,1)$ ,  $A_{2, \text{sup}}(T_a-0,1, P_a+0,1)$ . Les deux limites inférieures ont les coordonnées suivantes :  $A_{3, \text{inf}}(T_a+0,1, P_a-0,1)$ ,  $A_{4, \text{inf}}(T_a-0,1, P_a-0,1)$ .

A partir de ces cinq points pour chaque plateau de changement de phase, trois points sont retenus. Ils sont situés sur une diagonale du nuage de points : A ( $T_a, P_a$ ),  $A_{1, \text{sup}}(T_a+0,1, P_a+0,1)$  et  $A_{4, \text{inf}}(T_a-0,1, P_a-0,1)$ . A représente la valeur moyenne,  $A_{1, \text{sup}}$  représente la valeur supérieure et  $A_{4, \text{inf}}$  représente la valeur inférieure. En conséquence, pour chacune des températures (8, 22,

30 et 45°C), nous traçons 3 courbes de van't Hoff : la première courbe donne l'enthalpie et entropie moyenne, la deuxième courbe donne l'enthalpie et entropie supérieure, et la troisième donne l'enthalpie et entropie inférieure.

Le tableau 4 regroupe les pressions d'équilibre (valeur moyenne) en absorption et désorption pour les quatre températures de mesures.

Pressions d'équilibre en absorption et désorption de la poudre $\text{TiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$			
Température (°C)	8	22	30
Pression d'équilibre en absorption (bar)	3,9	5,8	7,7
Pression d'équilibre en désorption (bar)	1,2 à 0,5 wt.% $\text{H}_2$	2,2 à 0,5 wt.% $\text{H}_2$	3,01 à 0,5 wt.% $\text{H}_2$
	2,35 à 1,2 wt.% $\text{H}_2$	4,2 à 1,2 wt.% $\text{H}_2$	4,9 à 1,15 wt.% $\text{H}_2$

Tableau 4 : Pressions d'équilibre en absorption/désorption pour la poudre  $\text{TiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$

Les trois droites de van't Hoff sont tracées, figure 10, dans le cas de l'absorption et de la désorption (1<sup>ère</sup> phase). L'enthalpie de formation est extraite de la pente de la droite et l'intersection avec l'axe vertical (à l'origine) fournit l'entropie. Les valeurs des enthalpies et entropies obtenues sont validées par des travaux antérieurs de la littérature pour le premier plateau de désorption (capacité massique < 0.9 wt.%  $\text{H}_2$ ) [9].

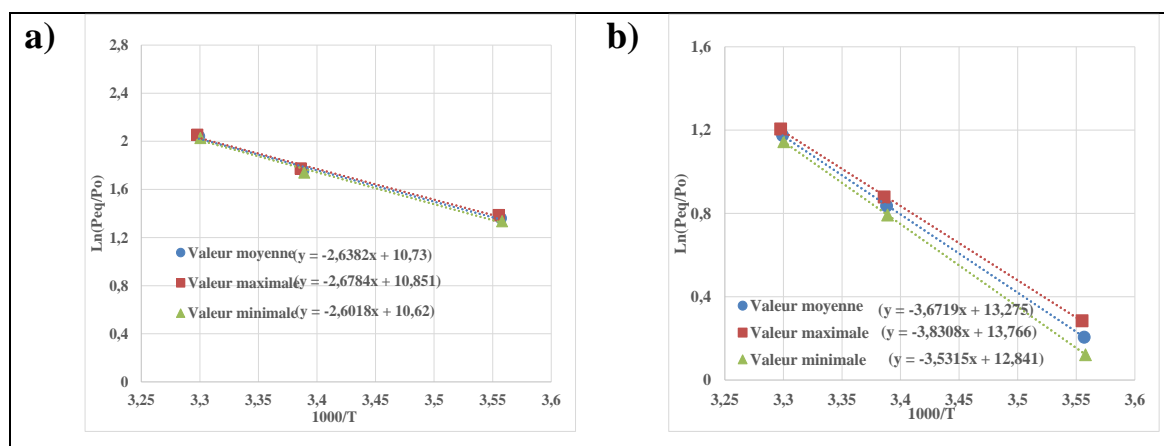


Figure 10 : Les droites de van't Hoff, a) absorption, b) désorption (premier plateau)

D'après ces droites, les enthalpies et entropies sont calculées et regroupées dans le tableau 5



<b>Poudre de <math>\text{TiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}</math></b>	
<b>Absorption</b>	<b>Désorption</b>
$\Delta H_a = -21,63^{+0.33}_{-0.63}$ kJ/mole	$\Delta H_d = 30,53^{+1.16}_{-1.31}$ kJ/mole
$\Delta S_a = -88,29^{+1.00}_{-1.92}$ J/mole. K	$\Delta S_d = 110,01^{+4.08}_{-7.69}$ J/mole. K

Tableau 5 : Enthalpie et entropie de formation des réactions d'absorption/désorption (premier plateau)

Pour la deuxième phase en désorption, la figure 11 présente les droites de van't Hoff associées.

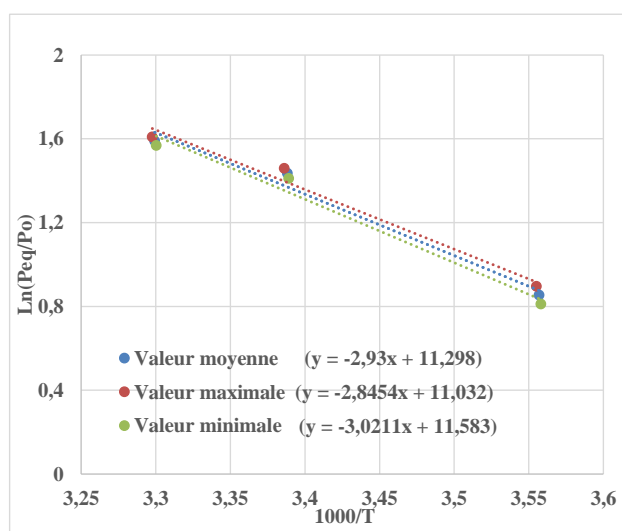


Figure 11 : Droites de van't Hoff pour la deuxième phase en désorption

L'enthalpie et entropie de la deuxième phase en désorption sont respectivement :

$$\Delta H_a = 23,65 \pm_{0,74}^{0,70} \text{kJ/mole} \text{ et } \Delta S_a = 91,72 \pm_{4,58}^{2,36} \text{ J/mole. K}$$

### 3.3.3 Cinétiques apparentes et cyclage de la poudre $\text{TiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$

Les cinétiques apparentes d'hydruration/déshydruration de la poudre  $\text{TiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$  sont les cinétiques chimiques couplées aux effets thermodynamiques incluant les effets de la température et de la pression d'équilibre (effet de la force motrice). Les cinétiques chimiques peuvent être décrites par une loi d'Arrhenius, pour laquelle l'identification des paramètres se fait dans des conditions isobariques et iso-thermiques. Dans notre système IMI (HIDEN ISOHEMA) les conditions expérimentales pour la réalisation des cycles d'absorption et de désorption sont :

- volume de dosage de  $300 \text{ cm}^3$
- régulation de température à 8, 22 et  $30^\circ\text{C}$

L'objectif de ces cycles d'absorption et de désorption est d'identifier l'évolution de la poudre au cours du cyclage, ainsi que les changements dans les courbes PCT, au niveau des pressions d'équilibre et capacité massique de stockage. Dans les paragraphes qui suivent, les courbes des cinétiques apparentes et les courbes PCT sont présentées pour chaque température.

### Cinétiques apparentes et cyclage sous 8, 22 et 30°C

Le processus de cyclage réalisé est repéré selon la numérotation suivante (tableau 6) :

Température (°C)	Numérotation des cycles d'absorption/désorption						
8	1	5	8	11	14	16	19
22	2	6	9	12	15	17	20
30	3	7	10	13	-	18	21
45	4	-	-	-	-	-	-

Tableau 6 : Numérotation des cycles d'absorption/désorption

Les cycles en rouge correspondent à des PCT, les autres sont des cycles d'absorption/désorption en une seule dose. Pour 8°C, la dose de pression pour l'absorption est de 12 bar pour les cycles 5, 8, 11 et de 6 bar pour le cycle 16. Pour 22°C, la dose de pression pour l'absorption est de 22 bar pour les cycles 6, 9, 12 et de 15 bar pour le cycle 17. Pour 30°C, la dose de pression pour l'absorption est de 26 bar pour les cycles 7, 10, 13 et de 19 bar pour le cycle 18. Pour toutes les étapes de désorption, la dose de pression est de 25 mbar. La figure 12 regroupe les cycles n° 5, 8 et 11 d'absorption/ désorption sous 8°C.

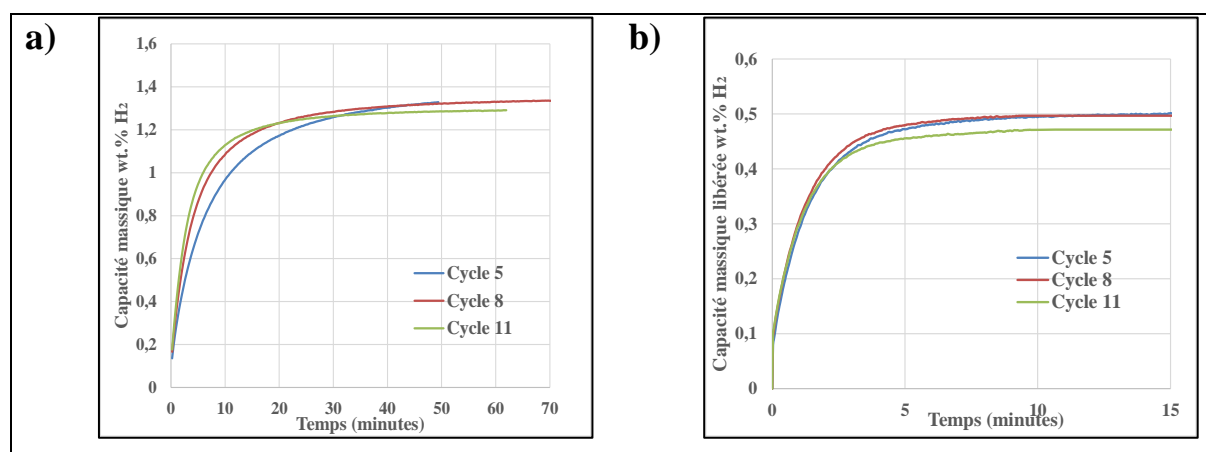


Figure 12 : Capacités massique mesurées lors du cyclage sous 8°C, a) absorption (dose : 12bar), b) désorption (dose : 25mbar)

Les courbes de capacités massiques (figure 12.a) montrent une amélioration de la cinétique au cours des cycles successifs. Cette amélioration peut être expliquée par l'apparition des fissures à la surface des particules au cours du cyclage. La capacité massique maximale mesurée est de

1,32 wt.%  $\text{H}_2$  pendant les cycles 5 et 8. Par contre, cette capacité diminue pour atteindre 1,28 wt.%  $\text{H}_2$  durant le cycle 11. Cette perte en capacité maximale durant les réactions d'absorption/désorption sera expliquée par la suite. A la fin de la réaction d'absorption, le processus de désorption est initié. Les capacités massiques libérées au cours du temps sont représentées dans la figure 12.b Durant les cycles 5,8 et 11 les capacités massiques libérées après 15 minutes, varient entre 0,46 wt.%  $\text{H}_2$  et 0,5 wt.%  $\text{H}_2$ .

La figure 13 montre les cycles n° 6, 9 et 12 réalisés sous  $22^\circ\text{C}$ .

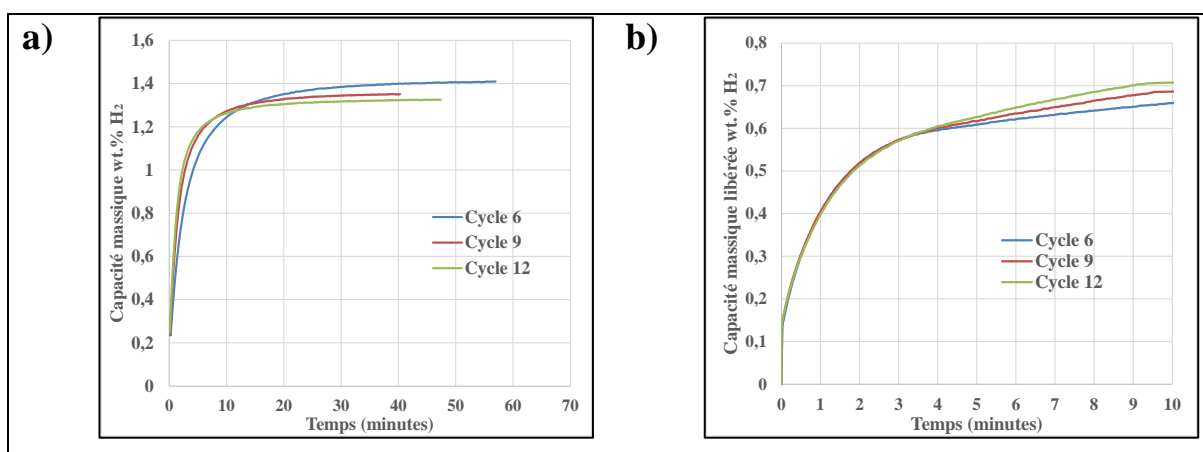


Figure 13 : Capacités massique mesurées lors du cyclage sous  $22^\circ\text{C}$ , a) absorption (dose : 22bar),  
b) désorption (dose : 25mbar)

Pour la réaction d'absorption, les cinétiques initiales révèlent les mêmes améliorations au cours du cyclage. D'autre part, une perte de capacité a également été mesurée. Le pourcentage de perte est 7% (la capacité a décré de 1,4 wt.%  $\text{H}_2$  pour le cycle 6 jusqu'à 1,31 wt.%  $\text{H}_2$  pour le cycle 12). Pour la partie désorption, et après 10 minutes, la capacité massique libérée varie entre 0,65 et 0,7 wt.%  $\text{H}_2$ . Sous  $30^\circ\text{C}$ , (figure 14), le même comportement d'absorption est encore observé. En outre, la capacité libérée à la fin de la désorption varie entre 0,98 et 1 wt.%  $\text{H}_2$ , car la température plus élevée favorise la réaction de désorption. Inversement, cette température plus élevée pénalise l'absorption.

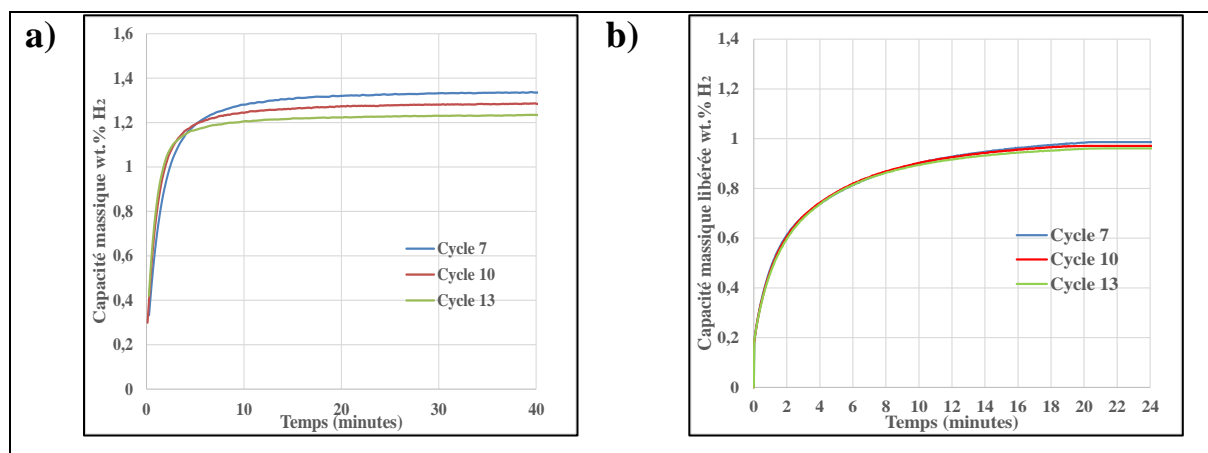


Figure 14 : Capacités massiques mesurées lors du cyclage sous 30°C, a) absorption (dose : 26bar),  
 b) désorption (dose : 25mbar)

Les courbes d'absorption qui se différencient cycle après cycle constituent un bon indicateur d'un certain changement au sein du matériau. L'analyse des états d'équilibre initial et final après une absorption sous 8°C par exemple, indique un état final d'équilibre qui n'appartient plus à la courbe de PCT mesurée après l'activation. (9,6 bar et 1,32 wt.% H<sub>2</sub>), ce qui indique que le matériau a connu une altération.

Afin d'identifier l'évolution des propriétés d'hydrogénation après 13 cycles (absorption/désorption), des courbes PCT ont été réalisées sous 8 et 22°C. Ces courbes sont présentées dans les figures 15 et 16.

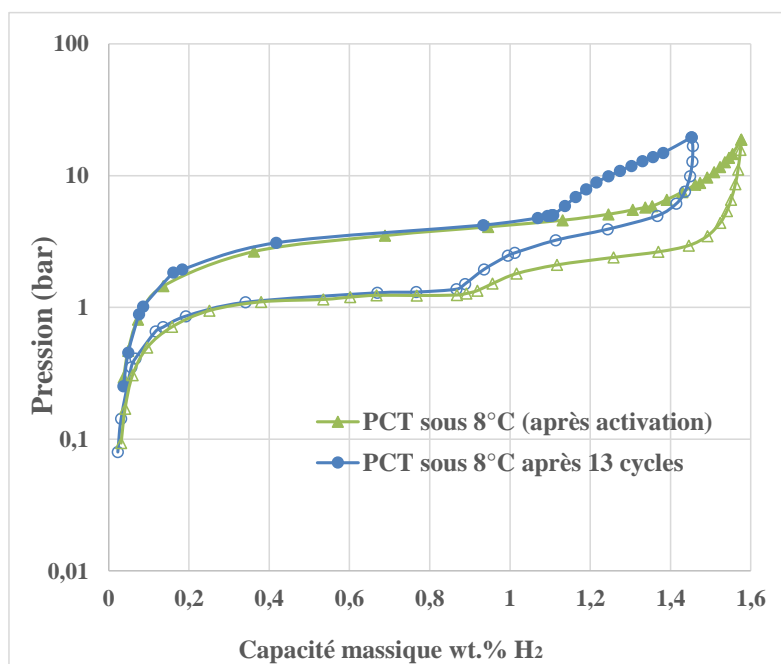


Figure 15 : Evolution de la courbe PCT au cours du cyclage (8°C) (symboles pleins : absorption, symboles vides : désorption)

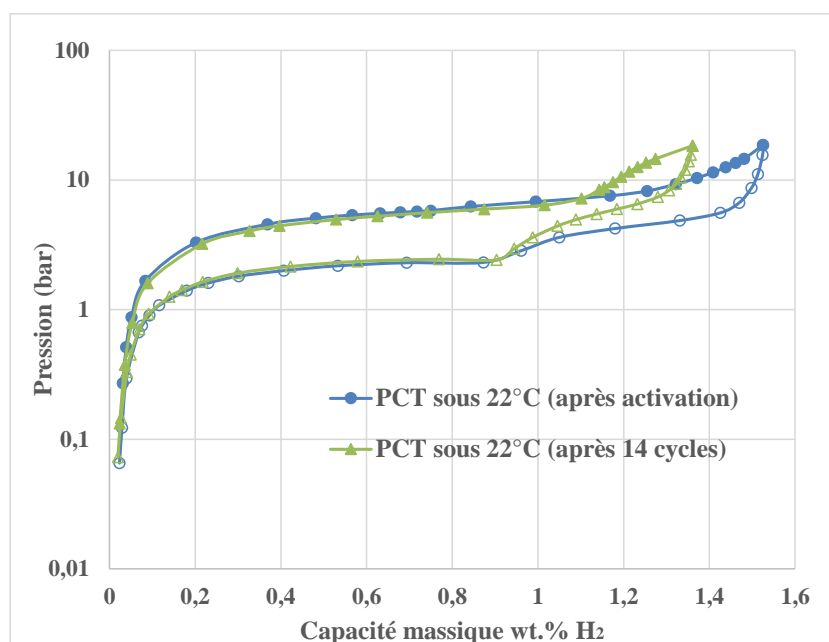
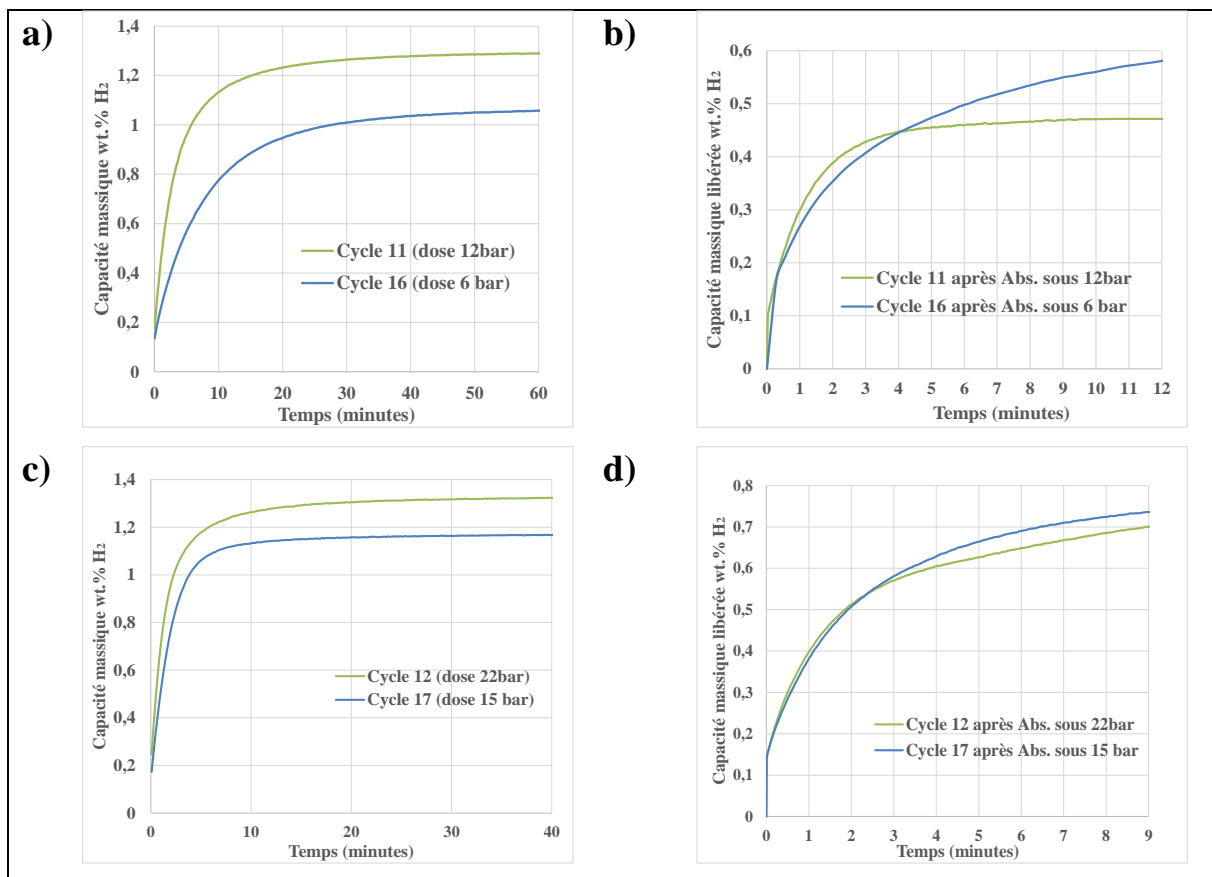


Figure 16 : Evolution de la courbe de PCT au cours du cyclage (22°C)

Il ressort de ces courbes PCT que pour la phase  $\gamma$ , les plateaux d'équilibre sont réduits et leur inclinaison est plus forte, la perte de capacité massique est de 8% sous 8°C (la capacité a chuté de 1,57 à 1,45 wt. %  $\text{H}_2$ ) et 10% sous 22°C. Les plateaux de la phase  $\alpha+\beta$  restent aux mêmes niveaux au cours du cyclage, ce qui n'affecte pas les cinétiques de désorption, vu que la pression finale atteinte à la fin de la réaction de désorption est toujours située sur la courbe PCT initiale. Le changement au niveau des pressions d'équilibre et la réduction en capacité massique sont reliés au phénomène des déformations et les défauts induits dans la maille à cause du phénomène d'expansion (gonflement) et de la contraction durant les cycles d'absorption et désorption, ce comportement a été rapporté par Flanagan et al. [10, 11]. Les déformations induites augmentent la densité des dislocations qui favorise la création de phases irréversibles lors de la désorption et conduisent à des pertes en capacité massique absorbée [4]. La différence notable avec la littérature est que le nombre de cycles d'absorption/désorption conduisant à cette modification des courbes PCT, est d'une dizaine de cycles au lieu d'une centaine de cycles [4]. Les résultats rapportés dans notre étude sont toutefois en accord avec ceux qui sont rapportés par Mitrokhin et al [6]. Ils ont noté que le cyclage selon la méthode de Sievert, avec du dihydrogène contaminé, a conduit aux mêmes changements des courbes PCT après six cycles seulement. Donc, à partir de ces discussions, l'effet du cyclage sur notre poudre est expliqué ainsi:

- création de déformations au niveau de la maille
- création de phases non réversibles durant le processus de désorption

D'autres cycles d'absorption/désorption ont ensuite été réalisés (sous 8, 22 et 30°C), suivis par des courbes PCT. A partir de ces cycles, l'effet des doses appliquées est encore montré en figure 17. Sous 8°C, la capacité massique absorbée lors de l'application d'une dose de 6 bar est plus petite que celle d'une dose de 12 bar, la valeur atteinte est de 1,057 wt.%  $\text{H}_2$  avec une pression d'équilibre finale de 4,1 bar. La raison invoquée de cette chute en capacité est la force motrice (l'écart entre la pression réelle et la pression d'équilibre) qui est moins importante dans le cas de l'absorption sous 6 bar. Pour les autres exemples de températures et de pressions, nous avons le même phénomène moins marqué cependant, car les différences relatives de pressions sont plus faibles.



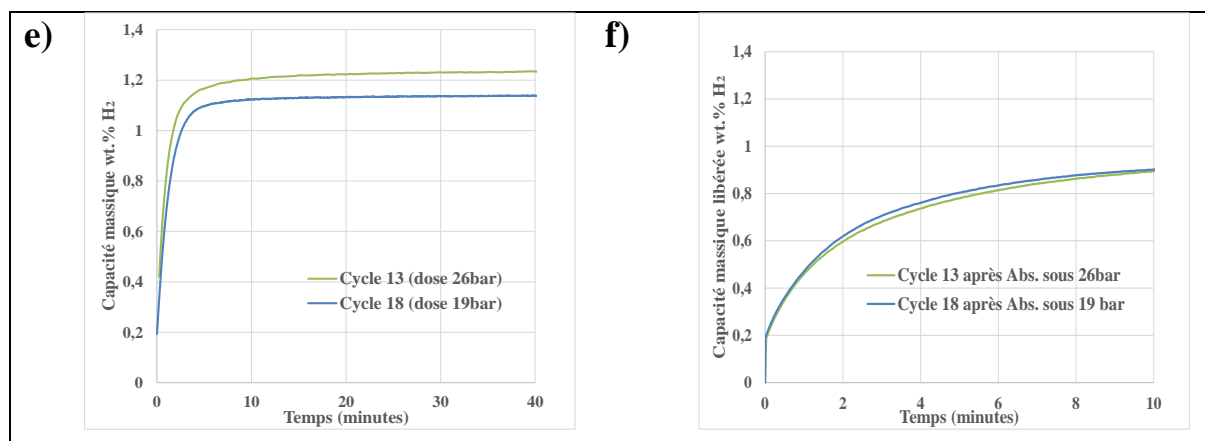


Figure 17 : Effet d'une dose appliquée sur les capacités massiques absorbées/désorbées. a) absorption sous 8°C, b) désorption sous 8°C, c) absorption sous 22°C, d) désorption sous 22°C, e) absorption sous 30°C, f) désorption sous 30°C

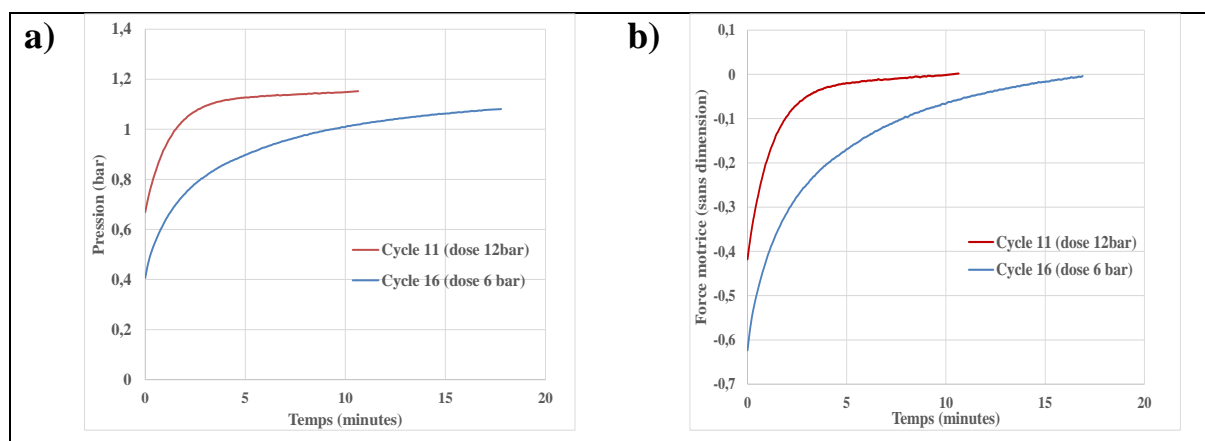


Figure 18 : a) Evolution de la pression lors de la désorption, b) Evolution de la force motrice durant la désorption

Au début du processus de désorption durant les cycles 11 et 16, la pression qui règne dans le volume libre est de 0,6 et 0,4 bar respectivement (figure 18). Ces deux pressions sont les pressions de détente au moment de l'ouverture de la vanne d'isolement entre le volume de dosage et le réacteur. Pour le cycle 11, la pression se stabilise en 10 minutes, et atteint 1,18 bar, par contre, pour le cycle 16, la pression d'équilibre est égale à 1,15 bar mais elle est atteinte en 17 min, (approximativement, les mêmes pressions d'équilibre en de réaction). L'absorption sous 12 bar et 8°C, amène à une capacité massique de 1,2 wt.% H<sub>2</sub> (initiation de la phase  $\gamma$  : insertion de l'hydrogène sous des pressions d'équilibre importantes). Au moment de la désorption, la force motrice favorise la libération des atomes d'hydrogène qui conduisent à une augmentation rapide de la pression pour se rapprocher de l'état d'équilibre. Par contre, l'hydrogène absorbé durant le cycle 16 (dose de 6 bar et 8°C) admet une pression finale d'équilibre modérée, ce qui réduit la force motrice et n'amène pas durant la phase de désorption à une augmentation comparable de la pression et par suite de ralentissement important de la réaction. Ces constatations ont été également faites pour les températures de 22 et 30°C. Ceci

implique que durant la réalisation d'un cyclage selon la méthode de Sievert, la pression qui règne dans le volume de dosage joue un rôle critique vis-à-vis des réactions de désorption en lien avec la force motrice.

Des cycles supplémentaires d'absorption et désorption ont été une fois encore réalisés. Après 18 cycles, des courbes PCT ont été tracées sous 8, 22 et 30°C, la capacité massique absorbée décroît encore pour arriver à 1,37, 1,26 et 1,23 wt.%  $\text{H}_2$  respectivement, avec des changements dans les pressions d'équilibre pour la phase  $\gamma$ . (figure 19, 20 et 21)

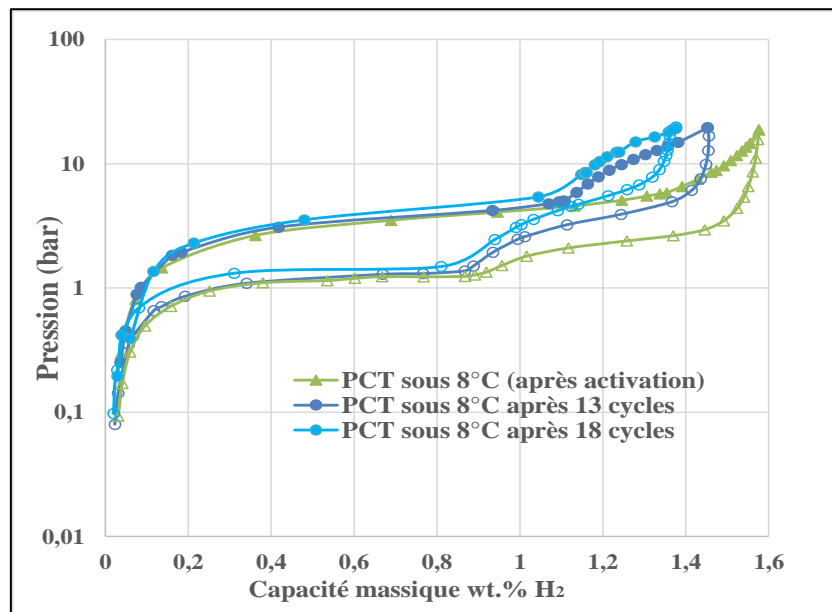


Figure 19 : Effet du cyclage sur les domaines d'équilibre sous 8°C

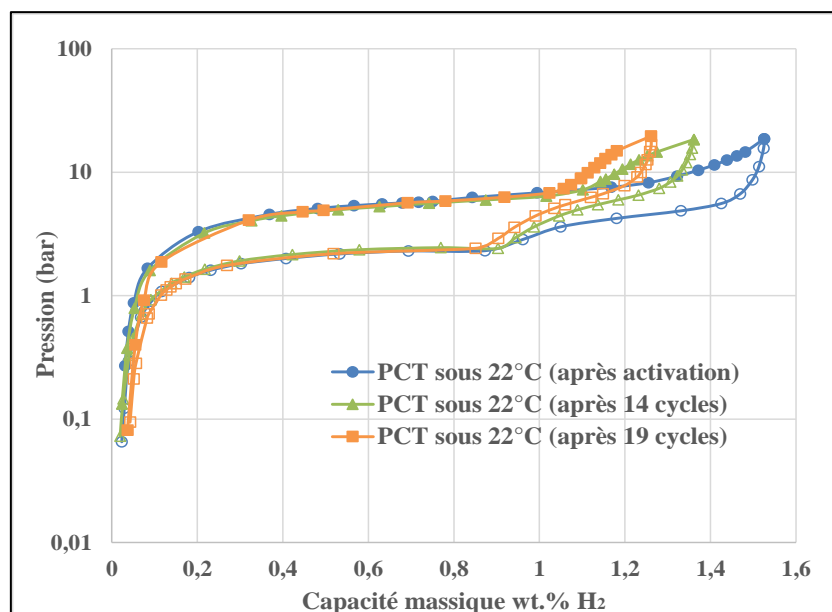


Figure 20 : effet du cyclage sur les domaines d'équilibre sous 22°C



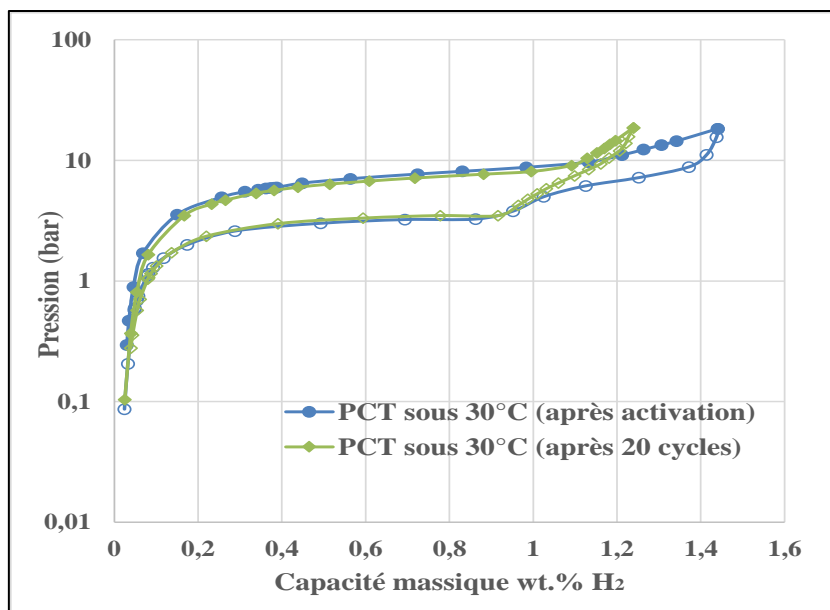


Figure 21 : Effet du cyclage sur les domaines d'équilibre sous  $30^{\circ}\text{C}$

L'effet du cyclage a également été analysé sur les propriétés structurales du matériau. Pour cela une mesure DRX a été réalisée après cyclage (21 cycles). L'affinement Rietveld de l'échantillon cyclé est montré en figure 22.

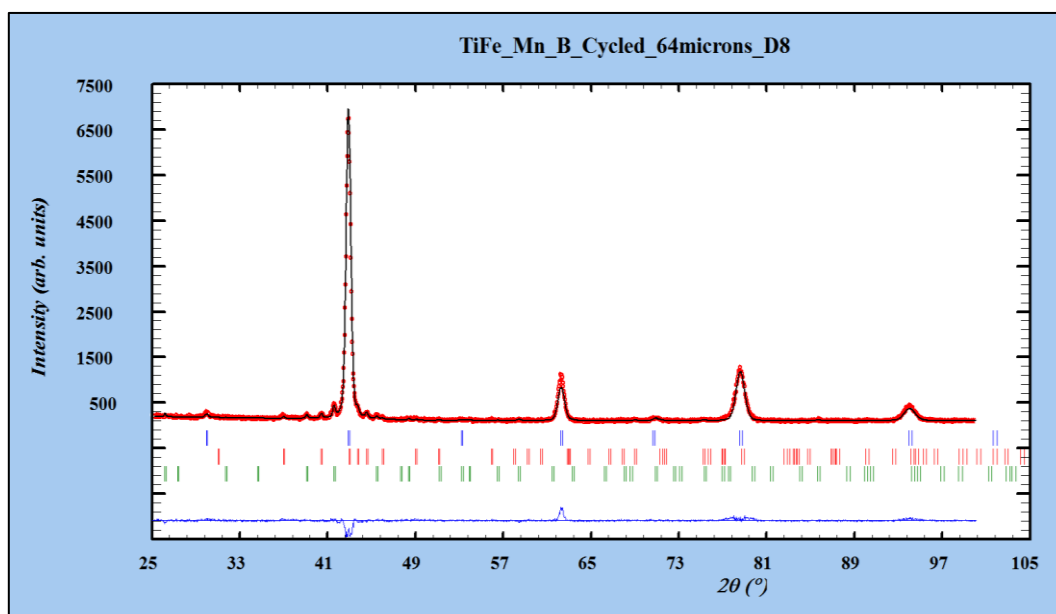


Figure 22 : Affinement Rietveld de l'échantillon cyclé. Les positions des pics de Bragg correspondent, de haut en bas, aux phases  $\text{TiFe}$  (bleu),  $\text{TiFe}_2$  (rouge) et  $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}$  (vert)

Les résultats de l'analyse comparative entre les échantillons non cyclés et cyclés montrent que :

- pour les deux échantillons la phase principale est bien le TiFe. Sa proportion,  $91,5 \pm 1$  wt.%, est pratiquement identique.
- les deux échantillons ont les mêmes phases secondaires :  $\text{TiFe}_2$  et  $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}$ . Toutefois, la teneur relative entre ces deux phases change avec le cyclage. La teneur de la phase  $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}$  augmente de  $2,9 \pm 0,3$  wt.% à  $4,7 \pm 0,3$  wt.% après cyclage. Ceci indiquerait une possible contamination de l'échantillon avec le dioxygène au cours du cyclage.
- le volume de maille des phases TiFe et  $\text{TiFe}_2$  augmente de 0,11 et 0,45 %, respectivement avec le cyclage. Le changement du volume de maille de la phase principale TiFe, bien que faible, indiquerait une variation de sa composition, laquelle peut modifier les propriétés d'hydrogénation de l'échantillon. Etant donné que le rayon atomique du Mn ( $r_{\text{Mn}} = 1.35 \text{ \AA}$ ) est plus grand que celui du Fe ( $r_{\text{Fe}} = 1.26 \text{ \AA}$ ), l'augmentation observée du volume de maille pourrait indiquer une augmentation du rapport Mn/Fe dans la phase principale, si la teneur en Ti reste constante. (car l'analyse RX ne permet pas de différencier Mn et Fe)

La poudre cyclée est encore analysée par microscopie MEB (figure 23). Cette image montre que la densité des fissurations a augmenté avec le cyclage. On peut aussi constater l'existence de particules ayant des taches très claires, cette couleur pourra être reliée à un taux d'oxydation plus élevé imputable aux cycles d'absorption /désorption.

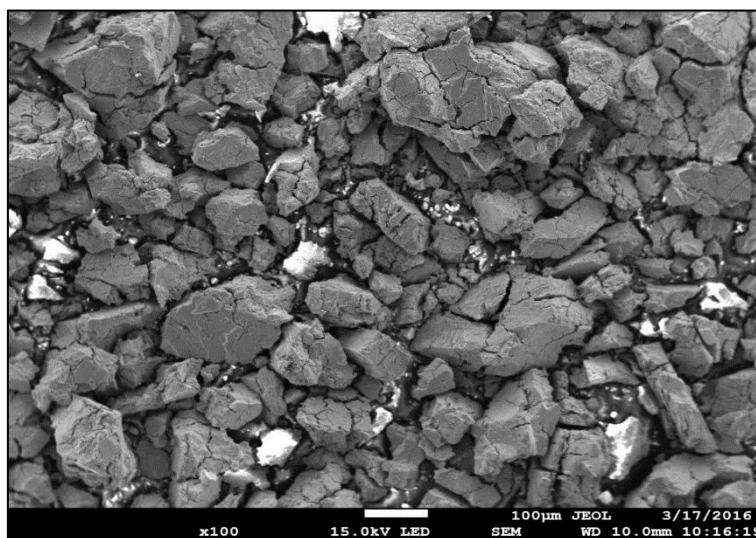


Figure 23 : Image MEB pour un échantillon cyclé (22 cycles)

### 3.3.4 Traitement thermique

Le recuit de la poudre d'alliage a pour but de contrecarrer l'effet du cyclage sur les plateaux d'équilibre des courbes PCT et les capacités massiques. Ses effets ont déjà été observés par Reilly et al [4]. Ils ont constaté que les traitements thermiques réalisés (recuit à  $800^\circ\text{C}$  sous hélium) ont régénéré la capacité à son niveau initial et soulagé la maille en éliminant les dislocations produites. Dans notre cas, le système IMI (HIDEN ISOHEMA) peut supporter une température maximale de  $500^\circ\text{C}$ , donc le protocole de traitement thermique (recuit) est le suivant :

- température de recuit =  $400^\circ\text{C}$
- temps de recuit = 6 heures
- recuit sous vide (pompage sous vide en continu)

Dans la suite, l'effet du recuit est montré sur les courbes PCT de la poudre  $\text{TiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$

La figure 24 montre une comparaison entre deux courbes PCT à  $22^\circ\text{C}$ , l'une après 19 cycles d'absorption/désorption, la deuxième après un traitement thermique (recuit) sous vide à  $400^\circ\text{C}$  pendant 6 heures. Le traitement thermique a permis une régénération parfaite de la capacité massique maximale de stockage. Ce gain en capacité est divisé en deux parties, un gain pour la phase  $\beta$  et un autre pour la phase  $\gamma$ .

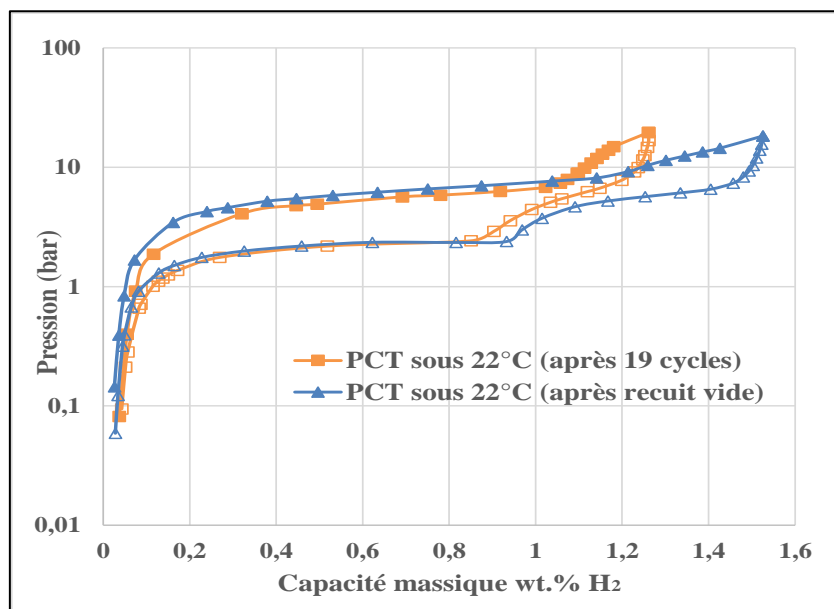


Figure 24 : Courbes PCT après recuit sous  $400^\circ\text{C}$  pendant 6 heures (vide)

De nouveaux cycles d'absorption et désorption ont été réalisés (16 cycles) afin d'étudier l'effet à long terme de la première régénération, puis une nouvelle courbe PCT est tracée (figure 25).

La capacité massique décroît de 1,52 jusqu'à 1,35 wt.%  $\text{H}_2$  avec les nouveaux cycles (perte comparable à celle des 14 premiers cycles, figure 16). On constate donc que le recuit sous vide permet de régénérer la capacité massique, mais cette étape est à réaliser régulièrement pour assurer le maintien d'une capacité maximale (en fonction du niveau de contamination). Dans le cas contraire, le matériau perd régulièrement en capacité jusqu'à atteindre une limite basse (1,26 wt.%  $\text{H}_2$ ), comme montré sur la figure 26. La convergence vers un état stabilisé est encore rapportée par Flanagan et al [10]. Ils affirment que la densité de dislocations atteint une valeur limite, où l'état de la poudre sera indépendant du nombre des cycles réalisés (36 cycles).

Le recuit à  $400^\circ\text{C}$  réalisé dans des conditions de laboratoire est difficilement envisageable pour les applications industrielles et plus spécifiquement pour les réservoirs commerciaux. Les joints en polymère et les connexions de gaz supportent difficilement de telles températures. C'est pourquoi, nous avons cherché à réduire cette température et tenté un recuit sous  $200^\circ\text{C}$  pendant 12 h (sur un autre échantillon cyclé dans les mêmes conditions). Après 15 cycles, un recuit est réalisé, et puis une courbe PCT est tracée (figure 27). Cette courbe montre que le recuit sous  $200^\circ\text{C}$  pendant 12 heures est insuffisant pour récupérer la capacité massique initiale. Des tests seront à réaliser afin de déterminer s'il existe une durée minimale de recuit sous  $200^\circ\text{C}$  pour une régénération complète des propriétés initiales du composé intermétallique.

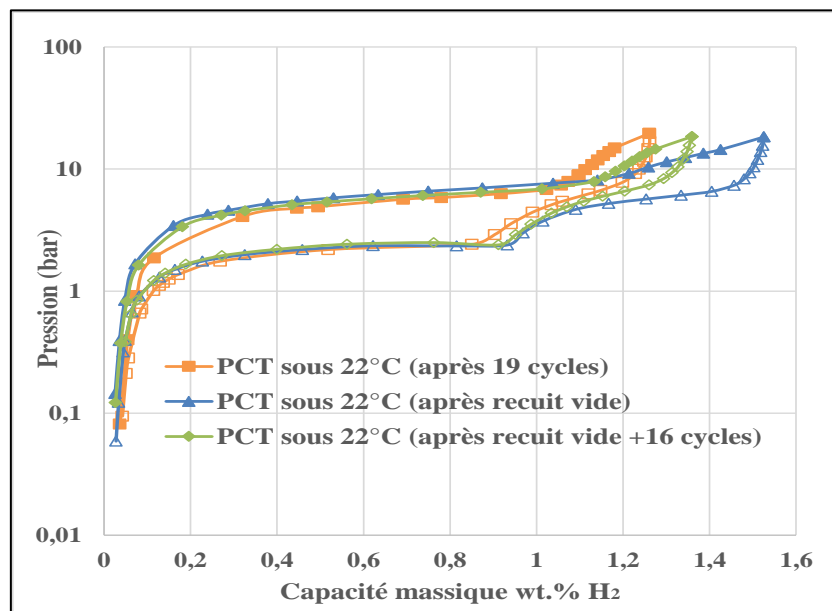


Figure 25 : Effet du recuit sur les domaines d'équilibre à  $22^\circ\text{C}$

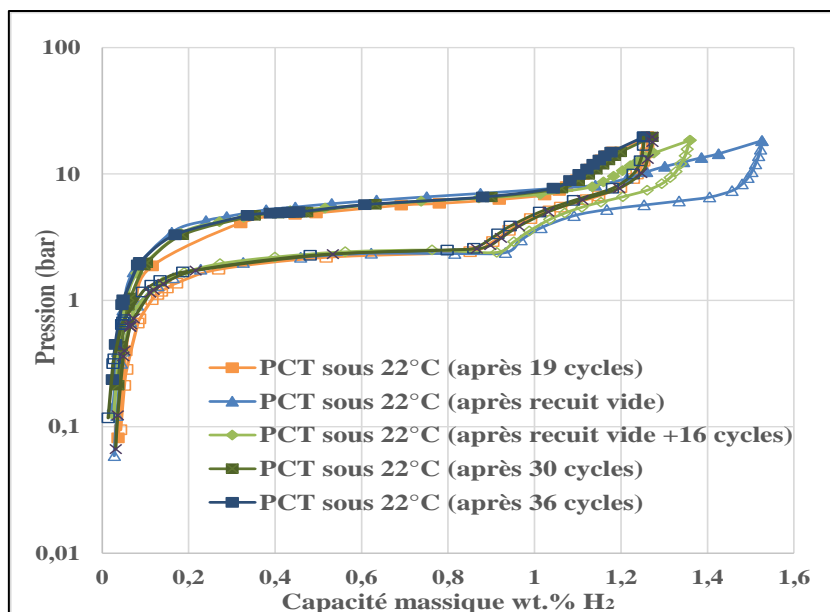


Figure 26 : Effet du recuit ( $400^{\circ}\text{C}$ -6 heures) + cyclage sur les domaines d'équilibre à  $22^{\circ}\text{C}$

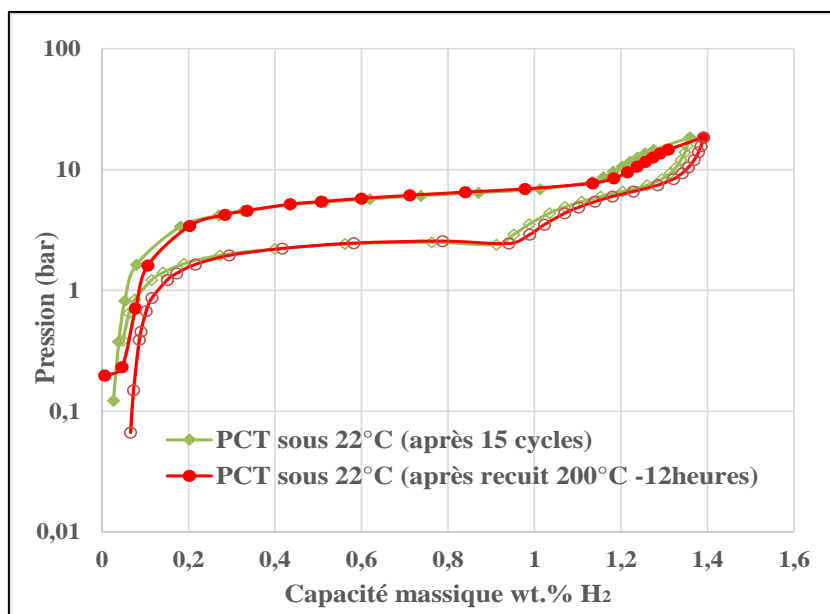


Figure 27 : Effet du recuit à  $200^{\circ}\text{C}$  pendant 12 heures sur les domaines d'équilibre à  $22^{\circ}\text{C}$

### 3.3.5 Identification des paramètres de cinétiques apparentes

Les modèles établis dans le chapitre suivant requièrent l'identification d'un nombre important de paramètres, tels que les enthalpies et les entropies de formation, obtenues à partir de courbes PCT mesurées à différentes températures. De même pour les lois théoriques des cinétiques d'absorption et désorption, il convient d'identifier quatre paramètres : l'énergie d'activation d'absorption ( $E_a$ ), l'énergie d'activation de désorption ( $E_d$ ), le facteur pré-exponentiel d'absorption ( $C_a$ ) et le facteur pré-exponentiel de désorption ( $C_d$ ). Ces quatre paramètres sont

obtenus à partir d'une comparaison entre les courbes expérimentales et théoriques, et par ajustement des paramètres théoriques pour obtenir la meilleure concordance possible.

Les deux lois théoriques de cinétique, en absorption et désorption, sont :

$$R_a(t) = C_a \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \ln\left(\frac{P_a}{P_{\text{éq}}}\right) \left(1 - \frac{m_{\text{MH}}}{m_s}\right) \quad \text{Absorption} \quad \text{Chapitre 4. Eq.IV.6}$$

$$R_d(t) = C_d \exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right) \left(\frac{P_d - P_{\text{éq}}}{P_{\text{éq}}}\right) \left(\frac{m_{\text{MH}}}{m_s}\right) \quad \text{Désorption} \quad \text{Chapitre 4. Eq.IV.7}$$

Ces deux lois font partie d'un modèle thermodynamique développé dans le but de simuler la réponse thermodynamique d'un réservoir de stockage solide de dihydrogène de type commercial. Ces deux lois de cinétique, donnent la vitesse des réactions d'absorption et de désorption, et elles sont établies à partir d'une combinaison des cinétiques chimiques (loi d'Arrhenius) avec les effets thermodynamiques (force motrice).

Des courbes de cinétiques d'absorption théoriques ont été construites en faisant des itérations de calculs et en utilisant le modèle thermodynamique qui sera développé en chapitre 4 comme suit :

- la quantité initiale simulée du réactif (matériau non hydruré) est la quantité expérimentale initiale
- le taux de réaction théorique est calculé à partir des deux lois citées (Chapitre 4. Eq.IV.6, Chapitre 4. Eq.IV.7)
- la quantité d'hydrure théorique, à un instant  $t$ , est calculée à partir de la valeur au pas précédent selon un calcul itératif
- la capacité massique est calculée à partir de la quantité d'hydrure simulée
- la consommation de dihydrogène est calculée à partir de la capacité massique
- Une minimisation de l'écart entre les valeurs simulées et expérimentales est faite sous MATLAB et puis Excel afin de déterminer les paramètres du modèle.

D'après la méthode des moindres carrés, la fonction à minimiser est :

$$\sum (u_{\text{th}} - u_{\text{exp}})^2 \quad \text{Eq.III.3}$$

$u_{\text{th}}$  est la consommation théorique d'hydrogène

$u_{\text{exp}}$  est la consommation expérimentale d'hydrogène

Les ajustements dans les cas d'absorption et de désorption sont présentés en figure 28 et 29 respectivement.

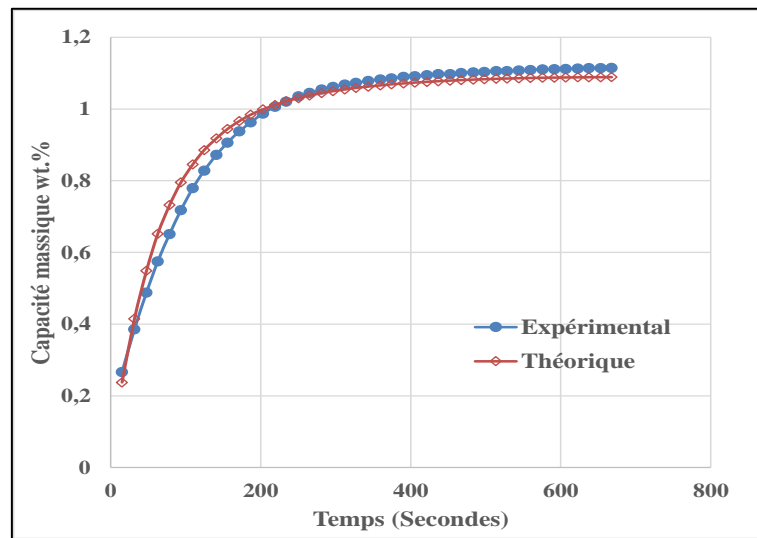


Figure 28 : Ajustement des courbes dans le cas de l'absorption (22°C)

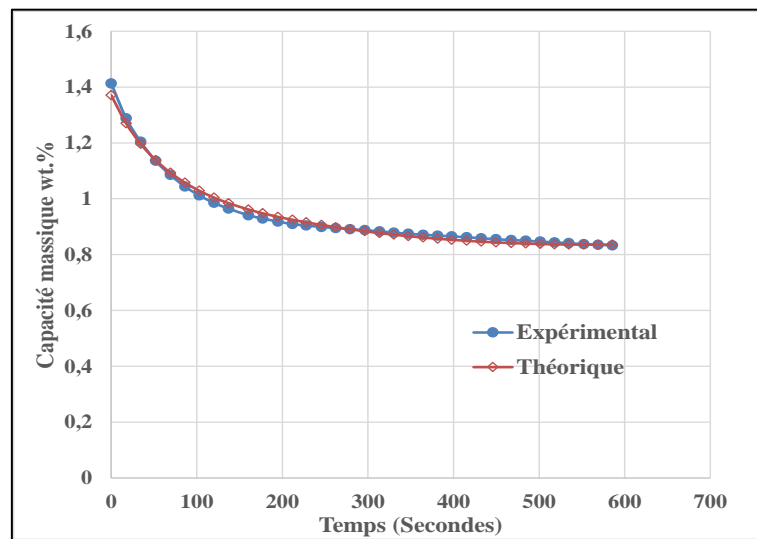


Figure 29 : Ajustement des courbes dans le cas de la désorption (22°C)

Dans les deux cas, 12 courbes expérimentales ont été utilisées pour réaliser ces ajustements. Les valeurs des énergies d'activations et les facteurs pré-exponentiels sont données par la suite avec les incertitudes associées. Ces incertitudes sont déterminées à partir des écarts-types issus de ces 12 ajustements.

Les valeurs obtenues pour l'absorption :

$$E_a = 19,43 \pm 2,52 \text{ kJ/mole}$$

$$C_a = 43,43 \pm 0,6 \text{ 1/s}$$

et pour la désorption :

$$E_d = 18,70 \pm 0,54 \text{ kJ/mole}$$

$$C_d = 22,77 \pm 0,1 \text{ 1/s}$$

Les valeurs de facteurs pré-exponentiel et d'énergies d'activation sont dans le même ordre de grandeurs que celles du  $\text{LaNi}_5$ , composé intermétallique de type  $\text{AB}_5$  [12].

### **3.4 Méthodologies d'amélioration des performances de la poudre**

#### **$\text{TiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$**

Afin de produire des matériaux de stockage solide de dihydrogène mieux adaptés aux applications industrielles, leurs propriétés d'hydrogénation, telles que l'activation et les cinétiques d'absorption/désorption, doivent être améliorées. Dans ce but, la gestion thermique, le traitement mécanique et le dopage sont largement utilisés. La gestion thermique est une question clé parce que les changements de température affectent les pressions d'équilibre et par suite les cinétiques. Par exemple, pour l'absorption, si le dégagement de chaleur n'est pas évacué correctement, la température va augmenter conduisant à une augmentation de la pression d'équilibre du plateau de changement de phase et donc à une réduction de la force motrice pour l'absorption ultérieure de dihydrogène. L'efficacité d'un tel système peut être améliorée en couplant le réservoir à hydrure à un échangeur de chaleur pour évacuer les calories ou les fournir, durant l'absorption ou la désorption respectivement. L'efficacité thermique peut également être améliorée en ajoutant des matériaux conducteurs de la chaleur à la poudre tels que du carbone à haute conduction thermique, du cuivre, d'aluminium, etc...

Kim K. et al [13] ont proposé de compacter la poudre avec du graphite poreux expansé pour augmenter sa conductivité thermique. Après le compactage, la conductivité thermique a été augmentée de 0,1 à 3 W /m.K. Cette amélioration de la conductivité thermique a permis d'assurer une réponse plus rapide du système lors du transfert de chaleur à travers le lit d'hydrure.

Une autre façon d'améliorer les propriétés est de changer de la composition chimique de l'alliage. Ce terme désigne l'ajout de certains éléments au cours de la synthèse de l'alliage. D'après la littérature [14, 18], une grande variété d'espèces principalement les métaux de transition tels que Ti, Pd, Mn, Mg, Zr, Hf, Ni, peuvent être ajoutées à l'alliage. Par exemple,



Singh et al [19] ont rapporté que lorsque Fe est partiellement substitué par Ni pour former  $\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{1.3}$ , la désorption complète est obtenue en moins de 7 minutes. Pour une autre composition de l'alliage fer-titane ( $\text{FeTi}_{1.3}$ ) [20], l'addition de Mischmetal (mélange de lanthanides) a augmenté la cinétique d'absorption pour atteindre la capacité de stockage maximale en 30 minutes jusqu'au dixième cycle (stabilité en cyclage), tandis que le matériau non-dopé,  $\text{FeTi}_{1.3}$ , n'a pas pu être activé.

Le changement de la composition chimique du composé, dont la substitution des éléments par d'autres éléments, implique des modifications des propriétés d'hydrogénation d'une poudre d'alliage, parfois grâce à l'amélioration de sa conductivité thermique. Ces méthodes retrouvées dans la littérature ne sont pas appliquées dans le cadre de cette étude, elles sont citées à titre d'information sur les travaux réalisables dans le but d'améliorer les performances des composés intermétalliques. Nous avons choisi, dans le cadre de cette thèse, de travailler sur une composition chimique maîtrisée (d'un point de vue technologique) par notre partenaire **MAHYTEC** et d'en améliorer au mieux les performances.

En outre, le traitement mécanique de la poudre est le sujet de nombreux travaux de recherche antérieurs. L'idée principale de ce traitement est de promouvoir la réactivité de la poudre avec le dihydrogène. Aoyagi et al [21] ont étudié les propriétés d'hydrogénation du TiFe broyé. Ils ont démontré que le broyage conduit à la réduction de la taille des particules et à la formation de nouvelles surfaces qui favorisent l'absorption de dihydrogène lors de l'activation. Zaluski et al [22] ont également étudié l'effet de la relaxation (relâchement des contraintes) d'une poudre d'hydruure de TiFe préparée par mécano-synthèse (broyage à billes) avec une petite quantité de palladium (Pd). Ils ont constaté que la poudre absorbe du dihydrogène sans période d'incubation. En outre, Emami et al [23] ont examiné les performances de stockage du dihydrogène par du TiFe après un procédé de broyage à billes de 36 heures. La poudre se révèle très réactive et absorbe une quantité d'hydrogène comprise entre 1,3 et 1,5 wt/%  $\text{H}_2$ . De plus, elle n'a pas été désactivée lors d'une exposition à l'air. Le traitement mécanique de la poudre semble donc intéressant en vue d'améliorer en particulier le processus d'activation.

Dans la suite, deux méthodologies d'amélioration des performances de la poudre d'alliage  $\text{TiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$  seront testées. La première consiste en un traitement mécanique classique par broyage planétaire à billes, et la deuxième consiste à faire un traitement thermo-chimique inédit, afin de nettoyer la surface et favoriser la réaction avec le dihydrogène.

### 3.4.1 Broyage planétaire à billes

L'effet du broyage mécanique (planétaire à billes) sur les caractéristiques morphologiques, structurales et propriétés d'hydrogénation de la poudre  $\text{TiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$ , a été étudié. La poudre d'alliage vierge (brute de fabrication) a des tailles moyennes de particules de  $46\ \mu\text{m}$ , et elle est utilisée comme une poudre de référence. La poudre vierge est ensuite broyée pendant différentes durées : 0,5, 1, 2 et 5 h. Des changements significatifs sur la structure ont été constatés après un broyage de 0.5 heures. Ces changements perdurent pour les autres durées.

Pour la poudre vierge et les quatre durées de broyage, des images par microscopie électronique à balayage (MEB), ont été réalisées au moyen de l'appareil Merlin-Zeiss SEM. Les échantillons sont déposés sur un support noir de carbone conducteur pour augmenter le contraste des images et faciliter le traitement ultérieur. L'analyse d'images (Annexe A.II.1) est réalisée pour obtenir les diagrammes de distribution de tailles des échantillons. La figure 30 montre l'appareil MEB utilisé pour réaliser les images des échantillons étudiés.

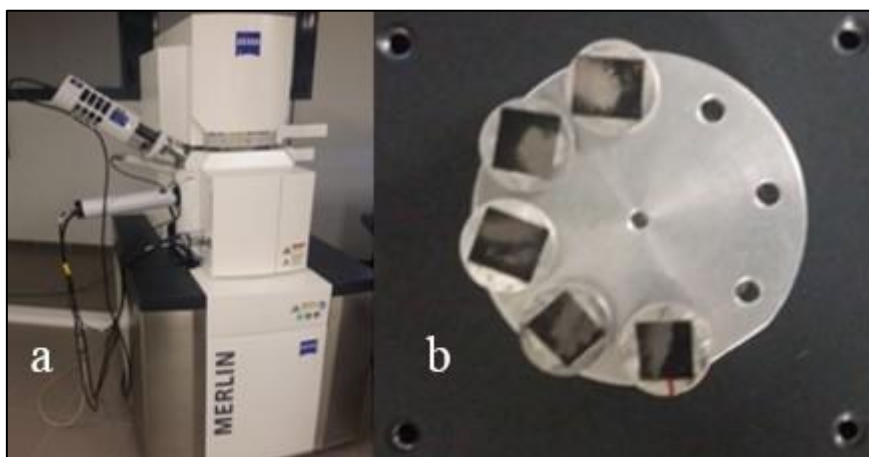


Figure 30 : a) MEB, b) les échantillons analysés sur le porte-échantillon

La caractérisation structurale est effectuée de la même façon que pour la poudre vierge. Les modifications de microstructures, à savoir les changements dans la taille des cristallites et la déformation du réseau, sont analysées par la méthode de Rietveld à l'aide d'un logiciel Fullprof décrit par Ares et al [24] [25].

Les techniques expérimentales utilisées pour la réalisation de ce traitement mécanique, et pour les caractérisations structurales-chimiques ont été présentées au chapitre 2 (Techniques expérimentales)

### 3.4.1.1 Caractérisations morphologiques et structurales

Des images MEB des 4 échantillons de poudre broyée sont réalisées à différents grossissements, et sont comparées avec celles de la poudre vierge. Des vues générales sont obtenues à faible grossissement ( $\times 100$ ), et sont montrées dans la figure 31. Les autres images MEB à grossissement plus élevé ( $\times 1000$ ) sont recueillies pour les études morphologiques et statistiques (figure 32). En ce qui concerne les échantillons broyés, la forme des particules tend à devenir sphérique avec l'augmentation du temps de broyage. Ceci est attribué au travail à froid (forgeage) des petites particules qui sont produites par les collisions à haute énergie avec les billes durant le broyage [26] [27].

De plus, les images MEB montrent également que la taille des particules diminue progressivement avec le temps de broyage. Cette observation a été quantifiée en déterminant la distribution de tailles des particules (figure 33). La taille moyenne des particules diminue de façon drastique de  $46\mu\text{m}$  pour la poudre vierge à  $10\mu\text{m}$  seulement après 0,5 h de broyage à billes. Le broyage longue durée ( $> 5$  h) réduit encore le diamètre moyen jusqu'à moins de  $5\mu\text{m}$  avec l'émergence de très petites particules ayant des tailles inférieures à  $1\mu\text{m}$ .

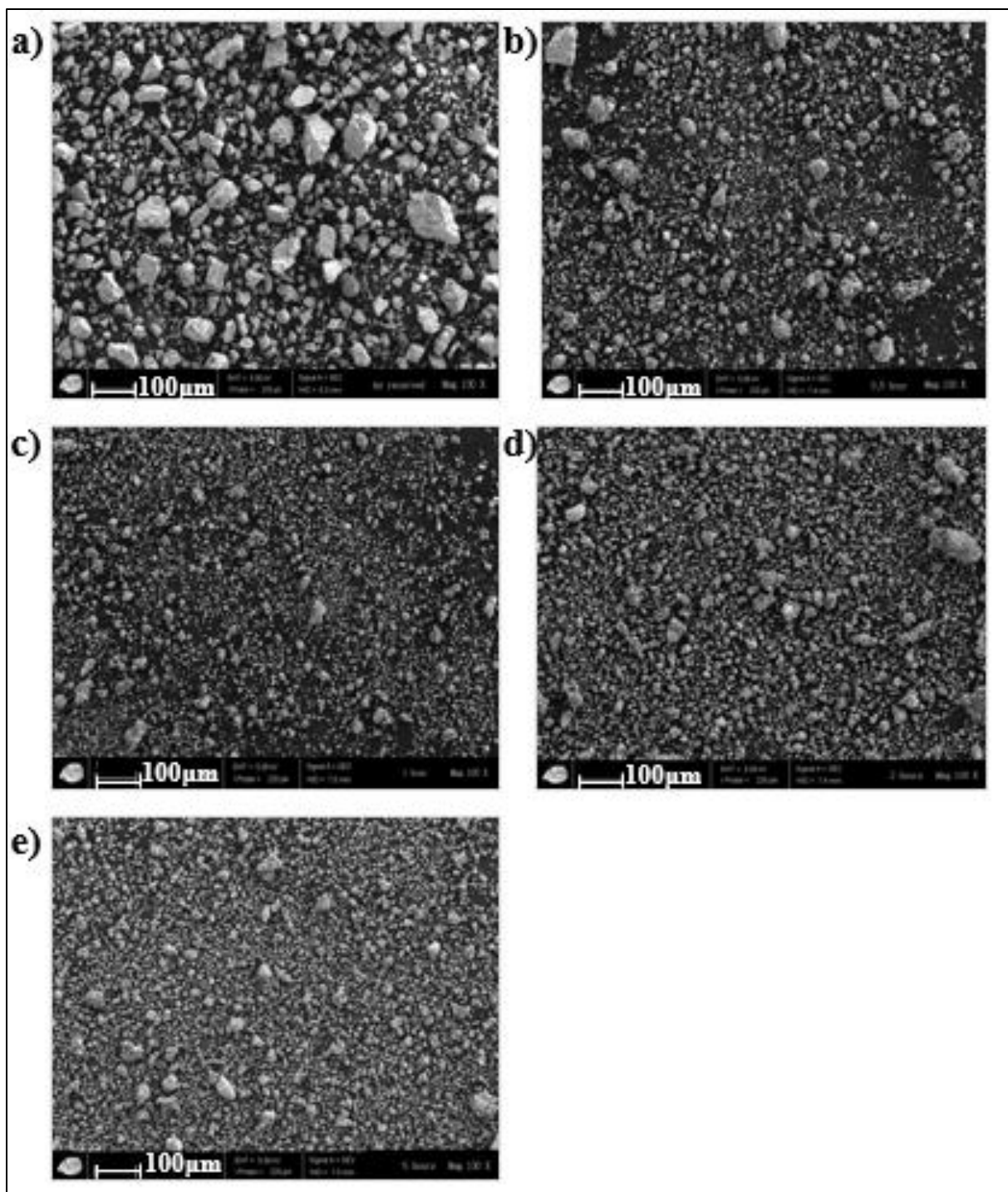


Figure 31 : Images MEB au grossissement (x100) : a) Poudre vierge, b) Poudre broyée 0,5 h, c) Poudre broyée 1 h, d) Poudre broyée 2 h, e) Poudre broyée 5 h

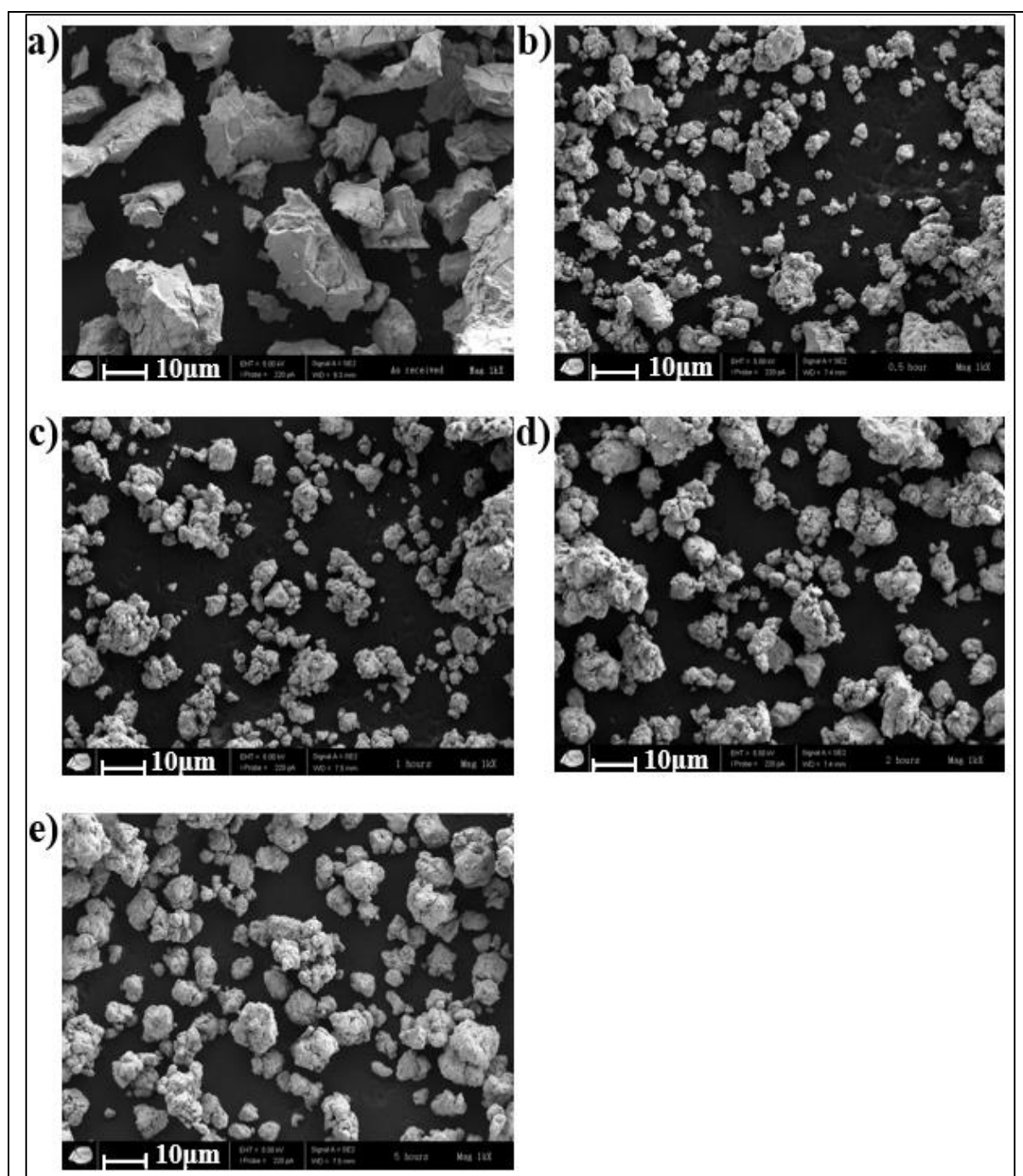


Figure 32 : Images MEB au grossissement (x1000) : a) Poudre vierge, b) Poudre broyée 0,5 h, c) Poudre broyée 1 h, d) Poudre broyée 2 h, e) Poudre broyée 5 h

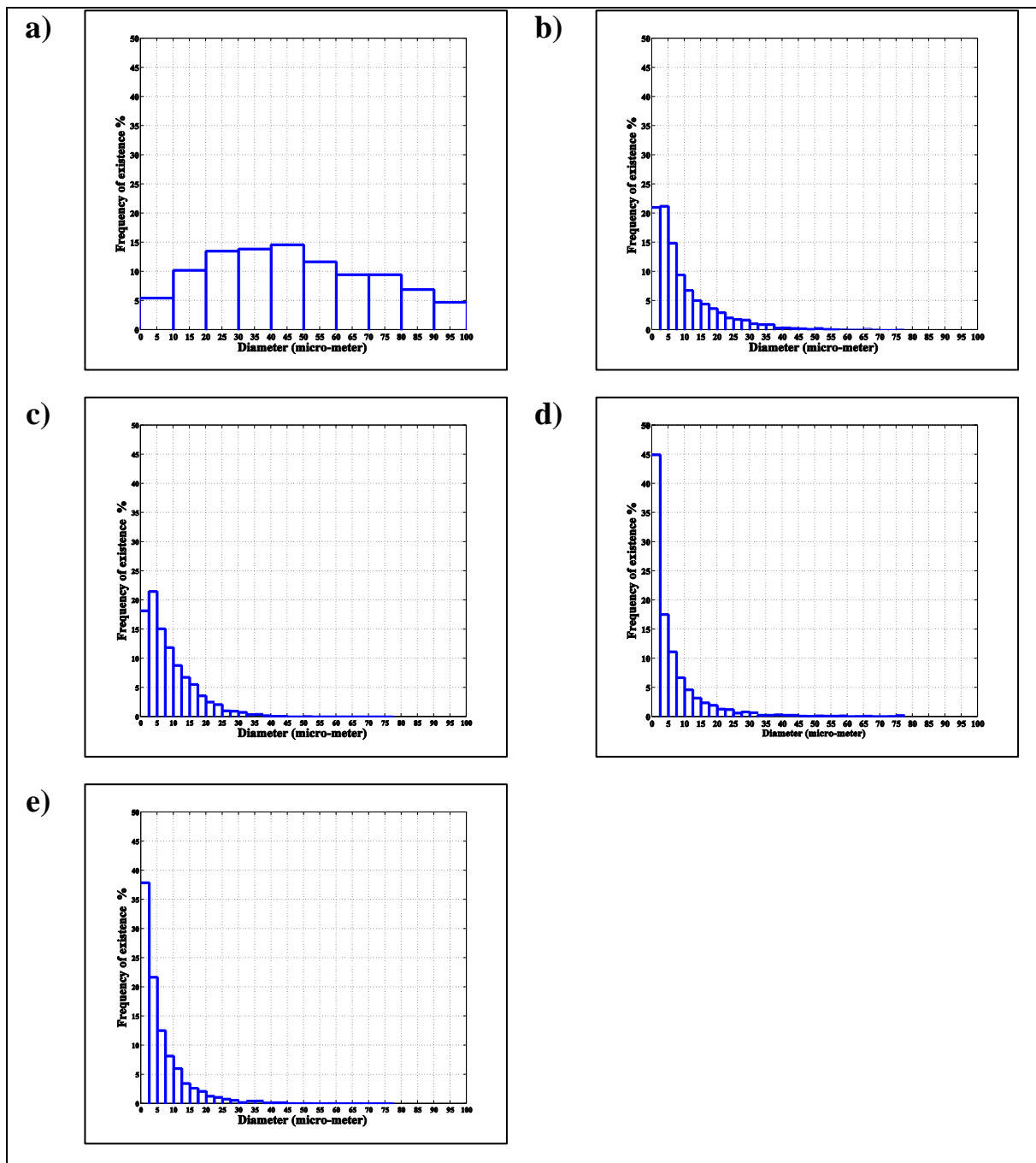


Figure 33 : Diagrammes de distribution de tailles : a) Poudre vierge, b) Poudre broyée 0.5 heure, c) Poudre broyée 1 h, d) Poudre broyée 2 h, e) Poudre broyée 5 h

La surface spécifique active,  $S_{SSA}$ , de ces échantillons est aussi évaluée. Les résultats sont présentés en figure 34. Au cours du processus de broyage, la réduction du diamètre moyen des particules fait augmenter la valeur  $S_{SSA}$  des poudres. Au bout de 0,5 h de broyage,  $S_{SSA}$  croît de  $0,02 \text{ m}^2/\text{g}$  à  $0,11 \text{ m}^2/\text{g}$ , soit d'un facteur 5. Cette augmentation se stabilise après 2 h de broyage et atteint  $0,16 \text{ m}^2/\text{g}$  pour 5 h de broyage. Le facteur global d'augmentation est alors de 8.

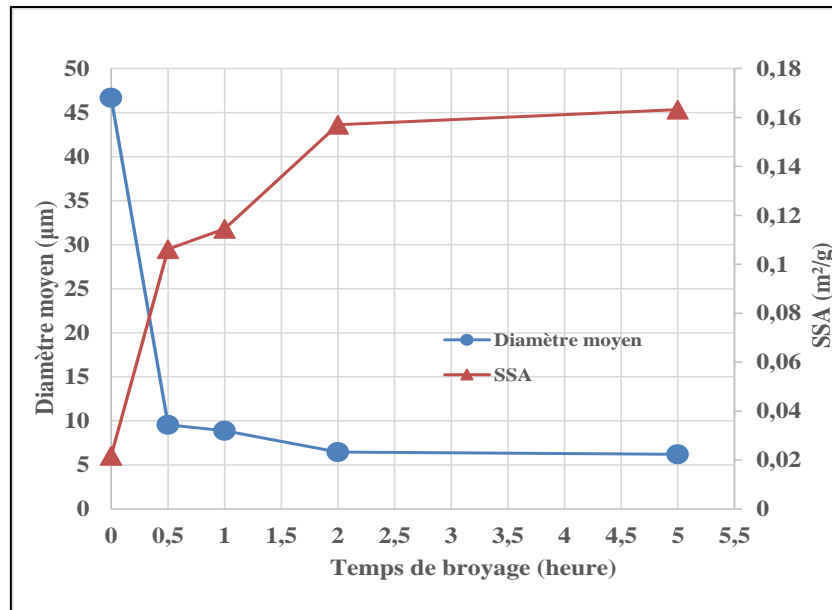


Figure 34 : Evolution du diamètre moyen et de la surface spécifique en fonction de temps du broyage

### 3.4.1.2 Caractérisation structurale

Les motifs de diffraction DRX pour toutes les poudres sont rassemblés dans la figure 35.a. Les pics de diffraction peuvent être indexés sur la structure de type CsCl avec des paramètres de maille dans la plage  $a = 2.990 \pm 0,003 \text{ \AA}$ . Cependant, les modèles présentent un important élargissement des pics à la suite du broyage à billes. L'évolution de la taille des cristallites et des déformations pendant le broyage est montré dans la figure 35.b. La taille des cristallites diminue en continu avec le broyage, principalement pendant les 30 premières minutes, elle décroît de  $30 \pm 7 \text{ nm}$  jusqu'à  $13 \pm 2 \text{ nm}$ . Après un broyage de 5 h, la taille des cristallites décroît jusqu'à  $5 \pm 1 \text{ nm}$ . Pour les déformations induites dans la maille (strain lattice), elles augmentent avec le broyage. Pour un broyage de 30 min, il y aura une augmentation de  $0,36 \pm 0,04 \%$  à  $0,6 \pm 0,1 \%$ , puis une stabilisation. Ces résultats montrent que les broyages supérieurs à 1 h ont peu d'influence sur la nano structuration du matériau. Comme conforté par d'autres travaux [25], l'apport d'énergie mécanique durant un broyage longue durée induit un travail à froid et probablement la formation de phases amorphes.

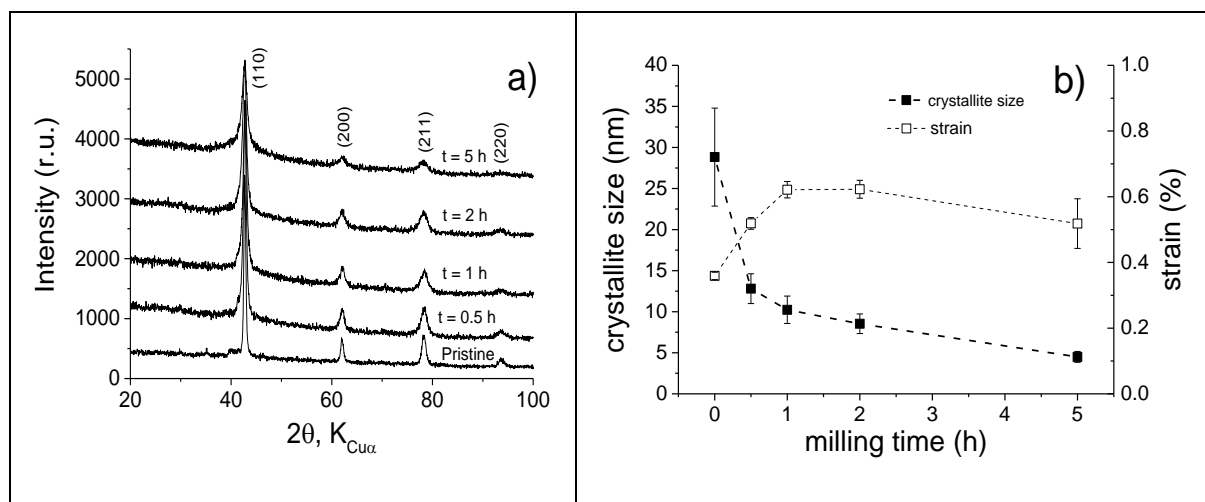


Figure 35 : a) motifs DRX de diffraction : Les pics de diffraction sont indexés à la structure de type CsCl. b) évolution de la taille des cristallites et des déformations dans la maille avec la durée de broyage.

### 3.4.1.3 Propriétés d'hydrogénation

Les caractérisations antérieures ont montré que les changements les plus importants dans la morphologie et la structure de la poudre  $\text{TiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$  se produisent au début du broyage (30 minutes). De plus, le broyage de longue durée a peu d'effet sur la réduction de la taille des particules et des cristallites, consomme davantage d'énergie et peut conduire à la formation de phases amorphes. Il est bien établi que l'amorphisation de composés binaires est préjudiciable à la capacité de stockage réversible de l'hydrogène à cause des liaisons stables entre les atomes d'hydrogène et la maille déformée [28] [29]. Par conséquent, une comparaison entre les propriétés d'hydrogénation de la matière vierge et celles de la matière après un broyage de 30 minutes, est présentée dans les sections suivantes.

#### 1-Processus d'activation

Les courbes d'activation de la poudre vierge et broyée de courte durée (0,5 h) à température ambiante (25°C) et sous une pression initiale de 40 bar sont présentées sur la figure 36. La poudre vierge nécessite un temps de pré-activation de plus de 3000 min pour commencer à absorber une quantité de dihydrogène significative et a besoin d'environ 6000 min pour que la capacité maximale (1,6 wt.% H<sub>2</sub>) soit atteinte. En revanche, le temps de pré-activation est d'environ 65 min pour l'échantillon broyé, pour lequel une capacité de 1,4 wt.% H<sub>2</sub> est atteinte en seulement 1000 min. On note, que la poudre broyée 0.5 h absorbe le dihydrogène sans besoin d'un cyclage alterné (mise sous dihydrogène et mise sous vide), contrairement à la poudre vierge. Le temps d'activation beaucoup plus court de l'échantillon broyé est attribué à



l'augmentation de la surface réelle qui implique une meilleure réactivité entre l'hydrogène gazeux et la poudre d'alliage, en plus d'éventuelles modifications chimiques induites par le broyage. La figure 34 montre que le traitement mécanique augmente la surface spécifique active du matériau d'un facteur 5 conduisant à une densité plus élevée de sites de surface actifs pour la chimisorption des molécules de dihydrogène. Une fois que le processus d'activation est initié, l'absorption d'hydrogène de l'échantillon broyé peut être attribuée à des modifications dans le cœur des particules, telles que la réduction de la taille de cristallite représentée sur la figure 35.b. ce qui conduit à une densité des joints de grains plus grande. Les joints de grains sont des interfaces entre deux cristaux de même nature qui permettent le transport rapide des atomes d'hydrogène [30].

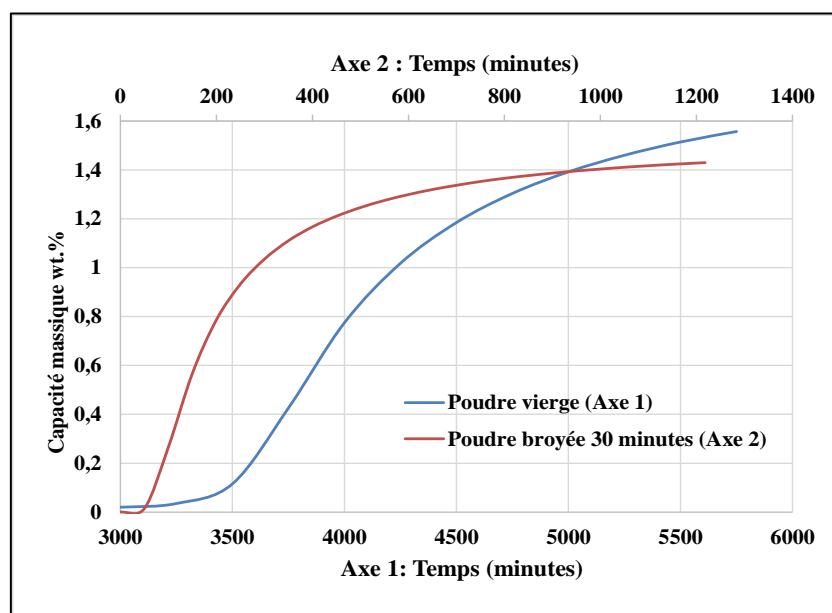


Figure 36 : Courbes d'activation pour la poudre vierge et la poudre broyée (0,5 h)

## 2- Courbes PCT

Les courbes PCT sont tracées pour la poudre broyée (30 min) sous 8, 22 et 45°C. Une comparaison avec les courbes de la poudre vierge est présentée dans la figure 37. Pour l'échantillon vierge, une seule pression de plateau est observée pendant l'absorption, tandis que deux pressions de plateau sont identifiées en désorption. En ce qui concerne la poudre broyée, des plateaux similaires sont observés, mais ils présentent une inclinaison prononcée. Une telle inclinaison est typique des matériaux nanocristallins [31] [32]. En outre, deux nouvelles particularités apparaissent pour la poudre broyée : une légère diminution de la capacité de stockage d'hydrogène et l'abaissement des pressions de plateau à la fois pour l'absorption et la

désorption. Par exemple, la capacité de stockage d'hydrogène à 8 °C diminue de 1,57 wt.%  $\text{H}_2$  pour la poudre vierge à 1,42 wt.%  $\text{H}_2$  pour celle broyée. Cette baisse est imputable à une capacité moindre de stockage d'hydrogène dans les joints de grain, dont la densité est plus élevée dans les matériaux nanocristallins par rapport aux cristallins [33] [34]. En ce qui concerne la diminution de la pression d'équilibre des plateaux, l'origine est beaucoup plus complexe. Habituellement, les changements sur les pressions d'équilibre des plateaux se rapportent à des modifications relatives à la composition d'alliage [35] [36]. Cependant, la courte durée du broyage qui minimise les contaminations possibles dues aux outils de broyage, et l'absence de variation des paramètres de maille cristalline suggèrent que l'origine de ce changement n'est pas liée à la composition. La diminution de la pression de plateau dans les alliages TiFe a également été rapportée par Zaluski et al [23], cette baisse est alors attribuée à l'augmentation des déformations dans la maille, ce qui est bien mis en évidence dans notre cas (figure 35.b).

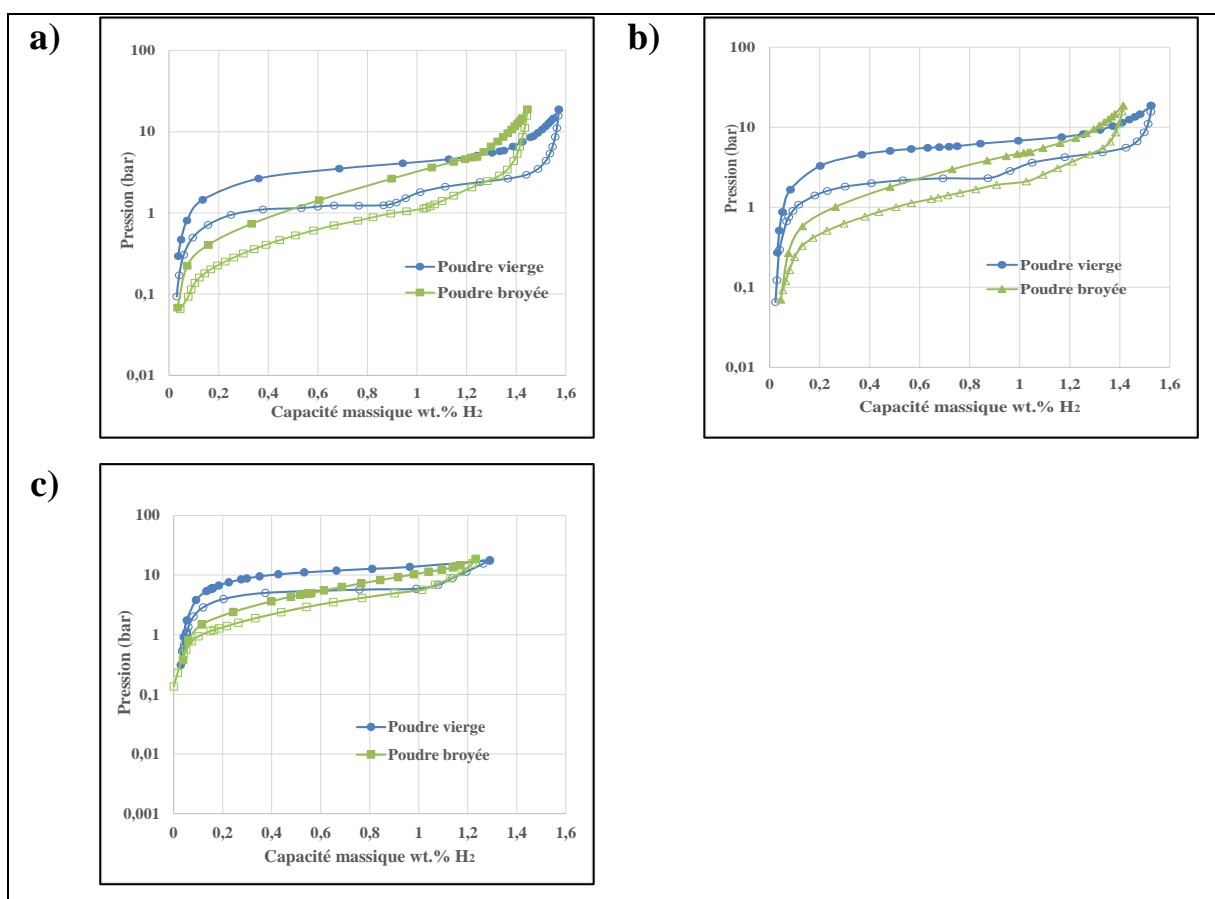


Figure 37 : Comparaison des PCT de la poudre vierge et la poudre broyée 30 minutes : a) PCT à 8°C, b) PCT à 22°C, c) PCT à 45°C

Il est intéressant de noter que la baisse des pressions d'équilibre après le broyage peut être préjudiciable pour les applications industrielles telles que le couplage entre un réservoir à hydrure et une pile à hydrogène PEMFC. Le tableau 6 présente une comparaison entre les pressions d'équilibre d'absorption et de désorption pour la poudre vierge et broyée. En désorption, deux plateaux existent à 8°C et 22°C, mais à 45°C, un seul plateau est identifié. Pour construire les droites de van't Hoff, et calculer les enthalpies et entropies de formation de l'hydrure, la valeur de plateau d'équilibre est identifiée à mi- capacité en absorption et désorption pour les températures. Le tableau 7, présente ces valeurs en absorption et désorption pour 8, 22 et 45°C.

Température (°C)	Pression d'équilibre en absorption (bar)	Pression d'équilibre en désorption (bar)
8	2,1	0,7
22	3,1	1,4
45	6	3,2

Tableau 7 : Pression d'équilibre d'absorption/désorption après le broyage

Ainsi, pour une pile à hydrogène qui doit être alimentée avec une pression supérieure à 2 bar à température ambiante, la poudre vierge sera en mesure de le faire ( $P_{\text{H}_2} = 2,3\text{bar}$  à  $T = 22^\circ\text{C}$ ), tandis que la poudre broyée n'en sera pas capable ( $P_{\text{H}_2} = 1,4\text{ bar}$  à  $T = 22^\circ\text{C}$ ). Sur la base des données affichées dans le tableau 7 les enthalpies et entropies des réactions sont déterminées pour la poudre broyée en se basant sur la loi de van't Hoff (figure 38). Les données thermodynamiques sont rassemblées dans le tableau 8.

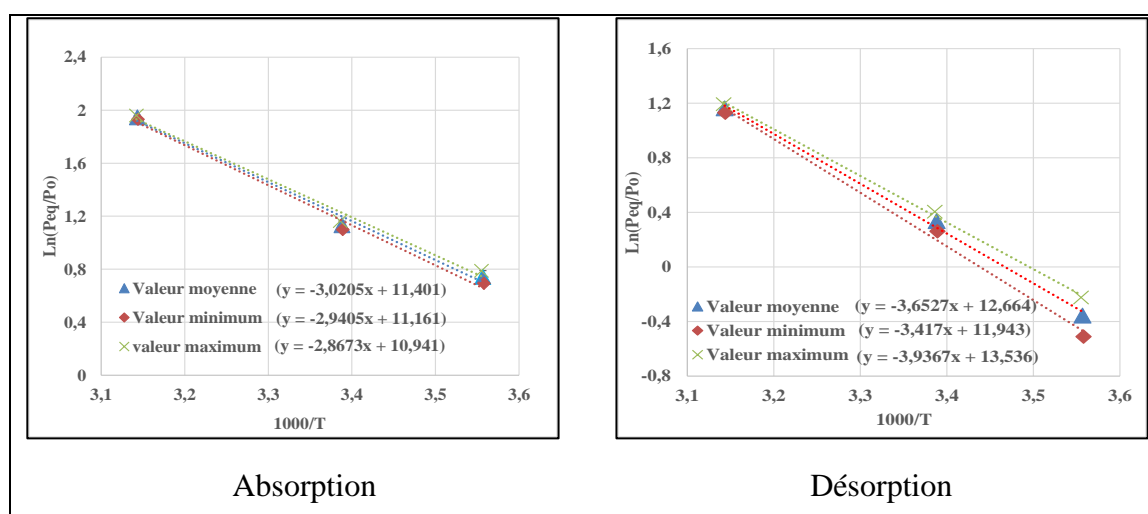


Figure 38 : Les droites de van't Hoff pour la détermination des enthalpies et entropies de formation des réactions d'hydruration/déhydruration pour la poudre de  $\text{TiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$  broyée 0.5 h

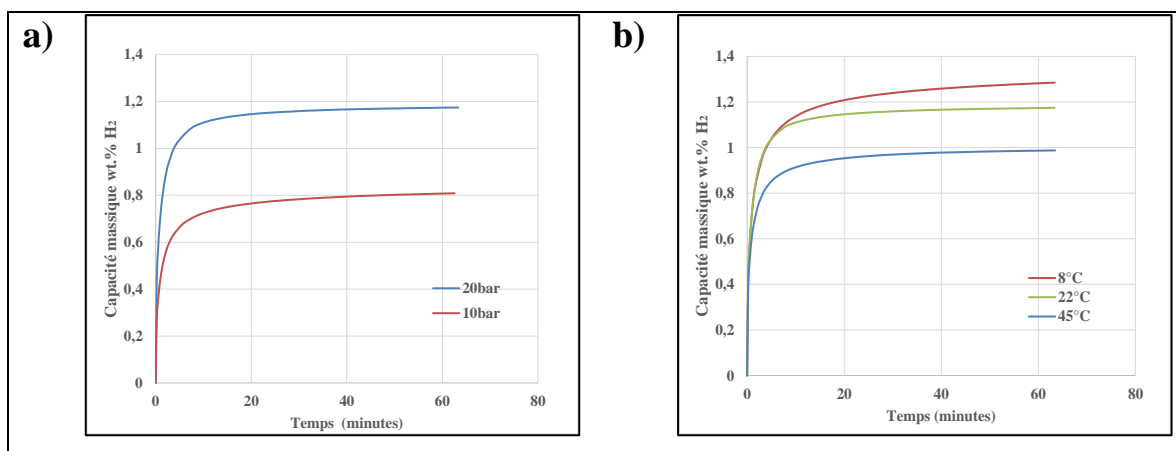
Poudre broyée (0,5 h)	
Absorption	Désorption
$\Delta H_a = -23.83_{-0.60}^{+0.66} \text{kJ/mole}$	$\Delta H_d = 30.36_{-2.36}^{+1.95} \text{kJ/mole}$
$\Delta S_a = -92.79_{-1.82}^{+1.99} \text{J/mole.K}$	$\Delta S_d = 105.28_{-7.24}^{+5.99} \text{J/mole.K}$

Tableau 8 : Enthalpies et entropies de formation de la poudre de  $\text{TiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$  broyée 0,5 h

### 3- Cinétiques apparentes d'absorption et désorption

Dans cette section, nous discutons des données d'absorption et de désorption (de la poudre broyée 0,5h) qui sont obtenues à partir du système de mesure IMI (HIDEN ISOHEMA). Tout d'abord, les données d'absorption/désorption sont mesurées pour la poudre broyée sous différentes conditions de température et de pression. (Figure 39)

Ces résultats montrent clairement que l'évolution de la capacité de stockage absorbée en fonction du temps est corrélée à la pression et à la température. À 22 ° C, la poudre absorbe beaucoup plus vite lorsque la pression initiale appliquée est de 20 bar plutôt que de 10 bar. Cette différence est liée à la force motrice de la réaction d'absorption. Pour une pression de 20 bar appliquée initialement dans la dose, la température affecte la cinétique de réaction indirectement par la pression d'équilibre. Lorsque la température de la réaction est plus élevée, la pression d'équilibre est plus élevée, donc la force motrice diminue. De plus, la température plus élevée contrecarre le déroulement de cette réaction exothermique. Par conséquent, la poudre du composé intermétallique présente la meilleure cinétique apparente d'absorption sous 8°C.



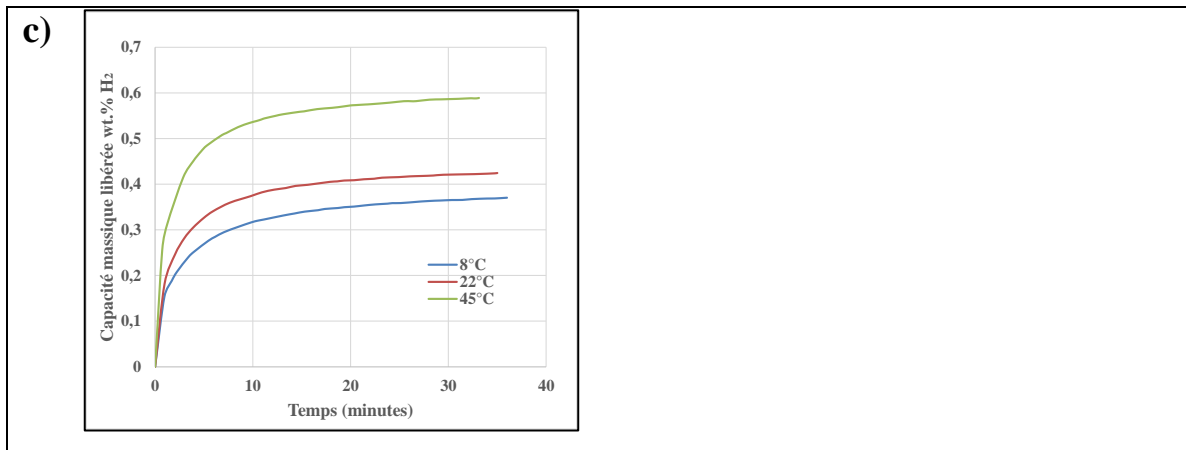


Figure 39 : Courbes d'absorption/désorption pour la poudre broyée. a) Capacité massique absorbée sous 22°C (20 et 10bar), b) Capacité massique absorbée sous 20 bar (8°C, 22°C et 45°C), c) Capacité massique désorbée sous 25mbar (8°C, 22°C et 45°C)

De même, pour la poudre broyée, des expériences de désorption sont effectuées à des températures de fonctionnement différentes. Après une absorption sous 6 bar de pression initiale, la réaction de désorption est amorcée en appliquant dans le volume de dosage une pression de 25 mbar (la pression minimale obtenue dans le volume de dosage de l'appareil de l'IMI). La figure 39.c présente la capacité de stockage libérée en fonction du temps. Comme discuté précédemment, la même analyse conduit à expliquer la relation entre la température de fonctionnement et la vitesse de réaction.

Afin de clarifier l'effet du processus de broyage à billes sur les cinétiques apparentes d'absorption / désorption, une comparaison est menée entre les résultats des poudres broyée et vierge, avec des conditions expérimentales identiques. Cette comparaison est faite, à la fois pour l'absorption et la désorption. Pour la phase d'absorption, la pression appliquée est de 6 bar et la température est maintenue à 8°C. Les capacités de stockage d'hydrogène en fonction du temps sont tracées pour les deux poudres sur la figure 40.a. Cette comparaison indique une légère amélioration en faveur de la poudre broyée. Cette amélioration de la cinétique d'absorption est probablement liée au fait que le procédé de broyage a diminué la valeur de la pression d'équilibre d'absorption et par conséquent, le gradient de pression est supérieur et induit une cinétique initiale rapide, mais après les 10 premières minutes, la poudre vierge absorbe plus rapidement que la poudre broyée. Cela s'explique par l'augmentation progressive de la pression du plateau incliné d'absorption de la poudre broyée, ce qui amène à un ralentissement de la réaction jusqu'à son terme. Des données de désorption sont également obtenues pour les deux échantillons, dans les mêmes conditions expérimentales. Le procédé de

désorption est lancé (25 mbar dans le volume de dosage), et la comparaison entre les capacités massique désorbées est présentée (figure 40.b et 40.c).

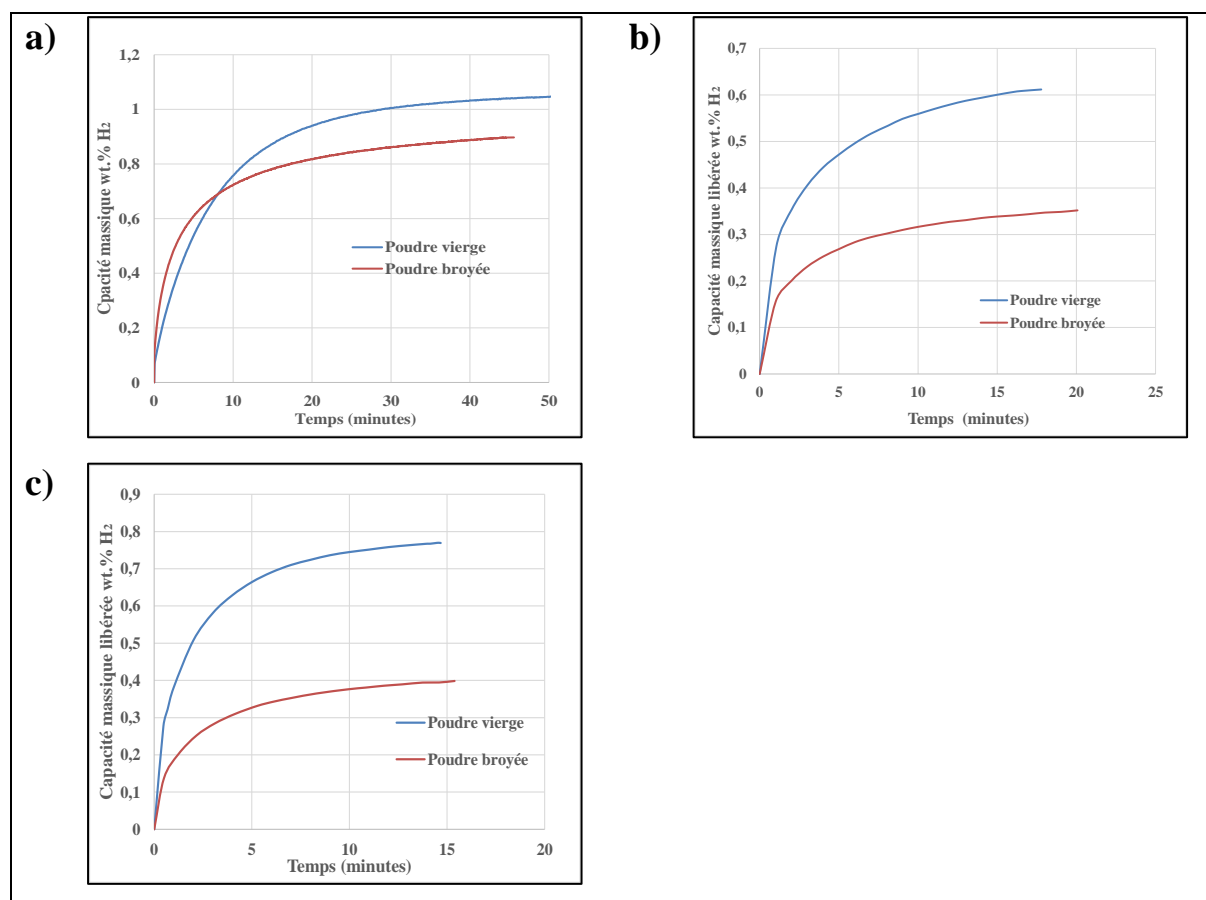


Figure 40 : Comparaison des cinétiques d'absorption/désorption pour la poudre vierge et la poudre broyée : a) Cinétique d'absorption sous 6 bar et 8°C, b) Cinétique de désorption sous 8°C, c) cinétique de désorption sous 22°C

La quantité de dihydrogène libérée au cours du temps présente une grande différence pour la cinétique de désorption des deux échantillons. La poudre vierge met en évidence une forte cinétique apparente de désorption en comparaison de la poudre broyée. La capacité de stockage libérée est d'environ 0,76 wt.% H<sub>2</sub> après 15 min sous 22°C pour la poudre vierge, alors que la poudre broyée a désorbé environ 0,41 wt.% H<sub>2</sub> pendant le même temps.

Ici, les résultats indiquent une diminution considérable de la capacité d'hydrogène désorbée entre les deux échantillons. Les cinétiques sont réduites d'environ 46%. Pour expliquer cette baisse importante, il va falloir se référer aux courbes PCT. Pour l'étape de désorption, les pressions d'équilibre de l'hydruure broyé ont diminué affectant ainsi directement la désorption. Lorsque la pression de désorption à l'équilibre est élevée, cela induit un gradient de pression plus élevé conduisant la poudre à désorber plus rapidement. Pour la poudre vierge,

l'écart entre la pression appliquée et la pression d'équilibre est d'environ 2,3 bar alors que l'écart est seulement de 1,4 bar pour la poudre broyée, ce qui correspond à un pourcentage de baisse de 40%. Comme conséquence logique, une réduction de 46% des cinétiques de désorption est constatée.

D'après cette étude détaillée sur le traitement mécanique par broyage à billes réalisé sur la poudre d'alliage  $\text{TiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$ , les conclusions suivantes sont tirées :

- la poudre broyée présente un processus d'activation assez facile (amélioration d'un facteur de 5),
- la capacité massique de stockage baisse à cause de l'augmentation de la densité des joints des grains dans le matériau broyé,
- la modification des courbes PCT : l'abaissement des plateaux d'équilibre (plateaux de désorption en dessous de 1 bar) et leur inclinaison,
- les cinétiques apparentes de désorption se dégradent de 46%.

Ce traitement n'est pas bien adapté à la poudre d'alliage du  $\text{TiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$  : il a induit de nouvelles propriétés d'hydrogénation non-compatibles avec les applications pratiques envisagées (réservoirs autonomes en désorption ou piles à combustibles).

### **3.4.2 Traitement thermochimique de la poudre $\text{TiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$**

Nous avons précédemment constaté que le broyage mécanique, bien que facilitant l'activation, provoque une dégradation des propriétés d'hydrogénation de la poudre d'alliage  $\text{TiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$ , tant du point de vue capacité massique que cinétique apparente de désorption. Nous proposons ici d'étudier un autre traitement en vue d'accélérer l'activation de la poudre de  $\text{TiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$  sans en dégrader les autres caractéristiques, en particulier les courbes PCT et les cinétiques apparentes d'absorption/désorption.

#### **3.4.2.1 Cheminement scientifique**

Commençons par une revue bibliographique présentant les travaux antérieurs concernant l'activation de la poudre d'alliage TiFe.

Reilly et Wiswall [37] ont rapporté que le TiFe est activé après un chauffage à 670 K sous vide et recuit sous 7 bar de pression de dihydrogène pendant 30 min sans préciser la durée d'incubation, nous avons tenté ce traitement sur le  $\text{TiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$  : il n'apporte aucune amélioration sur la durée d'activation. Ils ont également remarqué que les échantillons sont désactivés après exposition à l'air. En outre, Sandrock *et al.* [38] mentionnent que les

échantillons préparés à l'air sont recouverts par un film riche en oxygène de 20-30 nm d'épaisseur, ce film empêche apparemment l'hydrogène moléculaire de réagir avec la surface à température ambiante. Lorsque l'échantillon est exposé à une température élevée, ce film d'oxygène riche et épais est rendu accessible aux molécules de dihydrogène et la réaction d'absorption est initiée [38]. Schlapbach *et al.* [39] [40] ont rapporté que, quand un intermétallique réagit facilement avec l'hydrogène moléculaire, il présente une ségrégation de surface dure qui est induite par l'oxygène. Cette ségrégation protège la surface de la formation de couches d'oxydes et met en place des sites actifs pour la dissociation du dihydrogène. Pour TiFe, les phénomènes de ségrégation ne se produisent pas dans des conditions normales de pression et de température, et un traitement thermique est nécessaire pour l'assurer : Ti diffuse vers la surface et s'oxyde, tandis que le Fe résiduel forme des précipités super paramagnétiques responsables de la dissociation moléculaire de l'hydrogène, comme rapporté par Stucki *et al.* [41]. Ils ont également mentionné la dissolution d'une partie de l'oxygène de surface dans la masse, et la réduction chimique des couches d'oxydes à haute température en présence de dihydrogène sous pression est en outre possible.

Il s'avère nécessaire ici pour cette recherche plus approfondie de rappeler les travaux sur l'activation du TiFe cités en chapitre 1, paragraphe 1.4.4. Shenzhong *et al.* [42] démontrent que le nettoyage de la surface des particules au moyen d'un bombardement à l'aide d'ions d'argon et le cyclage sous un vide poussé à des température de 100 et 200°C, améliore le processus d'activation de la poudre d'alliage  $\text{TiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$ . Le mécanisme proposé lors de ce traitement par les mêmes auteurs [42] est que le manganèse (Mn) s'accumule à la surface des particules et forme avec du Ti, le TiMn. Le TiMn réagit avec le dihydrogène et forme des points d'entrée sur la surface pour la diffusion vers le noyau/cœur. D'autres travaux de recherche menés par Kulshreshtha *et al.* [43] montrent que le chauffage du TiFe pur dans une atmosphère oxygène suivi par un traitement sous dihydrogène (352°C) permet de créer des clusters de fer, responsables de la dissociation des molécules de dihydrogène sur la surface et par la suite, le déclenchement de la réaction d'activation. L'idée de la création des clusters de fer a été réfutée par Schober *et al.* [44], qui ont proposé que le chauffage du TiFe sous des basses pressions de dioxygène conduit à la formation d'une surface active catalytiquement à cause de la dissociation de la couche originale d'oxydes dans la matrice du TiFe. Fruchart *et al.* [45] ont également suggéré que la deuxième phase  $\text{Fe}_2\text{Ti}_4\text{O}_x$  agisse comme un promoteur d'activation pour le TiFe traité thermiquement, mais ils ont douté de l'effet catalytique des précipités de Fe rapportés précédemment.



A partir de ces travaux de recherche antérieurs, on peut établir deux constatations :

- le besoin d'un traitement spécifique pour améliorer les conditions et les propriétés de surface des particules de la poudre d'alliage  $\text{TiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$ , afin d'initier le processus d'activation,
- un désaccord sur le mécanisme d'activation qui se produit lors des traitements cités.

La volonté de débarrasser la surface du matériau d'une partie de ses oxydes métalliques a orienté notre démarche vers la réduction des oxydes par le gaz dihydrogène qui se produit sous des températures entre 300 et 450°C. D'autre part, l'effet positif sur l'activation de la présence des fissures dans les particules, ainsi que la synthèse d'intermétallique par « self ignition » rapporté par [46], a conduit à coupler le traitement thermique avec la présence de dihydrogène sous haute pression.

Notre traitement spécifique, est donc inédit et de type thermochimique. Il consiste à chauffer la poudre d'alliage  $\text{TiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$  à une température prédéfinie, et pendant une durée bien déterminée. Ce chauffage est réalisé en présence de dihydrogène sous pression. (Le protocole expérimental suivi est décrit en chapitre 2, paragraphe 2.4.2). Par la suite, ce traitement originale sera désigné par : traitement thermochimique 'ZN'.

#### **3.4.2.2 Première tentative de traitement**

Le premier essai de traitement thermochimique 'ZN' réalisé sur la poudre de  $\text{TiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$  est effectué dans les conditions suivantes :

- température de chauffage de 400°C
- durée de traitement de 24 h
- pression de dihydrogène à 40bar (dans la dose)

La pression appliquée chute quasi instantanément à 38 bar du fait de la détente du gaz de la dose dans le volume libre du réacteur. La figure 41 montre la courbe d'activation consécutive à ce traitement. La saturation est atteinte après 2800 min.

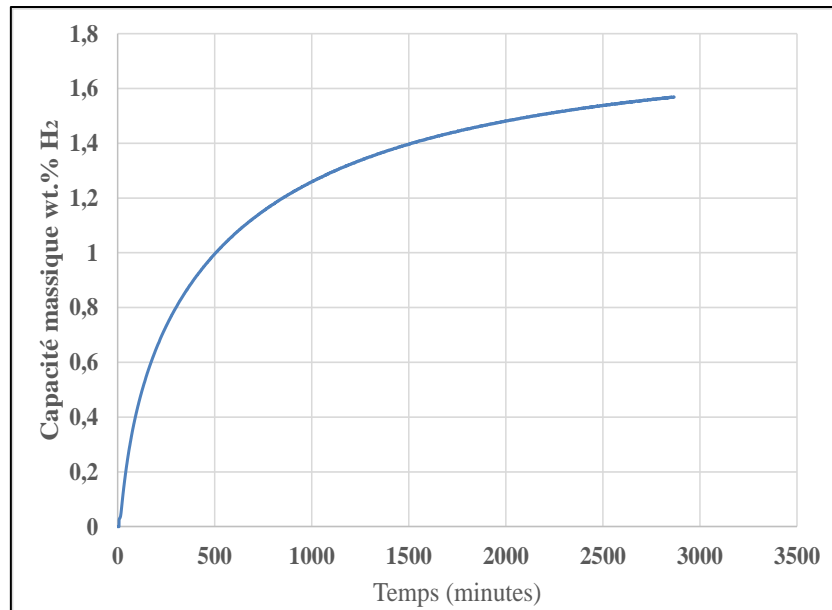


Figure 41 : Activation de la poudre après traitement thermochimique (première tentative)

La figure 42 présente une comparaison entre les courbes d'activation des poudres sans traitement et après cette première tentative de traitement thermochimique 'ZN'.

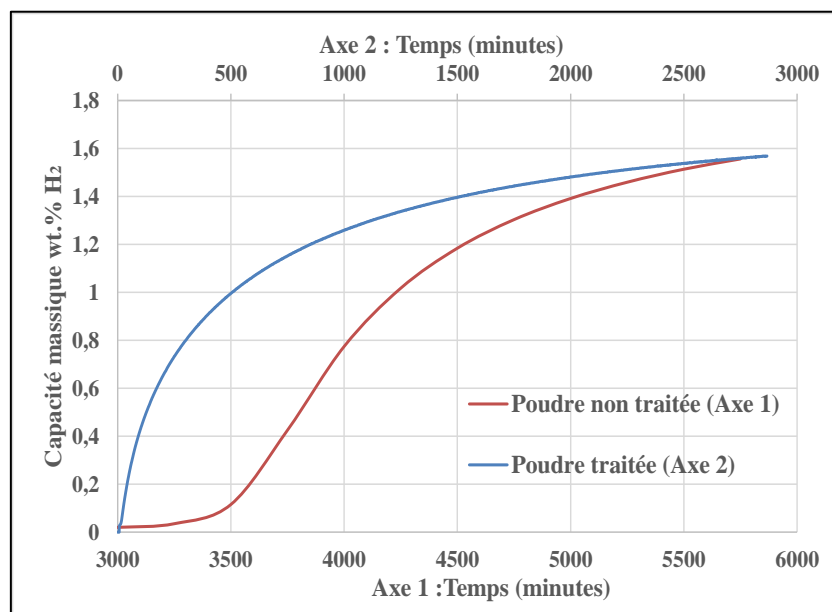


Figure 42 : Comparaison des courbes d'activation de la poudre traitée et non traitée

En omettant le temps de pré-activation (traité par la suite), la poudre traitée montre une courbe d'activation plus rapide en comparaison de la poudre non traitée. La capacité massique en hydrogène atteint 1 wt.% H<sub>2</sub>, 500 minutes après le début d'hydruration, tandis que pour la même durée, la poudre non traitée n'atteint que 0,1 wt.% H<sub>2</sub>. La poudre traitée met une durée de 75 min pour accomplir un chargement entre 0,2 et 0,4 wt.% H<sub>2</sub>, par contre la poudre vierge

(non traitée) a besoin d'une durée de 125 min. Ainsi, la courbe d'activation de la poudre traitée présente une pente plus élevée (associée à la cinétique apparente) au début du processus d'activation. La figure 43 présente une comparaison des courbes PCT à 22°C des poudres traitée et non traitée.

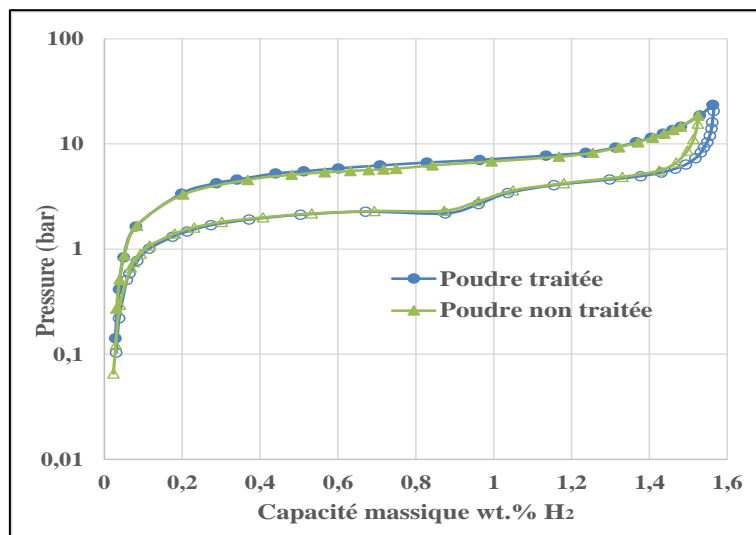


Figure 43 : Comparaison des courbes PCT sous 22°C pour la poudre traitée et non traitée (première tentative)

Ces résultats montrent une bonne correspondance entre les deux courbes, les plateaux d'équilibre d'absorption et désorption sont identiques. Toutefois, la capacité massique de la poudre traitée est légèrement supérieure à celle de la poudre vierge (1,56 wt.% H<sub>2</sub> au lieu de 1,52 wt % H<sub>2</sub>). Cette différence est due au traitement appliqué, les cinétiques apparentes d'absorption/désorption ne devraient donc pas être modifiées. Afin de conforter ce résultat, nous avons réalisé plusieurs cycles d'absorption/désorption et comparé les cinétiques ainsi obtenues à celles de la poudre vierge.

La figure 44 montre des cycles d'absorption et désorption réalisés sous 8°C. Les cinétiques apparentes sont comparées avec celles de la poudre non traitée. Les pressions appliquées étaient 12 bar et 25 mbar pour l'absorption et la désorption respectivement.

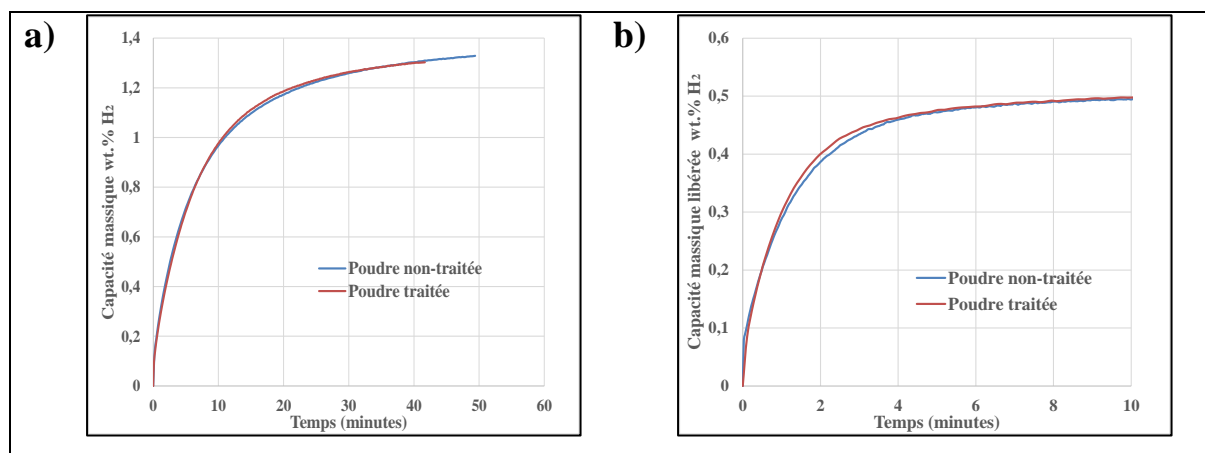


Figure 44 : a) Cinétique d'absorption sous 8°C, b) Cinétique de désorption sous 8°C

Cette comparaison montre que les cinétiques d'absorption/désorption ne sont pas modifiées par le traitement thermo-chimique. Les courbes se superposent parfaitement. Consécutivement aux cycles précédents, nous avons décidé de vérifier l'état de la poudre en construisant une nouvelle courbe PCT et en la comparant à l'état initial (figure 45).

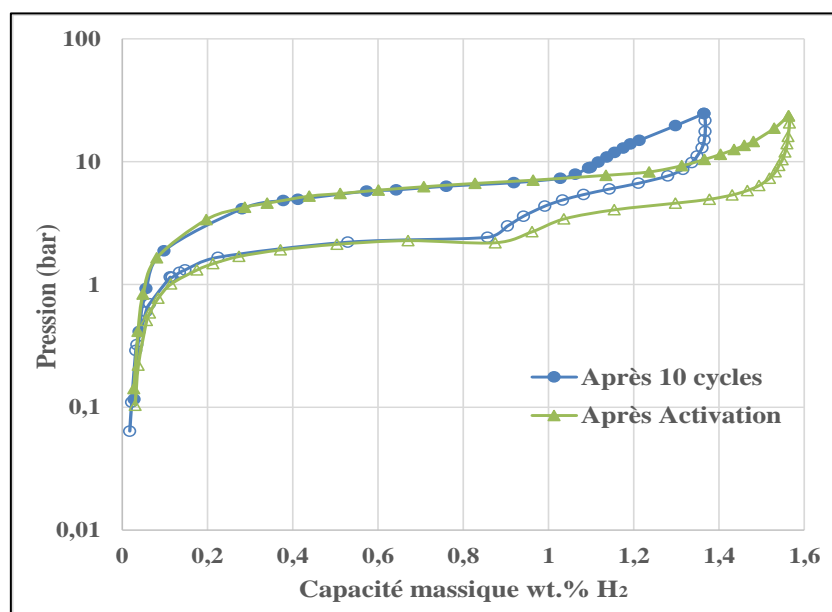


Figure 45 : Courbes des PCT sous 22°C : après l'activation et après 10 cycles (poudre traitée)

Cette comparaison révèle une perte de capacité massique après 10 cycles. La capacité absorbée a baissé de 1,56 à 1,36 wt.%  $\text{H}_2$ , cette perte se manifeste au niveau de la deuxième phase avec des pressions de plateaux plus élevées (mêmes observations que pour la poudre vierge). Un recuit sous vide à 400°C pendant 6 heures permet de retrouver la capacité initiale (figure 46), et même de l'augmenter légèrement : 1,65 wt.%  $\text{H}_2$  au lieu de 1,56 wt.%  $\text{H}_2$ .

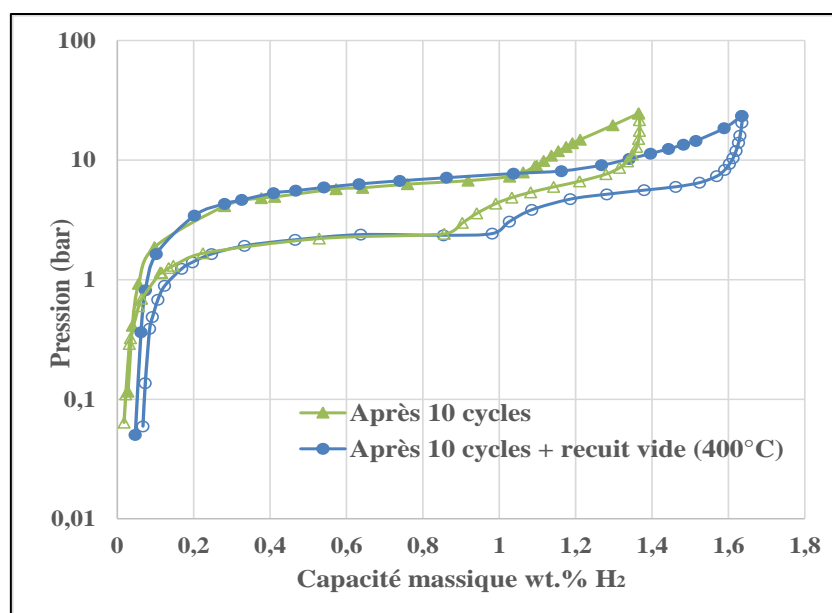


Figure 46 : Courbes des PCT sous 22°C : après 10 cycles, après recuit sous vide à 400°C pendant 6 h

### 3.4.2.3 Travaux d'optimisation du traitement thermochimique 'ZN'

Forts du précédent résultat, nous avons souhaité optimiser les paramètres du traitement thermochimique 'ZN' en faisant varier la température de chauffage, et la durée du traitement.

Dans une première étape, la température et la pression du dihydrogène sont toujours fixées à 400°C et 40 bar, tandis que la durée de traitement est abaissée progressivement. La vitesse de montée ou de descente de la température est toujours fixée à 4°C/min.

Nous avons testé quatre durées sous 400°C et 40 bar :

- 1<sup>er</sup> test : la durée de traitement est de 6 heures
- 2<sup>ème</sup> test : la durée de traitement est de 2 heures
- 3<sup>ème</sup> test : la durée de traitement est de 40 minutes
- 4<sup>ème</sup> test : la durée de traitement est de 15 minutes

Du fait de la détente du dihydrogène du volume de dosage dans le réacteur, puis de son élévation de température, sa pression effective lors du traitement thermochimique est d'environ 38 bar. Lors de ce traitement, la température stabilisée est de 400°C

La figure 47 montre les courbes d'activation à la température ambiante (25°C), et la figure 48 présente les courbes PCT mesurées à 22°C.

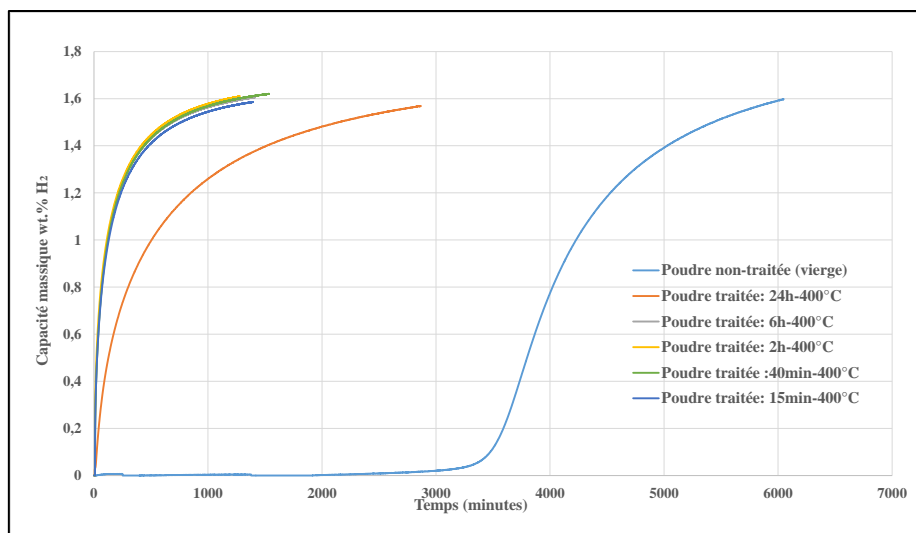


Figure 47 : Evolution des courbes d'activation en fonction de la durée du traitement

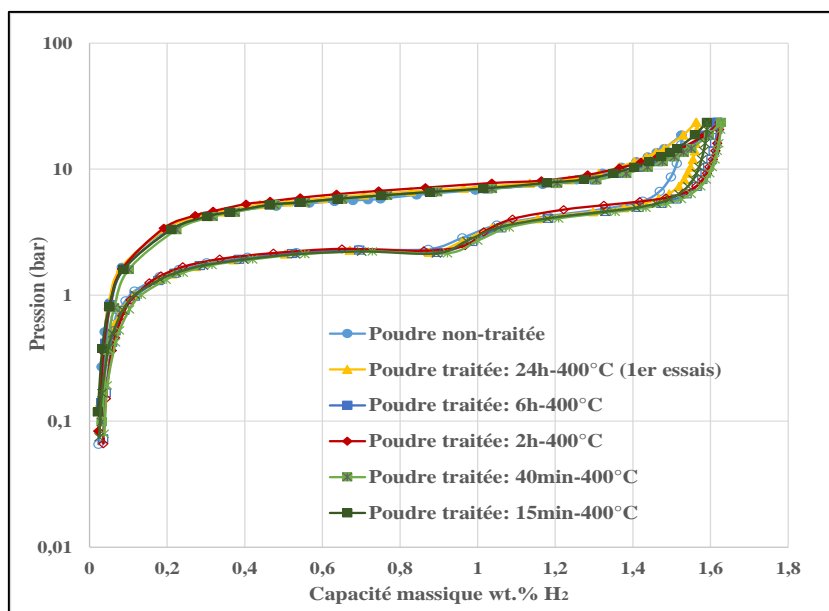


Figure 48 : Courbes PCT mesurées sous 22°C pour les différentes durées du traitement 'ZN'

Nous constatons ainsi qu'il existe pour notre matériau un temps de traitement optimal, pour une température de 400°C avec une pression appliquée dans la dose de 40 bar. Le meilleur résultat, en termes de capacité massique et de réduction du temps d'activation, est obtenu avec une durée de traitement de 15 min. Dans notre recherche du traitement thermo-chimique le plus efficace, nous avons aussi décidé d'abaisser la température du traitement et d'analyser son influence sur les caractéristiques de l'hydrure ainsi obtenu. De plus, cette réduction de la température va permettre de réduire à la fois la consommation énergétique et la durée totale du protocole complet de traitement (en vue d'une application industrielle). L'échantillon est chauffé à une

température de  $350^\circ\text{C}$  pendant 15 min. Les courbes d'activation et PCT sont présentées dans les figures 49 et 50.

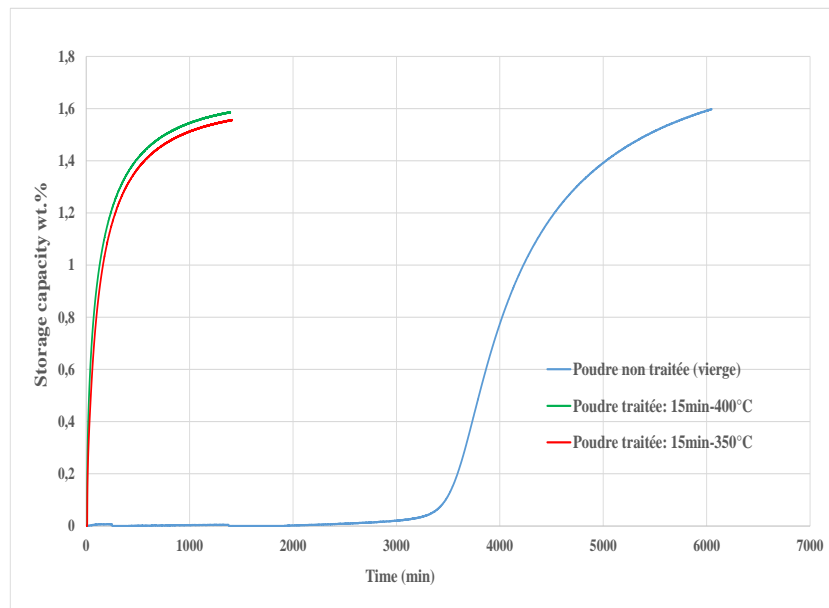


Figure 49 : Evolution des courbes d'activation en fonction de la température de traitement

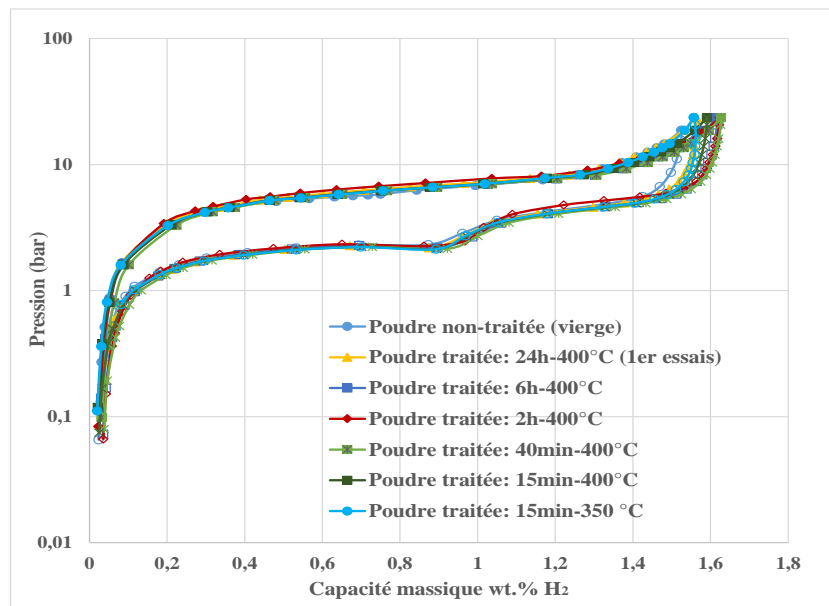


Figure 50 : Courbes PCT mesurées sous  $22^\circ\text{C}$  pour les différentes durées et températures de traitement

D'après, ces résultats présentés en figure 49 et 50, on constate qu'une température de chauffage de  $350^\circ\text{C}$  est suffisante pour traiter la poudre, et initier le processus d'activation (puisque'il n'existe plus de période d'incubation). Par la suite, une température de chauffage de  $300^\circ\text{C}$  a été testée pour une durée de traitement de 15 minutes, mais la poudre n'arrive pas à absorber facilement de l'hydrogène, comme les poudres traitées à 350 et  $400^\circ\text{C}$ . Le temps de pré-

activation rejoint celui de la poudre non traitée, mais sans avoir besoin des cycles de mises sous gaz et sous vide, qui étaient alors nécessaires, pour déclencher le processus d'activation. On peut donc constater en se basant sur nos tests, que la température minimale pour un temps de chauffage de 15 minutes est d'environ  $350^{\circ}\text{C}$  comme rapporté par ailleurs par Kulshreshtha *et al.* [43].

Le tableau 8 regroupe les pourcentages de gain en durée d'activation pour les différents tests du traitement thermochimique 'ZN' réalisés sur la poudre  $\text{TiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$ .

<b>Echantillon</b>	<b>Temps total d'activation (minutes)</b>	<b>Pourcentage de gain %</b>
Poudre non-traitée	6000	-
Poudre traitée : 6heures- $400^{\circ}\text{C}$ - 40bar	1660	72,3
Poudre traitée : 2heures- $400^{\circ}\text{C}$ - 40bar	1420	76,3
Poudre traitée : 40 minutes- $400^{\circ}\text{C}$ -40bar	1340	77,6
Poudre traitée : 15 minutes- $400^{\circ}\text{C}$ -40bar	1315	78,08
Poudre traitée : 15 minutes $350^{\circ}\text{C}$ -40bar	1315	78.08
Poudre traitée : 15 minutes- $300^{\circ}\text{C}$ -40bar	6000	0
Poudre traitée : 15 minutes- $350^{\circ}\text{C}$ -10bar	3800	36,67

Tableau 8 : Comparaison du temps total d'activation et du pourcentage de gain par rapport à la poudre vierge pour les traitements thermochimiques 'ZN' réalisés.

Notre dernier test d'optimisation, a consisté à abaisser la pression du dihydrogène appliquée dans le volume de dosage afin de s'approcher des 7 bar mentionnés par Reilly et al [37]. Le traitement réalisé avait les conditions suivantes :

- température de chauffage  $350^{\circ}\text{C}$
- durée de chauffage: 15 minutes
- pression du dihydrogène à 10bar (dans la dose)



La courbe d'activation mesurée montre que ce traitement n'est pas efficace. Le temps de pré-activation remonte à 2500 minutes, et la capacité massique absorbée enfin d'activation est de 1,4 wt. %  $\text{H}_2$  seulement (perte de 10 % par rapport à la poudre vierge).

L'amélioration du processus d'activation est liée à des modifications en surface des grains, ces modifications peuvent être morphologiques ou chimiques. Afin de visualiser l'effet de ces traitements, des images MEB ont été réalisées sur deux échantillons :

- Echantillon A : Poudre vierge (non activée)
- Echantillon B : Poudre traitée à  $350^\circ\text{C}$  pendant 15 minutes sous 40 bar de dihydrogène, et non activée.

La figure 51 montre les deux images MEB pour les échantillons A et B.

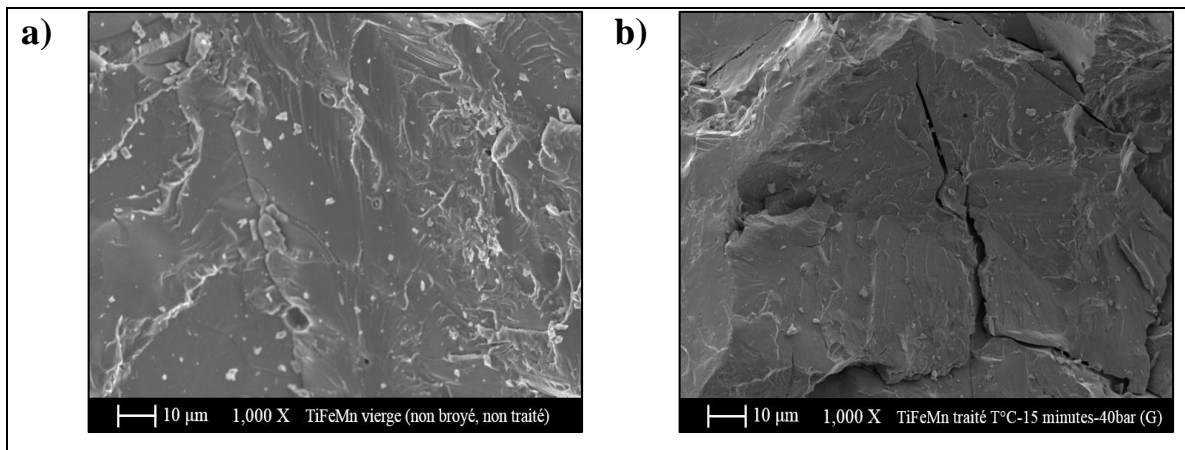


Figure 51 : Comparaison d'état de surface pour : a) Poudre non traitée, non activée, b) poudre traitée ( $T\ ^\circ\text{C}$ -15 minutes-40 bar, non activée)

Cette figure met bien en évidence la création de fissures au niveau de la surface des particules, qui jouent le rôle de portes d'accès pour une meilleure diffusion de l'hydrogène dans le matériau, et par suite pour la réduction de la durée totale de l'activation. Les fissurations résultantes font apparaître de nouvelles interfaces d'échange lors de l'hydruration [44]. Cette augmentation de la surface spécifique aura un effet positif sur les propriétés d'activation de l'hydrure comme dans le cas du broyage. L'autre différence notable entre ces deux images MEB, est la présence de zones claires beaucoup plus importantes sur l'image du matériau non traité. Or ces zones peuvent être reliées à la présence des couches d'oxydes (la masse molaire de l'oxygène est beaucoup plus faible que celle de Ti ou Fe). Visuellement, il semblerait donc que le traitement thermo-chimique 'ZN' ait réduit la présence d'oxydes métalliques à la surface du matériau.

L'identification du mécanisme réel des modifications induites lors du traitement thermochimique 'ZN' de la poudre d'alliage  $\text{TiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$  nécessite une étude approfondie des caractéristiques physico chimiques de la surface des particules. Ce sera une perspective d'approfondissement sur ce traitement.

Les travaux d'optimisation sur les trois principales conditions expérimentales de ce traitement thermochimique 'ZN' doivent être poursuivis, car vu le temps limité dans le cadre de la thèse, ces travaux n'ont pas pu être finalisés. La continuité de ces travaux d'optimisation est envisagée comme suit :

- 1- augmentation de la température à  $450^{\circ}\text{C}$
- 2- cycles alternés de mise en pression de dihydrogène et de pompage à vide afin de fracturer davantage le matériau et d'extraire d'éventuelles traces de vapeur d'eau
- 3- variation de la pression du dihydrogène sous une température de  $300^{\circ}\text{C}$ , pendant une durée de chauffage de 15 minutes.
  - a- pression de 60 bar
  - b- pression de 80 bar
  - c- pression de 100 bar
- 4- diminution de la température de chauffage à  $T < 300^{\circ}\text{C}$ , pour une durée de chauffage de 15 minutes, sous une pression d'hydrogène P (qui sera déterminée lors du point précédent)
- 5- modification des rampes de chauffage et de refroidissement (trempe éventuellement)
- 6- variation de la granulométrie de départ de la poudre d'hydrure et étude de son influence sur l'efficacité du traitement
- 7- réalisation de tests avec d'autres gaz réactifs, et vérifier leurs effets éventuels sur le mécanisme d'activation du  $\text{TiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$  ...

### 3.5 Comparaison des méthodologies d'amélioration

Pour les utilisations ultérieures, les caractéristiques principales d'un matériau de stockage solide d'hydrogène sont : le temps d'activation, la capacité massique de stockage et enfin les cinétiques apparentes d'absorption/désorption. Ces trois caractéristiques sont comparées pour la poudre vierge (non broyée, non traitée), la poudre broyée finement (broyage planétaire) et la poudre traitée 'ZN'. La figure 52 montre une comparaison entre les courbes d'activation pour les trois types de poudre d'alliage  $\text{TiFe}_{0.9}\text{Mn}_0$ .

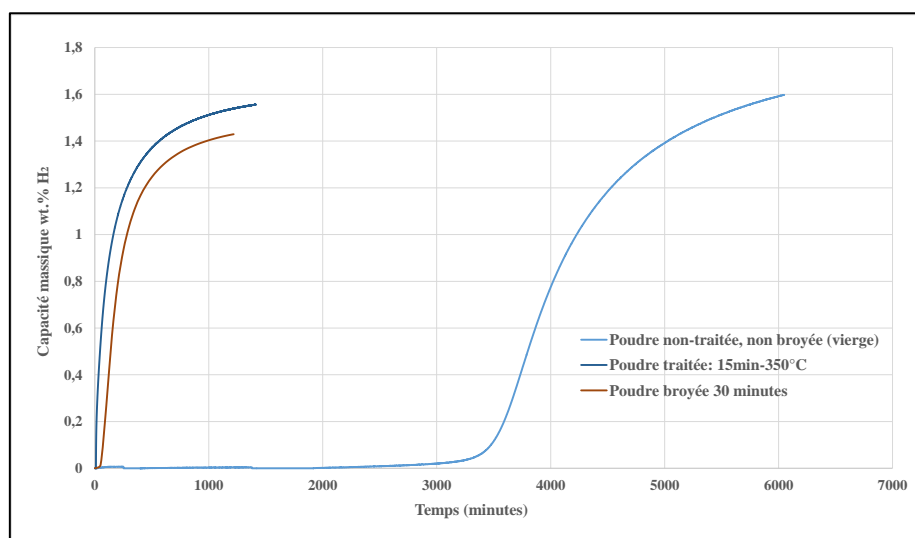


Figure 52 : Comparaison entre les courbes d'activations pour : la poudre non traitée, non broyée, la poudre traitée et la poudre broyée

Il est clair que les deux traitements de la poudre réduisent le temps d'activation de façon radicale, mais au niveau de la capacité massique absorbée, la poudre traitée 'ZN' a gardé la même valeur que la poudre vierge, tandis que la poudre broyée au planétaire à billes a perdu 10% de cette valeur. Ensuite, des courbes PCT sous 22°C sont encore comparées pour les trois poudres, la comparaison est montrée en figure 53. La poudre traitée présente les mêmes domaines d'équilibre que ceux de la poudre non traitée. En revanche, la poudre broyée se caractérise par une courbe PCT différente, où les plateaux d'équilibre ont vu un abaissement de leur niveau accompagné d'une inclinaison notable. La capacité massique maximale est alors de 1,4 wt.% H<sub>2</sub>.

La superposition entre les courbes PCT pour la poudre vierge et traitée conduit logiquement aux mêmes cinétiques d'absorption et désorption. Par contre l'altération au niveau de la courbe PCT pour la poudre broyée (l'abaissement et la pente des plateaux) conduit à une forte réduction des cinétiques de désorption (puisque pour une même dose appliquée de 25 mbar, l'écart par

rapport à la pression d'équilibre est plus faible). La figure 54 montre une comparaison entre les cinétiques apparentes de désorption pour les trois types de poudre (sous  $8^\circ\text{C}$ ).

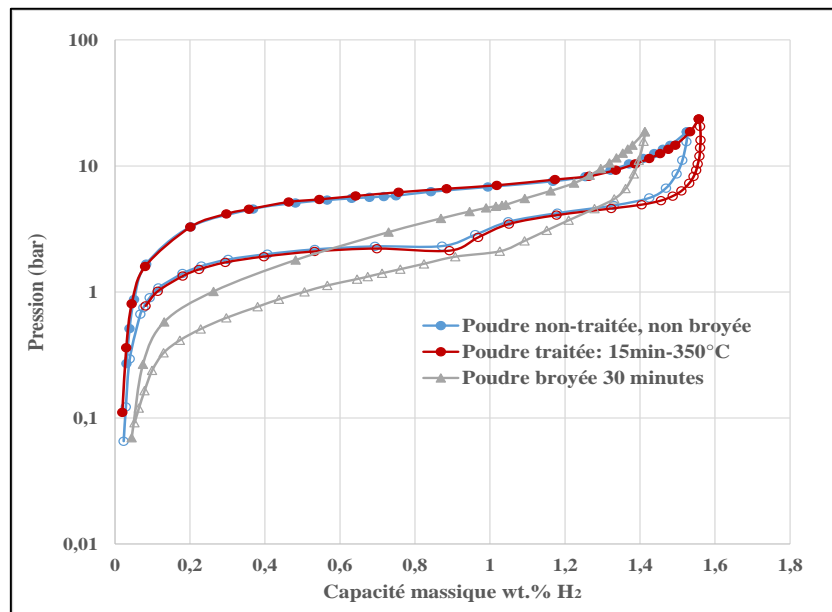


Figure 53 : Comparaison entre les courbes de PCT pour : la poudre vierge (non traitée, non broyée), la poudre traitée 'ZN' et la poudre broyée au planétaire.

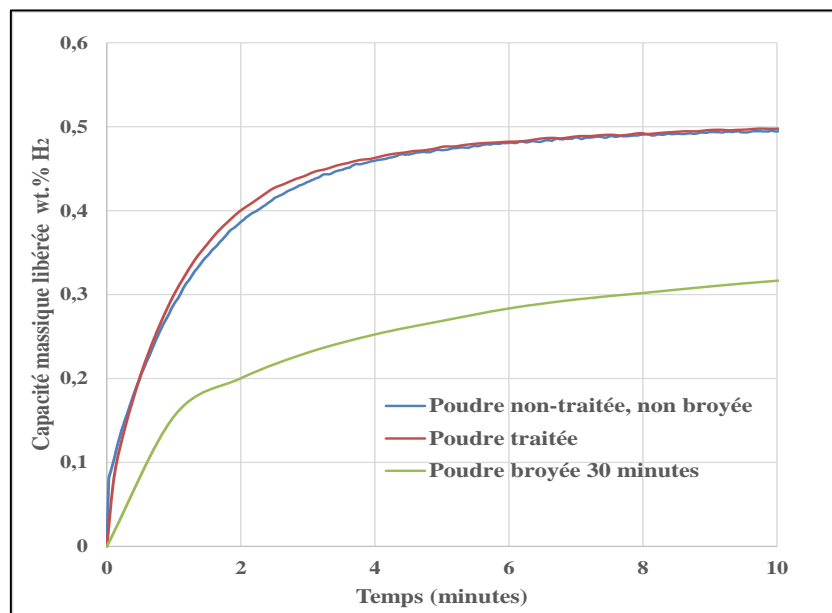


Figure 54 : Comparaison entre les cinétiques de désorption sous  $8^\circ\text{C}$  pour : la poudre vierge (non traitée, non broyée), la poudre traitée 'ZN' et la poudre broyée au planétaire à billes.

### 3.6 Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre, une caractérisation structurale-chimique (DRX et EDX), et une identification des propriétés d'hydrogénation (courbes d'activation sous  $25^\circ\text{C}$  et courbes PCT) ont été réalisées. Ces résultats permettent d'identifier la morphologie de la poudre, les phases existantes, la composition chimique réelle et les enthalpies et entropies de formation de l'hydrure. En complément, le comportement de l'hydrure durant les cycles d'absorption et désorption a été étudié. Il apparaît que la poudre  $\text{TiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$  est très sensible au phénomène de vieillissement/contamination et présente des pertes en capacité massique durant la première dizaine de cycles, dont la principale raison serait l'augmentation de la densité de dislocations dans la structure cristalline du matériau, et la création de phases irréversibles durant le processus de désorption. Toutefois, on a montré qu'un traitement thermique de recuit permet de régénérer la perte en capacité de stockage maximal (relaxation des contraintes).

Par la suite, deux méthodologies d'amélioration sont proposées : le traitement mécanique par broyage planétaire à billes et le traitement thermochimique 'ZN'.

Le broyage planétaire à billes a apporté des améliorations sur le temps d'activation de la poudre (réduction d'un facteur 5) mais une perte de capacité de stockage inhérente à ce traitement. Les courbes PCT de la poudre broyée finement présentent une chute marquée des pressions d'équilibre ainsi que des pentes significatives (augmentation des déformations dans la maille), rendant la poudre inexploitable pour les applications à pression atmosphérique. Ce constat est conforté par les mesures de cinétique apparente de désorption : une réduction de 46% par rapport à la poudre vierge (brute de fabrication) est mise en évidence.

Ces résultats insatisfaisants obtenus par broyage nous ont conduit à mettre au point et tester un traitement thermochimique 'ZN' sur la poudre d'alliage. Ce traitement inédit consiste à chauffer la poudre en présence de dihydrogène à la pression de 38bar jusqu'à une température comprise entre  $350^\circ\text{C}$  et  $400^\circ\text{C}$  et de maintenir cette température pendant une durée supérieure à 15 min, avant de redescendre à température ambiante. Les travaux d'optimisation entrepris sur la température de chauffage et la durée ont montré qu'une température  $350^\circ\text{C}$  pendant un temps de 15 min apporte une amélioration très importante de la durée d'activation couplée à une conservation de la capacité massique maximale de l'hydrure de base (voire une légère amélioration). La cinétique apparente des réactions d'hydruration/déshydruration est inchangée, car la vitesse apparente des réactions est dictée par la diffusion des atomes d'hydrogène de la périphérie vers le cœur des particules d'hydrure ou vice-versa. L'effet visible

du traitement en surface des particules est une fissuration, qui augmente leurs surfaces spécifiques. Il semble peu probable que la durée de maintien soit suffisante pour permettre une migration d'espèces chimiques entre la surface extérieure et le cœur des particules. Par contre, un effet de nettoyage d'une partie des oxydes métalliques de la surface pourrait expliquer en partie la réduction de la durée de l'activation de l'hydrure (Stucki et al. [41]).

Le temps imparti pour ce travail ne nous a pas permis de mener les investigations nécessaires à la compréhension des mécanismes au niveau chimique et microstructural, responsables de son efficacité notable dans l'amélioration du processus d'activation du  $\text{TiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$  (78%). Ce traitement ne modifie pas la dégradation du matériau lors du cyclage. Nous n'avons pas eu le temps d'étudier s'il avait un effet sur le délitement du matériau observé sur une poudre d'alliage non traitée (brute de fabrication).

Dans le chapitre suivant, une description théorique de la réaction de stockage solide de dihydrogène dans un réservoir cylindrique de type commercial sera présentée.

## Références

- [1] Schlapbach L. Riesterer T. The activation of FeTi for Hydrogen absorption\*. *Journal of Applied Physics* 1983; A32: 169-182
- [2] Shenzhong Y. Rong Y. Tiesheng H. Shilong Z. Bingzhao C. A study of the activation of FeTi and  $\text{Fe}_{0.9}\text{TiMn}_{0.1}$ . *International Journal of Hydrogen Energy* 1988, 13; 433-37
- [3] Nagai H. Kitagaki K. Shoji K. Microstructure and hydriding characteristics of TiFe alloys containing manganese. *Journal of the Less-Common Metals* 1987; 134: 275-86
- [4] Reilly J. Johnson J. Lynch J. Reidinger F. Irreversible effects in the FeTi-H systems. *Journal of the Less-Common Metals* 1983; 89: 505-12
- [5] Schober T. Transmission electron microscopy and neutron diffraction studies of FeTi-H (D). *Journal of the Less-Common Metals* 1980; 74: 23-31
- [6] Mitrokhin S. Verbetsky V. Kajumov R. Hydrogen sorption peculiarities in FeTi-type Ti-Fe-V-Mn alloys. *Journal of Alloys and compounds* 1993; 93: 155-60
- [7] Schober T. Transmission electron microscopy and neutron diffraction studies of FeTi-H (D). *Journal of the Less-Common Metals* 1980, 74: 23-31
- [8] Latroche M. Structural and thermodynamic properties of metallic hydrides used for energy storage. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 2004; 65: 517-22
- [9] Mintz M. Vaknin S. Biderman S. Hadari Z. Hydrides of ternary  $\text{TiFe}_x\text{M}_{1-x}$  (M=Cr, Mn, Co, Ni) intermetallics. *Journal of Applied Physics* 1981; 52: 463
- [10] Flanagan T. Clewley J. Hysteresis in metal hydrides. *Journal of the Less-Common Metals* 1982, 83: 127-41
- [11] Lynch J. Clewley J. Curran T. Flanagan T. The effect of the  $\alpha$ - $\beta$  phase change on the  $\alpha$  phase solubility of hydrogen in palladium. *Journal of the Less-Common Metals* 1977, 55: 153-
- [12] Talaganis B. Meyer G. Aguirre P Modeling and simulation of absorption-desorption cyclic processes for hydrogen storage-compression using metal hydrides. *International Journal of Hydrogen Energy* 2011; 36: 13621-13631
- [13] Kim K. Montoya B. Razani A. Lee K. Metal hydride compacts of improved thermal conductivity. *International Journal of Hydrogen Energy* 2001; 26: 609-13

- [14] Jain P. Gosselin C. Huot J. Effect of Zr, Ni and  $\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$  alloy on hydrogen storage characteristics of TiFe alloy. *International Journal of Hydrogen Energy* 2015; 40: 16921-27
- [15] Jang T. Han J. Lee J. Effect of substitution of Titanium by Zirconium in TiFe on Hydrogenation properties. *Journal of the Less-Common Metals* 1986; 119: 237-46
- [16] Nagai H. Kitagaki K. Shoji K. Microstructure and hydriding characteristics of TiFe alloys containing manganese. *Journal of the Less-Common Metals* 1987; 134: 275-86
- [17] Yamashita I. Tanaka H. Takeshita H. Kuriyama N. Sakai T. Uehara I. Hydrogenation characteristics of  $\text{TiFe}_{1-x}\text{Pd}_x$  ( $0.05 \leq x \leq 0.3$ ) alloys. *Journal of Alloys and Compounds* 1997; 253: 238-40
- [18] Zadorozhnyy V. Klyamkin S. Zadorozhnyy M. Gorshenkov M. Kaloshkin F. Mechanical alloying of nanocrystalline intermetallic compound TiFe doped with sulfur and magnesium. *Journal of alloys and Compounds* 2014; 615: S569-72
- [19] Singh B. Singh A. Srivastava O. On the synthesis characterization and hydrogenation behavior of  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_{1+y}\text{Ni}_x$  ( $x=0.2, y=0.3$ ) Hydrogen storage material. *International Journal of Hydrogen Energy* 1997; 22: 805-08
- [20] Ma J. Pan H. Wang X. Chen C. Wang Q. Hydrogen storage properties of  $\text{FeTi}_{1.3+x}$  wt% Mm ( $x=0.0, 1.5, 3, 4.5, 6$ ) hydrogen storage alloys. *International Journal of Hydrogen Energy* 2000; 25: 779-82
- [21] Aoyagi H. Aoki K. Masumoto T. Effect of ball milling on hydrogen absorption properties of FeTi,  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ , and  $\text{LaNi}_5$ . *Journal of Alloys and compounds* 231(1995)804-8097
- [22] Zaluski L. Zaluska A. Tessier P. Ström-Olsen J. Schulz R. Effect of relaxation on hydrogen absorption in Fe-Ti produced by ball-milling. *Journal of Alloys and compounds* 1995; 227: 53-7
- [23] Emami H. Edalati K. Matsuda J. Akiba E. Horita Z. Hydrogen storage performance of TiFe after processing by ball milling. *Acta Materialia* 2015; 88: 190-95
- [24] Rodríguez-Carvajal J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Physica B* 1993; 192: 55-69
- [25] Ares J. Cuevas F. Percheron-Guégan A. Mechanical milling and subsequent annealing effects on the microstructural and hydrogenation properties of multisubstituted  $\text{LaNi}_5$  alloy. *Acta Materialia* 2005; 53: 2157-67



- [26] Maurice D. Courtney T. Modelling of mechanical alloying: Part 1. Deformation, coalescence, and fragmentation mechanism. *Metallurgical and materials transaction A* 1994; 25A: 147-58
- [27] Maurice D. Courtney T. The physics of mechanical alloying: A first report. *Metallurgical and materials transaction A* 1990; 21A: 289-03
- [28] Harris J. Curtin W. Tenhover M. Universal features of hydrogen absorption in amorphous transition metal alloys. *Physical review B* 1987; 36: 5784-97
- [29] Cuevas F. Hirscher M. Hydrogen solubility and diffusivity in amorphous  $\text{La}_{14}\text{Ni}_{86}$  films. *Acta Materialia* 2003; 51: 701-12
- [30] Liang G. Schulz R. Mechanically alloyed Nanocrystalline Hydrogen Storage Materials. *Materials Transactions* 2001; 42: 1593-98
- [31] Fujii H. Munehiro S. Fujii K. Orimo S. Effect of mechanical grinding under Ar and  $\text{H}_2$  atmospheres on structural and hydriding properties in  $\text{LaNi}_5$ . *Journal of Alloys and Compounds* 2002; 330: 747-51
- [32] Zaluski L. Zaluska A. Tessier P. Ström-Olsen J. Hydrogen absorption by nanocrystalline and amorphous Fe-Ti with palladium catalyst, produced by ball milling. *Journal of Material Science* 1996; 31: 695-98
- [33] Pundt A. Kirchheim R. Hydrogen in metals: Microstructural Aspects. *Annual Review of Materials Research* 2006; 36: 555-608
- [34] Zaluski L. Hosatte S. Tessier P. Ryan D. Ström-Olsen J. Hydrogen Absorption in Amorphous and Nano-Crystalline  $\text{FeTi}^*$ . *Zeitschrift fur Physikalische Chemie* 1994 ; 183 : 45-9
- [35] Sandrock G. A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view. *Journal of Alloys and Compounds* 1999; 293:877-888
- [36] Latroche M. Structural and thermodynamic properties of metallic hydrides used for energy storage. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 2004; 65: 517-22
- [37] Reilly J. Wiswall R. Formation and properties of iron titanium hydride. *Inorganic Chemistry* 1974; 13:13

- [38] Sandrock G. Reilly J. Johnson J. Proceeding of the 11<sup>th</sup> Intersociety Energy Conversion and Engineering Conference. Stateline Nevada. 1976: page 965
- [39] Schlapbach L. Seiler A. Stucki F. Zürcher P. Fischer P. Schefer J. How FeTi absorbs hydrogen *Zeitschrift für Physikalische Chemie (Neue Folge) (Weisbaden)*. 1979; 117:205
- [40] Schlapbach L. Seiler A. Stucki F. Siegmann H-C. Surface effects on the formation of metal hydride. *Journal of the Less-Common Metals*. 1980; 73:145
- [41] Stucki F. Schlapbach L. Magnetic properties of  $\text{LaNi}_5$ , FeTi,  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  and their hydrides. *Journal of the Less-Common Metals*. 1980; 74:143
- [42] Shenzhong Y. Rong Y. Tiesheng H. Shilong Z. Bingzhao C. A study of the activation of FeTi and  $\text{Fe}_{0.9}\text{TiMn}_{0.1}$ . *International Journal of Hydrogen Energy* 1988, 13; 433-37
- [43] Kulshreshtha S. Sasikala R. Pushpa K. Rao K. Iyer R. On Activation of TiFe: Surface effects. *Materials Research Bulletin Journal* 1989; 24:454-50
- [44] Schober T. Westlake D. The activation of TiFe for hydrogen storage: A different view. *Scripta Metallurgica* 1981; 15: 913-18
- [45] Fruchart D. Commandré M. Sauvage M. Rouault A. Tellgren R. Structural and activation process studies of Fe-Ti-like hydride compounds. *Journal of the Less-Common Metals*. 1980; 74:55
- [46] Naoto Yasuda. Wakabayashi Ryuta. Sasaki Shino. Okinaka Noriyuki. Akiyama Tomohiro. Self-ignition combustion synthesis of  $\text{TiFe}_{1-x}\text{Mn}_x$  hydrogen storage alloy, *International Journal of Hydrogen Energy* 2009; 34:9122-27

# **Chapitre 4: Modélisation du matériau au réservoir**

La bonne compréhension du comportement thermodynamique d'un système de stockage solide d'hydrogène s'avère très intéressante du point de vue de la conception industrielle. Cette compréhension à l'échelle macroscopique s'appuie sur la description de l'évolution temporelle et spatiale des paramètres d'états liés au système, tels que la température, la pression, le taux de réaction, la chaleur dégagée/imposée et le flux d'hydrogène entrant/sortant.

Dans ce chapitre, le comportement thermodynamique est étudié dans le cas d'un réservoir à hydrure à géométrie cylindrique. Trois régimes de fonctionnement sont considérés, tant en absorption qu'en désorption :

- 1- application d'une pression constante
- 2- application d'une dose initiale (méthode de Sievert)
- 3- application d'un flux constant d'hydrogène entrant ou sortant

Pour chaque mode de fonctionnement, le but est d'apporter des améliorations sur le temps de remplissage et de vidange tout en établissant les conditions optimales de fonctionnement du système.

### **4.1 Description générale d'un réservoir à hydrure**

La configuration la plus répandue pour un réservoir de stockage solide d'hydrogène est la configuration cylindrique. Ce type de réservoir est généralement fabriqué en acier, alliages d'aluminium ou autres alliages possédant une bonne conductivité thermique. La figure 1 représente un schéma de réservoir cylindrique rempli d'un composé intermétallique capable d'absorber une quantité bien définie d'hydrogène (wt. % H<sub>2</sub>).

La réaction d'absorption, consiste à faire migrer l'hydrogène dans les sites interstitiels de la structure du matériau métallique [1] qui se trouve généralement à l'état de poudre. Cette réaction est accompagnée d'une génération de chaleur due au phénomène de changement de phase. Par contre, la réaction inverse (la désorption, libération d'hydrogène) se manifeste par un caractère endothermique, c'est-à-dire qu'il faudra fournir de la chaleur au matériau pour que la réaction soit totale [2].

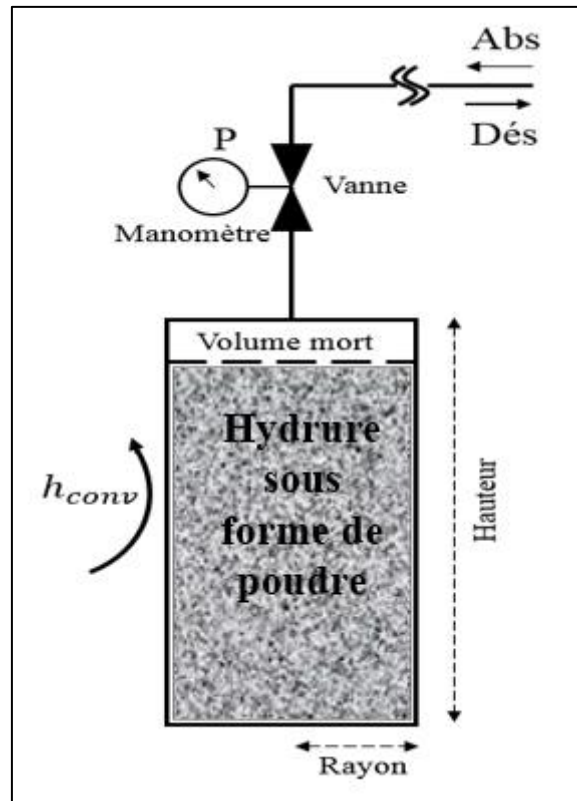


Figure 1 : Configuration typique d'un réservoir cylindrique d'hydrure

Stocker de l'hydrogène dans ces types de réservoir consiste à amener l'hydrogène moléculaire au contact du matériau depuis une source sous une pression ou un flux bien déterminés. La pression appliquée doit être plus grande que la pression du plateau d'équilibre du matériau à la température considérée afin de déplacer l'équilibre dans le sens qui favorise l'absorption de l'hydrogène dans la structure cristalline du matériau. La désorption se fait en appliquant une pression plus basse que celle d'équilibre du matériau hydrure. Le volume mort représenté en figure 1 sert à amortir l'effet mécanique, de l'expansion de la poudre après absorption sur les parois du réservoir [3].

Lors de l'absorption/désorption, la réaction est contrôlée principalement par deux grandeurs :

- la température interne du réservoir
- la pression

La température joue un rôle majeur dans la réaction de stockage de l'hydrogène, la variable qui est directement influencée par ce paramètre est la pression d'équilibre de la réaction. L'évolution de cette pression d'équilibre suit directement l'évolution de la température interne du réservoir. Des montées brusques de cette température auront des conséquences immédiates sur les vitesses de réaction. En effet, cela provoque une augmentation conjointe de la pression

d'équilibre qui pourra atteindre, voire dépasser la pression d'hydrogène appliquée.

Durant la réaction de désorption (vidange), une chute brusque de la température (caractère endothermique) amène une baisse corrélée de la pression d'équilibre de désorption, ce qui peut conduire de même à une interruption de la réaction.

Bien contrôler la température intérieure du réservoir permet d'améliorer les cinétiques des réactions et le temps de remplissage/vidange du dihydrogène. Ce contrôle est assuré la plupart du temps par des échangeurs de chaleur installés à l'intérieur ou à l'extérieur du réservoir. Le rôle de ces échangeurs de chaleur est d'évacuer la chaleur générée au cours de l'absorption ou d'apporter de la chaleur au cours de la désorption. Une conception optimale d'un échangeur de chaleur permet de maintenir la température du réservoir proche de la valeur choisie, ce qui permet d'augmenter l'efficacité des réactions de stockage/déstockage.

## 4.2 Présentation du modèle thermodynamique

Le but de ce chapitre est la modélisation thermodynamique de la réaction d'hydruration. Cette partie de l'étude a été assez largement étudiée par plusieurs équipes de recherche, et justifiée par son importance essentielle pour la conception et la réalisation d'un système de stockage solide d'hydrogène.

Dans les années 80, plusieurs modèles mathématiques mono et bidimensionnels ont été proposés [4, 6]. Ces modèles, incluaient beaucoup d'hypothèses simplificatrices en vue de la mise en œuvre de leurs résolutions compte-tenu des moyens de calcul de l'époque. Par la suite, les équations du mouvement du gaz à travers les lits d'hydrure ont été introduites pour compléter l'équation de continuité et la balance énergétique [7].

Jemni et al [8, 11] ont conduit une série d'études sur les transferts thermique et massique dans les réservoirs d'hydrure. Ces études consistaient à étudier l'impact des variables d'état ( $P$ ,  $T$ ...) sur les vitesses de réaction d'absorption et désorption. D'autres travaux ont été menés sur le même sujet, Askri et al [12] ont présenté des modèles mathématiques pour la modélisation de réacteurs, mais en tenant compte cette fois du volume d'expansion de la poudre. Ils ont aussi présenté de nouvelles équations pour décrire les PCT et les cinétiques de réaction.

Dans le but de développer un modèle mathématique qui décrive le comportement d'un réservoir d'hydrure lors de l'absorption et de la désorption, une étape préliminaire est à respecter attentivement. Cette étape consiste à bien représenter le problème, définir les principes physiques mis en jeu et citer les hypothèses simplificatrices utilisées.

Les principes physiques utilisés dans une modélisation d'un système de stockage solide d'hydrogène sont :

- principe d'équilibre énergétique (équation de continuité) : cette équation gère toutes les formes d'énergies entrantes et sortantes du système. Ces formes d'énergies sont explicitées dans les paragraphes suivants.
- principe d'équilibre massique : ce principe donne la variation temporelle des réactifs au cours des réactions d'absorption et de désorption. Les réactifs sont le dihydrogène et le composé intermétallique
- principe d'équilibre chimique qui donne les pressions d'équilibre d'une réaction chimique en fonction des énergies mises en jeu.
- principe des cinétiques des réactions d'absorption et désorption (pour les détails, se référer au chapitre 1, paragraphe 1.2.1.5)

Les hypothèses générales pour ce problème de modélisation sont citées comme suit :

- l'équation d'état des gaz parfaits est appropriée au dihydrogène ( $T < 80^\circ\text{C}$  et  $P < 100$  bar)
- le travail de compression et la dissipation visqueuse sont négligeables
- le transfert de chaleur radiative est négligeable
- L'intermétallique et le gaz sont en équilibre thermique
- les propriétés physiques de la poudre sont indépendantes de la pression de dihydrogène appliquée.

#### 4.2.1 Modèle thermodynamique

A partir des principes physiques et chimiques cités auparavant, le modèle thermodynamique utilisé pour la description des réactions d'absorption/désorption est présenté par la suite. Pour la nomenclature se référer au tableau 1 (en fin de paragraphe).

##### a- Conservation de l'énergie :

$$(m_s C_p + m_{\text{H}_2} C_{p\text{H}}) \frac{\partial T}{\partial t} + m_{\text{H}_2} C_{p\text{H}} \vec{V} \cdot \vec{\nabla} T = \lambda_s \nabla^2 (T) + G \quad \text{Eq.IV.1}$$

L'équation de conservation d'énergie décrit la variation temporelle et spatiale de la température en fonction des énergies entrantes et sortantes du système. Elle renferme les termes d'énergie par transport, par génération et par transfert thermique.

**b- Equation du bilan massique :**

$$\frac{dm_{MH}}{dt} = R_{a/d} m_s \quad \text{Eq.IV.2}$$

$$\frac{dm_{H_2}}{dt} = \pm f_{in/outH_2} - R_{a/d} m_s \frac{MW_{H_2}}{MW_{MH}} \quad \text{Eq.IV.3}$$

L'équation de balance massique donne la variation temporelle de la masse des réactifs dans une réaction de stockage ou de vidange d'hydrogène. Cette variation est généralement liée à la loi cinétique utilisée.

**c- Equation d'équilibre chimique (Pressions d'équilibre)**

$$P_{\text{éqa}} = \exp\left(\frac{\Delta H_a}{RT} - \frac{\Delta S_a}{R}\right) P_0 \quad (\text{absorption}) \quad \text{Eq.IV.4}$$

$$P_{\text{éqd}} = \exp\left(-\frac{\Delta H_d}{RT} + \frac{\Delta S_d}{R}\right) P_0 \quad (\text{désorption}) \quad \text{Eq.IV.5}$$

L'équation d'équilibre chimique donne la barrière thermodynamique pour les deux réactions d'absorption et désorption. Les deux pressions d'équilibre sont rattachées aux enthalpies et entropies de formation (enthalpies et entropies de changement de phase). Cette équation donnant la pression d'équilibre s'appelle la loi de van't Hoff. Cette loi est déduite du principe de Le Chatelier. En pratique, pour un système fermé en équilibre sous volume constant, une diminution de température entraîne le système à s'opposer à cette diminution, ainsi débute une réaction exothermique comme c'est le cas lors de l'absorption. Pour une augmentation de température, le système s'oppose de nouveau à cette perturbation. Cela se traduit par une réaction endothermique comme dans le cas de la désorption. L'évolution de la pression d'équilibre est donc liée à la température de la réaction, à l'enthalpie et à l'entropie de formation.

**d- Cinétiques des réactions d'absorption/désorption :**

$$R_a = C_a \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \ln\left(\frac{P_a}{P_{\text{éqa}}}\right) \left(1 - \frac{m_{MH}}{m_s}\right) \quad (\text{absorption}) \quad \text{Eq.IV.6}$$

$$R_d = C_d \exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right) \left(\frac{P_d - P_{\text{éqd}}}{P_{\text{éqd}}}\right) \left(\frac{m_{MH}}{m_s}\right) \quad (\text{désorption}) \quad \text{Eq.IV.7}$$

Les deux lois de cinétique (absorption et désorption) concernent la vitesse de transformation de la poudre d'alliage en une poudre d'hydrure et vice versa. Ces deux lois décrivent bien la réaction d'hydruration de la poudre d'alliage  $TiFe_{0.9}Mn_{0.1}$ , comme il est montré dans le chapitre



3, paragraphe 3.3.5. Ces deux lois de cinétiques sont aussi utilisées pour le composé intermétallique LaNi<sub>5</sub>, comme rapporté dans plusieurs travaux antérieurs [13, 15].

La force motrice en cas de désorption est une approximation du premier ordre de la forme logarithmique en se basant sur la série de Taylor [16]

**e- Expressions auxiliaires :**

$$m_{H_2} = \frac{P_{a/d}}{R} \sum_{i=1}^M \frac{V_i}{T_{a/d}(r_i)} MW_{H_2} \quad \text{Eq.IV.8}$$

$$C_m = \frac{m_{MH}}{m_s} \frac{MW_{H_2}}{MW_{MH}} 100 \quad \text{Eq.IV.9}$$

La loi des gaz parfaits est utilisée afin de déterminer la pression de la phase gazeuse au cours des réactions d'absorption ou de désorption. De plus, l'évolution de la capacité massique de stockage est exprimée en fonction de la masse d'hydrure ( $m_{MH}$ ) et d'alliage de départ ( $m_s$ ).

Le tableau ci-après, présente toutes les variables utilisées dans les équations du modèle :

<b>Nomenclature</b>	
t	Temps (Secondes)
$m_s$	Masse de la poudre d'alliage de départ (g)
$m_{H_2}$	Masse de dihydrogène (g)
$m_{MH}$	Masse d'hydrure formé (g)
$C_{ps}$	Capacité calorifique du solide (kJ/kg.K)
$C_{pH}$	Capacité calorifique du dihydrogène (kJ/kg.K)
$T_{a/d}(r_i)$	Température locale du réservoir (K)
$r_i$	Rayon (m)
$V_i$	Volume de la tranche (m <sup>3</sup> )
$V_t$	Volume totale (m <sup>3</sup> )
$T_{in}$	Température d'entrée du dihydrogène (K)
$T_{at}$	Température de sortie du dihydrogène (K)
$\lambda_s$	Conductivité thermique du solide (W/m.K)
$\lambda_m$	Conductivité thermique du réservoir (W/m.K)
G	Terme des énergies mises en jeu
$\vec{V}$	Vitesse du dihydrogène dans le réservoir

$\vec{\nabla}T$	Gradient de la température
$\nabla^2(T)$	Le Laplacien de la température
$\Delta H_a$	Enthalpie d'absorption (kJ/mole $H_2$ )
$\Delta H_d$	Enthalpie de désorption (kJ/mole $H_2$ )
$\Delta S_a$	Entropie d'absorption (J/mole.K)
$\Delta S_d$	Entropie de désorption (J/mole.K)
$R_a, R_d$	Vitesse instantanée locale de réaction (absorption/désorption) (g(MH)/g <sub>s</sub> s)
$E_a$	Energie d'activation d'absorption (kJ/mole $H_2$ )
$E_d$	Energie d'activation de désorption (kJ/mole $H_2$ )
$C_a$	Facteur pré-exponentiel d'absorption (1/s)
$C_d$	Facteur pré-exponentiel de désorption (1/s)
$R$	Constante des gaz parfaits (J/mole.K)
$MW_{MH}$	Masse molaire de l'hydruure (g/mole)
$MW_{H_2}$	Masse molaire de dihydrogène (g/mole)
$f_{in}, f_{out}$	Flux entrant/sortant du dihydrogène (g/s)
$P_a, P_d$	Pression du dihydrogène gazeux (absorption/désorption) (Pa)
$P_{eqa}, P_{eqd}$	Pression d'équilibre (absorption/désorption) (Pa)
$V_g$	Volume du gaz dans le réservoir (m <sup>3</sup> )
$r_{int}$	Rayon intérieur du réservoir (m)
$L$	Hauteur du réservoir (m)
$e$	Epaisseur du réservoir (m)
$r_{ext}$	Rayon extérieur du réservoir (m)
$C_m$	Capacité massique (wt%. $H_2$ )
$M$	Nombre de discrétisation radiale

Tableau 1 : Variables du modèle

Les énergies en interaction avec le système sont regroupées dans la fonction G.

$$G = A + B + C \quad \text{Eq.IV.10}$$

Elle renferme les formes d'énergies suivantes :

- 1- A : Energie sortante / entrante par le transfert de la chaleur entre la poudre et le liquide de refroidissement/ chauffage.

2- B : Chaleur générée/consommée à cause du caractère exothermique/endothémique de la réaction de stockage/déstockage.

3- C : Energie entrante et sortante induite par des flux de dihydrogène entrant/ sortant.

Les cinétiques d'absorption et de désorption sont décrites par les équations (Eq.III.6 et Eq.III.7). Ces lois sont des combinaisons entre la loi d'Arrhenius et la force motrice due à la pression appliquée. La loi d'Arrhenius reflète l'effet de l'énergie d'activation, alors que la force motrice mesure le gradient entre la pression de dihydrogène appliquée et la pression d'équilibre. Dans le cas de l'absorption, ce gradient est présenté en forme logarithmique, par contre il prend une forme linéaire dans le cas de la désorption (voir paragraphe 4.2.1-d ci-dessus)

Dans les paragraphes qui suivent, une description détaillée sera conduite sur le réservoir utilisé, la méthode de dimensionnement, la poudre d'alliage utilisée, la méthode de résolution numérique et les résultats en fonction des différents régimes d'alimentation en dihydrogène.

#### 4.2.2 Description du système d'échange thermique

La figure 2 présente le cas étudié : représentation schématique d'un réservoir cylindrique à hydrure couplé à un système d'échange de chaleur pour maintenir constante la température des parois du réservoir et améliorer les performances des deux réactions. Ce système d'échange de chaleur consiste à faire circuler de l'eau sur toute la surface extérieure du réservoir. Le sens de circulation de l'eau est longitudinal. La température de l'eau est considérée comme constante

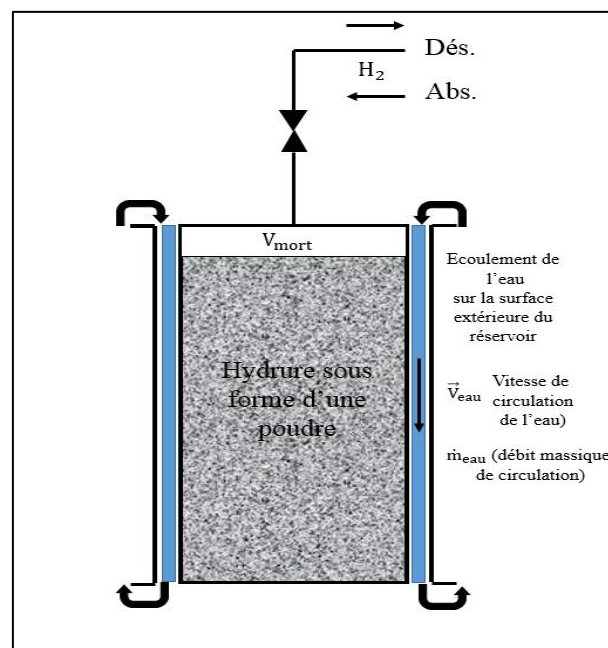


Figure 2 : Schéma simplifié d'un réacteur d'hydrure couplé à une régulation thermique par circulation d'eau

Le transfert thermique entre le réservoir et l'eau en circulation est assuré par une convection naturelle ou forcée. Le coefficient de convection est directement rattaché au débit massique de l'eau et à la vitesse de circulation. La circulation de l'eau est considérée comme une circulation à l'extérieur d'un tube cylindrique (cas d'un échangeur mono-tubulaire), où le liquide circule dans l'espace annulaire (figure 2). Dans ce cas, le calcul des coefficients de convection se base sur l'équivalence entre deux formules donnant le nombre de Nusselt, ces deux formules sont (Eq.IV.15, Eq.IV.16) pour le régime laminaire, et (Eq.IV.15, Eq.IV.17) pour les régimes transitoires et turbulents.

Les paramètres utilisés dans le calcul des coefficients de convection sont :

- Le diamètre hydraulique D, il est déterminé à partir de l'équation:

$$D = \frac{4A}{P} \quad \text{Eq.IV.11}$$

A est la section annulaire perpendiculaire à l'écoulement de l'eau. P est le périmètre en contact avec le fluide. Dans notre cas, le périmètre mouillé P (en contact avec l'eau) est la somme entre le périmètre extérieur et le périmètre intérieur de la configuration annulaire.

- Le nombre de Reynold  $Re_e$ , est calculé comme suit :

$$Re = \frac{\rho_{\text{eau}}VD}{\mu} \quad \text{Eq.IV.12}$$

$\rho_{\text{eau}}$  est la densité massique de l'eau, V est la vitesse de circulation et  $\mu$  est la viscosité dynamique de l'eau.

En plus, la vitesse de l'eau en circulation est directement liée au débit massique ( $\dot{m}_{\text{eau}}$ ), à la surface de la section et à la densité. Elle est calculée comme suit:

$$V = \frac{\dot{m}_{\text{eau}}}{\rho_{\text{eau}}A} \quad \text{Eq.IV.13}$$

- Le nombre de Prandtl sera calculé selon l'équation (Eq.IV.14) :

$$Pr = \frac{C_p\mu}{\lambda} \quad \text{Eq.IV.14}$$

$C_p$  est la capacité calorifique de l'eau à pression constante.  $\lambda$  représente sa conductivité thermique.

- Le nombre de Nusselt est calculé en se basant sur le coefficient de convection  $h_{\text{conv}}$ , le diamètre hydraulique de la canalisation de circulation et la conductivité thermique du fluide

circulant (dans ce cas, c'est la conductivité thermique de l'eau). L'équation (Eq.IV.15) donne le nombre de Nusselt :

$$\text{Nu} = \frac{h_{\text{conv}}D}{\lambda} \quad \text{Eq.IV.15}$$

Le nombre de Nusselt est aussi calculé à partir des corrélations suivantes. Pour un régime laminaire ( $\text{Re} < 2300$ ), la corrélation de Hausen et Kays [17] est utilisée.

$$\text{Nu} = 3.66 + \left( \frac{0.0668\text{RePr}(D/L)}{1 + 0.04(\text{RePr}(D/L))^{2/3}} \right) \quad \text{Eq.IV.16}$$

Pour les régimes transitoires et turbulents, où  $2300 < \text{Re} < 5 \times 10^6$ , une autre corrélation pour le nombre du Nusselt est utilisée. Elle est représentée dans l'équation (Eq.IV.17) [18].

$$\text{Nu} = \frac{(f/8)(\text{Re} - 1000)\text{Pr}}{1 + 12.7(f/8)^{0.5}(\text{Pr}^{2/3} - 1)} \quad \text{Eq.IV.17}$$

f est le coefficient de frottement, il est calculé à partir de l'équation (Eq.IV.18) [14] :

$$f = \frac{1}{(1.82 \log_{10}(\text{Re}) - 1.64)^2} \quad \text{Eq.IV.18}$$

Les équations (Eq.IV.16 et Eq.IV.17) sont développées afin de calculer le coefficient de convection  $h_{\text{conv}}$ . Les équations (Eq.IV.19 et Eq.IV.20) donnent ce coefficient en fonction de

$$h_{\text{conv}} = \frac{\lambda}{D} \left[ 3.66 + \left( \frac{0.0668\text{RePr}(D/L)}{1 + 0.04(\text{RePr}(D/L))^{2/3}} \right) \right] \quad \text{Régime laminaire} \quad \text{Eq.IV.19}$$

$$h_{\text{conv}} = \frac{\lambda}{D} \left[ \frac{(f/8)(\text{Re} - 1000)\text{Pr}}{1 + 12.7(f/8)^{0.5}(\text{Pr}^{2/3} - 1)} \right] \quad \begin{array}{l} \text{Régime transitoire} \\ \text{et turbulent} \end{array} \quad \text{Eq.IV.20}$$

tous les paramètres cités précédemment :

### 4.2.3 Energies échangées au cours des réactions

Comme déjà présenté, il existe trois formes d'énergie échangées entre le réservoir et le milieu extérieur. La première forme, la quantité d'énergie (chaleur) évacuée ou imposée par le système d'échange thermique lors de la réaction d'absorption/désorption est donnée par l'équation:

$$A = \pm 2\pi r_{\text{ext}}LU(T_{a/d} - T_{w_a/d}) \quad \text{Eq.IV.21}$$

Cette énergie est calculée à partir du coefficient total d'échange thermique U et de la température du flux convectif qui circule à la surface extérieure du réservoir ( $T_{w_a/d}$ ). Les deux signes ( $\pm$ ) représentent le sens de ce transfert.

Le coefficient total d'échanges thermique U est calculé à partir de l'équation:

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_{conv}} + \frac{1}{2\pi L \lambda_m} \left[ (r_{in} + e) \ln\left(1 + \frac{e}{r_{in}}\right) \right] \quad \text{Eq.IV.22}$$

La deuxième forme (terme B), qui présente la quantité de la chaleur dégagée ou requise lors de la réaction d'absorption/désorption, est directement liée aux enthalpies de formation et aux vitesses de réaction (Eq.IV.23) :

$$B = R_{a/d} m_s \Delta H_{a/d} \frac{1}{MW_{MH}} \quad \text{Eq.IV.23}$$

Le terme C, qui représente la quantité de chaleur amenée par le gaz de dihydrogène lors de son entrée dans le réservoir, ou la quantité de chaleur enlevée lors de sa sortie du réservoir est donné par l'équation (Eq.IV.24) :

$$C = \pm f_{in/out H_2} C_{pH} (T - T_{in/at}) \quad \text{Eq.IV.24}$$

Cette chaleur est directement liée à la capacité calorifique du dihydrogène et à l'écart de température entre le réservoir et la source d'alimentation en dihydrogène

### 4.3 Dimensionnement du réservoir

Un réservoir de poudre dédiée au stockage solide de dihydrogène est généralement composé de trois volumes principaux. Le premier volume est le volume intrinsèque du matériau (volume du squelette  $v_s$ ), le deuxième volume est le volume occupé par le dihydrogène gazeux dans les pores de la poudre  $v_{pore}$ , le troisième volume est un volume mort  $v_m$  ajouté pour permettre l'expansion de la poudre au cours de l'absorption.

La hauteur et le rayon d'un réservoir cylindrique sont calculés, en se basant sur les deux hypothèses suivantes :

- 1- la porosité de la poudre est :  $\varepsilon = 0,5$ ,  $\varepsilon = (v_s / (v_s + v_{pore}))$
- 2- le pourcentage du gonflement après absorption de la poudre est g %

Pour la poudre de TiFe, le pourcentage d'expansion est estimé à 18% après la deuxième phase [20].

L'expression du volume total du réservoir est indiquée par l'équation :

$$v_t = v_{mort} + v_s + v_{pore} \quad \text{Eq.IV.25}$$

La porosité de la poudre étant égale à 0,5, le volume du squelette est égal au volume de gaz dans les pores donc :

$$V_s = V_{\text{pore}}$$

Par la suite, le volume total du réservoir, sera exprimé par les équations :

$$v_t = v_{\text{mort}} + 2v_s \quad \text{Eq.IV.26}$$

$$v_t = \left( \frac{200 + g}{100} \right) v_s \quad \text{Eq.IV.27}$$

$$v_t = \left( \frac{200 + g}{100} \right) \left( \frac{m_s}{\rho_s} \right) \quad \text{Eq.IV.28}$$

où  $\rho_s$  est la densité de l'alliage à l'état initial.

Le volume d'un réservoir cylindrique est :

$$v_t = \pi r_{\text{int}}^2 L \quad \text{Eq.IV.29}$$

$r_{\text{int}}$  est le rayon intérieur du réservoir, et  $k$  le ratio entre son rayon et sa hauteur.

$$k = \frac{r_{\text{int}}}{L} \quad \text{Eq.IV.30}$$

A partir d'un calcul simple, les dimensions du réservoir sont exprimées :

$$L = \left( \frac{(200 + g)m_s}{100\rho_s\pi k^2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{Eq.IV.31}$$

$$r_{\text{int}} = k L$$

## 4.4 Hypothèses et résolution numérique

Le réservoir utilisé dans cette étude thermodynamique a une forme cylindrique de rayon interne  $r_{\text{int}}$ , de hauteur  $L$ , de ratio  $k = r_{\text{int}}/L \ll 1$ . La résolution numérique du modèle se base sur la méthode des différences finies avec un schéma temporel explicite. Cette résolution se base sur une approximation linéaire des dérivées partielles. La méthode de schéma temporel explicite consiste à chercher la solution à l'instant  $t_{i+1}$  à partir de la solution à l'instant  $t_i$ , selon une discrétisation à pas de temps prédéfini.

D'autres hypothèses seront admises dans la discrétisation des équations du modèle:

- le dihydrogène ne circule pas dans le réservoir (la vitesse de circulation du gaz dans le réservoir est nulle)
- les coordonnées cylindriques sont utilisées dans la discrétisation.
- il n'y a pas de variation axiale ou angulaire de la température (les surfaces isothermes sont des tubes concentriques d'axe  $ZZ'$  (axe du réservoir) et de rayon  $r_i \leq r_{\text{int}}$ ).

L'équation de continuité (Eq.IV.1) est donc développée selon les coordonnées cylindriques comme suit (Eq.IV.32) :

$$\begin{aligned}
 & (m_s C_p + m_{H_2} C_{pH}) \frac{\partial T}{\partial t} \\
 & + m_{H_2} C_{pH} (V_r \vec{e}_r + V_\theta \vec{e}_\theta + V_z \vec{e}_z) \left( \frac{\partial T}{\partial r} \vec{e}_r + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial \theta} \vec{e}_\theta + \frac{\partial T}{\partial z} \vec{e}_z \right) \quad \text{Eq.IV.32} \\
 & = \lambda_s \left( \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 T}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + G
 \end{aligned}$$

Mais, par hypothèse, la vitesse du gaz à l'intérieur du réservoir est nulle et le gradient de la température existe seulement sur la direction radiale, donc l'équation devient :

$$(m_s C_p + m_{H_2} C_{pH}) \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_s \left( \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial T}{\partial r} \right) \right) + G \quad \text{Eq.IV.33}$$

Les autres équations du modèle restent inchangées.

La figure 3 représente la discrétisation spatiale et les lignes isothermes dans la configuration cylindrique étudiée.

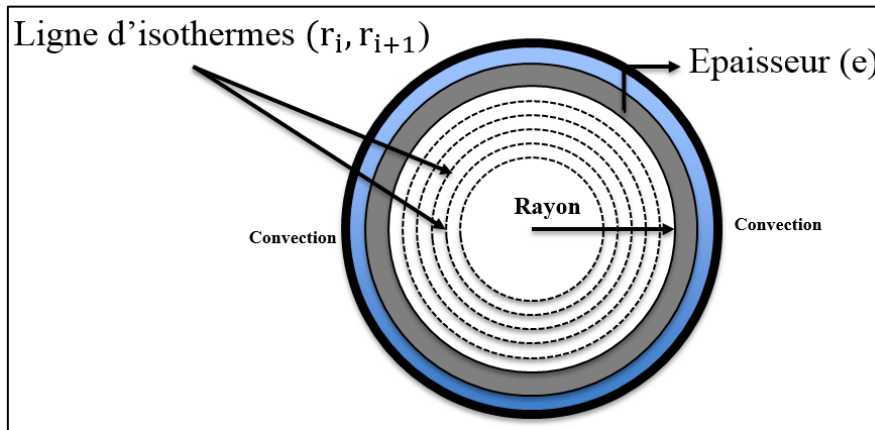


Figure 3 : Discrétisation radiale du réservoir

Les formes discrétisées pour toutes les équations de notre modèle sont les suivantes :

$$A(r_i, t_i) = \pm 2\pi r_i L U(r_i, t_i) (T(r_i, t_i) - T_{w_{a/d}}) \quad \text{Eq.IV.34}$$

$$B(r_i, t_i) = R_{a/d}(r, t) m_s \Delta H_{a/d} \frac{1}{MW_{MH}} \quad \text{Eq.IV.35}$$

$$C(r_i, t_i) = f_{in/out, H_2}(t_i) C_{pH} (T_{a/d}^h(r, t_i) - T_{in/at}) \quad \text{Eq.IV.36}$$

Les équations (Eq.IV.34, Eq.IV.35 et Eq.IV.36) représentent l'évolution temporelle et spatiale de toutes les formes d'énergies échangées par le système.



$$R_a(r_i, t_i) = C_a \exp\left(\frac{-E_a}{RT_a(r_i, t_i)}\right) \ln\left(\frac{P_a(t_i)}{P_{\text{éqa}}(r_i, t_i)}\right) \left(1 - \frac{m_{\text{MH}}(t_i)}{m_s}\right) \quad \text{Eq.IV.37}$$

$$R_d(r_i, t_i) = C_d \exp\left(\frac{-E_d}{RT_d(r_i, t_i)}\right) \left(\frac{P_d(t_i) - P_{\text{éqd}}(r_i, t_i)}{P_{\text{éqd}}(r_i, t_i)}\right) \left(\frac{m_{\text{MH}}(t_i)}{m_s}\right) \quad \text{Eq.IV.38}$$

Les équations (Eq.IV.37 et Eq.IV.38) représentent l'évolution temporelle et spatiale des vitesses d'absorption et désorption.

$$P_{\text{éqa}}(r_i, t_i) = \exp\left(\frac{\Delta H_a}{RT(r_i, t_i)} - \frac{\Delta S_a}{R}\right) P_0 \quad \text{Eq.IV.39}$$

$$P_{\text{éqd}}(r_i, t_i) = \exp\left(-\frac{\Delta H_d}{RT(r_i, t_i)} + \frac{\Delta S_d}{R}\right) P_0 \quad \text{Eq.IV.40}$$

Les équations (Eq.IV.39 et Eq.IV.40) représentent l'évolution temporelle et spatiale des pressions d'équilibre d'absorption et désorption.

$$\frac{m_{\text{H}_2}(t_i) - m_{\text{H}_2}(t_{i-1})}{t_i - t_{i-1}} = \pm f_{\text{in/outH}_2}(t_{i-1}) - R_{a/d}^h(t_{i-1}) m_s \frac{MW_{\text{H}_2 \text{ sc}}}{MW_{\text{MH}}} \quad \text{Eq.IV.41}$$

L'équation (Eq.IV.41) donne l'évolution temporelle de la masse d'hydrogène gazeux dans le volume mort,  $R_{a/d}^h(t_i)$  est la vitesse homogène de la réaction à un instant  $t_i$ , elle représente la moyenne pondérée par rapport aux volumes des tranches des vitesses locales (dans la direction radiale). Elle est calculée à partir de l'équation (Eq.IV.42)

$$R_{a/d}^h(t_i) = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M R_{a/d}(r_i) \times \frac{V_i}{V_t} \quad \text{Eq.IV.42}$$

où  $M$  est le nombre des points dans la direction radiale.

$$T_{a/d}^h(t_i) = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M T_{a/d}(r_i) \times \frac{V_i}{V_t} \quad \text{Eq.IV.43}$$

L'équation (Eq.IV.43) représente la valeur homogène équivalente des températures locales (moyenne pondérée).

La discrétisation de l'équation de continuité est donnée par l'équation:

$$\begin{aligned} & \left( m_{H_2}(t_{i-1})C_{P_{H_2}} + m_s C_{P_s} \right) \left[ \frac{T_{a/d}(r_i, t_i) - T_{a/d}(r_i, t_{i-1})}{t_i - t_{i-1}} \right] \\ & = \lambda_s \left[ \frac{T_{a/d}(r_{i+1}, t_{i-1}) - 2T_{a/d}(r_i, t_{i-1}) + T_{a/d}(r_{i-1}, t_{i-1})}{(r_i - r_{i-1})^2} \right] \\ & \pm 2\pi r_i LU(r_i, t_{i-1})(T_{w^a/d} - T_{a/d}(r_i, t_{i-1})) \pm \Delta H_{a/d} Ra_{a/d}(r_i, t_{i-1}) m_s \frac{1}{MW_{MH}} \\ & \pm f_{in/out, H_2}(t_{i-1}) C_{P_{H_2}} (T_{in/at} - T_{a/d}(r_i, t_{i-1})) \end{aligned} \quad \text{Eq.IV.44}$$

L'expression de la température locale est calculée à partir de cette équation :

$$\begin{aligned} & T_{a/d}(r_i, t_i) = \\ & \frac{t_i - t_{i-1}}{m_{H_2}(t_{i-1})C_{P_{H_2}} + m_s C_{P_s}} \left[ Sa_{a/d}(r_{i+1}, r_i, r_{i-1}, t_{i-1}) + Ma_{a/d}(r_i, t_{i-1}) \right. \\ & \left. + Fa_{a/d}(r_i, t_{i-1}) + Ha_{a/d}(r_i, t_{i-1}) \right] + T_{a/d}(r_i, t_{i-1}) \end{aligned} \quad \text{Eq.IV.45}$$

où :

$$Sa_{a/d}(r_{i+1}, r_i, r_{i-1}, t_{i-1}) = \lambda_s \left[ \frac{T_{a/d}(r_{i+1}, t_{i-1}) - 2T_{a/d}(r_i, t_{i-1}) + T_{a/d}(r_{i-1}, t_{i-1})}{(r_i - r_{i-1})^2} \right] \quad \text{Eq.IV.46}$$

$$Ma_{a/d}(r_i, t_{i-1}) = \pm f_{in/out, H_2}(t_{i-1}) C_{P_{H_2}} (T_{in/at} - T_{a/d}(r_i, t_{i-1})) \quad \text{Eq.IV.47}$$

$$Fa_{a/d}(r_i, t_{i-1}) = \pm 2\pi r_i LU(r_i, t_{i-1})(T_{w^a/d} - T_{a/d}(r_i, t_{i-1})) \quad \text{Eq.IV.48}$$

$$Ha_{a/d}(r_i, t_{i-1}) = \pm \Delta H_{a/d} Ra_{a/d}(r_i, t_{i-1}) m_s \frac{1}{MW_{MH}} \quad \text{Eq.IV.49}$$

Les conditions initiales pour une telle réaction (absorption ou désorption) se résument à cinq valeurs : la température initiale, la pression d'équilibre initiale (calculée à la température initiale), la masse de dihydrogène gazeux disponible dans le volume libre (volume mort + volume de pores), la température de régulation de l'eau et la masse de l'alliage au départ.

$$T_{a/d}(r, t) \Big|_{r=0, t=0} = T \text{ (K)} \quad \text{Eq.IV.50}$$

$$P_{\text{éq}_{a/d}}(r, t) \Big|_{r=0, t=0} = \exp \left( \alpha \frac{\Delta H_{a/d}}{R T_{a/d}(r, t) \Big|_{r=0, t=0}} - \alpha \frac{\Delta S_{a/d}}{R} \right) P_0 \quad \text{Eq.IV.51}$$

$$\alpha = \begin{cases} 1 & \text{si la réaction est l'absorption} \\ -1 & \text{si la réaction est la désorption} \end{cases}$$

$$m_{H_2}(t)|_{t=0} = \frac{P_{a/d} V_g}{R T_{a/d}(r, t)|_{r=0, t=0}} MW_{H_2} \quad \text{Eq.IV.52}$$

$$T_{w_{a/d}}|_{t=0} = T'(K) \quad \text{Eq.IV.53}$$

$$m_{MH}|_{t=0} = m(g) \quad \text{Eq.IV.54}$$

## 4.5 Configuration réelle du réservoir

La figure 4 représente le réservoir modélisé, ainsi que l'espace annulaire d'écoulement d'eau. La poudre utilisée dans cette étude est la poudre d'alliage de  $TiFe_{0.9}Mn_{0.1}$ , la masse de poudre introduite dans le réservoir est de 4 kg, le pourcentage d'expansion est de 18% [20], le rapport entre le rayon intérieur du réservoir et la hauteur est de 0,15. Le rayon et la hauteur sont calculés à partir des équations (Eq.III.28, Eq.III.30 et Eq.III.31), ils valent 0.042 m pour le rayon et 0.280 m pour la hauteur (figure 4).

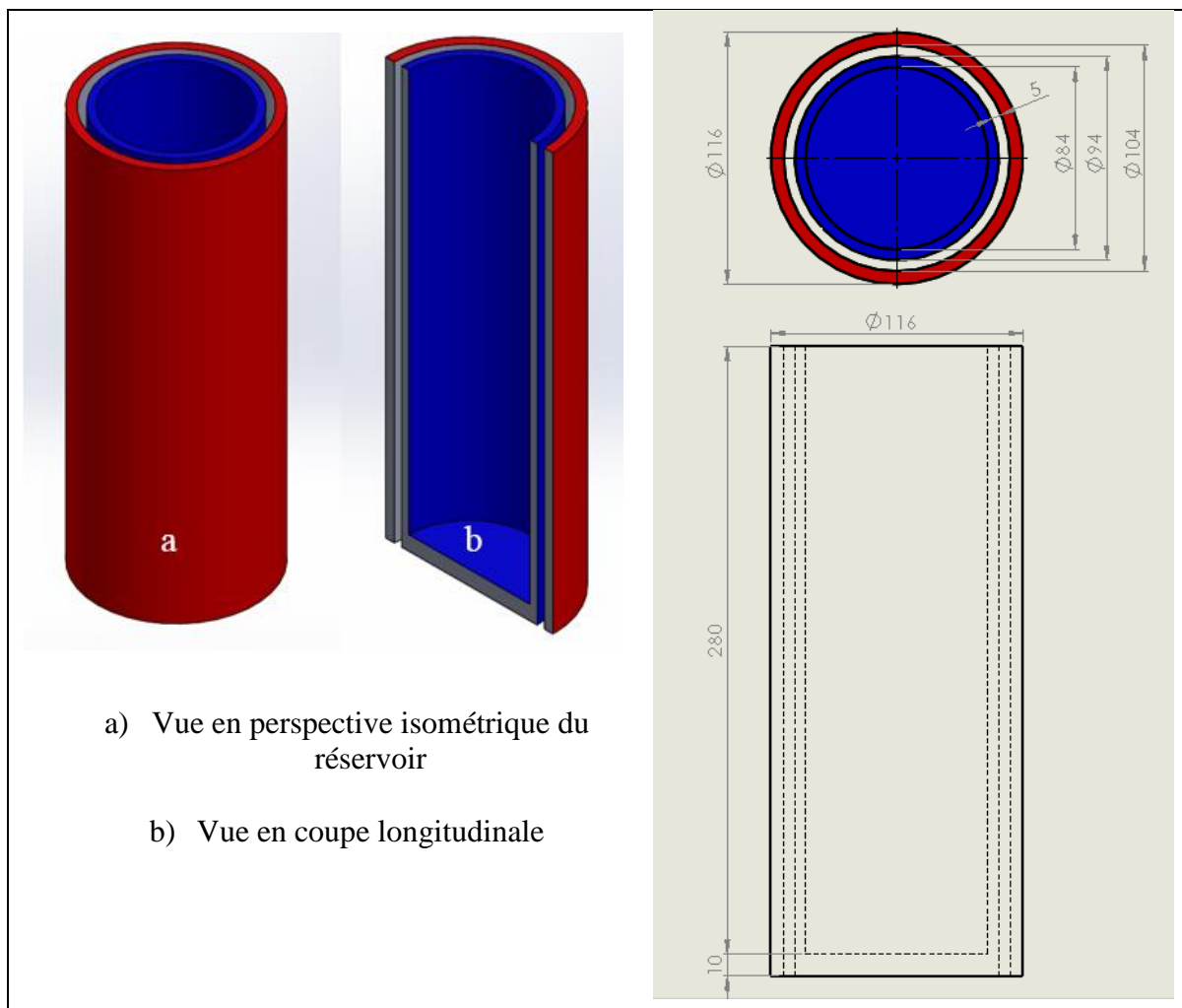


Figure 4 : Vue en perspective du réservoir avec les dimensions associées

## 4.6 Validation du modèle

Dans le but de valider la résolution numérique de notre modèle thermodynamique, une comparaison qualitative/quantitative a été établie entre des résultats publiés dans la littérature et les résultats issus de notre algorithme numérique de résolution. Nos résultats sont comparés avec des résultats rapportés par Talaganis *et al* [19]. Ils ont étudié le comportement d'un réservoir cylindrique lors de l'absorption/désorption en adoptant les mêmes paramètres initiaux de simulation que ceux rapportés par Laurencelle *et al* [21]. Ces derniers ont étudié l'absorption/désorption en mode de dosage volumétrique. Les volumes de dosage  $V_{\text{abs}}$  et  $V_{\text{des}}$  utilisés pour l'absorption/désorption sont présentés dans le tableau 2. Les équations utilisées sont les mêmes que dans le paragraphe (3.2.1 Modèle thermodynamique). Nous avons repris ces paramètres initiaux de simulation, et avons choisi une discrétisation dans le domaine temporel comme celle choisie par Talaganis et al [19]. Ces paramètres et la comparaison des résultats de simulation sont présentés ci-après.

Paramètre	Laurencelle et al [21] (Small reactor)	Unités
A	$5 \times 10^{-4}$	$\text{m}^2$
$V_g$	$4,4 \times 10^{-7}$	$\text{m}^3$
$V_{\text{abs}}$	0,000129	$\text{m}^3$
$V_{\text{des}}$	0,000528	$\text{m}^3$
L	0,0254	m
$h_{\text{conv}}$	100	$\text{w}/\text{m}^2 \cdot \text{K}$
$\lambda$	0,21	$\text{w}/\text{m} \cdot \text{K}$
U	80	$\text{w}/\text{m}^2 \cdot \text{K}$
$m_s$	1	g
$P_a$	6	bar
$P_d$	0,068	bar
$P_0$	1	bar
$T_{\text{wa}}$	296	K
$T_{\text{wd}}$	296	K
$T_{\text{in}}$	290	K
$\Delta H_a$	-30,478	$\text{kJ}/\text{mole}$

$\Delta H_d$	30.800	kJ/mole
$\Delta S_a$	-108	J/mole. K
$\Delta S_d$	108	J/mole. K
$E_a$	21.170	kJ/mole
$E_d$	16.420	kJ/mole
$C_a$	59.2	1/s
$C_d$	9.6	1/s
$C_{pH}$	14.3	J/g. K
$C_{ps}$	0.355	J/g. K
R	8.314	J/mole. K
SC	2.76	-
wt <sub>max</sub> %	1.28%	wt%. H <sub>2</sub>
MW <sub>H</sub>	2	g/mole
MW <sub>MH</sub>	432	g/mole

Tableau 2 : Paramètres de simulation utilisés par Laurencelle et al [19], [21]

Ces valeurs sont utilisées dans notre modèle. Le profil temporel correspondant de température homogène du réservoir est présenté (figure 5).

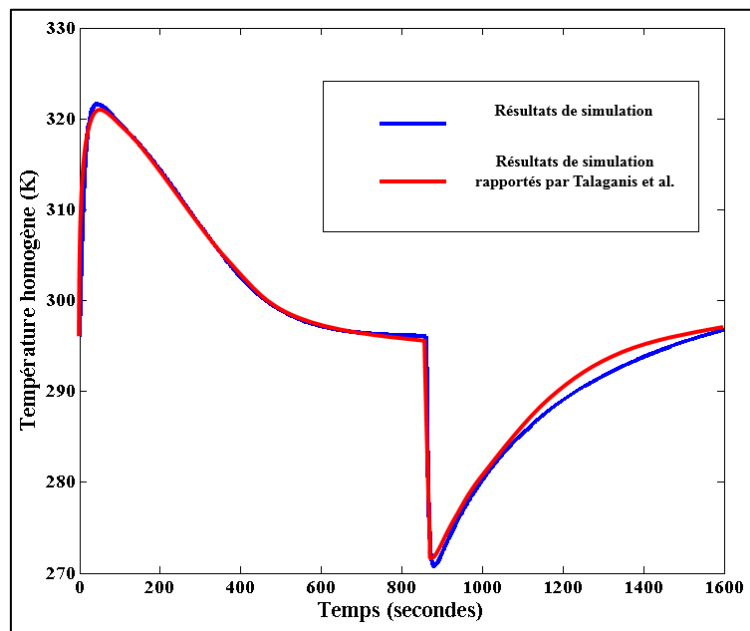


Figure 5 : Résultats de notre modèle comparés aux résultats rapportés par Talaganis *et al* [19]

Cette comparaison montre un bon accord entre nos résultats et les résultats rapportés dans la littérature par Talaganis et al. [19]. En absorption, la température monte jusqu'à 320K (49°C),

et rejoint sa valeur initiale après 600 secondes. En désorption, la température du réservoir chute pour atteindre 271K (-2°C), ce qui est encore conforme aux résultats de simulation de Talaganis.

La différence entre notre discrétisation et celle de Talaganis et al [19], est que la variation spatiale des variables du modèle est prise en compte. L'évolution de la température par exemple est spatio-temporelle, par contre elle est seulement temporelle dans le travail rapporté par Talaganis (température homogène sur toute la section envisagée).

## 4.7 Scénarios de chargement/déchargement en dihydrogène

L'étude thermodynamique présentée dans ce chapitre sera divisée en deux grandes parties : la première consiste à modéliser le comportement du réservoir en absorption, et la deuxième consiste à le modéliser en désorption. Dans les deux cas, des scénarios différents de chargement/vidange seront abordés. Ces scénarios seront présentés par la suite, avec les résultats des modélisations associées.

### 4.7.1 Absorption

#### 4.7.1.1 Absorption sous pression constante

##### a- Absorption sous convection naturelle

Le scénario de chargement d'un réservoir à hydrure avec une pression constante consiste à maintenir une pression dans la plage de 10 à 45 bar. Deux cas sont étudiés : le premier cas considère que le chargement en dihydrogène se fait sous convection naturelle avec échange thermique à température ambiante (coefficient de convection thermique de l'ordre de 25 W/m<sup>2</sup>.K- à l'air), le deuxième cas envisage un échange thermique avec de l'eau, selon différents régimes d'écoulement du liquide caloporteur dans l'espace annulaire. Les valeurs de la pression appliquée  $P_i$  varient de 10 à 45 bar par paliers de 5 bar et les températures de régulation sont de 15°C et 23°C (Tableau 3).

Pressions appliquées							
$P_1 = 10\text{bar}$	$P_2 = 15\text{bar}$	$P_3 = 20\text{bar}$	$P_4 = 25\text{bar}$	$P_5 = 30\text{bar}$	$P_6 = 35\text{bar}$	$P_7 = 40\text{bar}$	$P_8 = 45\text{bar}$
Température							
convection naturelle (air)				convection forcée (eau)			
Température ambiante (23°C)				15°C			
				23°C			

Tableau 3 : Pressions et températures de chargement (absorption à pression constante)

Dans le cas d'une gestion thermique par convection forcée, le coefficient de convection thermique sera calculé à partir de la vitesse de circulation. Selon les 2 types d'écoulement (laminaire et transitoire) et en se basant sur les équations (Eq.IV.19 et Eq.IV.20). Ces valeurs sont présentées dans le tableau 4, avec les débits massiques d'eau associés, et les nombres de Reynolds.

Vitesse (m/s)	Débit massique (kg/s)	Coefficient de convection W/m <sup>2</sup> .K	Nombre de Reynolds	Régime d'écoulement
V <sub>1</sub> = 0,001	$\dot{m}_1 = 0,0015$	$h_{conv 1} = 229$	10	Laminaire
V <sub>2</sub> = 0,005	$\dot{m}_2 = 0,0077$	$h_{conv 2} = 261$	50	Laminaire
V <sub>3</sub> =0,01	$\dot{m}_3 = 0,0155$	$h_{conv 3} = 294$	100	Laminaire
V <sub>4</sub> = 0,05	$\dot{m}_4 = 0,077$	$h_{conv 4} = 470$	500	Laminaire
V <sub>5</sub> =0,1	$\dot{m}_5 = 0,155$	$h_{conv 5} = 606$	1000	Laminaire
V <sub>6</sub> =0,3	$\dot{m}_6 = 0,466$	$h_{conv 6} = 2107$	3000	Transitoire
V <sub>7</sub> =0,5	$\dot{m}_7 = 0,777$	$h_{conv 7} = 3486$	5000	Transitoire
V <sub>8</sub> = 0,8	$\dot{m}_8 = 1,243$	$h_{conv 8} = 4706$	8000	Transitoire

Tableau 4 : Coefficients de convection avec les débits massiques et vitesses associées

Intéressons-nous tout d'abord aux résultats de simulation sous pression constante de 10 bar. Les paramètres de modélisation sont regroupés dans le tableau 5.

Réservoir réel		
Métal	TiFe <sub>0.9</sub> Mn <sub>0.1</sub>	
Paramètre	Valeurs et unités	
V <sub>g</sub>	0,000924	m <sup>3</sup>
L	0,280	m
h <sub>conv</sub>	25	w/m <sup>2</sup> . K
λ <sub>s</sub>	1.49	w/m. K
λ <sub>m</sub>	237	w/m. K
U	24,248	w/m <sup>2</sup> . K
m <sub>s</sub>	4000	g
P <sub>a</sub>	10	bar

$P_0$	1	bar
$T_{in}$	290	K
$T_a$	296	K
$\Delta H_a$	-21,63	kJ/mole
$\Delta H_d$	30.53	kJ/mole
$\Delta S_a$	-88.29	J/mole.K
$\Delta S_d$	110.01	J/mole.K
$E_a$	19.430	kJ/mole
$E_d$	18.700	kJ/mole
$C_a$	42.43	1/s
$C_d$	22.77	1/s
$C_{pH}$	14.3	J/g.K
$C_{ps}$	0.468	J/g.K
R	8.314	J/mole.K
SC	1	-
$wt_{max}\%$	1.60%	wt%. H <sub>2</sub>
$MW_H$	2	g/mole
$MW_{MH}$	104.4	g/mole
Pas du temps	0.1	Seconde

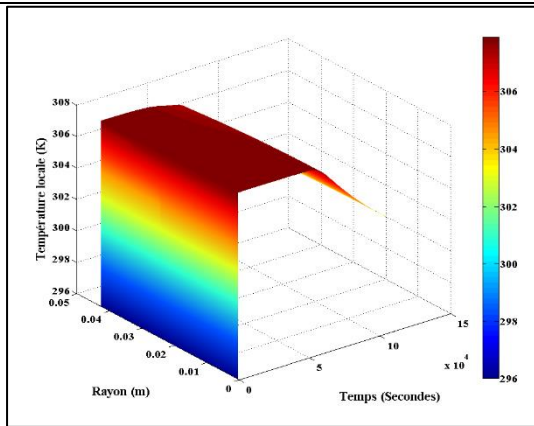
Tableau 5 : Paramètres de simulation (absorption sous pression constante 10 bar)

La réponse thermodynamique est présentée en détail dans la figure 6. Lors du chargement sous 10 bar, la température locale à l'axe du réservoir ( $r = 0$ ) atteint une valeur maximale de 308 K (35°C) et reste quasiment constante pendant 40000 s (11 h). Par la suite, elle commence à décroître pour retrouver sa valeur initiale 296K (23°C). La pression d'équilibre locale suit l'évolution de la température et atteint une valeur maximale de 9.5 bar au centre du réservoir. Le temps effectif pour le remplissage en hydrogène pour ces conditions de fonctionnement est de l'ordre de 60000 s (16.6 h) comme montré sur la figure 6.f. Les vitesses de réaction (locales et homogènes) représentées en figure 6.b et 6.h sont influencées directement par l'évolution de la force motrice liée à la pression d'équilibre de la réaction. Au moment de l'application de la pression, nous constatons une montée brusque de la vitesse de réaction se justifiant par une force motrice importante au début de la réaction. L'absorption générant de la chaleur, une montée brusque de la température locale se produit, induisant en une augmentation sensible de

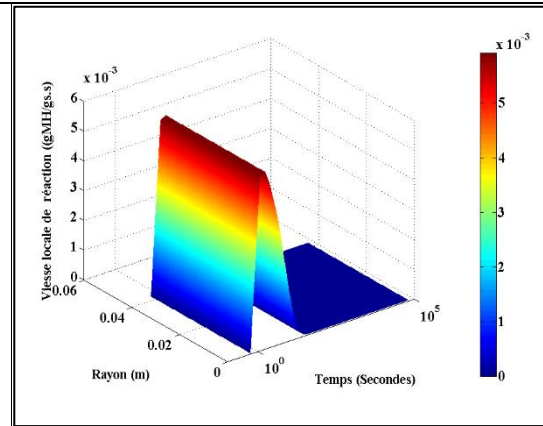


la pression d'équilibre, réduisant simultanément la force motrice et les cinétiques d'hydruration.

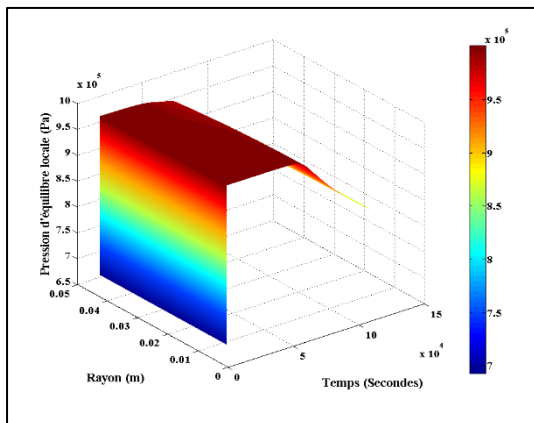
Les figures 6.f et 6.h paraissent contradictoires, mais en fait les premiers 100 s, la vitesse de réaction décroît d'une façon drastique, mais elle n'atteint pas la valeur zéro, c'est pour cela que la réaction d'absorption continue mais avec une vitesse très lente.



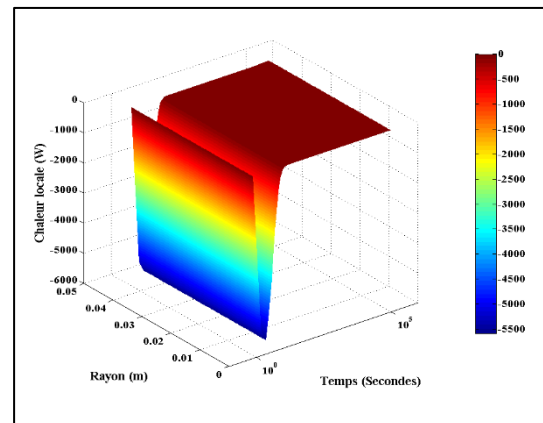
a) Température locale



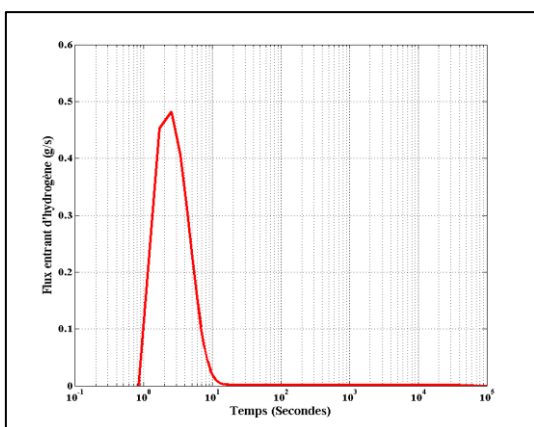
b) Vitesse locale



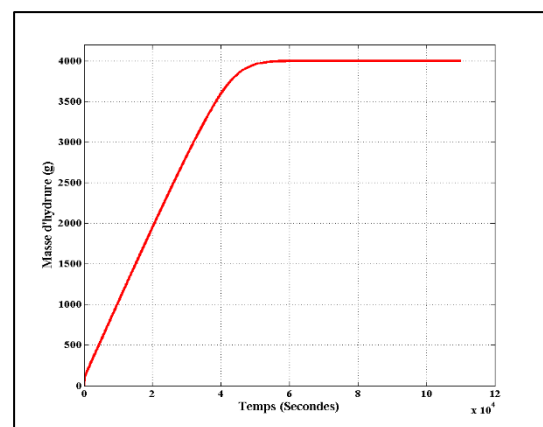
c) Pression d'équilibre locale



d) Chaleur locale dégagée



e) Flux entrant de dihydrogène



f) Masse d'hydrure formée

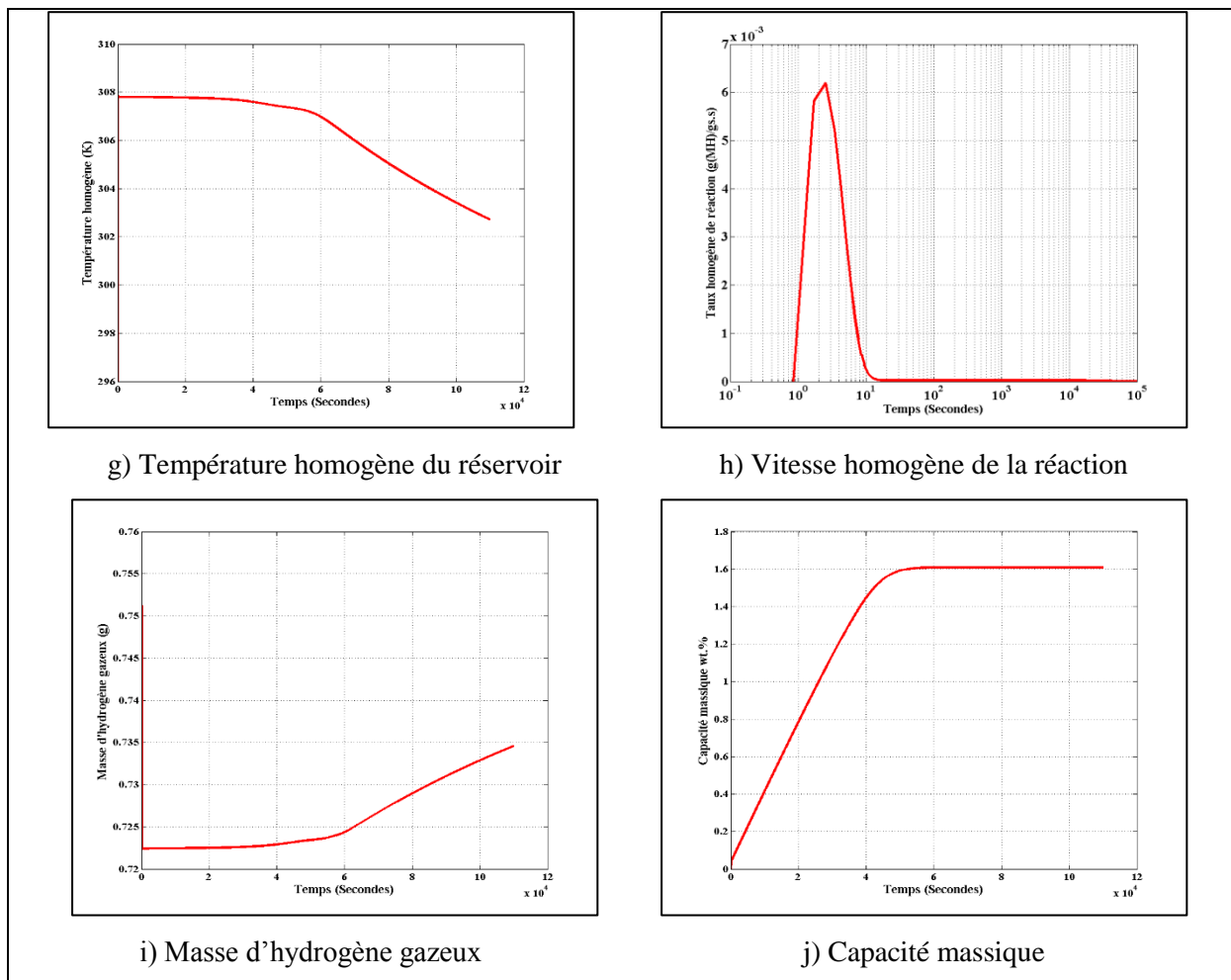


Figure 6 : La réponse thermodynamique lors de l'absorption sous pression constante (10 bar)

Pour les autres chargements proposés (tableau 3), nous pouvons établir les mêmes constats que pour le chargement sous 10 bar avec toutefois des amplitudes significativement dépendantes du niveau de chargement. La figure 7 retrace l'ensemble des résultats obtenus permettant une comparaison sur l'évolution temporelle de la température homogène, de la vitesse homogène de réaction, de la masse d'hydrure formée, de la capacité massique, du flux entrant de dihydrogène et de la masse de dihydrogène dans le volume libre. Cette comparaison met notamment en évidence l'effet de la pression appliquée sur le temps de remplissage en hydrogène.

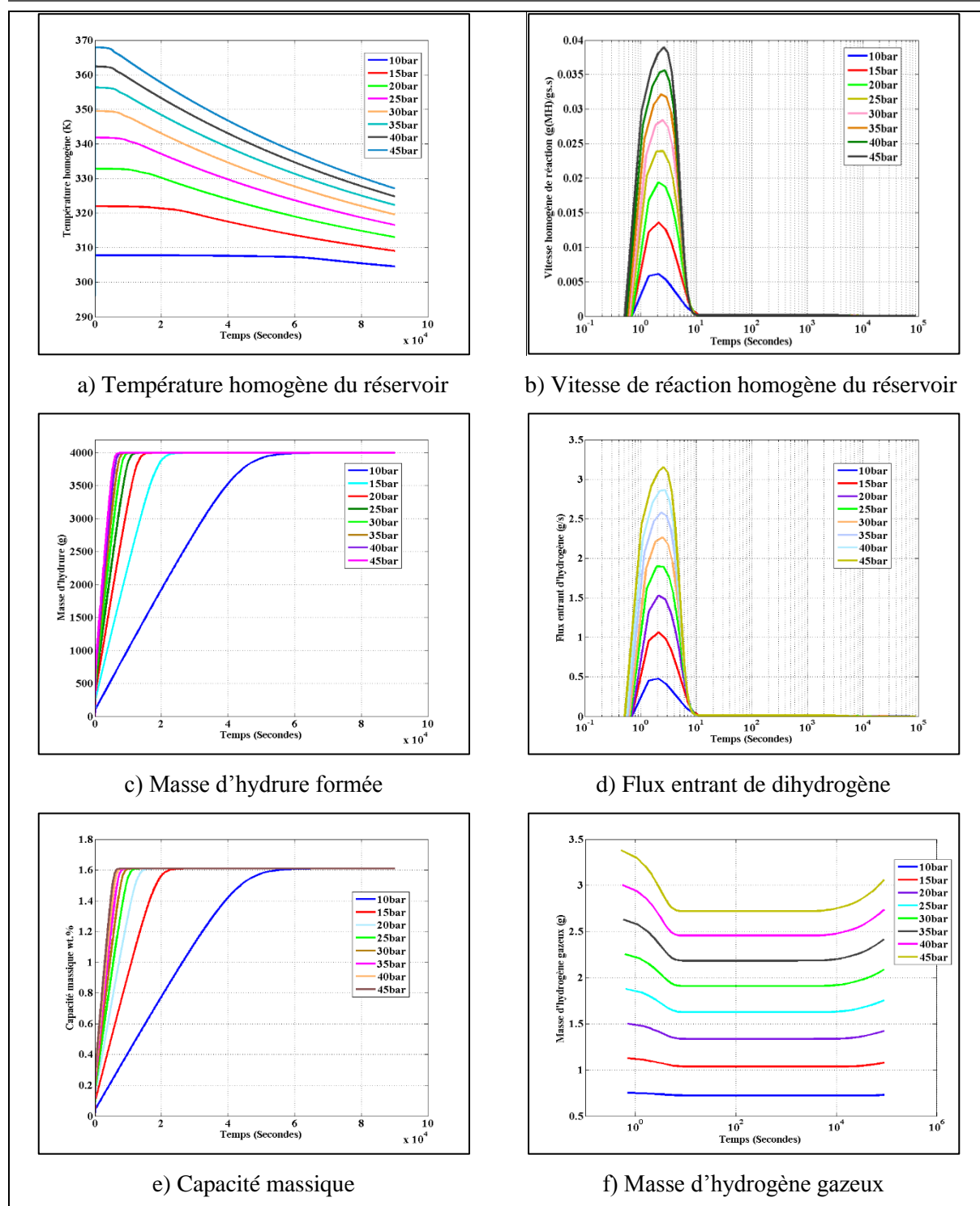


Figure 7 : Effet de la pression appliquée sur la réponse thermodynamique du réservoir lors de l'absorption sous pression constante

La figure 7.a présente une comparaison entre le profil temporel de la température homogène équivalente du réacteur pour différentes pressions de remplissage. La valeur maximale atteinte est fonction de la pression de chargement appliquée, elle monte jusqu'à 308 K sous un chargement à 10 bar, et elle atteint une valeur de 368 K lors d'un chargement à 45 bar. La durée, pour laquelle cette température est stable, décroît avec l'augmentation de la pression appliquée,

ce qui s'explique par le fait que la réaction d'hydruration prend un temps plus court pour une pression plus grande, et encore qu'une grande quantité de chaleur est dégagée au début de la réaction. La figure 7.d montre que pour n'importe quelle pression appliquée, une grande quantité de dihydrogène entre dans le réservoir durant les premiers instants du processus d'absorption. Par la suite, le dihydrogène entre continuellement dans le réservoir pour réagir avec la poudre d'alliage, mais avec des flux qui sont très réduits par rapport aux flux initiaux, et qui correspondent aux cinétiques apparentes d'absorption.

Pour conclure sur l'effet de la pression appliquée sur le temps de remplissage (Temps après lequel le réservoir est rempli à plus de 1,6 wt %), la figure 8 présente le temps de remplissage associé à chaque pression. Il en ressort que le temps de remplissage décroît de façon très importante avec l'augmentation de la pression appliquée, ce temps converge vers 8000 s (2.22 h) pour des pressions de l'ordre de 40 à 45 bar. Au-delà de 30 bar, l'abaissement du temps de remplissage devient moins significatif (0.5 h de réduction entre 30 et 45 bar). En conséquence, l'application d'une pression de 30 bar pour la configuration étudiée paraît un bon compromis et permet d'obtenir un temps de remplissage de 2.8 heures (6 fois plus petit que le cas du chargement sous 10 bar).

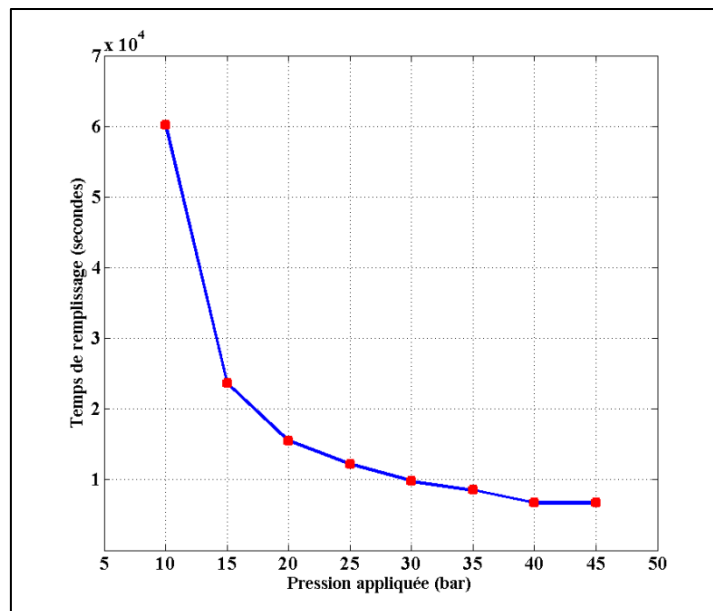


Figure 8 : Effet de la pression appliquée sur le temps de remplissage en hydrogène

### **b- Absorption sous convection forcée**

Comme rappelé auparavant, la gestion thermique est l'un des paramètres les plus influents sur la cinétique de la réaction d'absorption. Dans les prochaines simulations, nous étudions l'effet

des conditions de circulation du fluide calorifique. Les valeurs du coefficient de convection figurant dans le tableau 4 sont utilisées pour identifier l'évolution du temps de remplissage pour chaque pression et pour deux températures de régulation (15 et 23°C).

Nous présentons tout d'abord les résultats d'une simulation de la réaction d'absorption (figure 9), sous une pression de chargement de 30 bar, une température de régulation 23°C (296 K) et une vitesse de circulation d'eau de 0,1 m/s, correspondant à un coefficient de convection thermique de 606 W/m<sup>2</sup>.K (Tableau 4).

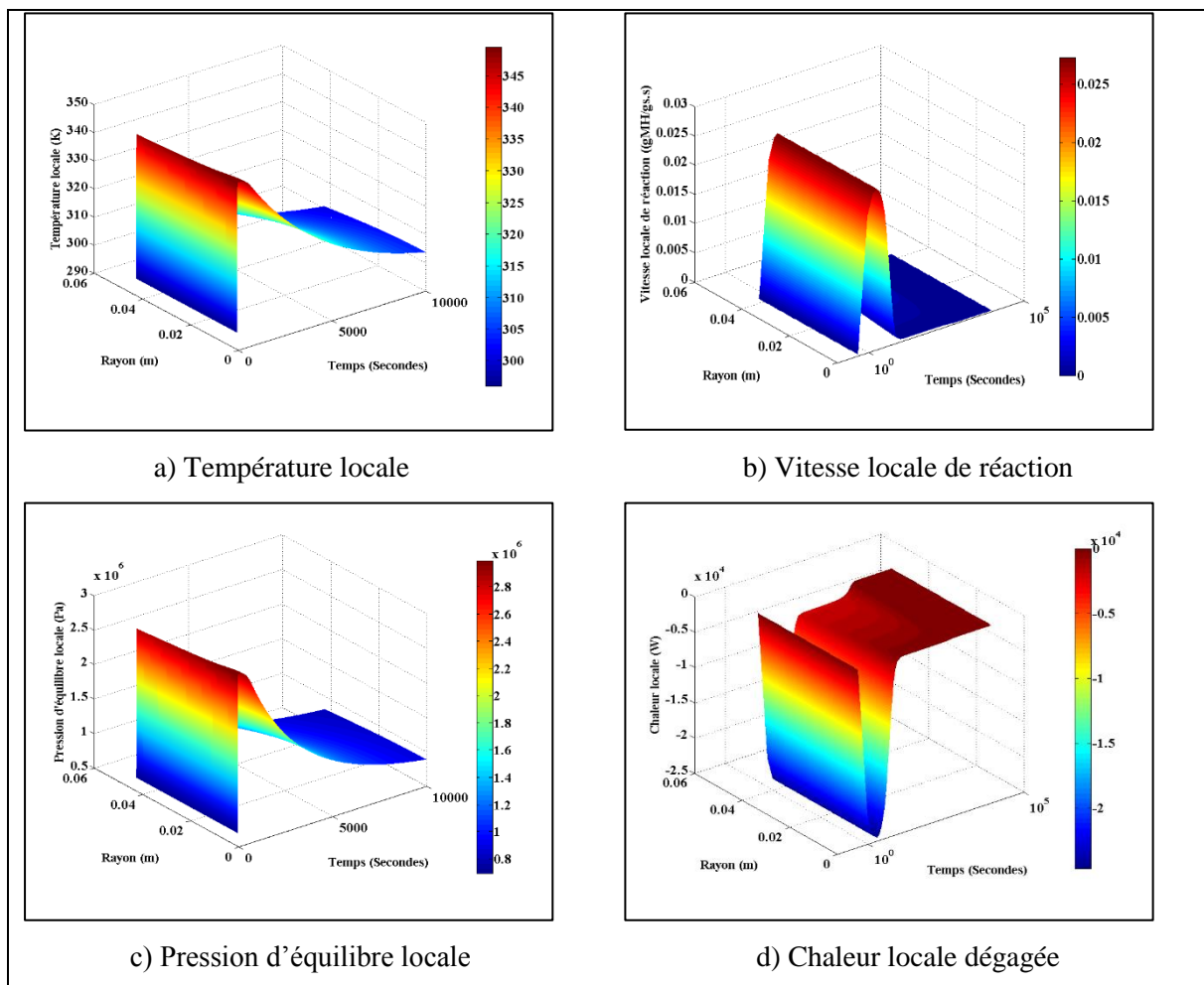


Figure 9 : Exemple de modélisation sous 30 bar avec un coefficient de convection de 606W/m<sup>2</sup>.K

Le coefficient de convection (de 606 W/m<sup>2</sup>.K) assure une bonne évacuation de la chaleur du système et permet à la température locale de converger vers sa valeur initiale durant un temps réduit (7000 s) par rapport au cas de convection naturelle (40000 s).

Par la suite, d'autres simulations sont présentées pour différentes vitesses de circulation d'eau à une température de 15°C. La figure 10 montre l'effet du coefficient de convection (Tableau 4) sur la réponse du système quand il est sollicité sous les conditions suivantes : P<sub>a</sub>= 10 bar,

$T_{wa}=15^{\circ}\text{C}$ . La première différence notable est la convergence plus rapide de la température homogène du réservoir vers sa valeur initiale, lorsque le coefficient de convection augmente, Ceci a pour conséquence d'abaisser la pression d'équilibre et de maintenir la force motrice d'absorption à un niveau favorisant la réduction du temps de remplissage.

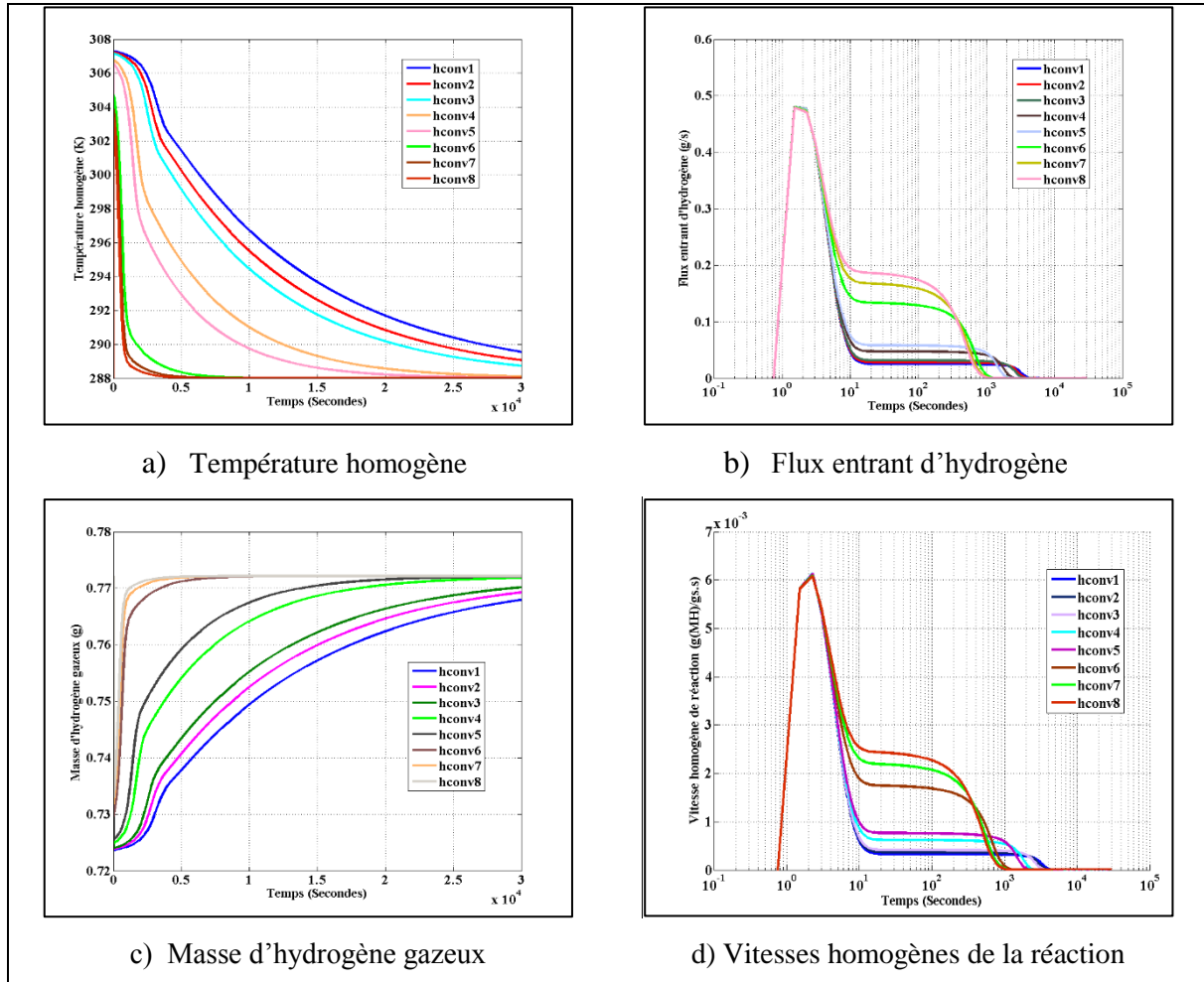


Figure 10 : Effet du coefficient de convection sur la réponse thermodynamique du system (10 bar et  $T_{wa}= 15^{\circ}\text{C}$ )

Il ressort nettement de ces résultats que la gestion thermique (convection forcée) permet, suite à la stabilisation de la pression, de maintenir les cinétiques apparentes d'absorption à des niveaux bien supérieurs à ceux constatés en convection naturelle. Ces mêmes simulations ont été répétées pour toute la gamme de pressions et de coefficients de convection, pour l'autre température de régulation de  $23^{\circ}\text{C}$ . La figure 11 montre l'effet de la pression appliquée, du coefficient de convection et de la température de régulation sur le temps de remplissage en hydrogène.

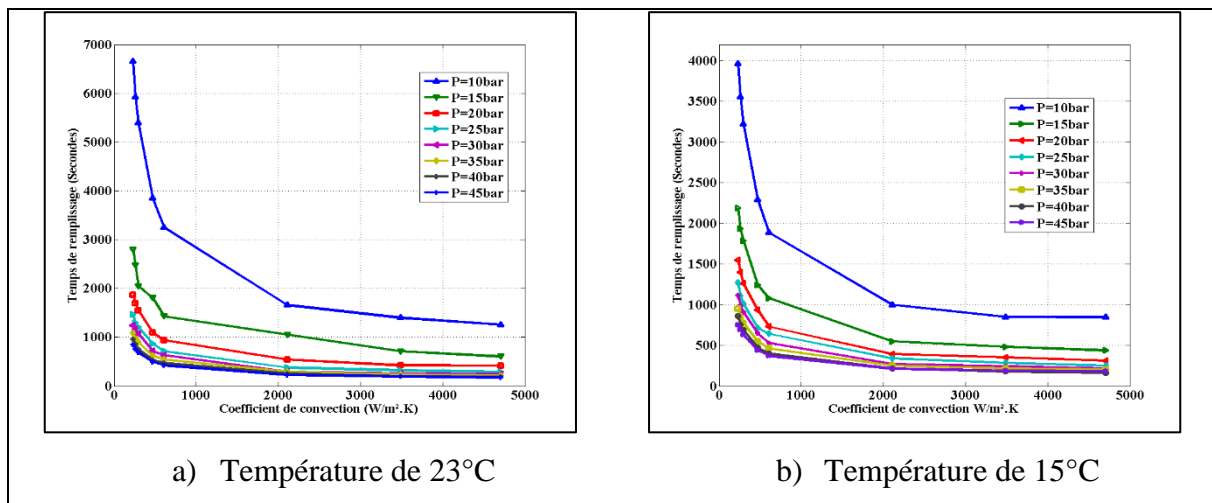


Figure 11 : Effet de la pression appliquée, du coefficient de convection et de la température de régulation thermique sur le temps de remplissage en hydrogène

Le temps de remplissage est fortement corrélé à la pression, au coefficient de convection et à la température du fluide en circulation. Le temps de remplissage diminue avec l'augmentation de la pression (Figure 8). L'augmentation du coefficient de convection conduit, pour une pression et une température du fluide données, à une réduction du temps de remplissage. De même, une diminution de la température de fluide fait baisser le temps de remplissage (dans un rapport d'environ 1/2 dans notre cas (Figure 11)). Ces deux graphiques montrent une convergence nette du temps de remplissage sous des conditions de pression et de convection élevées. Il s'avère que l'application d'une pression de 30 bar couplée à une régulation thermique avec un coefficient de convection de l'ordre de 2100 W/m<sup>2</sup>K (régime transitoire) est pertinente pour atteindre un temps de remplissage réduit de l'ordre de 500 et 300 s pour des températures de 23 et 15°C respectivement, dans la configuration de réservoir étudiée.

#### 4.7.1.2 Absorption sous une dose initiale (Méthode manométrique)

Le scénario de chargement sous une dose à pression initiale donnée se réfère à la méthode de Sievert pour la détermination des états d'équilibre du matériau hydrure. La figure 12 schématise ce mode de chargement. Un volume tampon est rempli en dihydrogène sous une pression et une température bien définies. Après stabilisation de la pression dans le réservoir tampon, les deux vannes s'ouvrent pour alimenter le réservoir contenant la poudre et initier le processus d'absorption (la première vanne sert à isoler le réservoir avant et après la réaction d'interaction, et la deuxième vanne reste fermée pendant la stabilisation de la dose de pression qui sera appliquée à la poudre d'alliage).

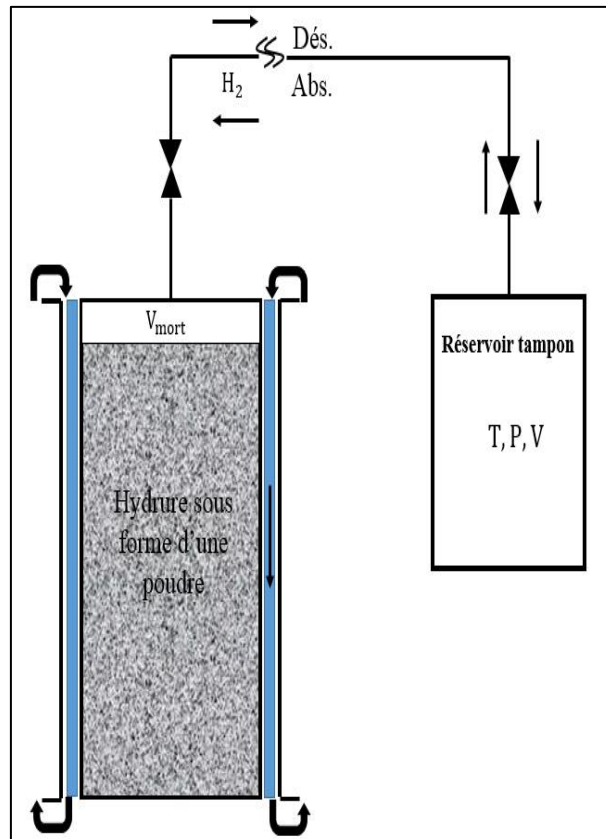


Figure 12 : Schéma simplifié pour le mode de chargement sous dose à pression initiale donnée

Dans notre cas, les 4 kg de poudre nécessitent 64 g de dihydrogène pour arriver au chargement maximal (1.6 wt. % H<sub>2</sub>). La plage des pressions de chargement a été choisie entre 10 bar et 45 bar. La quantité de dihydrogène mise en jeu est de 128 g (2 fois la quantité requise), cet excès en masse de dihydrogène a pour but d'assurer une hydruration complète du matériau et d'identifier l'effet de la pression appliquée et du volume du tampon sur le temps de remplissage. Le tableau 6 indique les valeurs des volumes tampon considérés. La température du réservoir tampon est de 290 K, son volume est calculé à partir de la loi des gaz parfaits.

Masse d'hydrogène = 128 g (64 mole) = 2 × m <sub>requis</sub> (H <sub>2</sub> )								
Pression (bar)	10	15	20	25	30	35	40	45
Volume m <sup>3</sup>	0.155	0.10	0.08	0.06	0.05	0.045	0.038	0.034
Volume (Litre)	155	100	80	60	50	45	38	34

Tableau 6 : Volumes des tampons en fonction des pressions appliquées (doses)



Afin d'établir la réponse spatio-temporelle du réservoir lors du chargement en hydrogène selon la méthode Sievert, une simulation est réalisée dans les conditions suivantes :

- 1- pression initiale de 10bar avec volume tampon associé de  $0,155 \text{ m}^3$
- 2- convection naturelle ( $h_{\text{conv}} = 25 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$ )

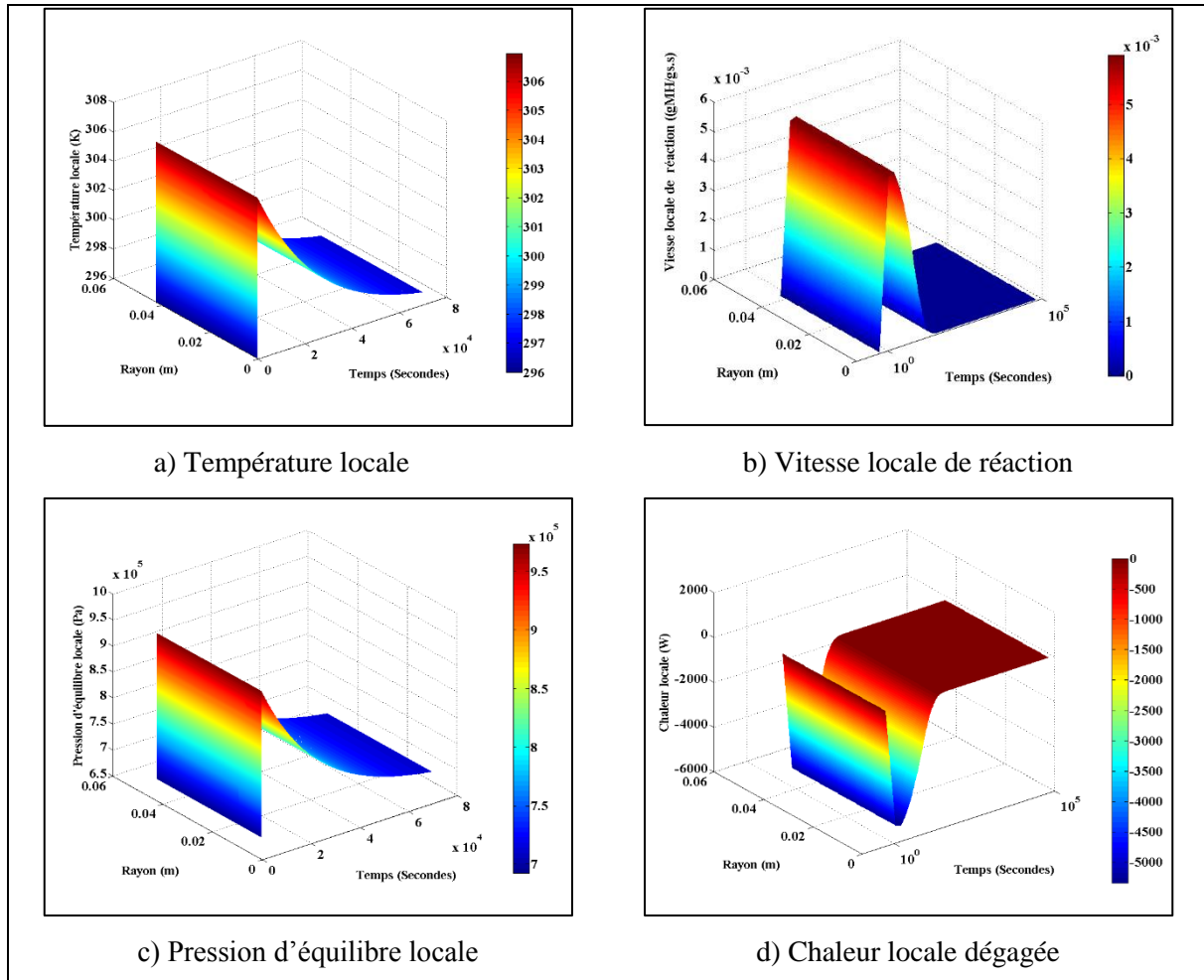


Figure 13 : Exemple de modélisation sous 10 bar et  $0,155 \text{ m}^3$  (dose initiale)

La figure 13.a montre que la température atteint sa valeur maximale juste après l'application de la dose, et que cette température commence à décroître avec le temps pour retrouver sa valeur initiale. Cette baisse est due principalement à la chute de la cinétique d'absorption (figure 13.b) et au phénomène de convection naturelle sur la surface extérieure du réservoir. Les figures 13.c et 13.d montrent la pression d'équilibre d'absorption ainsi que la chaleur dégagée au cours de la réaction. Elles sont parfaitement couplées à la température et au taux de réaction respectivement. Afin d'établir la configuration optimale en pression de chargement et en volume de tampon, des simulations ont été réalisées en se basant sur les valeurs du tableau 6. Par configuration optimale, on entend trouver la pression minimale à appliquer pour arriver au chargement maximal (1,6wt.%) tout en assurant simultanément une dose à appliquer réduite,

c'est-à-dire un volume de tampon raisonnable. La figure 14 montre une comparaison de la réponse du système pour différentes configurations. La figure 14.c indique que le couple (35 bar et 0,045m<sup>3</sup>) est le plus pertinent, pour la configuration choisie, en termes de temps de remplissage, de valeur de pression et de volume du tampon. Le temps de remplissage est alors de 18000 s (5 h). Les autres couples appliqués ont montré soit une défaillance en chargement, soit un excès de pression qui n'induit pas une amélioration notable par rapport au couple de 30bar et 0,045m<sup>3</sup>. Par exemple, l'application de la dose de 10 bar a assuré un niveau de chargement de 0,7 wt.% (43% du chargement maximal), d'autre part l'application d'une dose de 45bar assure un chargement maximal avec un temps de remplissage de 17000 s soit 4,7 h (0,3 heure d'amélioration).

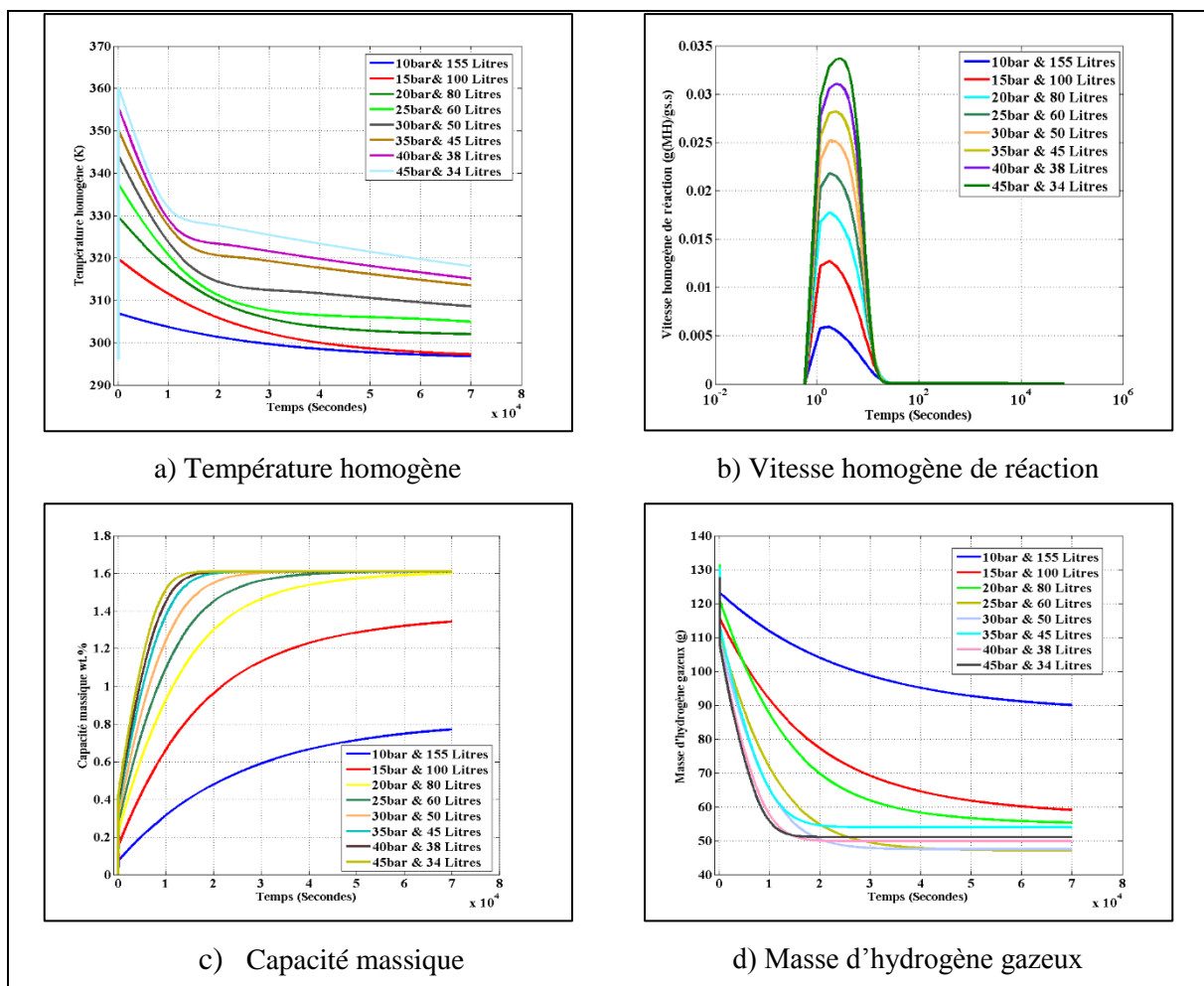


Figure 14 : Comparaison de la réponse thermodynamique pour différents couples de pression et de volume tampon

Dans la suite, nous conservons ces conditions de chargement en pression et en volume de tampon (35 bar et 0,045 m<sup>3</sup>), et réalisons d'autres simulations en tenant compte d'une gestion thermique sur la surface extérieure du réacteur (les valeurs du coefficient de convection utilisées

sont extraites du tableau 4).

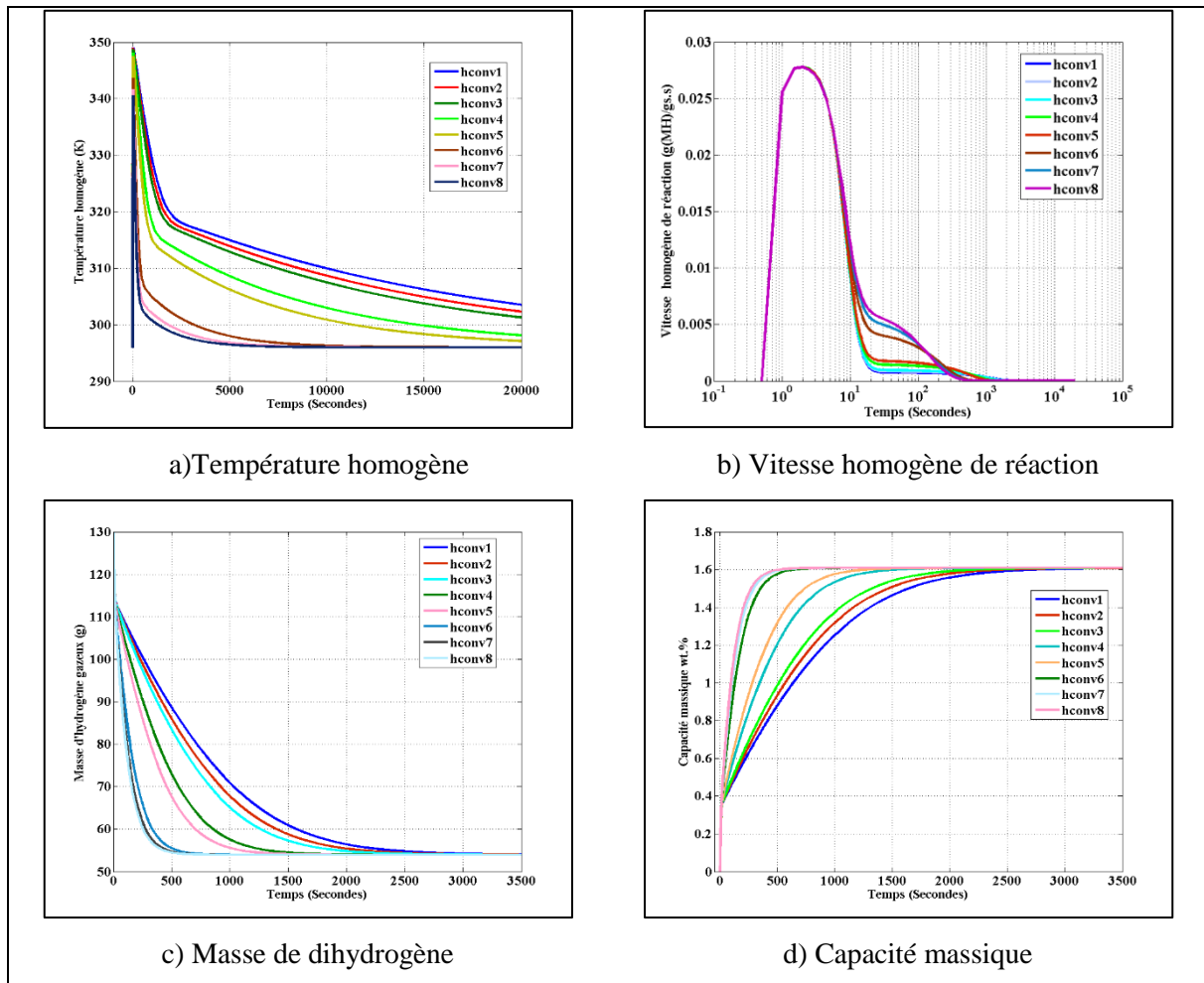


Figure 15 : Comparaison de la réponse thermodynamique pour différents coefficients de convection pour le couple (35 bar et 0.045 m<sup>3</sup>)

La figure 15 montre l'effet du coefficient de convection sur la réponse thermodynamique du réservoir. La figure 15.a montre une convergence plus rapide de la température vers sa valeur initiale en augmentant l'intensité de la convection thermique. Cette convergence rapide influe d'une façon notable sur la vitesse homogène de la réaction (figure 15.b), cette vitesse décroît moins sévèrement dans le cas d'une forte convection. Sur la figure 15.d, les temps de remplissage en hydrogène sont identifiés et sont ensuite tracés en fonction du coefficient de convection (figure 16). Ce temps de remplissage tend vers une valeur limite de l'ordre de 500 s sous une convection de l'ordre de 4700 W/m<sup>2</sup>.K.

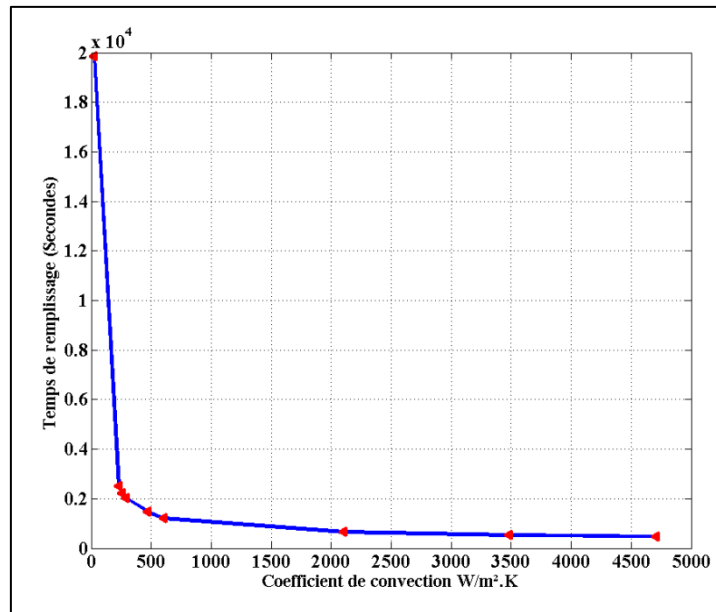


Figure 16 : Temps de remplissage en fonction de coefficient de convection

Comme conclusion, et en se basant sur les résultats des simulations, une pression initiale modérée de 35 bar appliquée à l'aide d'un volume tampon de  $0,045 \text{ m}^3$  couplée à une convection thermique de  $2100 \text{ W/m}^2.K$  conduit à une durée de remplissage en hydrogène intéressante de 800 s (0,22 h soit environ 13 min).

#### 4.7.1.3 Absorption sous flux entrant constant de dihydrogène

Dans cette section, nous nous intéressons au comportement du réservoir lorsqu'il est soumis à un flux entrant du dihydrogène, constant dans le temps. Le schéma simplifié de la figure 17 illustre ce mode de chargement.

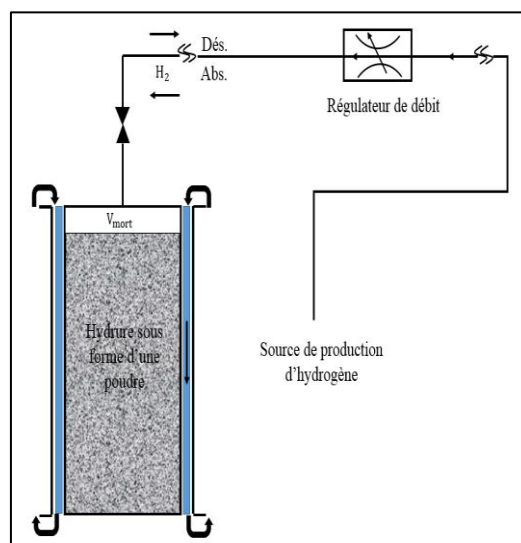


Figure 17 : Schéma simplifié pour le mode de chargement sous flux entrant d'hydrogène

Pour notre réservoir d'étude, nous proposons une gamme de flux constants de  $20 \times 10^{-4}$  g/s à  $100 \times 10^{-4}$  g/s (tableau 7), pour garantir des temps de remplissage inférieurs à 10 h (estimation linéaire du temps de remplissage).

f1= 0.002	f2= 0.003	f3= 0.004	f4= 0.005	f5= 0.006	f6= 0.01
-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	----------

Tableau 7 : Flux entrant d'hydrogène (g/s)

Dans nos simulations, un critère d'arrêt est appliqué sur le flux entrant du dihydrogène lorsque la capacité de chargement du réservoir est atteinte (64 g d'H<sub>2</sub> soit 1,6 wt.%).

La figure 18 présente la température locale du système dans le cas d'un chargement sous flux de dihydrogène constant de 0,01 g/s et un coefficient de convection de 606 W/m<sup>2</sup>.K.

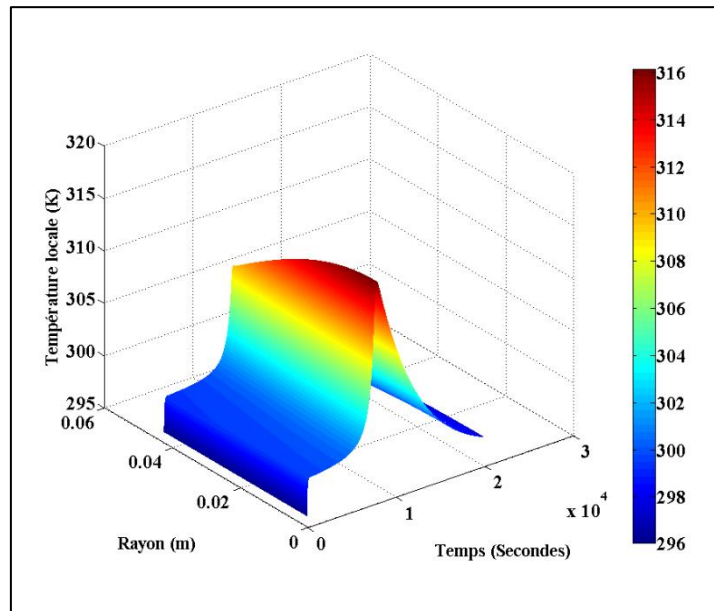


Figure 18 : Température locale lors de l'absorption sous flux entrant de dihydrogène (0,01 g/s) avec une convection thermique de 606 W/m<sup>2</sup>.K

La valeur maximale de la température est toujours atteinte au milieu du réacteur et elle vaut ici 315K. Dans le cas présent, la montée de la température indique la fin de la réaction d'absorption. Le taux de chargement est alors à son maximum 1,6 wt.% H<sub>2</sub>. Cette montée de température correspond à une augmentation de la pression de la phase gazeuse au moment de la fin de la réaction. Les figures 19.a, 19.b, 19.c et 19.e représentent les profils de la température homogène, de la vitesse de réaction homogène, de la pression d'hydrogène et de la capacité massique respectivement. Au moment où la vitesse de réaction commence à décroître pour tendre vers zéro, la pression d'hydrogène gazeux commence à augmenter à cause de l'entrée continue du gaz qui entraîne de ce fait une augmentation de la température par effet de

compression. Cette augmentation de pression est due au fait que le matériau est saturé en hydrogène, et que le flux entrant d'hydrogène s'accumule dans le volume libre du réservoir. Durant la réaction d'absorption la vitesse homogène de réaction reste constante jusqu'à pratiquement la saturation en hydrogène, en conséquence la température homogène reste quasiment constante et induit un profil linéaire de chargement comme le montre la figure 19.e

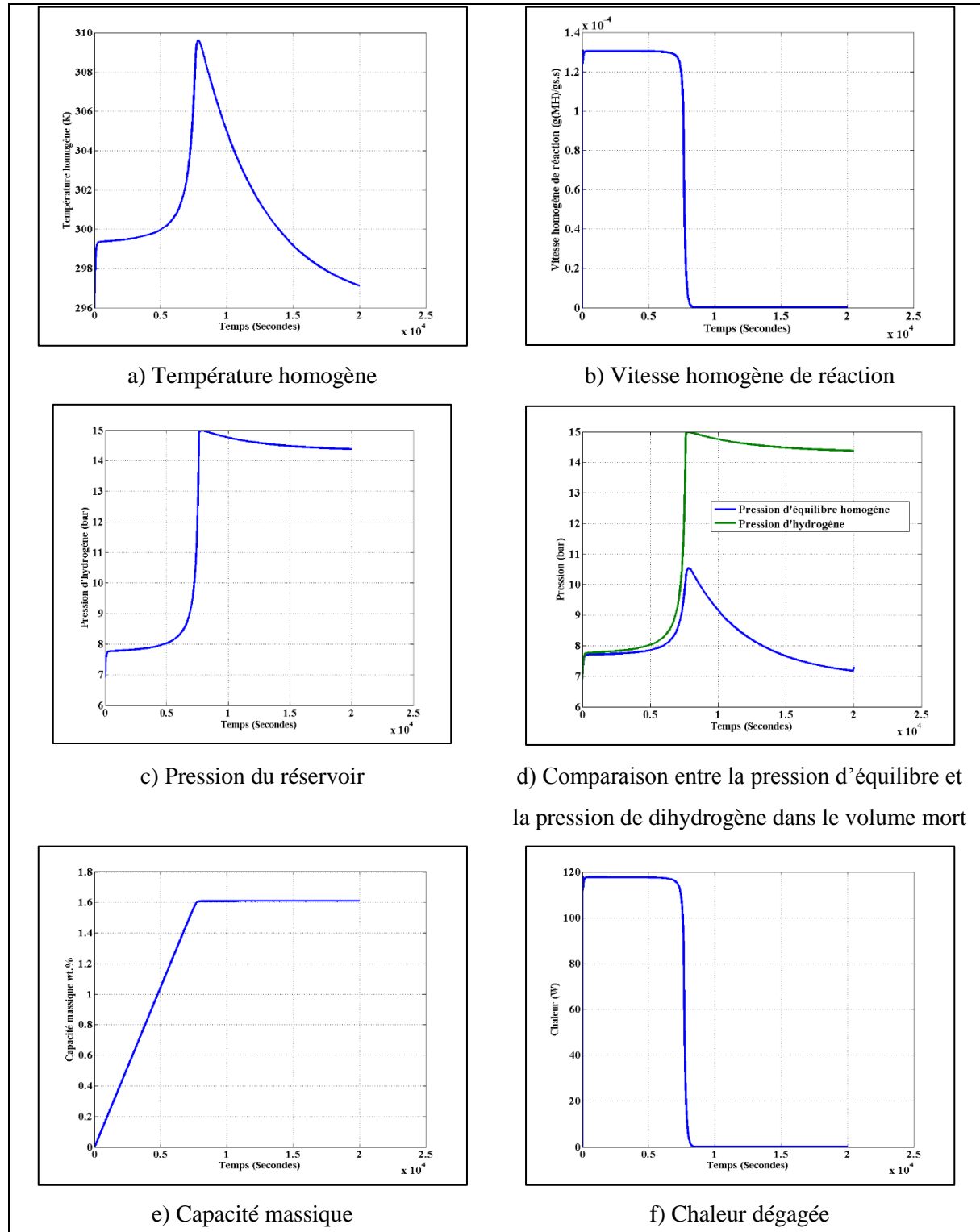


Figure 19 : Réponse thermodynamique homogène lors de l'absorption sous flux entrant de dihydrogène (0,01 g/s) avec une régulation thermique de 606 W/m<sup>2</sup>.K

La figure 19.d établit une comparaison entre la pression d'hydrogène et la pression d'équilibre au cours de la réaction. Nous constatons que l'écart entre les deux pressions est réduit, ce qui induit une force motrice réduite, mais quasi constante et une vitesse de réaction de l'ordre de  $1,3 \times 10^{-4}$  g(MH)/g.s.s. En conséquence, une quantité de chaleur négligeable est dégagée par seconde (120 W).

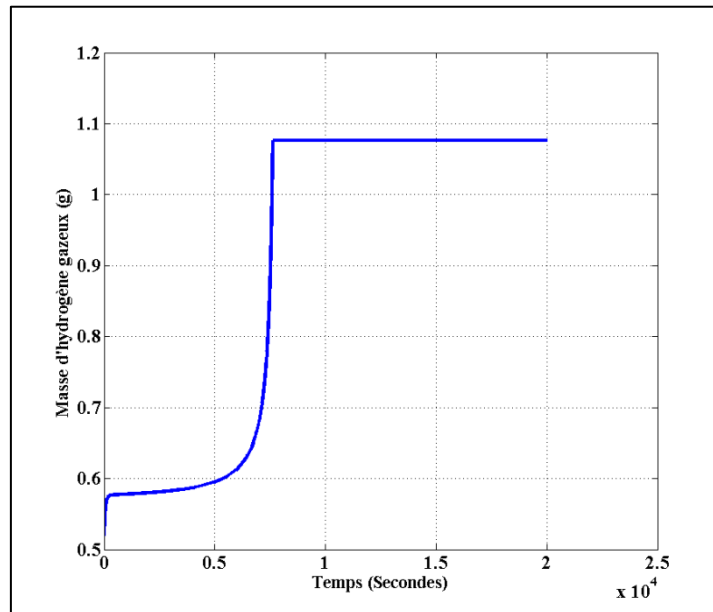


Figure 20 : Masse d'hydrogène gazeux lors de l'absorption sous flux entrant d'hydrogène (0,01 g/s) avec une régulation thermique de 606 W/m<sup>2</sup>.K

La figure 20 montre que durant le temps de remplissage, la masse d'hydrogène gazeux dans le volume libre reste constante. En se basant sur l'équation (Eq.IV.41), on constate que la masse d'hydrogène entrant durant une période déterminée est approximativement égale à la masse d'hydrogène absorbée par le matériau.

Seule l'influence des flux entrant sur le temps de remplissage est étudiée par la suite, pour cela nous choisissons le régime de convection naturelle, avec une température initiale de l'intermétallique de 296 K. Les résultats de ces simulations sont présentés en figure 21. La température homogène du réservoir (figure 21.a) garde le même profil en fonction des divers flux entrant d'hydrogène, le pic se déplace dans deux directions, vers la gauche indiquant un temps de remplissage plus court, et vers le haut du fait d'une augmentation plus rapide de la pression suite à la saturation, et d'une même quantité de chaleur (due à l'hydruration complète) apporté sur une durée de plus en plus courte.

La minimisation du temps de remplissage est corrélée avec l'augmentation de la vitesse de réaction comme montré sur la figure 21.b. En augmentant la valeur du flux entrant d'hydrogène de 0,002 g/s à 0,01 g/s (5 fois), le taux d'absorption augmente de  $0,3 \times 10^{-4} \text{ g(MH)/g}_s\text{s}$  à  $1,25 \times 10^{-4} \text{ g(MH)/g}_s\text{s}$  correspondant à un facteur d'amélioration de 4,2. Cette vitesse de réaction provoque une faible génération de chaleur dans le réacteur, la valeur maximale est d'environ 120 W pour le plus haut débit utilisé dans ces simulations.

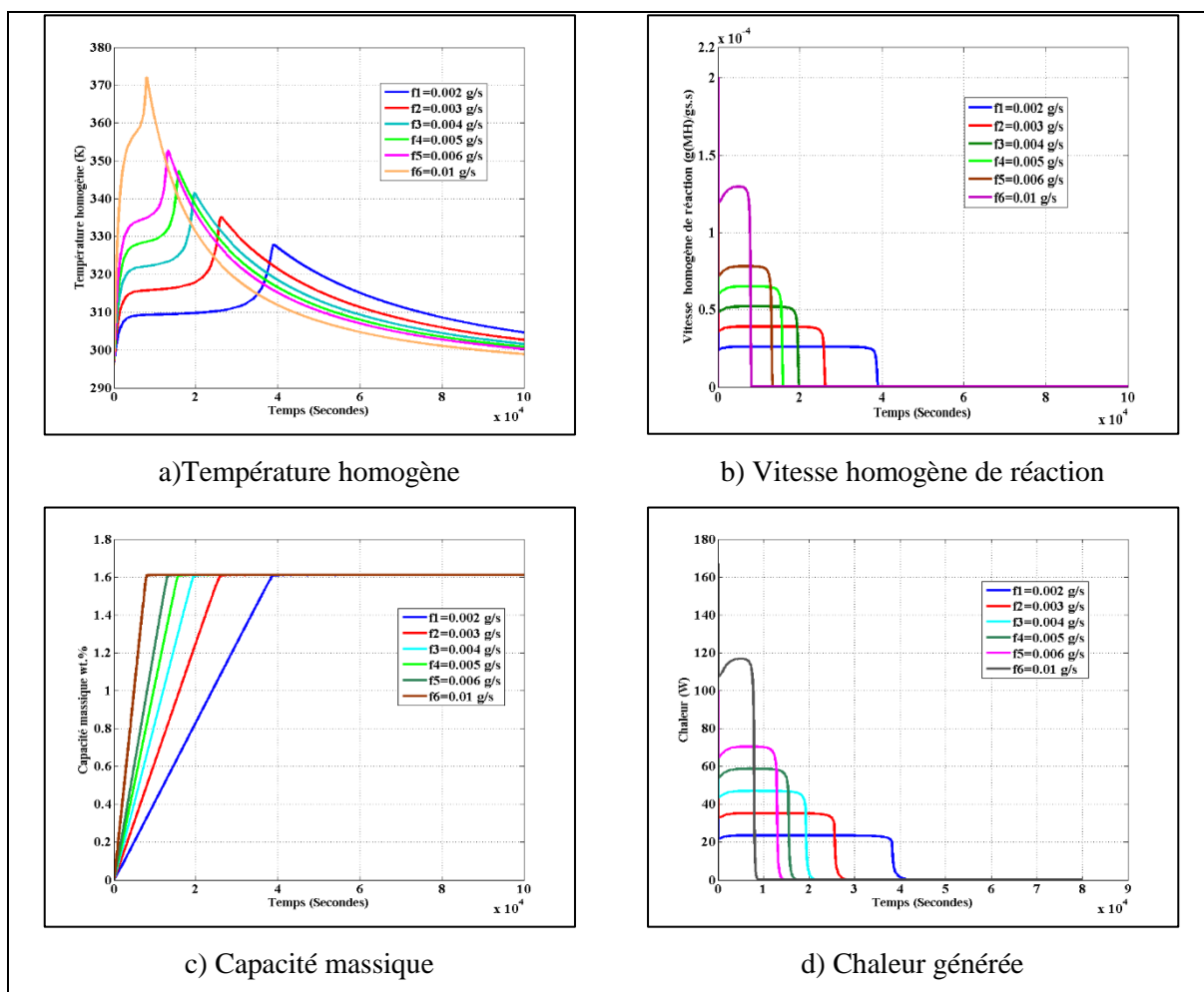


Figure 21 : Comparaison de la réponse thermodynamique pour différent flux entrant de dihydrogène

Pour expliquer le profil linéaire de chargement (figure 21.c), l'évolution temporelle de la pression d'hydrogène et de la pression d'équilibre sont étudiées et sont représentées en figure 22 et 23 (la figure 23 est un agrandissement de la figure 22). Il est clair que les deux pressions se suivent, et que l'écart reste constant durant la réaction. Ceci implique que force motrice et vitesse de réaction restent constantes justifiant le profil linéaire de chargement en hydrogène. La figure 23 montre que l'écart entre la pression de dihydrogène et la pression d'équilibre augmente avec le flux d'hydrogène entrant. Un écart plus important traduit une force motrice d'absorption accrue et par conséquent un temps de remplissage minimisé. Sur la figure 21.c, le



temps de remplissage est mesuré, puis est reporté en figure 24. Le temps de remplissage entre les flux  $f_1$  et  $f_6$  est réduit de 81% (de 38000 s à 7000 s).

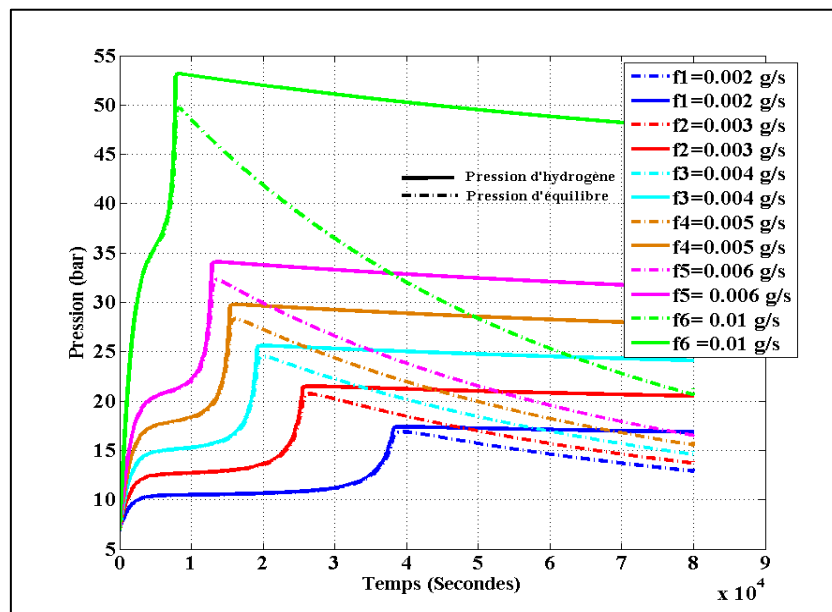


Figure 22: Comparaison entre pression de dihydrogène et pression d'équilibre pour différent flux entrants

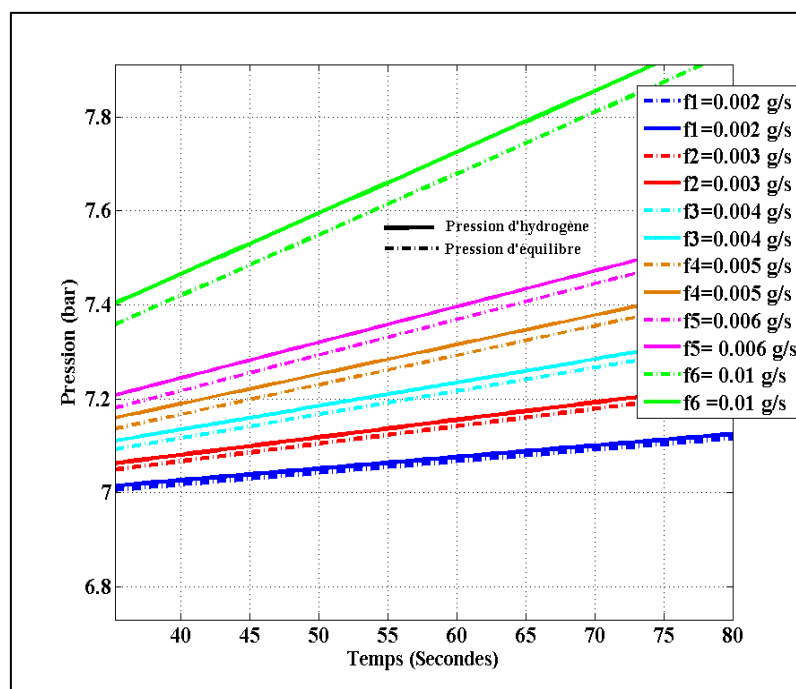


Figure 23: Ecart entre pression de dihydrogène et pression d'équilibre

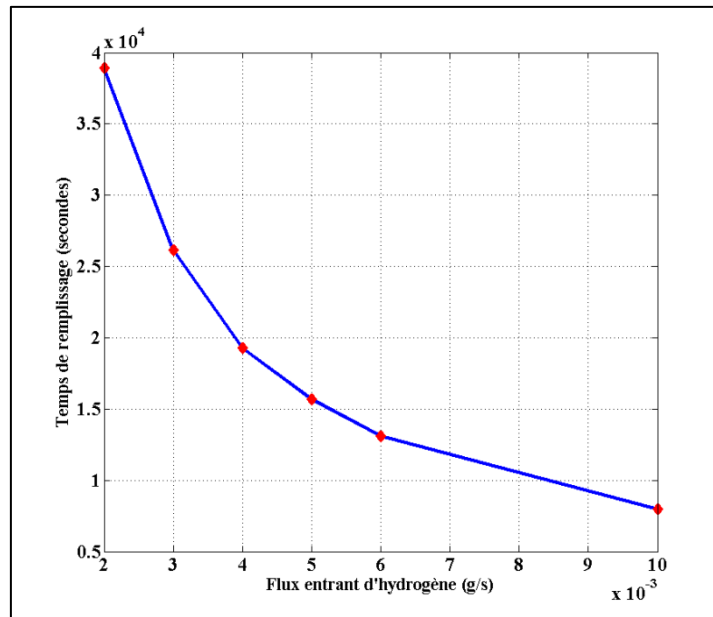


Figure 24: Temps de remplissage en fonction des flux de dihydrogène entrant

Nous venons d'étudier l'impact du flux en dihydrogène sur la vitesse de remplissage du réservoir dans le cas d'une convection naturelle. Nous introduisons à présent un échange thermique forcé, les valeurs du coefficient de convection utilisées sont toujours celles du tableau 4. Le flux d'hydrogène imposé est de 0,01 g/s, et la température de l'eau est fixée à 296 K.

La réponse thermodynamique, en fonction du coefficient de convection, est représentée en figure 25. Le premier résultat remarquable est que la régulation thermique du réservoir influe d'une façon notable sur la température homogène comme montré sur la figure 25.a. Le profil de température en l'absence de régulation thermique indique un pic à 375 K, alors qu'avec le plus faible coefficient de convection, cette température tombe à 320K. En augmentant la valeur de la convection thermique, le profil de température converge vers un profil constant au cours du temps et tend vers la valeur de la température du fluide. Ce changement de température n'a pas d'influence sur la vitesse homogène de réaction, pas plus que sur le temps de remplissage. La figure 25.c montre que ce temps est indépendant de la valeur de convection thermique sur la surface extérieure du réservoir. Pour expliquer cette indépendance, une comparaison entre la pression de dihydrogène et la pression d'équilibre est fournie (figure 26 et 27). Lorsque les échanges se font naturellement, un pic en pression de dihydrogène et d'équilibre est parfaitement identifiable et s'explique par la montée en température comme déjà indiqué lors de la discussion sur la figure 22. Par ailleurs, lorsqu'une régulation thermique est mise en place, l'écart entre les courbes de pression de dihydrogène et d'équilibre est stable. Cet écart paraît

être le même pour tous les cas de convection, ce qui ne permet pas d'envisager de réduire le temps de remplissage en favorisant les échanges thermiques dans le cas d'un régime en flux entrant de dihydrogène constant.

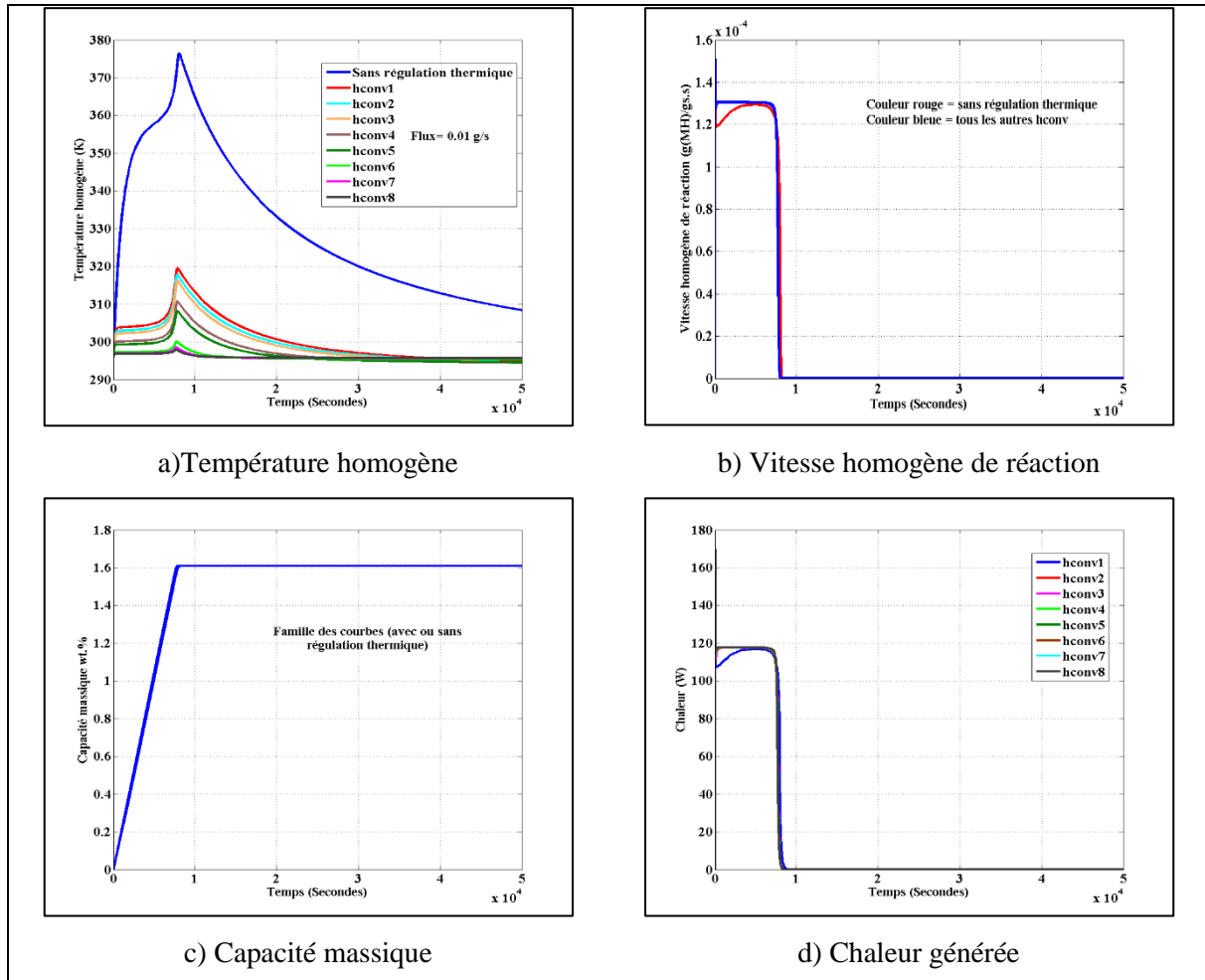


Figure 25 : Comparaison de la réponse thermodynamique pour un flux de 0,01 g/s d'hydrogène avec régulation thermique

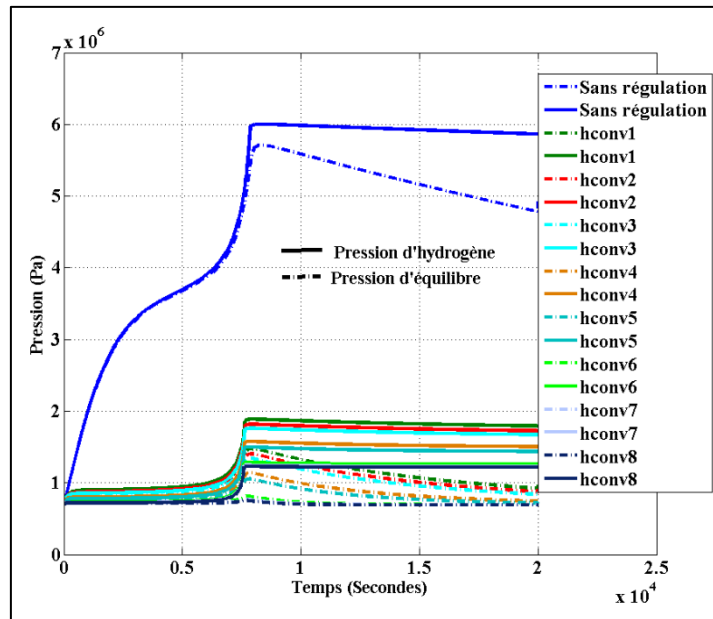


Figure 26 : Comparaison entre pression d'hydrogène et pression d'équilibre pour différents coefficients de convection

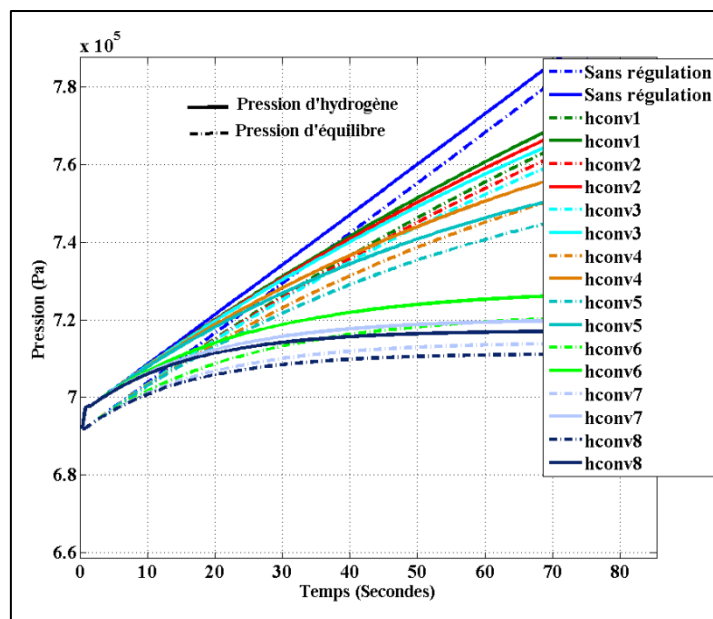


Figure 27 : Comparaison entre pression d'hydrogène et pression d'équilibre pour différents coefficients de convection (grossissement)

Les dernières simulations de cette section concernent la température de flux convectif sur la surface extérieure. Une température de 15°C (286 K) a été utilisée dans les simulations pour un flux entrant de 0,01 g/s avec un coefficient de convection de 4706 W/m<sup>2</sup>K.

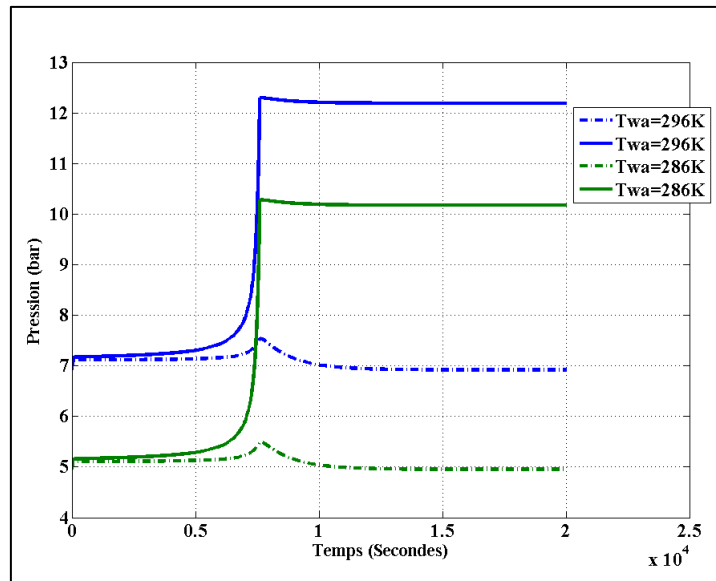


Figure 28 : Comparaison entre pression de dihydrogène et pression d'équilibre pour différentes températures de refroidissement

La figure 28 montre une translation parfaite vers le bas des deux courbes de pressions dans le cas d'un refroidissement à 15°C. De plus, l'écart entre la pression de dihydrogène et la pression d'équilibre semble parfaitement le même pour les deux températures, ce qui conduit à nouveau au même temps de remplissage en hydrogène (figure 29.b).

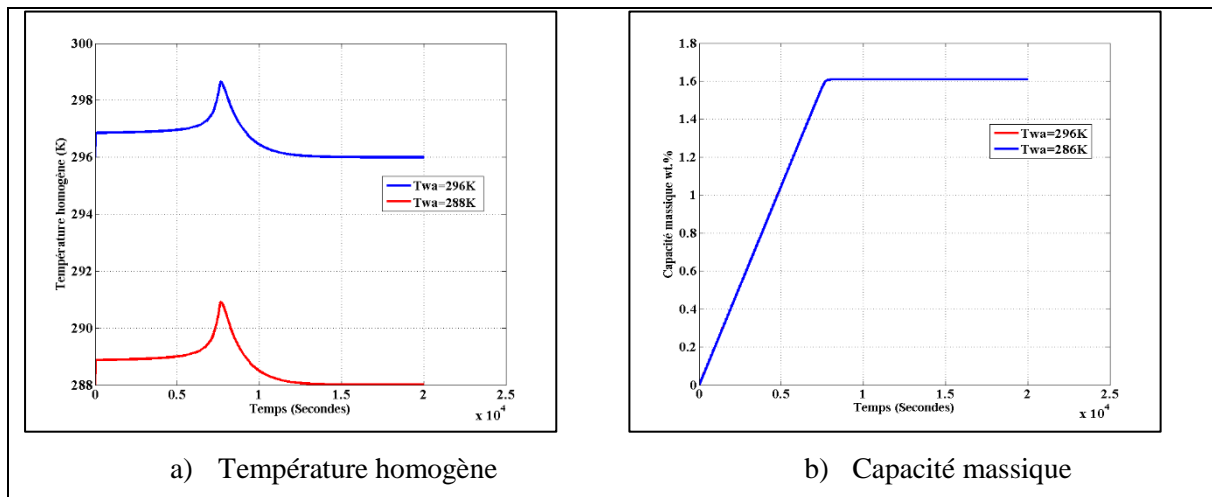


Figure 29 : réponse du système en fonction des températures de refroidissement

## 4.7.2 Désorption

La réaction de désorption d'hydrogène est le mécanisme de libération des atomes d'hydrogène de la structure cristalline du matériau hydrure. Cette réaction démarre quand la pression appliquée est inférieure à la pression d'équilibre sous une température déterminée. Dans ce qui suit, des simulations de la réaction de désorption ont été réalisées selon trois scénarios : désorption sous pression constante, sous une dose initiale et par flux sortant de dihydrogène.

### 4.7.2.1 Désorption sous pression constante

Le phénomène de désorption sous pression constante consiste à connecter le réacteur à une pompe à vide qui assure un niveau de vide désiré dans le temps. Selon la puissance de la pompe le niveau de vide pourra être défini. Ces différents niveaux sont les suivants :

- Vide industriel ou vide primaire : le niveau de vide est de l'ordre de  $10^2$  à  $10^5$  Pa
- Vide moyen : le niveau de vide est de l'ordre de  $10^{-1}$  à  $10^2$  Pa
- Vide poussé : le niveau est de l'ordre de  $10^{-5}$  à  $10^{-1}$
- Ultra-vide : le niveau est inférieur à  $10^{-5}$  Pa.

Afin de visualiser la réponse thermodynamique du réservoir lors de la désorption sous pression constante, une première simulation est réalisée dans les conditions suivantes (tableau 8).

<b>Réservoir réel</b>		
<b>Métal</b>	<b>TiFe<sub>0.9</sub>Mn<sub>0.1</sub></b>	
<b>Paramètres</b>	<b>Valeurs et unités</b>	
$V_g$	0,000924	$m^3$
L	0,280	m
$h_{conv}$	606	$w/m^2 \cdot K$
$\lambda_s$	1,49	$w/m \cdot K$
$\lambda_m$	237	$w/m \cdot K$
U	516	$w/m^2 \cdot K$
$m_s$	4000	g
$m_{MH}$	4000	g
$P_d$	0,01	bar
$P_0$	1	bar
$T_{wd}$	296	K

$T_{out}$	290	K
$\Delta H_d$	29,290	kJ/mole $H_2$
$\Delta S_d$	106,52	J/mole.K
$E_d$	18,700	kJ/mole
$C_d$	22,77	1/s
$C_{pH}$	14,3	J/g.K
$C_{ps}$	0,468	J/g.K
R	8,314	J/mole.K
SC	1	-
$wt_{max}\%$	1,60%	-
$MW_H$	2	g/mole
$MW_{MH}$	104,4	g/mole

Tableau 8 : Paramètres et conditions initiales pour une simulation de désorption à pression constante

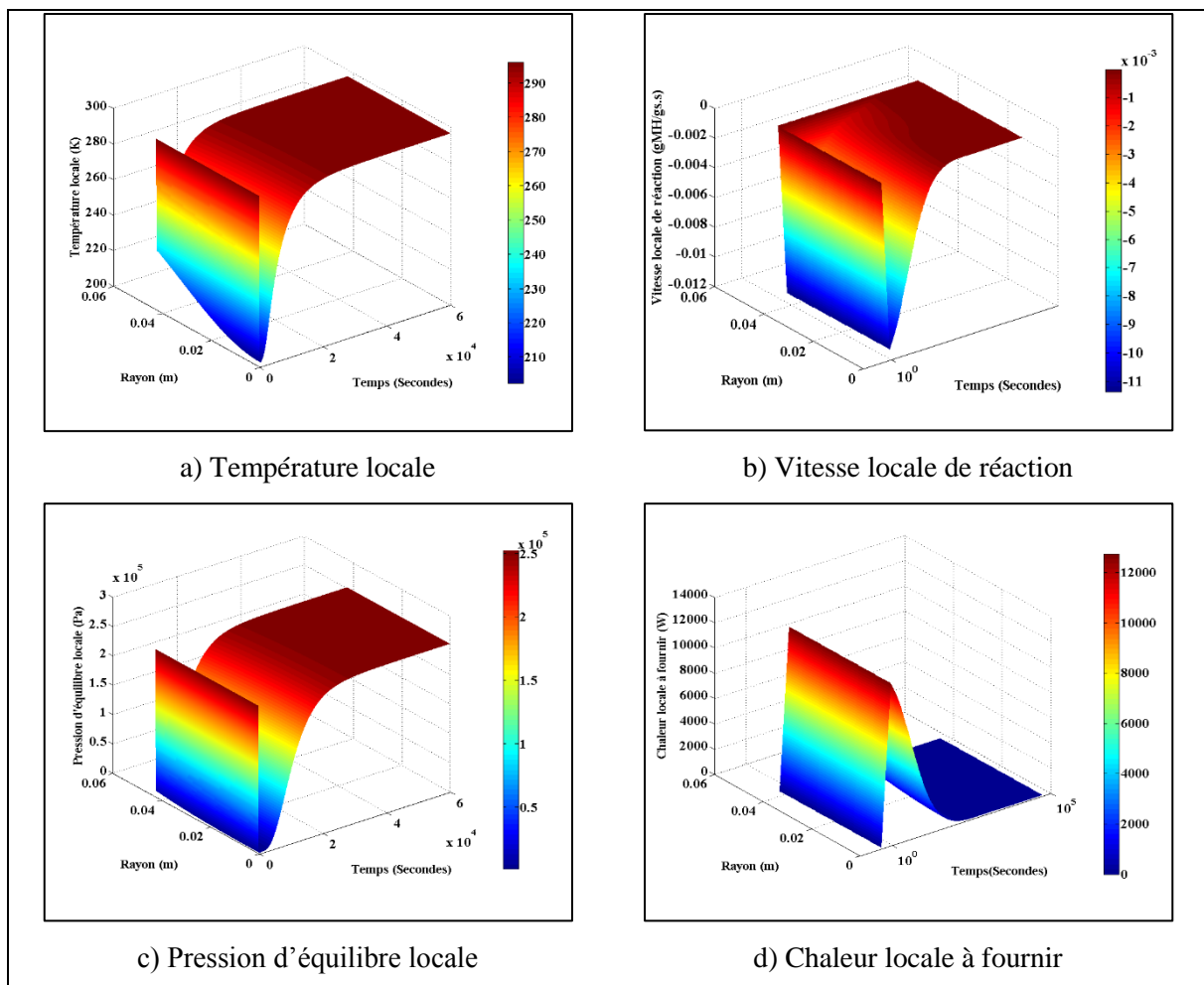


Figure 30: Réponse thermodynamique du système lors de la désorption sous pression constante (0,01 bar)

La figure 30 montre la réponse thermodynamique du réservoir étudié lors de la désorption sous pression constante de 0,01 bar. Le caractère endothermique est bien mis en évidence avec une chute de température au cours de la réaction, davantage marquée au milieu du réacteur où les échanges thermiques avec l'extérieur sont limités. La valeur atteinte à cœur est de 210 K (-63°C). Cette température remonte ensuite et tend vers sa valeur initiale ce qui signifie la fin de la réaction de désorption (figure 30.a).

Par la suite, pour tester l'effet du niveau de vide sur la réaction du système, trois niveaux sont considérés : 0,1 bar, 0,01 bar et 0,001 bar. La convection thermique avec le milieu extérieur retenue est une convection naturelle de 25 W/m<sup>2</sup>.K, la température initiale de l'hydrure est de 296K.

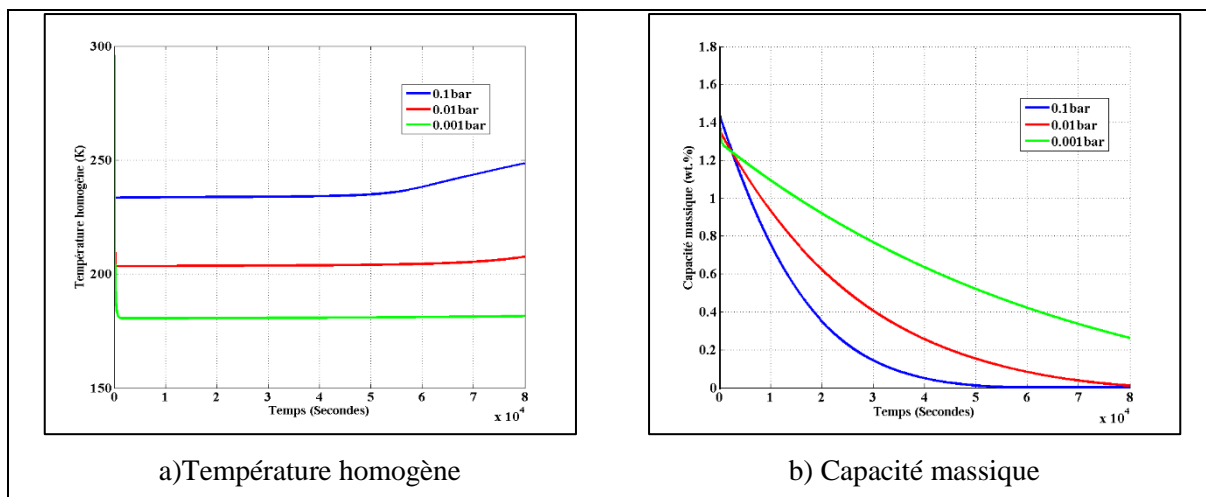


Figure 31 : Comparaison entre le profil homogène de température, et la capacité massique en fonction de la pression de désorption appliquée (pour une convection naturelle : 25 W/m<sup>2</sup>.K)

La figure 31.a présente le profil homogène de température du réacteur lors de la désorption sous pression constante. Lorsqu'une pression de 0,001 bar est appliquée, la température décroît fortement et atteint une valeur de 180 K (-93°C). Cette température reste quasi constante durant la réaction car la convection thermique est réduite. Par contre, avec une pression de 0,01bar et de 0,1bar respectivement, la température décroît pour atteindre 200 K (-73°C) et 230K (-43°C). Les évolutions temporelles des températures homogènes sont mises en parallèle des évolutions de capacités massiques pour les trois pressions (Figure 31). Les temps de vidange sont respectivement de 50000 s (13,9 h), 80000 s (22.2 h) et 120000 s (33.3 h) pour des pressions de 0,1, 0,01 et 0,001 bar. La forte chute de température pour les pressions de 0,01 et 0,001 bar entraîne une forte chute de la force motrice de désorption et un ralentissement de la réaction de vidange du réservoir.

Nous étudions ensuite l'effet de la température de chauffage sur le temps de vidange du



réservoir. Pour cela trois valeurs ont été testées 296, 313 et 350 K, couplées à une convection thermique de  $229 \text{ W/m}^2.\text{K}$ , (la vitesse de l'eau circulant sur la surface extérieure est de  $0,001 \text{ m/s}$ ) et à une pression de désorption appliquée de  $0,1\text{bar}$ . Une comparaison entre des profils homogènes de température montre un retour plus rapide aux conditions initiales lorsque le chauffage est plus important, ici  $350 \text{ K}$  (figure 32) induisant une réduction du temps de vidange.

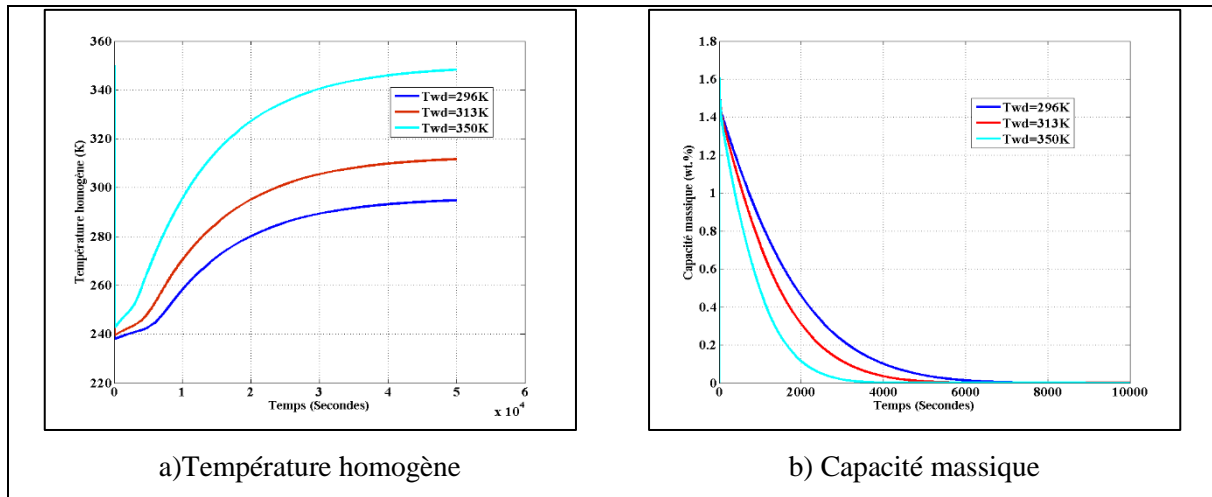


Figure 32 : Comparaison entre le profil homogène de température, et la capacité massique en fonction de la température de chauffage (avec une convection thermique de  $229 \text{ W/m}^2.\text{K}$ )

Le temps de vidange sous  $296\text{K}$  et  $229\text{W/m}^2.\text{K}$  est réduit d'un facteur 8 par rapport à celui sous  $296\text{K}$  et  $25\text{W/m}^2.\text{K}$ . Entre ( $296\text{K}$ ,  $229\text{W/m}^2.\text{K}$ ) et ( $350\text{K}$ ,  $229\text{W/m}^2.\text{K}$ ) nous constatons cette fois une réduction d'un facteur 2. Faire circuler de l'eau sur la surface extérieure du réservoir avec une vitesse de l'ordre de  $0,001 \text{ m/s}$  (eau quasiment stagnante) sous une température de chauffage de  $350 \text{ K}$  permet de réduire le temps de vidange d'hydrogène d'un facteur 16. La figure 33 (a, b et c) montre les évolutions temporelles de la température, de la vitesse de réaction et de la capacité massique lorsque la température de chauffage est de  $350 \text{ K}$ , la pression appliquée de  $0,1 \text{ bar}$ , pour différentes valeurs de convection thermique (Tableau 4). Nous vérifions que l'augmentation du coefficient de convection thermique favorise la remontée de la température vers sa valeur initiale, et que la vitesse homogène de désorption atteint sa valeur maximale quand les échanges sont importants. La figure 33.d montre l'évolution décroissante du temps de vidange en fonction des coefficients de convection thermique. A partir d'une convection thermique supérieure à  $2100\text{W/m}^2.\text{K}$ , la décroissance du temps de vidange est faible et il semble exister un temps de vidange limite.

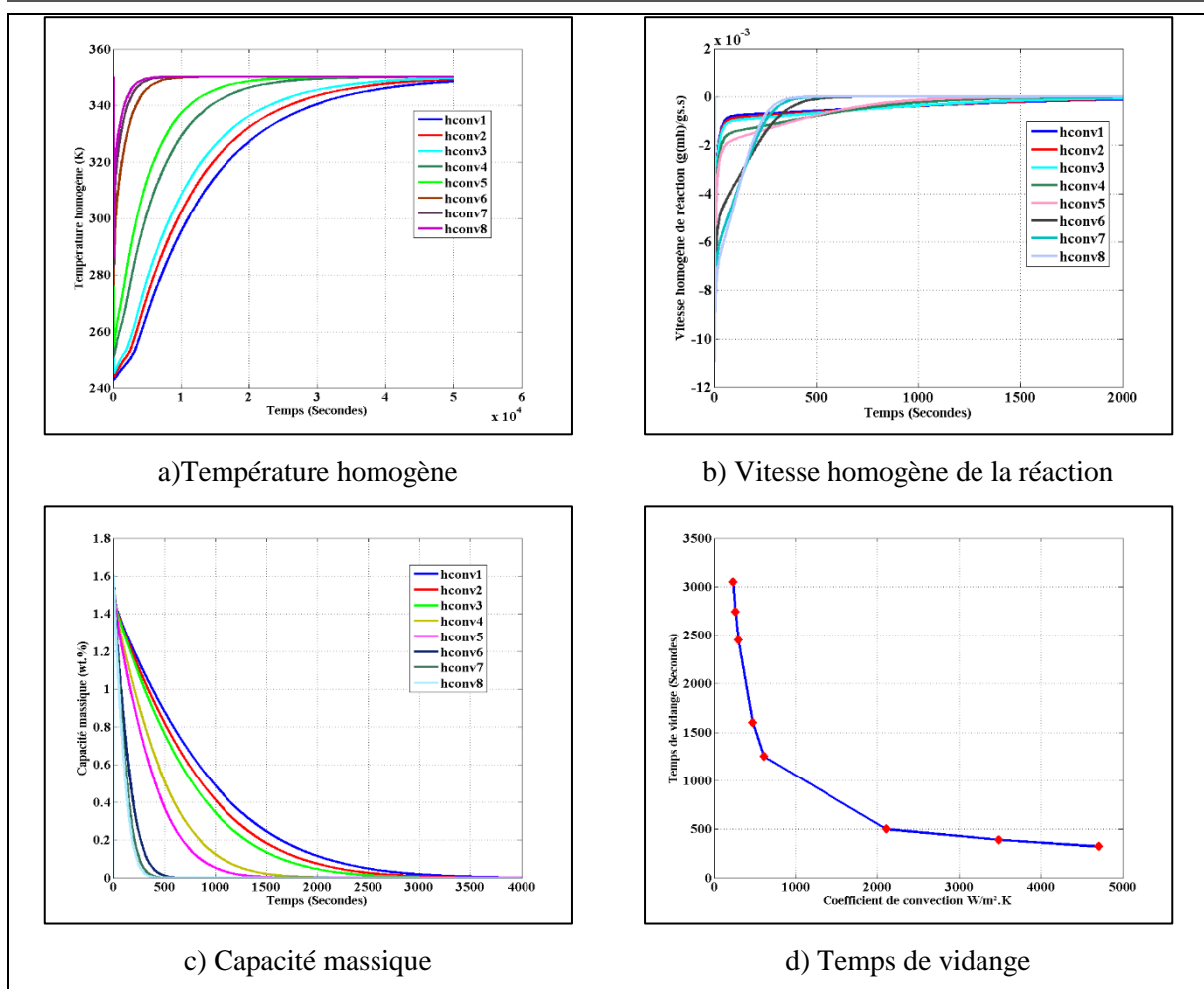


Figure 33 : Comparaison entre le profil homogène de température et la capacité massique en fonction des coefficients de convection (350K)

#### 4.7.2.2 Désorption sous une dose initiale (Méthode de Sievert)

La désorption sous une dose initiale revient à la méthode de Sievert, cette méthode qui s'appelle encore méthode manométrique, consiste à désorber l'hydrogène dans un volume tampon. Un schéma simplifié pour cette méthode de déchargement est celui déjà présenté en figure 12. Dans la suite, le volume tampon utilisé est de  $0,045 \text{ m}^3$  (45 l) (même volume choisi que dans le cas d'absorption). Comme précédemment, une première simulation est mise en œuvre afin d'illustrer la réponse locale en température, vitesse de désorption, pression d'équilibre et en chaleur générée (figure 34). Les commentaires établis pour la désorption sous pression constante peuvent être repris ici.

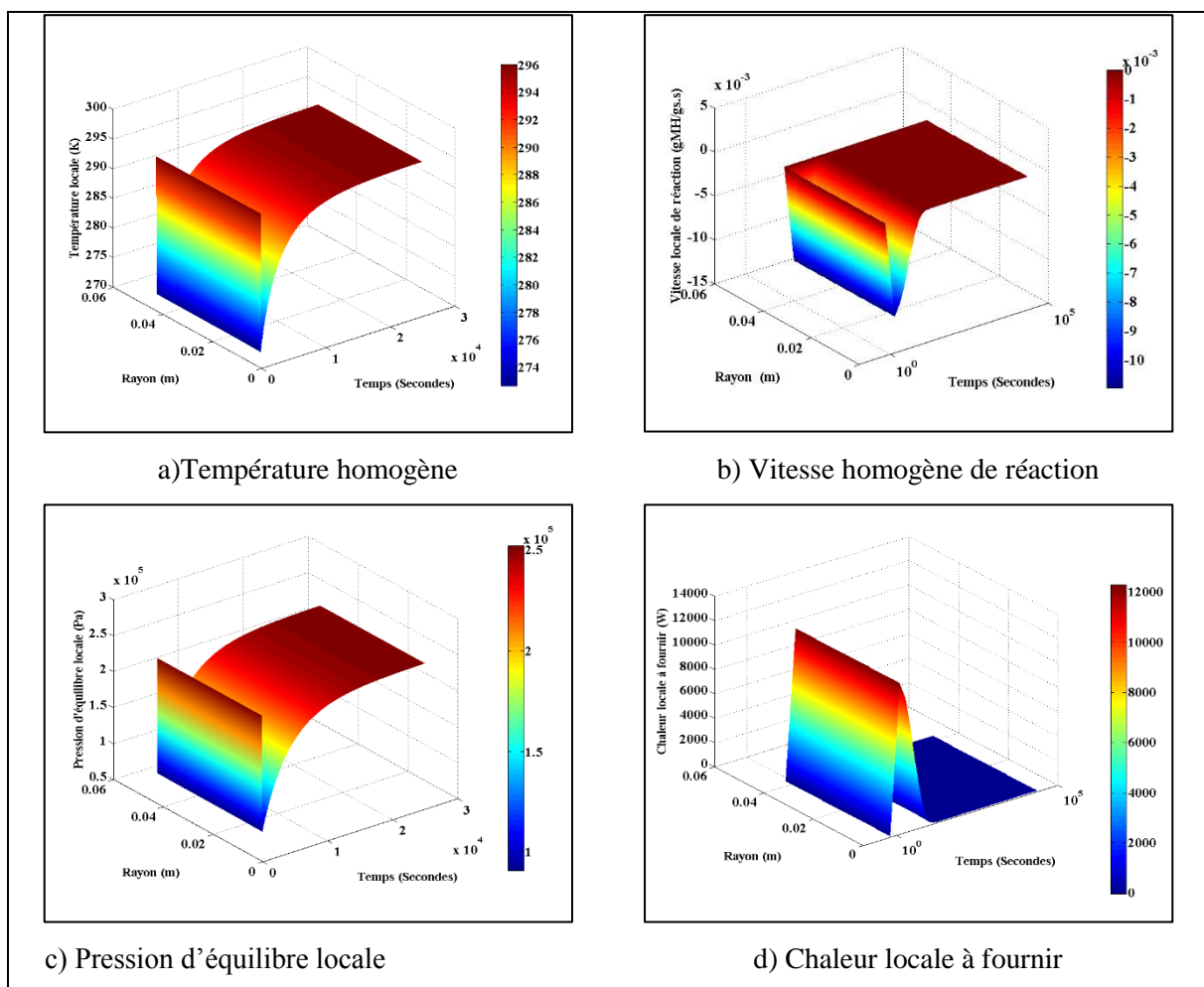


Figure 34 : Réponse thermodynamique du système lors de la désorption sous une dose initiale (0,1bar), et 25 W/m<sup>2</sup>.K

Puis, dans la même configuration, d'autres pressions (0,1, 0,01 et 0,001 bar) sont testées, toujours dans le cas d'une convection thermique naturelle. La figure 35 montre une comparaison de l'évolution temporelle de la température homogène et de la capacité massique en fonction des doses initiales appliquées. Il apparaît que le profil de température est le même pour toutes les doses appliquées, la valeur minimale de cette la température est de 272 K (-1°C). Dans ce cas, la capacité massique finale est de 1.42 wt.%, la désorption est donc faible. Pour expliquer ce résultat, on se réfère à la vitesse de réaction et à la force motrice de désorption. La pression de dihydrogène change dans le volume libre (volume mort + volume tampon), et augmente pour atteindre la pression d'équilibre, ce qui induit une réduction de la force motrice. L'application d'un niveau de vide poussé n'apporte pas de réduction du temps de vidange de l'hydrogène dans le cas de désorption sous une dose initiale.

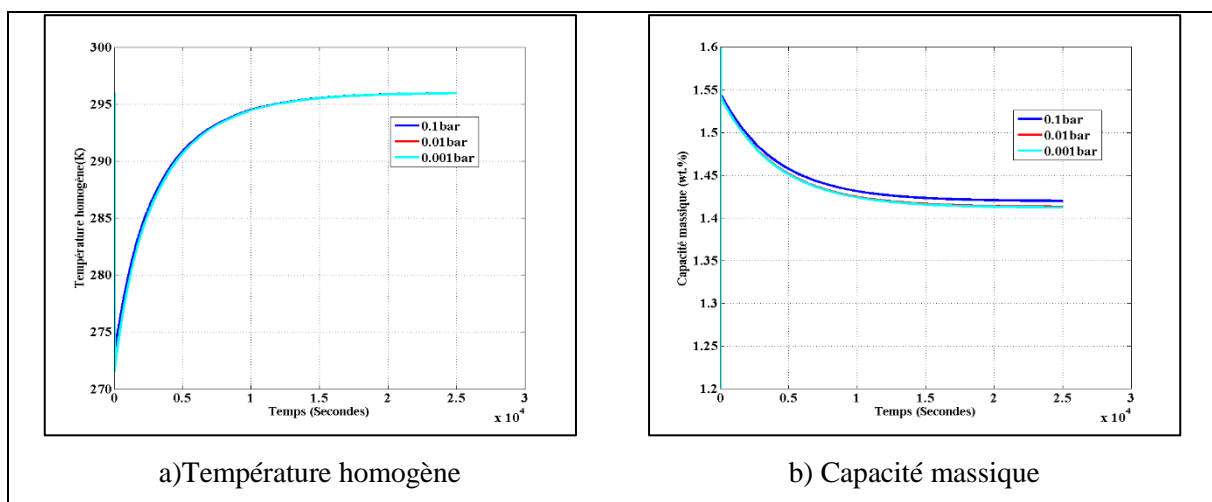


Figure 35 : Comparaison entre le profil homogène de température, et la capacité massique en fonction de la pression de désorption appliquée ( $25 \text{ W/m}^2.\text{K}$ )

Pour cette méthode de déchargement, l'effet de la température de l'eau pour une convection thermique de  $229 \text{ W/m}^2.\text{K}$  a été étudié. L'augmentation de la température de chauffage (296, 313 ou 350K) conduit à une plus grande cinétique de désorption. La capacité massique finale lors du chauffage sous 350K est 0,4 wt.% (désorption de 1,2 wt. %).

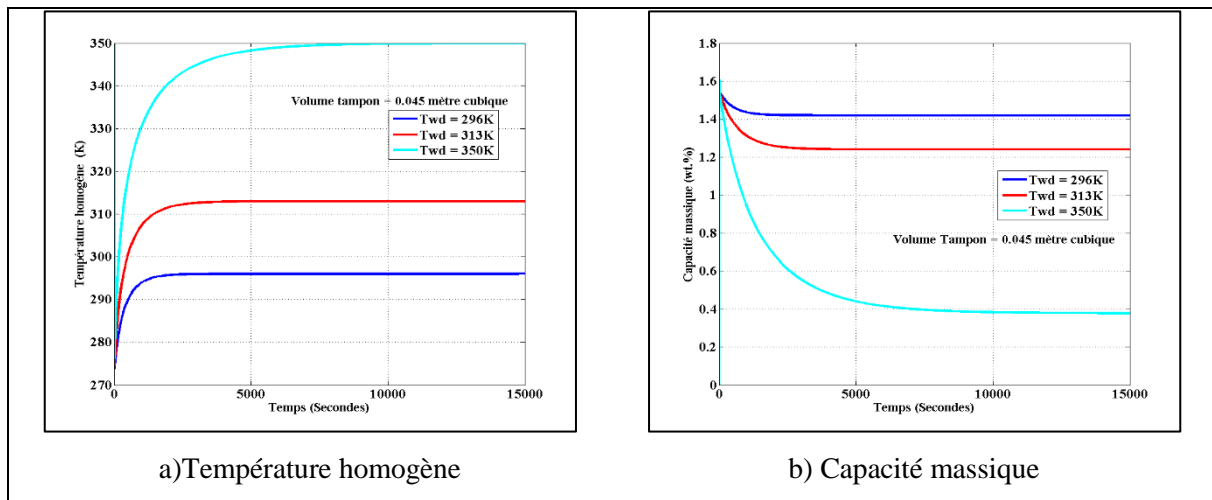


Figure 36 : Comparaison entre le profil homogène de température et la capacité massique en fonction des températures de chauffage ( $229 \text{ W/m}^2.\text{K}$ )

Comme montré (figure 36), le chauffage sous 350K a conduit à la meilleure capacité massique désorbée. La recherche de la minimisation du temps de vidange pousse à tester des valeurs plus élevées de convection thermique sous cette même température (350K). Une comparaison est présentée en figure 37. La minimisation en temps de vidange est liée à l'accroissement des cinétiques de désorption, qui est du à l'augmentation de la vitesse de l'eau circulante, assurant ainsi un apport plus rapide de la chaleur depuis l'extérieur vers le réservoir.

La plus grande valeur de convection thermique a donné une cinétique de désorption de l'ordre

de 0,01 g(MH)/g<sub>S</sub> et un temps de vidange de 1100 s (0,3 h), par contre la quantité désorbée reste la même (elle est toujours reliée au volume libre du système).

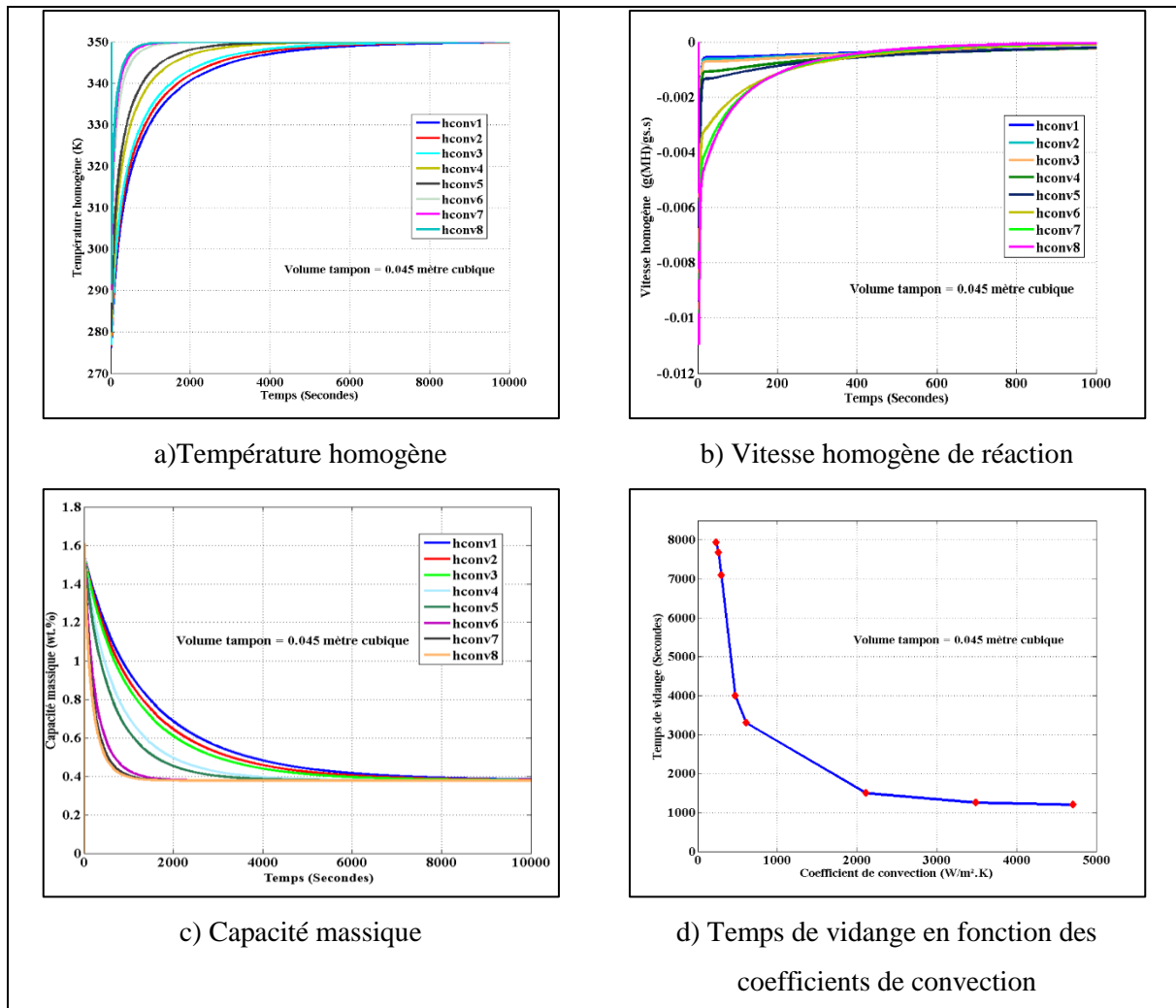


Figure 37: Comparaison de la réponse thermodynamique (Température de chauffage de 350K avec différents coefficients de convection)

#### 4.7.2.3 Désorption sous flux sortant et couplage avec une pile à hydrogène

Le couplage entre un réservoir d'hydrure et une pile à hydrogène peut être décrit physiquement par une alimentation en dihydrogène de la pile sous forme d'un flux sortant du réservoir. Comme déjà discuté (chapitre 1, section 1.5.2.3), une pile à hydrogène est un dispositif qui produit de l'électricité en consommant de l'hydrogène et de l'oxygène. Couplée à la génération d'électricité, il y a une production de chaleur et de vapeur d'eau.

Le couplage entre un réservoir d'hydrure et une pile à hydrogène PEMFC se traduit par deux interactions :

- le dihydrogène fourni par le réservoir est consommé par la pile pour délivrer un courant électrique.

- la chaleur générée par la pile à hydrogène, pourra être fournie au réacteur afin d'augmenter l'efficacité de la réaction de désorption.

Cette deuxième interaction, a été étudiée [22, 23], et il a été montré expérimentalement que le couplage thermique entre une pile à hydrogène (PEMFC) et un réservoir à hydrure améliore l'efficacité et les performances du système complet.

Amener la chaleur générée par la pile à hydrogène au réservoir d'hydrure peut être effectué par un système d'échangeur thermique, avec un fluide caloporteur, ou avec des caloducs (heat pipes).

Les heat pipes sont des dispositifs permettant la transmission de chaleur d'une façon efficace et des pertes minimisées sur des distances importantes [24]. Le grand avantage d'un heat pipe est que le transfert thermique s'effectue avec un faible écart de température entre la source et la cible. Pour le cas du couplage thermique entre un réservoir à hydrure et une pile à hydrogène, Chung et al [25] ont mis en évidence une augmentation du taux de désorption de 44% par l'utilisation des heat pipes.

Dans la suite, la réponse thermodynamique du réservoir est étudiée en fonction du flux de dihydrogène sortant du réservoir. Les valeurs de ce flux, directement corrélées au courant délivré par la pile, sont indiquées dans le tableau 9.

On rappelle (Eq.I.24) que la loi de Faraday est utilisée pour calculer le flux de dihydrogène nécessaire pour que la pile débite un courant électrique ( $I$ ) bien déterminé

Deux hypothèses de fonctionnement sont considérées lors de la modélisation du couplage de la pile avec un réservoir à hydrure :

- la pression de sortie de dihydrogène (entrée de la pile) est supérieure à 1,2 bar
- Il n'y a pas de flux de dihydrogène sortant de la pile, la quantité qui entre est totalement consommée

Courant débité (A) par la pile PEMFC et le flux d'hydrogène correspondant (g/s)			
PEMFC ( $N_{fc}=200$ cellules, $S=100$ cm <sup>2</sup> , $P_{nominale}=1kW$ )			
$I_1 = 0,5$ A	$I_2 = 1$ A	$I_3 = 1,5$ A	$I_4 = 5$ A
$f_1 = 0,00103$ g/s	$f_2 = 0,00207$ g/s	$f_3 = 0,00310$ g/s	$f_4 = 0,0103$ g/s

Tableau 9 : Courant électrique de sortie de pile et flux de dihydrogène correspondants

Les premières simulations consistent à faire une comparaison des réponses thermodynamiques lors de la désorption en fonction de différents flux de dihydrogène, en l'absence de régulation thermique (convection naturelle 25 W/m<sup>2</sup>.K). Le temps de couverture désigne la durée, pendant laquelle le réservoir alimente la pile en dihydrogène sous les bonnes conditions de pression et de flux. Ce temps sera identifié avec notre modèle thermodynamique en satisfaisant la condition d'une pression dans le volume libre supérieure à 1,2 bar.

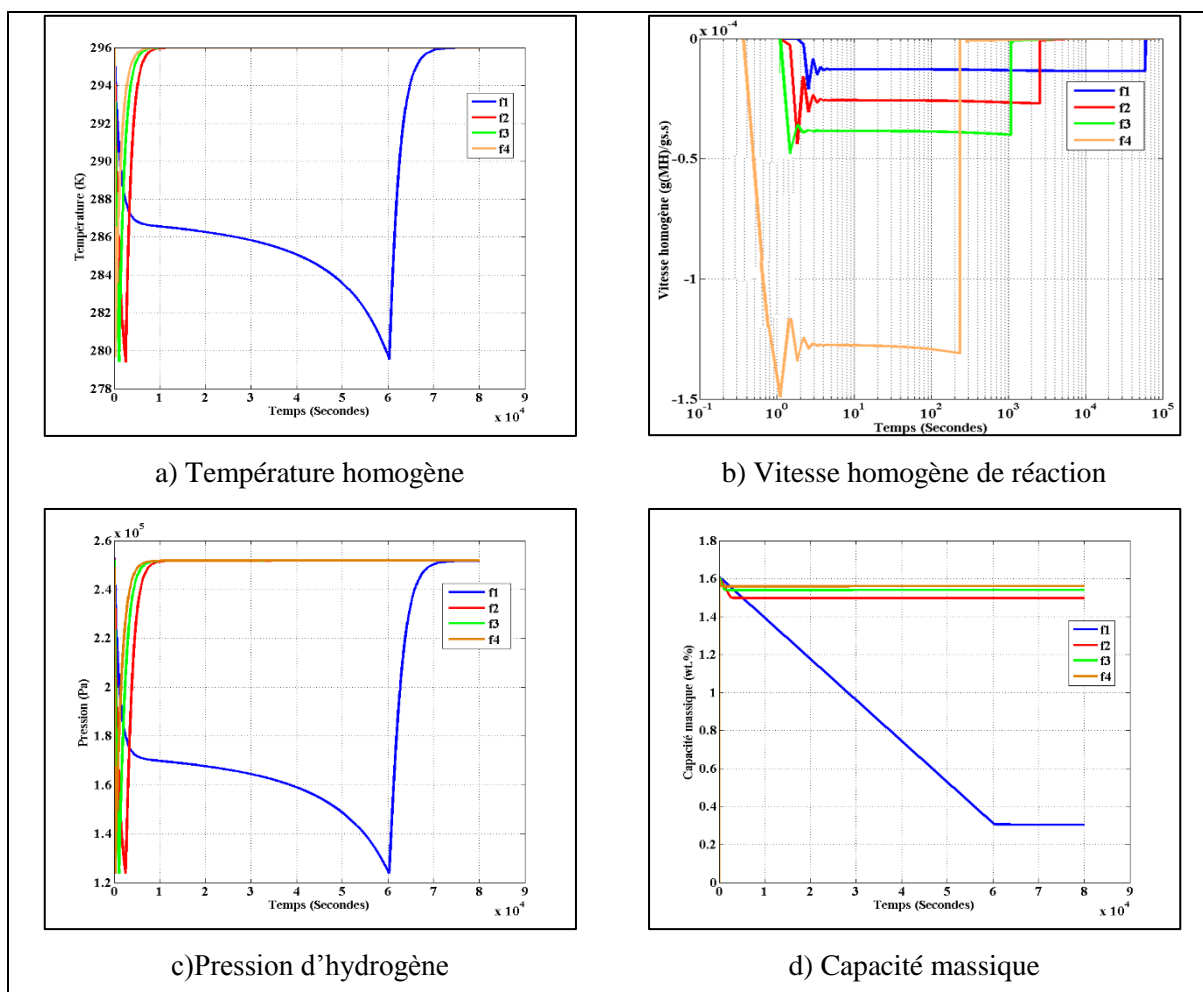


Figure 38 : Réponse thermodynamique du système lors de la désorption sous flux constant (avec une convection thermique de 25 W/m<sup>2</sup>.K)

La figure 38 représente la réponse thermodynamique homogène du réservoir lors de la

désorption sous flux constant, avec une température initiale de l'hydrure de 296 K. Une comparaison entre les profils temporels de la température homogène est établie pour toutes les valeurs de flux sortant de dihydrogène. Cette température décroît pour tous les flux et atteint un minimum de 280 K (7°C), sur des durées de plus en plus courtes lorsque le flux de dihydrogène augmente. A cette température, la pression du réservoir tombe à 1,2 bar, pression à laquelle la pile à hydrogène ne fonctionne plus. La figure 38.c montre l'évolution temporelle de la pression de dihydrogène dans le volume libre (volume mort) en fonction des flux sortants, lorsque cette pression devient inférieure à 1,2bar, le système sera incapable de fournir du dihydrogène à la pression appropriée. (A noter que les instabilités dans les courbes de la figure 38.b proviennent de la méthode de résolution numérique (schéma explicite) et plus précisément du pas de temps).

Pour pallier le problème de défaillance du réservoir et augmenter le temps de couverture pour les différents niveaux de flux, plusieurs solutions peuvent être envisagées.

La figure 39 représente l'algorithme proposé pour augmenter le temps de couverture en dihydrogène, qui est explicité ci-après. Après avoir initialisé tous les paramètres d'entrée et déterminé la géométrie du réservoir, le modèle prédit le temps de couverture en dihydrogène pour un flux de désorption bien déterminé. Si ce temps est inférieur à la consigne, il y aura quatre stratégies pour l'améliorer. La première stratégie consiste à augmenter la masse de la poudre d'alliage dans le réservoir, la deuxième prévoit de changer les dimensions du réservoir pour augmenter le volume libre, le troisième vise à ajouter un volume tampon (en gardant les mêmes dimensions géométriques du réservoir), et la quatrième à augmenter la température de gestion thermique. Si la nouvelle configuration du système issue de l'application d'une des stratégies précédentes apporte une amélioration sur le temps de couverture, alors elle sera retenue par les concepteurs.



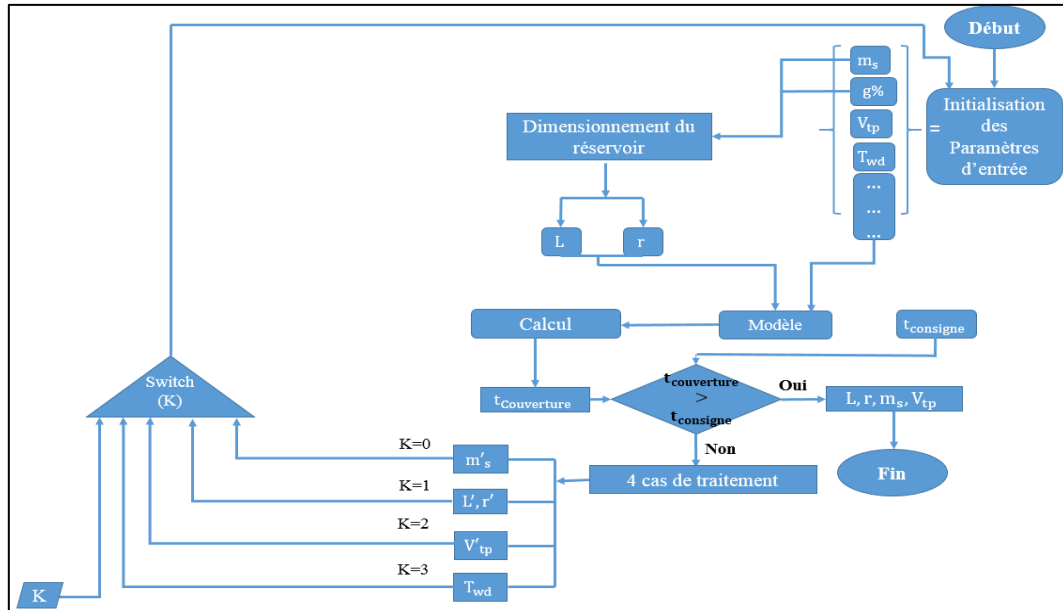


Figure 39 : Algorithme à suivre pour améliorer le temps de couverture en dihydrogène pour une pile à hydrogène PEM

Dans cette étude, les dimensions du réservoir et la masse de l'hydrure sont fixées (seules les stratégies 3 et 4 sont étudiées). Le cas le plus défavorable de désorption est celui du flux ( $f_4 = 0.103 \text{ g/s}$ ), et des améliorations sont attendues pour augmenter son temps de couverture. Dans la suite, l'ajout d'un volume tampon est étudié, et le pourcentage d'amélioration du temps de couverture est déterminé. Les valeurs des volumes tampons utilisés dans les simulations sont indiquées dans le tableau 10.

Volume tampon (m <sup>3</sup> )			
$V_1 = 0,010$	$V_2 = 0,020$	$V_3 = 0,035$	$V_4 = 0,045$

Tableau 10 : volumes tampons ajoutés au réservoir

Nous choisissons de conserver une quantité constante de dihydrogène entre la première configuration (poudre d'hydrure + volume libre) et la seconde configuration (poudre d'hydrure + volume libre + volume tampon). Ainsi, selon cette contrainte, la masse de la poudre à considérer dans la seconde configuration peut être calculée comme suit :

$$m'_s = m_s - \frac{1}{\text{wt. \%}_{\max}} \left( \frac{(K-1)V_{\text{pore}}P_d MW_{\text{H}_2}}{RT} \right) \quad \text{Eq.IV.55}$$

Où K est calculé selon la formule suivante :

$$K = \frac{V_{\text{pore}} + V_{\text{tampon}}}{V_{\text{pore}}} - 1 \quad \text{Eq.IV.56}$$

Et  $P_d$  est la pression initiale dans le réservoir juste avant le début de la désorption.

La figure 40 présente l'effet de l'ajout du volume tampon sur la réponse thermodynamique du réservoir lors de la désorption sous flux constant ( $f_4 = 0,103 \text{ g/s}$ ). La chute brutale de température est progressivement retardée lorsque le volume tampon augmente, simultanément la remontée de la température à sa valeur initiale se fait plus lentement (figure 39.a). La vitesse homogène de réaction diminue avec l'augmentation du volume tampon, ce qui induit une désorption plus douce et permet de retarder l'interruption de la réaction. Avec ce traitement, la capacité massique a évolué mais d'une façon faible (figure 40.c) en introduisant un facteur d'amélioration de 3 sur le temps de couverture (de 230 à 700 secondes) (figure 40.d).

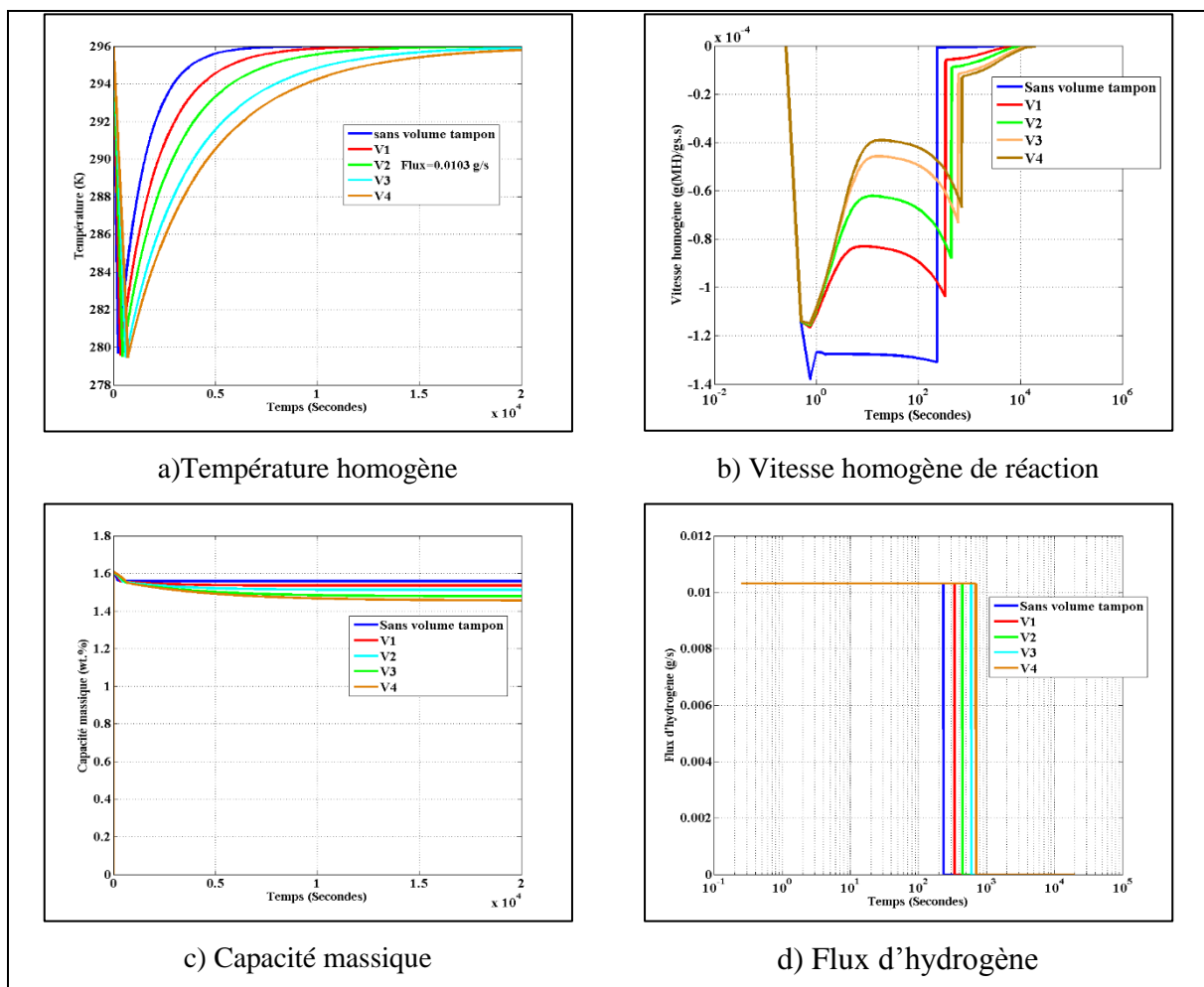


Figure 40 : Réponse thermodynamique lors de la désorption sous flux constante, pour des différentes valeurs du volume tampon

Ce nouveau temps de couverture reste inacceptable au regard du fonctionnement du système (la quantité d'hydrogène désorbée est inférieure à 0,17 wt.% dans le meilleur des cas). En conséquence, nous envisageons maintenant la quatrième stratégie. Le réservoir est régulé thermiquement sur sa surface extérieure, le coefficient de convection est de  $229 \text{ W/m}^2\text{K}$ , et trois températures d'eau sont considérées : 296, 313 et 350 K. La réponse du système est représentée

dans la figure 41. Le profil homogène de la température (figure 41.a) indique que lorsque la température de chauffage est augmentée, la température minimale du réservoir est atteinte après un délai plus long favorisant ainsi la capacité du réservoir à alimenter la pile à hydrogène. A 350K, ce minimum est atteint après 11000 s (3 h), alors qu'il est atteint au bout 5000s (1,38 h) à 296K (figure 41.d). La figure 41.b montre que la gestion thermique du réservoir permet, consécutivement au pic initial, de stabiliser les vitesses homogènes de réaction à des niveaux intéressants (non négligeables) et confirme son intérêt pour assurer une meilleure désorption de l'hydrogène. Cet effet est aussi visible sur la capacité massique (figure 41.c) qui atteint 0 wt.% (désorption totale) lorsque la température de chauffage est supérieure à 313 K.

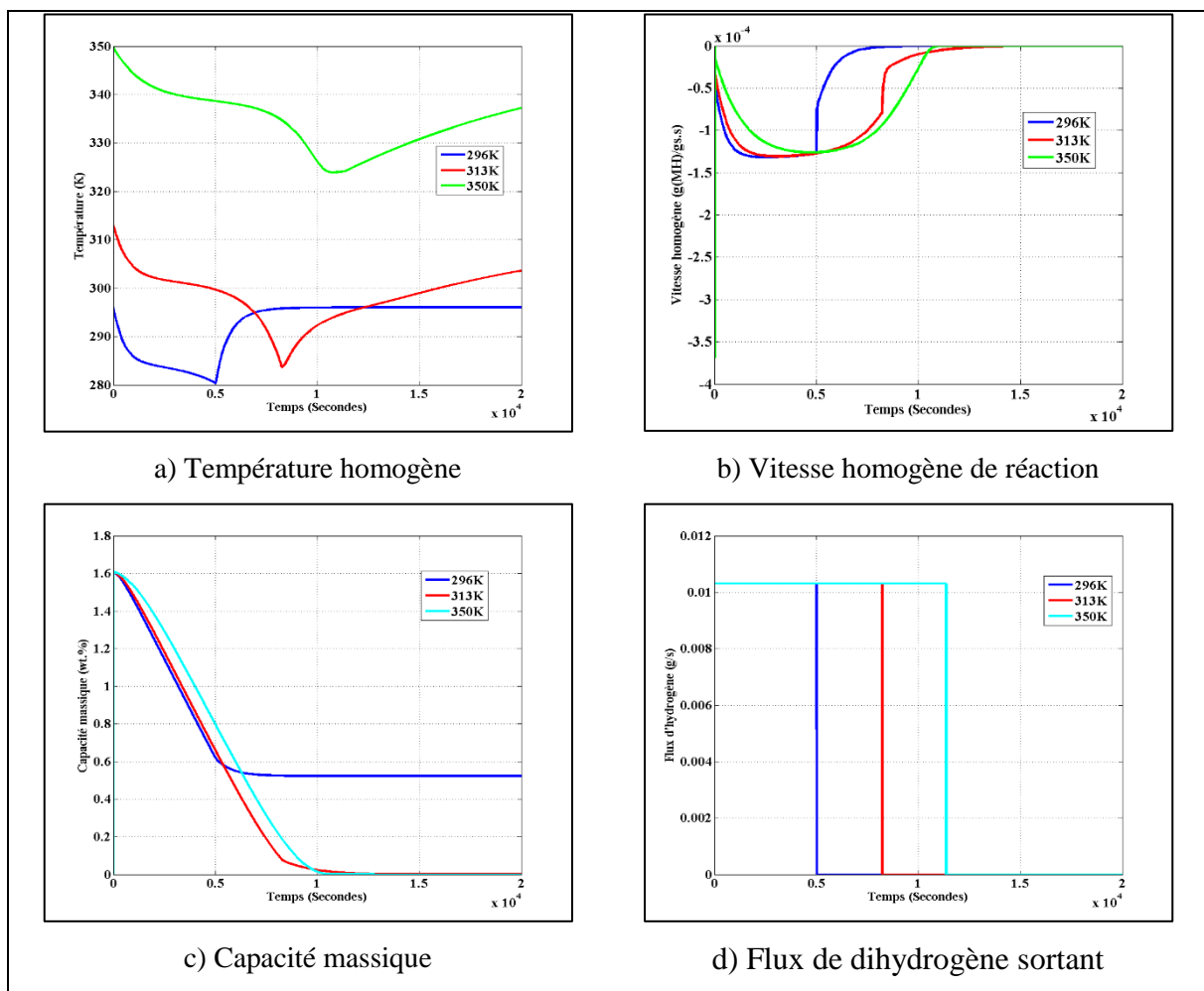


Figure 41: Réponse thermodynamique lors de la désorption sous flux constant, pour différentes températures de régulation de la surface extérieure du réservoir

L'effet du coefficient de convection thermique forcée est enfin étudié (figure 42). On constate que la température homogène décroît moins fortement lorsque le coefficient de convection augmente, bien que la vitesse homogène de la réaction soit plus importante (figure 42.b). La pente à l'origine de la courbe de vitesse homogène de réaction augmente avec la convection

thermique, ce qui induit une cinétique rapide au début de la réaction et réduit en conséquence le temps de couverture en dihydrogène (figure 42.c et figure 42.d).

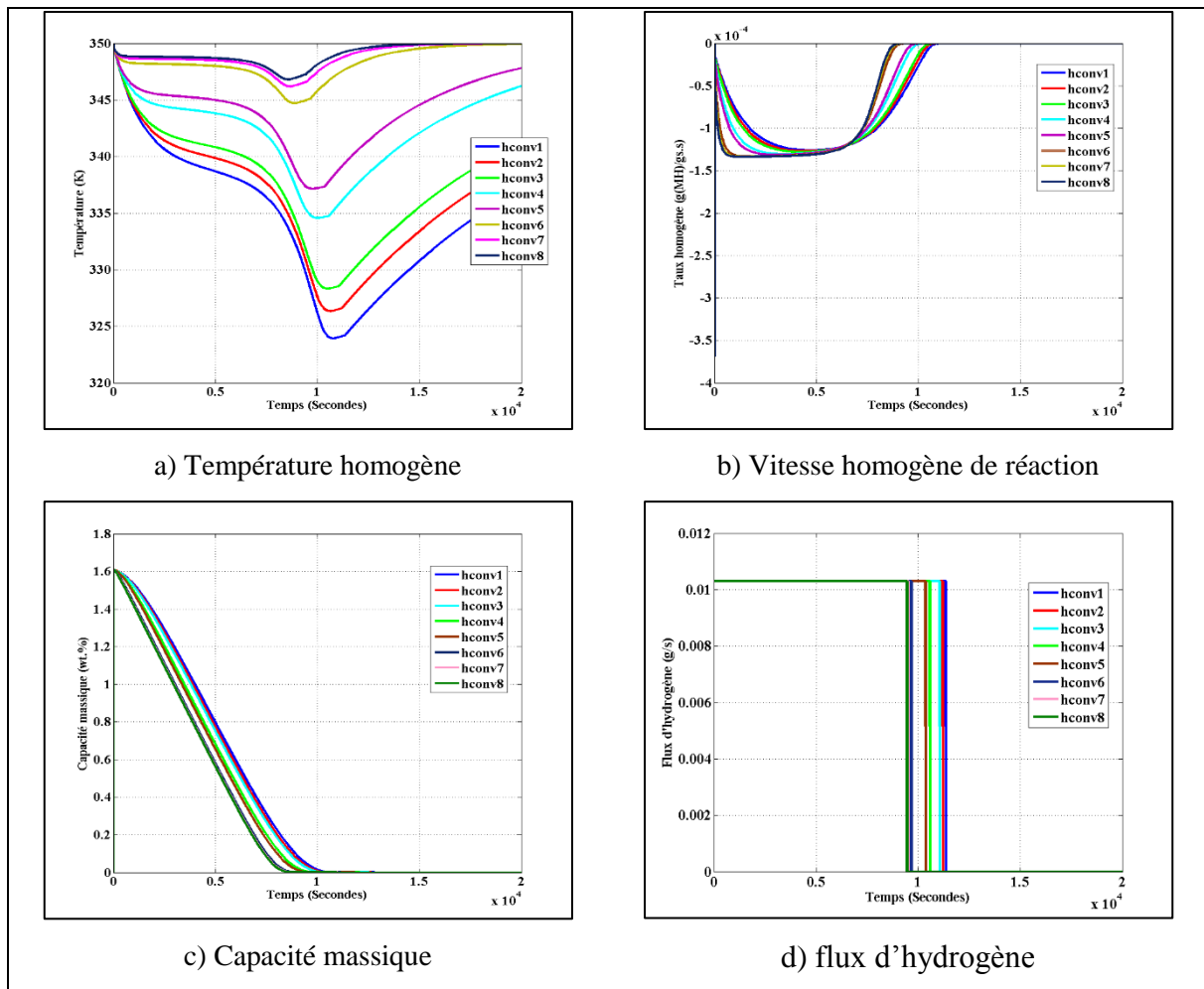


Figure 42: Réponse thermodynamique lors de la désorption sous flux constant pour différents coefficients de convection avec une régulation de la surface extérieure du réservoir à 350K

## 4.8 Analyse de sensibilité

Les problèmes majeurs rencontrés lors d'une résolution numérique sont la simplification des équations mathématiques complexes utilisées lors de la description d'un phénomène physique et la réduction du nombre important de paramètres d'entrée. L'identification des facteurs qui ont le plus grand poids dans un modèle donne au programmeur la possibilité de simplifier ses équations et de passer d'un modèle complexe à un modèle réduit.

La technique d'identification des paramètres d'entrée les plus influents sur une/ (des) variable(s) de sortie est à la base des analyses de sensibilité d'un modèle utilisé. Une telle méthode de sensibilité a été proposée par Morris [26]. Le principe de base de cette méthode est d'imposer une perturbation à un paramètre d'entrée et à regarder l'effet de cette perturbation

sur la variable de sortie choisie. Cette perturbation est ensuite appliquée en série (chaque paramètre d'entrée pris séparément).

L'effet de la perturbation d'un paramètre d'entrée est calculé en utilisant la relation:

$$E_i = \left| \frac{f(x + \varepsilon e_i) - f(x)}{\varepsilon} \right| \quad \text{Eq.IV.57}$$

où  $f$  représente le variable de sortie,  $x$  le paramètre d'entrée,  $\varepsilon$  la perturbation et  $e_i$  la direction de cette perturbation. Les deux mesures de sensibilité réalisées dans cette méthode sont :

- La moyenne des effets de perturbation  $E_i$  ( $\mu$ =moyenne ( $E_i$ ))
- L'écart-type de ces effets ( $\sigma$  =écart type ( $E_i$ ))

Un diagramme présentant les résultats typiques d'une analyse de sensibilité est montré sur la figure 43. Il présente trois zones de regroupement des paramètres d'entrées : zone 1, zone 2 et zone 3. La zone 1 regroupe les paramètres d'entrée qui n'ont aucun effet sur la variation de la variable de sortie, les moyennes des effets élémentaires sont proches de zéro, ainsi que leurs écarts-types. La zone 2 regroupe les paramètres d'entrée dont les moyennes des effets élémentaires ne sont pas négligeables, mais leurs écart-types le sont, ces paramètres ont une influence linéaire sur la variable de sortie. Dans la zone 3, on trouve les paramètres ayant le plus d'influence sur la variable de sortie, l'effet est non linéaire et d'éventuelles interactions existent entre eux.

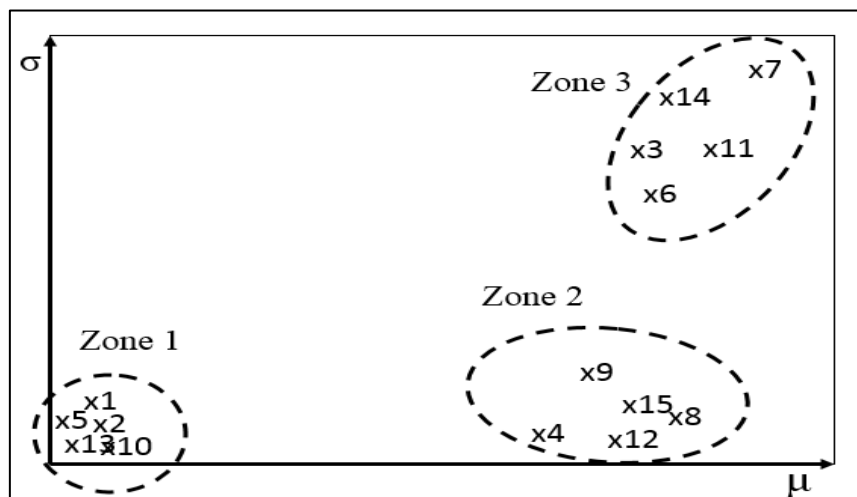


Figure 43 : Diagramme d'une analyse de sensibilité

L'analyse de sensibilité basée sur la méthode de Morris a été appliquée à notre modèle en se servant de l'application SIMBAD [27] développée sous MATLAB par **Scott Cogan**, chercheur à l'institut FEMTO-ST, Département Mécanique Appliquée. La variable de sortie choisie est la

vitesse de réaction. Deux analyses sont réalisées : pour la réaction d'absorption d'une part, pour la réaction de désorption d'autre part.

Cette étude a été réalisée dans le cas d'une absorption sous une dose initiale (méthode de Sievert). La figure 44 montre le résultat de cette analyse de sensibilité. Les paramètres d'entrée les plus influents sur le taux d'absorption sont les suivants :

- l'énergie d'activation du matériau ( $E_a$ ) : ce terme est une propriété chimique du matériau présente dans la loi d'Arrhenius qui décrit la cinétique chimique de l'hydrogénation. Afin de pouvoir changer ce terme (le réduire par exemple), un changement de la composition chimique est requis. Les traitements mécaniques ne modifient pas cette propriété.
- l'enthalpie et l'entropie de formation de l'hydruire : ces grandeurs thermodynamiques caractérisent l'état d'un système (en particulier l'énergie pour le créer). En jouant sur la composition chimique du matériau, ces deux paramètres changent ce qui conduit à modifier les pressions des plateaux d'équilibre. Le but est de faire baisser ces pressions pour augmenter les forces motrices et les cinétiques simultanément.
- la température de refroidissement : cette température influence la pression d'équilibre et en conséquence les cinétiques.

Les autres paramètres n'influent pas sur les cinétiques, leurs effets sont négligeables.

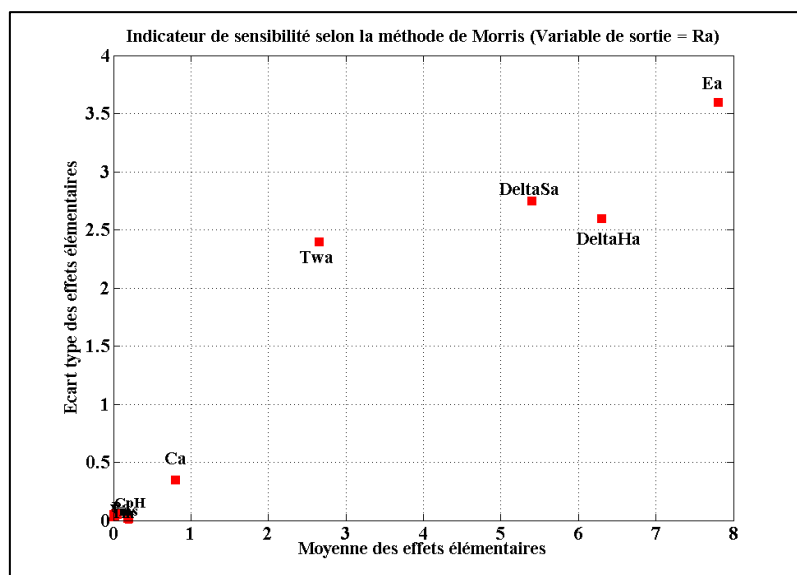


Figure 44: Indicateur de sensibilité pour la phase d'absorption

Pour la phase de désorption, l'étude de sensibilité est également entreprise dans le cas d'une désorption avec une dose initiale. On remarque que les paramètres d'entrée influant sur les

cinétiques de désorption sont les mêmes que dans le cas de l'absorption.

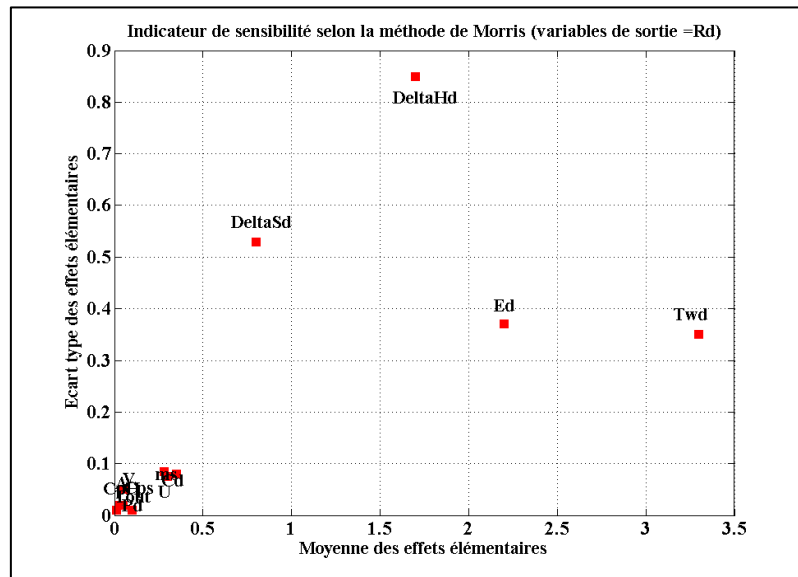


Figure 45 : Indicateur de sensibilité pour la phase de désorption

## 4.9 Conclusions

Dans ce chapitre, une description thermodynamique d'un réservoir cylindrique dédié au stockage solide d'hydrogène est présentée. Le modèle construit est basé sur les principes de conservation de l'énergie, de conservation de la masse et sur l'équilibre chimique. Il est résolu par la méthode numérique des différences finies selon le schéma explicite. Le réservoir étudié est dimensionné selon la masse de la poudre d'alliage introduite et le pourcentage d'expansion au cours de la réaction d'hydruration. Les dimensions ont été calculées pour une masse de 4 kg de poudre de  $TiFe_{0.9}Mn_{0.1}$  avec un pourcentage d'expansion de 18%.

Plusieurs scénarios de chargement / déchargement ont été abordés, en tenant compte de l'effet de la gestion thermique qui est assurée par un fluide caloporteur (l'eau) circulant d'une façon longitudinale dans un espace annulaire autour de la surface extérieure du réservoir. Dans le cas de l'absorption, les scénarios étudiés sont les suivants :

- absorption sous pression constante
- absorption sous une dose initiale dans un réservoir calibré
- absorption sous un flux entrant de dihydrogène constant

Pour les deux premiers scénarios, la gestion thermique minimise le temps de remplissage en dihydrogène, alors que son effet est négligeable dans le cas du chargement sous flux entrant de dihydrogène constant.

Dans le cas de la désorption, les scénarios de déchargement étudiés sont les suivants :

- désorption sous pression constante
- désorption dans un réservoir calibré (dose) à pression initiale connue
- désorption sous un flux sortant constant et couplage avec une pile à hydrogène

A nouveau, pour les deux premiers cas de déchargement, la régulation thermique a permis de réduire le temps de déchargement en augmentant les cinétiques de désorption. Ce temps de vidange suit une loi décroissante en fonction des coefficients de convection utilisés et tend vers une valeur limite, qui dépend des caractéristiques physiques et chimiques de l'hydrure.

Concernant le troisième cas (désorption sous flux constant et couplage avec une pile à hydrogène), la relation mathématique entre les dimensions du réservoir à hydrure (donc sa contenance) et les caractéristiques de la pile à hydrogène est établie. Pour de fortes demandes de flux, le réservoir ne parvient plus à fournir suffisamment de dihydrogène et à suivre la consigne. Pour cette raison, un algorithme de traitement a été proposé. Parmi les solutions envisagées, l'ajout d'un volume tampon et le chauffage du réservoir ont été étudiés. L'application successive de ces solutions a entraîné une amélioration de près d'un facteur 50 sur le temps de couverture en dihydrogène. L'augmentation des coefficients de convection thermique sur la surface n'est pas préconisée en raison d'une réduction du temps de couverture.

Enfin, pour identifier les paramètres d'entrée les plus influents sur les cinétiques d'absorption et désorption, une analyse de sensibilité basée sur la méthode de Morris a été réalisée. Elle a révélé que les énergies d'activation, les enthalpies et les entropies de formation ainsi que la température de gestion thermique sont les paramètres les plus influents. Modifier de façon pertinente ces paramètres améliore l'efficacité du système de stockage à hydrure.



## Références:

- [1] Sakintuna B. Lamari-Darkrim F. Hirscher M. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review. *International Journal of Hydrogen Energy* 2007; 32: 1121-40
- [2] Zeaiter A. Chapelle D. Nardin P. Searching out the hydrogen absorption/desorption limiting reaction factors: Strategies allowing to increase kinetics. *Journal of Alloys and Compounds* 2015; 645: S267-70
- [3] Nasako K. Ito Y. Hiro N. Osumi M. Stress on a reaction vessel by the swelling of a hydrogen absorbing alloy. *Journal of Alloys and Compounds* 1998; 264: 271-76
- [4] Mayer U. Groll M. Supper W. Heat and mass transfer in metal hydride reaction beds: experimental and theoretical results. *Journal of Less Common Metals* 1987; 131(1-2): 235-44
- [5] Osery El. Theory of the computer code RET1 for the calculation of space-time dependent temperature and composition properties of metal hydride hydrogen storage beds. *International Journal of Hydrogen Energy* 1983; 8: 191-98
- [6] Lucas G. Richards W. Mathematical modeling of Hydrogen storage systems. *International Journal of Hydrogen Energy* 1984; 9: 225-31
- [7] Choi H. Mills A. Heat and mass transfer in metal hydride beds for heat pumps applications. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 1990; 33(6): 1281-8
- [8] Nasrallah SB. Jemni A. Heat and mass transfer models in metal-hydrogen reactor. *International Journal of Hydrogen Energy* 1997; 22(1): 67-76
- [9] Jemni A. Nasrallah SB. Study of two-dimensional heat and mass transfer during absorption in a metal-hydrogen reactor. *International Journal of Hydrogen Energy* 1995; 20(1): 43-52
- [10] Jemni A. Nasrallah SB. Study of two dimensional heat and mass transfer during desorption in a metal-hydrogen reactor. *International Journal of Hydrogen Energy* 1995; 20(11): 881-91
- [11] Jemni A. Nasrallah SB. Lamloumi J. Experimental and theoretical study of a metal-hydrogen reactor. *International Journal of Hydrogen Energy* 1999; 24(7): 631-44
- [12] Askri F. Jemni A. Nasrallah SB. Prediction of transient heat and mass transfer in a closed metal-hydrogen reactor. *International Journal of Hydrogen Energy* 2004; 29(2): 195-208
- [13] Jemni A. Nasrallah S. Study of two-dimensional heat and mass transfer during absorption

in a metal hydrogen reactor. *International Journal of Hydrogen Energy* 1995; 20(1):43-52

[14] Mayer U. Groll M. Supper W. Heat and mass transfer in metal hydride reaction beds: experimental and theoretical results. *Journal of the Less-Common Metals* 1987; 131: 235-44

[15] Jemni A, Nasrallah S. Study of two-dimensional heat and mass transfer during desorption in a metal hydrogen reactor. *International Journal of Hydrogen Energy* 1995; 20(11):881-91

[16] Lozano G. Ranong C. Colbe J. Bormann R. Fieg G. Hapke J. Dornheim M. Empirical Kinetic model of sodium alanate reacting system (I). *International Journal of Hydrogen Energy* 2010; 35: 6763-72

[17] Pourpoin T. Velagapudi V. Mudawar I. Zheng Y. Fisher T. Active cooling of a metal hydride system for hydrogen storage. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 2010; 53:1326-32

[18] Lienhard IV and Lienhard V. *A Heat Transfer Textbook* (Fourth edition), page 362. Published by Phlogiston press, Cambridge, Massachusetts, U.S.A

[19] Talaganis A. Meyer G. Aguirre P. Modeling and simulation of absorption-desorption cyclic processes for hydrogen storage-compression using metal hydrides. *International Journal of Hydrogen Energy* 2011; 36: 13621-31

[20] Schefer J. Fischer P. Halg W. Stucki F. Schlapbach L. Andresen A. Structural phase transition of FeTi-Deuterides. *Materials Research Bulletin*, 1979; 14:1281-94

[21] Laurencelle F. Goyette J. Simulation of heat transfer in a metal hydride reactor with aluminum foam. *International Journal of Hydrogen Energy* 2007; 32: 2957-64

[22] Macdonald B. Rowe A. A thermally coupled metal hydride hydrogen storage and fuel cell system. *Journal of Powers sources* 2006; 161: 346-355

[23] Jiang Z. Dougal R. Liu S. Gadre S. Ebner A. Ritter J. Simulation of a thermally coupled metal-hydride hydrogen storage and fuel cell system. *Journal of Power Sources* 2005; 142: 93-102

[24] Faghri A. Heat pipes: Review, opportunities and challenges. *Frontiers in Heat pipes* 2014, 5:1

[25] Chung C. Yang S. Yang C. Hsu C. Chiu P. Experimental study on the hydrogen charge and discharge rates of metal hydride tanks using heat pipes to enhance heat transfer. *Applied*

Energy 2013; 103: 581-87

[26] Saltelli A. Tarantola S. Campolongo F. Ratto M. Sensitivity analysis in practice, A Guide to Assessing Scientific Models. Chapter 4: The screening exercise. Page: 90-108

[27] SIMBAD, In house Matlab software, developed by Scott Cogan, researcher at FEMTO-ST institute, department of Applied Mechanics. E-mail: scott.cogan@univ-fcomte.fr

## **Conclusion générale et perspectives**

Les problèmes énergétiques et environnementaux causés par l'utilisation excessive des produits pétroliers au niveau mondial ont poussé à rechercher d'autres sources d'énergies plus respectueuses de l'environnement. Parmi elles, nombre de sources d'énergie renouvelable sont à production intermittente et nécessitent un stockage temporaire. La piste la plus prometteuse pour le stockage des énergies renouvelables est la transformation de l'énergie en dihydrogène. Celle-ci est réversible grâce à la pile à combustible, qui transforme le dihydrogène en électricité. Les piles à combustible, qui utilisent du dihydrogène, ne rejettent que de la vapeur d'eau et ont un rendement énergétique élevé, car elles assurent un passage direct de l'énergie chimique à l'énergie électrique.

Plusieurs méthodes de stockage du dihydrogène peuvent être mises en œuvre : i) stockage gazeux, ii) stockage liquide, iii) stockage dans les matériaux poreux, iv) stockage dans les matériaux complexes, v) stockage dans les matériaux intermétalliques. Parmi ces méthodes, le stockage du dihydrogène dans les matériaux intermétalliques a été retenu dans le cadre de ce travail de doctorat pour raisons de sécurité (réservoir basse pression), environnementales (recyclabilité) et économiques. Le matériau intermétallique étudié est le  $\text{TiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$ . Ce matériau a été choisi par le thème M2SC (Département Mécanique Appliquée de l'Institut FEMTO-ST à Besançon) en partenariat avec l'entreprise MAHYTEC (Dole), qui en maîtrise la technologie de fabrication à l'échelle industrielle.

La problématique du sujet de thèse : 'Caractérisation et modélisation du comportement des alliages TiFe dédiés au stockage solide d'hydrogène. Application à l'amélioration des performances d'un réservoir à hydrures métalliques' a été divisée en deux parties :

- Caractérisation expérimentale et étude théorique du matériau (identification des caractéristiques physico-chimiques et des propriétés d'hydrogénation)
- Développement de méthodologies de traitement en vue d'améliorer les performances du stockage de dihydrogène (processus d'activation et cinétiques apparentes d'absorption/désorption).

Pour construire un plan d'analyse relatif à la problématique posée, une étude bibliographique a été menée sur la filière d'hydrogène, et sur les méthodologies d'amélioration des performances des matériaux intermétalliques. Cette étude fait l'objet du chapitre 1. Les techniques de caractérisation du matériau (physico-chimiques et propriétés d'hydrogénation) ont été présentées en détail dans le chapitre 2. Les résultats expérimentaux de ces caractérisations ainsi que les effets des méthodologies d'amélioration sur les caractéristiques

du matériau ont été décrits dans le chapitre 3. Dans le dernier chapitre, une description théorique de la réaction d'hydruration/déshydruration a été entreprise et son application à la simulation du fonctionnement d'un cas simple de réservoir cylindrique. De plus une méthodologie d'amélioration par gestion thermique a été présentée avec ses impacts sur les performances de ce réservoir en remplissage/vidange du dihydrogène.

Dans le chapitre 1, les méthodes de production du dihydrogène ont été citées, ainsi que les méthodes de stockage. Les travaux rapportés dans la littérature sur l'amélioration de la réaction de stockage ont été classés selon deux stratégies : matériau et système. Les caractéristiques influencées par les traitements selon la stratégie matériau ont été définies et expliquées (composition chimique, structure cristalline, morphologie, surface spécifique et taille des particules). Dans ce travail, la composition chimique a été fixée au départ. La première méthodologie de traitement a consisté à réaliser un broyage au planétaire à billes de la poudre d'alliage, afin d'améliorer le processus d'activation et les cinétiques apparentes d'absorption. La deuxième méthodologie choisie repose sur le traitement thermique de la poudre d'alliage dans une atmosphère de dihydrogène. Pour la stratégie système, deux couplages théoriques entre un réservoir cylindrique à hydrure et soit un échangeur de chaleur mono tubulaire, soit une pile à hydrogène PEMFC, ont été retenus afin d'analyser leurs impacts sur le temps de remplissage et de vidange en dihydrogène d'un réservoir.

Dans le chapitre 2, toutes les techniques expérimentales qui ont été utilisées lors de la caractérisation de la poudre d'alliage directement après sa fabrication ou après la réalisation des traitements sont explicitées. L'imagerie MEB et le traitement d'images associé pour établir les diagrammes de tailles des particules ont été présentés et expliqués. Les techniques de mesure EDX et DRX qui servent à quantifier les pourcentages massiques et atomiques des éléments présents et d'identifier les phases existantes et les paramètres de mailles ont été détaillées. De plus, le système expérimental d'identification des propriétés d'hydrogénation (IMI HIDEN ISOHEMA) a été présenté avec tous les composants associés. Le principe de base de la méthode volumétrique a également été décrit. Enfin, les équipements et les protocoles expérimentaux utilisés pour la réalisation des deux méthodologies de traitement ont été présentés en détail.

Dans le chapitre 3, les résultats des caractérisations physico-chimiques et d'identification des propriétés d'hydrogénation ont été donnés. Avec la caractérisation physico-chimique (morphologique, structurale-chimique), l'état de la poudre vierge a été déterminé. Le diamètre

moyen des particules a été trouvé (46  $\mu\text{m}$ ), ainsi que la composition chimique en surface. Cette composition s'est montrée quelque peu altérée (différente de la composition nominale) à cause de l'oxydation lors de la fabrication et de la conservation de la poudre. Les phases existantes et les paramètres de mailles ont aussi été quantifiés, la présence de la phase  $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}$  a confirmé ce phénomène d'oxydation. Par la suite, les propriétés d'hydrogénation de la poudre vierge ont été analysées. Le processus d'activation usuel de la poudre vierge a été présenté. Le temps total d'activation correspondant est de l'ordre de 5 jours et la capacité maximale de stockage est de 1,6 wt.%. Les courbes PCT sous les températures de 8, 22, 30 et 45°C ont été construites. La réaction d'absorption semble se réaliser avec un plateau d'équilibre horizontal et unique. Par contre la réaction de désorption présente deux plateaux dont la frontière correspond à une teneur en hydrogène de 0,9 wt.%  $\text{H}_2$ . Ces courbes de PCT ont conduit à des calculs de valeurs d'enthalpies et d'entropies de formation, qui ont été validées par des travaux antérieurs dans la littérature. Des cycles d'absorption/désorption ont ensuite été appliqués sur la poudre d'intermétallique. Les constatations suivantes sont établies : i) les cinétiques apparentes s'améliorent au fur et à mesure du cyclage comme conséquence de la création de fissurations, ii) les courbes PCT mesurées après cyclage montrent une dégradation de la capacité massique maximale et un changement au niveau des domaines d'équilibre pour la phase  $\gamma$ . Cette deuxième constatation est reliée à l'augmentation de la densité de dislocations dans la structure cristalline du matériau, et la formation de phases irréversibles (sous les conditions de cyclage) durant la réaction de désorption, iii) la densité de dislocations, augmentant au cours du cyclage, atteint une valeur limite après 36 cycles, ce qui conduit la poudre d'alliage à avoir une courbe PCT limite, indépendante du nombre ultérieur de cycles réalisés. Un traitement thermique de recuit a été réalisé pour contrecarrer l'effet indésirable du cyclage. Le recuit de la poudre sous vide à 400°C pendant 6 heures a permis une régénération complète du matériau, constatée par la bonne superposition des courbes PCT initiale et après traitement. A noter que ce traitement thermique constituerait, pour une application de type 'réservoir', une opération de maintenance à réaliser régulièrement, puisqu'après la poudre d'alliage continue à se dégrader avec le cyclage.

Concernant, la deuxième partie de la problématique posée au début de ce travail de doctorat (développement de méthodologies d'amélioration des performances), le traitement mécanique par broyage au planétaire à billes a été appliqué à la poudre d'alliage. Cinq échantillons ont été préparés : i) la poudre vierge, ii) la poudre broyée 0,5 h, iii) la poudre broyée 1 h, iv) la poudre broyée 2 h, v) la poudre broyée 5 h. Les caractérisations morphologiques ont montré une

réduction du diamètre moyen des particules avec une augmentation de la surface spécifique du matériau d'un facteur 8 après un broyage de 5 h. De plus, une forme sphérique de particules a été observée avec l'augmentation du temps de broyage. Les mesures DRX ont montré un élargissement des pics (création de phases amorphes), et des changements significatifs dans la structure cristalline ont été repérés après un broyage de 0,5 h. Ces changements perdurent pour les durées plus longues de broyage. Par la suite, une étude comparative sur les propriétés d'hydrogénation de la poudre vierge et de la poudre broyée 0,5 h a été mise en œuvre. Elle a révélé une amélioration du processus d'activation pour la poudre broyée (réduction du temps d'activation d'un facteur 5), mais aussi un abaissement de la capacité massique maximale. De plus, les courbes PCT mesurées pour la poudre broyée 0,5 h présentent un abaissement des plateaux d'équilibre (au-dessous de 1 bar pour la désorption) et une inclinaison prononcée. Ces modifications au niveau des plateaux d'équilibre induisent des effets nuisibles sur les cinétiques apparentes de désorption (diminution de désorption de 46% par rapport à celles de la poudre vierge). Cette méthodologie de traitement pour l'amélioration des performances, ne semble pas pertinente pour la poudre d'alliage  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$ , en raison des faibles cinétiques apparentes de désorption.

Une autre méthodologie d'amélioration des performances a été étudiée vu les résultats contrastés du broyage planétaire à billes. Cette nouvelle méthodologie est appelée traitement thermochimique 'ZN'. Elle consiste en un traitement thermique de la poudre d'intermétallique sous une température entre 300 et 450°C et sous une pression de dihydrogène supérieure à 30 bar pendant une durée déterminée (> 15 min). Le cheminement scientifique pour la définition de cette méthodologie a été présenté, à partir de tous les travaux antérieurs décrits dans la littérature sur l'activation du TiFe pur ou le  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$ . Les conditions optimales de cette méthodologie de traitement ont été établies : une durée de maintien de 15 min sous 350°C à 38bar de dihydrogène a été trouvée suffisante pour désinhiber la surface des particules et initier le processus d'activation (78% de gain en temps d'activation par rapport à la poudre vierge de  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$ ). L'absence d'effet de ce traitement sur les plateaux d'équilibre de l'hydrure a été constaté : une bonne concordance entre les courbes PCT de la poudre traitée et de la poudre vierge a été observée. Les mêmes cinétiques apparentes en absorption et désorption sont retrouvées, et même une petite amélioration de la capacité massique a été observée (1,56 wt.% au lieu de 1,52 wt.% à 22°C). Des cycles d'absorption et désorption ont été réalisés sur la poudre d'alliage traitée, il a été trouvé que le traitement thermochimique 'ZN' n'améliore pas la tenue au cyclage de cette poudre, où une dégradation en capacité massique a été constatée



après une dizaine de cycles (même comportement que la poudre vierge). Des images MEB ont été réalisées pour deux échantillons de poudre (traitee et vierge), des fissurations ont été créées sur la surface de la poudre traitée, ce qui a augmenté la surface spécifique et réduit le temps d'activation. Cette méthodologie de traitement paraît être plus adéquate pour la poudre d'alliage  $\text{TiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$ , grâce à la conservation des propriétés d'hydrogénation et la non détérioration des cinétiques apparentes de désorption.

Dans le chapitre 4, une étude théorique a été entreprise sur la réaction de stockage solide de dihydrogène dans un réservoir cylindrique à 4 kg de poudre d'alliage  $\text{TiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$  (capacité de stockage : 64 g d' $\text{H}_2$ ). Cette étude théorique a permis de rendre compte de la réponse dynamique de la poudre d'alliage lors d'une sollicitation en dihydrogène. Elle est basée sur un modèle mathématique, où les équations utilisées reposent sur les principes d'équilibre énergétique, massique et chimique. Toutes les équations du modèle ont été définies, ainsi que tous les paramètres d'entrée. La méthode de résolution numérique a été expliquée (schéma temporel explicite), et la discrétisation spatio-temporelle des équations a été présentée. Cette méthode de résolution a été validée par des travaux antérieurs dans la littérature. La géométrie cylindrique du réservoir simulé a été définie en se basant sur la masse de la poudre d'alliage introduite, sa porosité et son pourcentage d'expansion à l'hydruration. Les deux réactions d'absorption et de désorption ont été exposées dans cette étude, en simulant la réponse thermodynamique de la poudre sous différents scénarios de chargement/déchargement en dihydrogène : sous pression constante, sous dose initiale et sous flux constant. Pour chaque étape (absorption ou désorption), ces trois scénarios ont été présentés, simulés et analysés. Ces simulations ont été réalisées en prenant en compte la gestion thermique du réservoir, soit par convection naturelle, soit par convection forcée à l'aide d'un échangeur de chaleur mono tubulaire, où le liquide caloporteur (eau) circule dans un espace annulaire sur la surface extérieure du réservoir. Les corrélations permettant de calculer les coefficients de convection de l'eau, dans cette configuration, ont été présentées.

Pour le cas d'absorption, le premier scénario étudié est le chargement sous pression constante de dihydrogène. Une gamme de pression allant de 10 à 45 bar a été choisie, L'effet exothermique a été mis en évidence par une montée de la température intérieure du réservoir. L'évolution du temps de remplissage associé à chaque pression, chaque coefficient de convection et chaque température du fluide caloporteur (eau) a été analysée. Le temps de remplissage diminue avec l'augmentation de la pression de dihydrogène appliquée, ainsi qu'avec l'augmentation de la convection thermique sur la surface du réservoir (par

augmentation de la vitesse de circulation du fluide caloporteur) et la diminution de la température de l'eau. Les conditions optimales à appliquer pour avoir des temps de remplissage minimisés ont été définies. Le deuxième scénario de chargement étudié, est un chargement selon la méthode de Sievert. De la même façon, les meilleures conditions à appliquer pour un temps minimal de chargement ont été définies (la pression de la dose, le volume du tampon, et le coefficient de convection). Le troisième scénario de chargement abordé est le chargement sous flux constant entrant de dihydrogène. Pour des valeurs appropriées du flux, la réponse thermodynamique de la poudre a montré une réaction d'absorption douce, où le dégagement de chaleur est minimisé et la température intérieure du réservoir reste quasi-constante pendant la réaction. Le temps de remplissage a été trouvé pour chaque valeur du flux. Il est indépendant des coefficients de convection appliqués, et cela est dû au fait que l'écart entre la pression de dihydrogène et la pression d'équilibre reste le même pour toutes les valeurs de convection. Ce constat a été établi également pour les températures (de refroidissement) du fluide caloporteur.

Pour la désorption, les mêmes scénarios de sollicitations ont été envisagés. Les meilleures conditions opérationnelles pour un temps de vidange minimal ont été définies pour : la désorption sous pression constante, et la désorption sous une dose initiale (méthode de Sievert). La sollicitation par un flux sortant constant a été illustrée en décrivant le couplage entre un réservoir à hydrure et une pile à hydrogène. Le temps de couverture en dihydrogène pour la pile a été identifié pour différents régimes de fonctionnement. L'algorithme des stratégies à suivre pour améliorer le temps de couverture a été présenté. Dans notre cas, et pour le flux le plus critique, deux stratégies d'amélioration du temps de couverture ont été présentées : l'ajout d'un volume tampon et le réchauffage du réservoir. La deuxième stratégie a induit des améliorations notoires sur le temps de couverture.

En fin de chapitre, une analyse de sensibilité selon la méthode de Morris a été réalisée. Les paramètres les plus influents sur les cinétiques apparentes d'absorption et de désorption ont été identifiés : les énergies d'activation, les enthalpie et entropie de formation de l'hydrure, ainsi que la température de régulation thermique. Cette identification est un guide pour de nouvelles pistes de recherche sur l'amélioration des cinétiques.

A partir de ce rappel exhaustif des travaux de recherche entrepris dans ce travail de doctorat, nous avons établi une réponse sur la problématique posée au début (la caractérisation de la poudre d'alliage  $\text{TiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$  et le développement des méthodologies d'amélioration des performances). De nouvelles perspectives peuvent être proposées, afin d'enrichir les

connaissances sur le comportement du matériau lors des réactions d'hydruration/déshydruration et d'améliorer les performances du stockage du dihydrogène dans les intermétalliques. Dans la continuité des travaux du chapitre 3, des étapes complémentaires peuvent être ajoutées sur les méthodologies d'amélioration de performances appliquées. Un recuit peut être mis en œuvre après la réalisation du broyage planétaire à billes de la poudre d'alliage et son processus d'activation. Cette étape peut servir éventuellement à contrecarrer l'effet nuisible de ce traitement mécanique sur les domaines d'équilibre et de régénérer partiellement ou complètement les propriétés initiales, ce qui permettrait d'éviter une détérioration des cinétiques apparentes de désorption. Toutefois, cette méthodologie ne pourra pas être appliquée à l'échelle industrielle.

Par ailleurs, de nombreux tests complémentaires restent à mettre en œuvre pour perfectionner le traitement thermochimique 'ZN', comme par exemple :

- la variation de la pression de dihydrogène appliquée
- la variation de la rampe de chauffage/refroidissement (trempe éventuellement)
- le changement du gaz réactif

En plus, une étude approfondie physico-chimique de la surface des particules après la réalisation de ce traitement est indispensable pour la compréhension du mécanisme induit au niveau microscopique. Nous avons constaté que le traitement n'avait pas d'influence sur les modifications des caractéristiques d'hydrogénation lors du cyclage, mais son influence éventuelle sur la décrépitation de la poudre n'a pas été étudiée, faute de temps.

Le résultat le plus spectaculaire de ce travail est incontestablement la réduction considérable de la durée de la phase d'activation de l'intermétallique  $\text{TiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$  par le traitement thermochimique 'ZN'. Cette réduction ramène la durée d'activation du  $\text{TiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$  au même ordre de grandeur que celle du  $\text{LaNi}_5$  et ouvre de nouvelles possibilités du point de vue économique, pour le développement de la filière 'hydrogène'. L'activation d'autres compositions chimiques d'intermétalliques à base de TiFe (ou d'autres éléments), à l'activation jusqu'ici problématique, peut être raisonnablement envisagée après réalisation de ce traitement préalable.

A propos de la poursuite des travaux sur le chapitre 4, des expériences supplémentaires seront à mettre en place afin de valider les aspects théoriques entrepris sur la réaction de stockage. Une étude approfondie sur le couplage entre le réservoir et une pile à hydrogène PEMFC sera entreprise en décrivant plus finement leurs interactions thermiques. Le premier critère à analyser dans ce système sera alors l'exergie, ce terme désigne la destruction de l'énergie dans

le système (énergie perdue). Plus l'échange thermique entre ces deux composants (pile + réservoir) sera efficace, plus ce terme sera réduit. Cette étude permettra d'avoir une idée plus précise sur la durée pendant laquelle, l'autonomie du système (réservoir-pile) pourra être assurée.

A plus long terme, l'ensemble des stratégies scientifiques de recherche à mener sur la filière d'hydrogène reposent sur la continuité à rechercher de nouveaux composés intermétalliques capables de stocker l'hydrogène sous des conditions modérées de pression et de températures et qui sont bien adaptées à des applications pratiques. En outre, la conception de nouveaux systèmes d'échangeurs de chaleur plus efficaces permettra d'améliorer la réaction de stockage, et d'intégrer cette technologie à grande échelle. De plus, en se servant du caractère exothermique/endothémique de la réaction d'hydruration/déshydruration, des installations de systèmes de chauffage/refroidissement utilisant le dihydrogène et des composés intermétalliques peuvent être mis en place.

D'autre part, les protocoles industriels de fabrication et la mise en place de cette technologie de stockage devront être optimisés, afin de réduire le coût et faciliter la commercialisation du stockage solide de dihydrogène.

## **Annexes**

## Annexe A.I.1

### A.I.1.1 PEMFC, description mathématique, côté cathode

Le modèle mathématique sur la partie cathode d'une pile à combustible PEM décrit le flux qui entre afin de faire la réduction de dioxygène par les protons  $H^+$ . Le flux d'air est constitué de dioxygène, d'azote et de vapeur d'eau. Dans le but de déterminer le flux massique des composants qui entrent dans la partie cathode, la définition du ratio d'humidité est indispensable, il a été défini par Pukrushpan et al [1].

$$W_{ca,in} = \frac{M_{v,H_2O} \times \phi_{ca,in} P_{sat} T_{ca,in}}{M_{air}(P_{ca,in} - \phi_{ca,in} P_{sat} T_{ca,in})} \quad \text{Eq.A.I.1.1}$$

$W_{ca,in}$  représente le ratio d'humidité,  $\phi_{ca,in}$  représente l'humidité relative,  $P_{sat}$  représente la pression de saturation de vapeur saturante,  $T_{ca,in}$  représente la température d'entrée de la cathode et  $M_{v,H_2O}$ ,  $M_{air}$  désignent la masse molaire de la vapeur d'eau et de l'air respectivement.

Les flux des gaz entrant dans la partie cathode sont :

Flux de dioxygène :

$$\dot{m}_{O_2,ca,in} = \chi_{O_2,ca,in} \frac{1}{1 + W_{ca,in}} \dot{m}_{ca,in} \quad \text{Eq. A.I.1.2}$$

Flux d'azote :

$$\dot{m}_{N_2,ca,in} = \chi_{N_2,ca,in} \frac{1}{1 + W_{ca,in}} \dot{m}_{ca,in} \quad \text{Eq. A.I.1.3}$$

Flux de la vapeur d'eau :

$$\dot{m}_{v,ca,in} = 1 - \frac{1}{1 + W_{ca,in}} \dot{m}_{ca,in} \quad \text{Eq. A.I.1.4}$$

Où  $\dot{m}_{ca,in}$  est le flux massique qui entre dans la partie cathode,  $\dot{m}_{i,ca,in}$  ( $i = O_2, N_2, v$ ) est le flux massique des composants,  $\chi_{i,ca,in}$  ( $i = O_2, N_2$ ) est la fraction massique dans l'entrée du canal cathode.

$$\chi_{O_2,ca,in} = \frac{\dot{m}_{O_2,ca,in}}{\dot{m}_{dry,air}} = \frac{y_{O_2,ca,in} M_{O_2}}{y_{O_2,ca,in} M_{O_2} + (1 - y_{O_2,ca,in}) M_{N_2}} \quad \text{Eq. A.I.1.5}$$

$y_{O_2,ca,in}$  désigne la fraction molaire de dioxygène.

Le principe de conservation de la masse est utilisé dans le bilan de la masse des éléments présents dans le canal cathode.

Les équations de conservation de la masse sont présentées comme suit :

$$\dot{m}_{O_2,ca} = \dot{m}_{O_2,ca,in} - \dot{m}_{O_2,ca,out} - \dot{m}_{O_2,ca,reacted} \quad \text{Eq. A.I.1.6}$$

$$\dot{m}_{N_2,ca} = \dot{m}_{N_2,ca,in} - \dot{m}_{N_2,ca,out} \quad \text{Eq. A.I.1.7}$$

$$\dot{m}_{v,ca} = \dot{m}_{v,ca,in} - \dot{m}_{v,ca,out} + \dot{m}_{v,mem} + \dot{m}_{evap,ca} \quad \text{Eq. A.I.1.8}$$

où  $\dot{m}_{O_2,ca,reacted}$  représente le dioxygène ayant réagi,  $\dot{m}_{v,mem}$  est le flux massique de l'eau à travers la membrane et  $\dot{m}_{evap,ca}$  est le flux massique de l'eau évaporée.

Le principe de l'électrochimie est utilisé pour calculer le taux de consommation de dioxygène et le taux d'eau générée. Ces deux taux sont reliés directement à l'intensité  $I$  délivrée par la pile, ainsi que le nombre des cellules.

$$\dot{m}_{O_2,ca,reacted} = \frac{N_{fc} M_{O_2} I}{4F} \quad \text{Eq. A.I.1.9}$$

$N_{fc}$  est le nombre de cellules dans une pile, et  $F$  représente la constante de Faraday.

$$\dot{m}_{l,ca,gen} = \frac{N_{fc} M_v I}{2F} \quad \text{Eq. A.I.1.10}$$

$M_v$  est la masse molaire de la vapeur d'eau.

$$\dot{m}_{evap,ca} = \min\left(A_{fc} (P_{sat}(T_{st}) - P_{v,ca}) \sqrt{\frac{M_v}{2\pi RT_{st}}}, \dot{m}_{l,ca,gen}\right) \quad \text{Eq. A.I.1.11}$$

$A_{fc}$  est la surface active,  $P_{v,ca}$  est la pression de la vapeur d'eau dans le canal cathode et  $P_{sat}$  représente la pression de vapeur saturante à une température donnée (la température du stack)

Le flux massique sortant des éléments dans la partie cathode (lors de la purge) est calculé comme suit :

$$\dot{m}_{O_2,ca,out} = \frac{m_{O_2,ca}}{m_{O_2,ca} + m_{N_2,ca} + m_{v,ca}} \dot{m}_{ca,out} \quad \text{Eq. A.I.1.12}$$

$$\dot{m}_{N_2,ca,out} = \frac{m_{N_2,ca}}{m_{O_2,ca} + m_{N_2,ca} + m_{v,ca}} \dot{m}_{ca,out} \quad \text{Eq. A.I.1.13}$$

$$\dot{m}_{v,ca,out} = \frac{m_{v,ca}}{m_{O_2,ca} + m_{N_2,ca} + m_{v,ca}} \dot{m}_{ca,out} \quad \text{Eq. A.I.1.14}$$

$$\dot{m}_{ca,out} = A_t \sqrt{2 \frac{\gamma}{\gamma - 1} \frac{P_{ca}}{v_{air}} \left[ \left( \frac{P_{out}}{P_{ca}} \right)^{2/\gamma} - \left( \frac{P_{out}}{P_{ca}} \right)^{\gamma+1/\gamma} \right]} \quad \text{Eq. A.I.1.15}$$

Où  $P_{out}$  est la pression de sortie,  $v_{air}$  désigne le volume spécifique de l'air ( $m^3/kg$ ) et  $\gamma$  représente le ratio des capacités calorifiques (à pression constante et à volume constante).

$A_t$  désigne la section de la valve utilisée pour réguler la pression dans la partie cathode de la pile à combustible.

### A.I.1.2 PEMFC, description mathématique, coté anode

Le modèle mathématique du côté anode, est similaire au modèle du côté cathode. Le principe de conservation de la masse est appliqué comme suit :

$$\dot{m}_{H_2,an} = \dot{m}_{H_2,an,in} - \dot{m}_{H_2,an,out} - \dot{m}_{H_2,an,reacted} \quad \text{Eq. A.I.1.16}$$

$$\dot{m}_{v,an} = \dot{m}_{v,an,in} - \dot{m}_{v,an,out} - \dot{m}_{v,mem} + \dot{m}_{evap,an} \quad \text{Eq. A.I.1.17}$$

$$\dot{m}_{l,an} = \dot{m}_{l,an,in} - \dot{m}_{l,an,out} - \dot{m}_{evap,an} \quad \text{Eq. A.I.1.18}$$

où  $\dot{m}_{H_2,an}$ ,  $\dot{m}_{v,an}$ ,  $\dot{m}_{l,an}$  représentent les flux massique d'hydrogène, de vapeur d'eau et de liquide respectivement.  $\dot{m}_{v,mem}$  désigne le flux d'eau à travers la membrane et  $\dot{m}_{evap,an}$  est le flux de l'eau évaporée.

Sur l'entrée de la coté anode, il est supposé qu'il n'existe pas d'eau liquide, et que l'hydrogène venant du réservoir du stockage est sec, ce qui conduit au résultat suivant :

$$\dot{m}_{l,an,in} = 0 \quad \text{Eq. A.I.1.19}$$

Par ailleurs, on suppose que toute l'eau liquide a été éliminée par la vanne de purge en écrivant:

$$\dot{m}_{l,an,out} = \frac{\dot{m}_{l,an}}{t_{purge}} \quad \text{Eq. A.I.1.20}$$

La détermination des flux massiques des éléments entrant dans la partie anode est similaire à la détermination pour la côté cathode. Le ratio d'humidité est calculé comme suit :

$$W_{an,in} = \frac{M_{v,H_2O} \times \phi_{an,in} P_{sat} T_{an,in}}{M_{H_2} (P_{an,in} - \phi_{an,in} P_{sat} T_{an,in})} \quad \text{Eq. A.I.1.21}$$

$$\dot{m}_{H_2,an,in} = \frac{1}{1 + W_{an,in}} \dot{m}_{an,in} \quad \text{Eq. A.I.1.22}$$

$$\dot{m}_{v,an,in} = \frac{1}{1 + W_{an,in}} \dot{m}_{an,in} \quad \text{Eq. A.I.1.23}$$

$$\dot{m}_{evap,an} = \min(A_{fc} (P_{sat}(T_{st}) - P_{v,anch}) \sqrt{\frac{M_v}{2\pi RT_{st}}}, 0) \quad \text{Eq. A.I.1.24}$$

$P_{v,anch}$  est la pression de vapeur dans le canal anode.

En se basant sur le principe de Faraday, le flux massique d'hydrogène ayant réagi est :



$$\dot{m}_{H_2,reacted} = \frac{N_{fc} M_{H_2} I}{2F} \quad \text{Eq. A.I.1.25}$$

Le seul flux massique qui est commun pour la partie cathode et anode est celui de l'eau qui passe à travers la membrane. Ce flux est calculé comme suit :

$$\dot{m}_{v,mem} = N_{v,mem} M_v A_{fc} N_{fc} \quad \text{Eq. A.I.1.26}$$

$$N_{v,mem} = n_d \frac{I}{A_{fc} F} - D_w \frac{c_{v,ca} - c_{v,an}}{\delta_{mem}} \quad \text{Eq. A.I.1.27}$$

$I$  est le courant,  $D_w$  est le coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane,  $\delta_{mem}$  est l'épaisseur du membrane,  $c_{v,ca}$  et  $c_{v,an}$  désignent la concentration de l'eau sur la partie cathode et anode respectivement.

La concentration de l'eau sur la membrane du côté anode ou cathode dépend de la teneur en eau de la membrane  $\lambda_k$ . Cette concentration peut être calculée comme suit :

$$c_{v,k} = \frac{\rho_{mem,dry}}{m_{mem,dry}} \lambda_k \quad \text{Eq. A.I.1.28}$$

$k$  désigne cathode ou anode.

$n_d$  est le coefficient de glissement électroosmotique.

Ce coefficient  $\lambda_k$  a été calculé en se basant sur des expériences menées par Real D et al [2], sa formule empirique est donc la suivante :

$$\lambda_k = \begin{cases} 0.043 + 17.81a_k - 39.85a_k^2 + 36.0a_k^3 & 0 < a_k \leq 1 \\ 14 + 1.4(a_k - 1) & 1 < a_k \leq 3 \end{cases} \quad \text{Eq. A.I.1.29}$$

$a_k$  est l'activité de l'eau (water activity)

$$D_w = D_{\lambda_{an}} \exp\left(2416 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T_{st}}\right)\right) \quad \text{Eq. A.I.1.30}$$

$$D_{\lambda_{an}} = \begin{cases} 10^{-6} & \lambda_{an} < 2 \\ 10^{-6}(1 + 2(\lambda_{an} - 2)) & 2 \leq \lambda_{an} \leq 3 \\ 10^{-6}(3 - 1.67(\lambda_{an} - 3)) & 3 < \lambda_{an} \leq 4.5 \\ 1.25 \times 10^{-6} & \lambda_{an} \geq 4.5 \end{cases} [3] \quad \text{Eq. A.I.1.31}$$

$$n_d = 0.0029\lambda_{an}^2 + 0.05\lambda_{an} - 3.4 \times 10^{-19} [3] \quad \text{Eq. A.I.1.32}$$

---

### A.I.1.3 Sortie de la pile à combustible PEMFC

Le flux massique sortant de la partie anode est due à la purge qui élimine tous les gaz et les liquides accumulés. En connaissant le flux massique total qui sort, le flux d'hydrogène et de vapeur d'eau est calculé comme suit :

$$\dot{m}_{H_2,an,out} = \frac{m_{H_2,an}}{m_{H_2,an} + m_{v,an}} \dot{m}_{an,out} \quad \text{Eq. A.I.1.33}$$

$$\dot{m}_{v,an,out} = \frac{m_{v,an}}{m_{H_2,an} + m_{v,an}} \dot{m}_{an,out} \quad \text{Eq. A.I.1.34}$$

$$\dot{m}_{an,out} = K_{an}(P_{an} - P_{om}) \quad \text{Eq. A.I.1.35}$$

Où  $K_{an}$  est un coefficient qui est rattaché au collecteur de sortie et  $P_{om}$  est la pression de sortie.

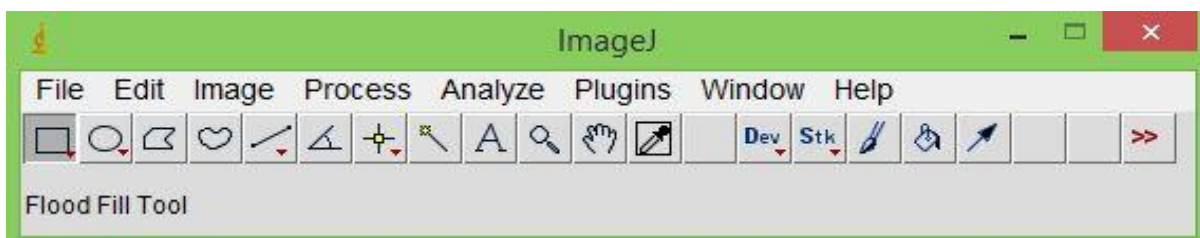
### Références

- [1] Pukrushpan T. Stephanopoulou G. A G. Peng H. Control of fuel cell power systems. In: Grimbale, M.J. (Ed). Principles, Modelling, Analysis and Feedback Design. Springer, London 2005
- [2] Real D. A J. Arce A. Bordons C. Development and experimental validation of a PEM fuel cell dynamic model. Journal of Power Sources 2007; 173: 310-24
- [3] Panos C. Kouramas K. Georgiadis M. Pistikopoulos E. Modelling and explicit model predictive control for PEM fuel cell systems. Chemical Engineering Science 2012; 67: 15-25

## Annexe A.II.1

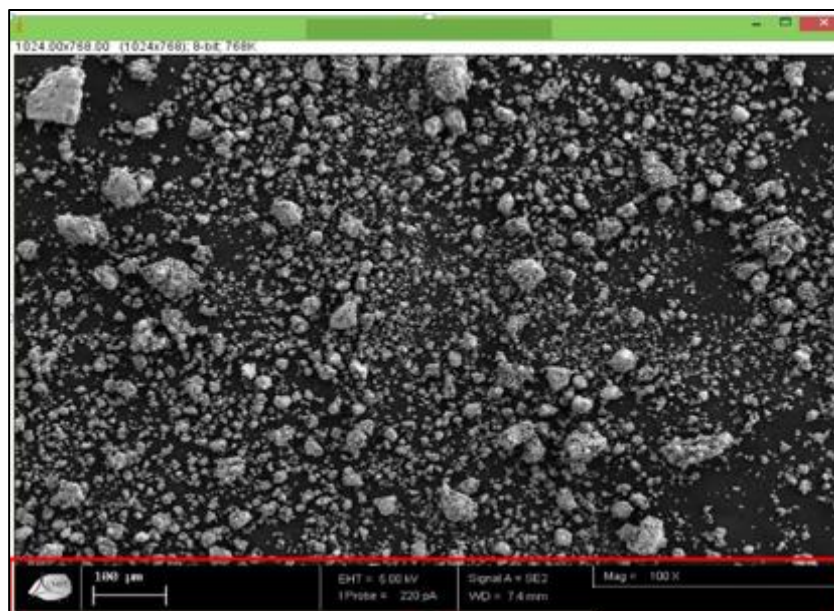
### Traitement d'images (Image J)

Dans le but de construire les diagrammes de distribution des tailles de grains d'une poudre, les images en niveaux de gris prises par MEB, seront traitées par des logiciels de traitement d'images tels que le logiciel 'Image J'. Selon le niveau de brillance de l'image, le logiciel la transforme en noir et blanc par rapport à un seuillage bien déterminé. Les grains vont prendre la couleur noire, et leurs surfaces seront calculées afin de déterminer un diamètre moyen en faisant une équivalence entre la surface mesurée et la surface d'un cercle ayant ce diamètre moyen.



Le processus à suivre pour construire les diagrammes de taille sous "Image J" est le suivant :

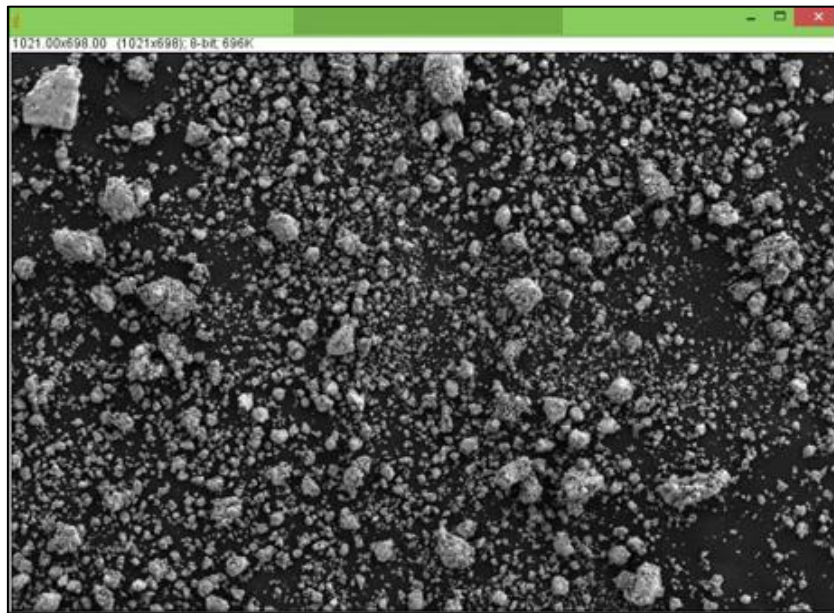
On clique sur le bouton **File**, pour créer une nouvelle image : (**File – open –Imagefile.jpeg**)



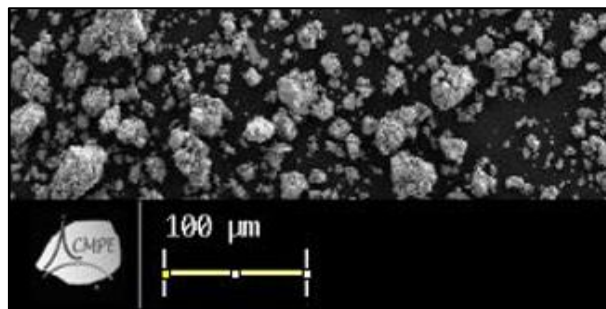
Dans une deuxième étape, il faut éliminer la zone entourée de rouge pour ne pas perturber le traitement d'image par des zones qui ne sont pas des zones d'étude.

On clique sur le bouton **rectangle (Rectangular or rounded rectangular selections (right click to switch))** ; Après avoir sélectionné la zone intéressante, Cliquer sur le bouton **Image –**

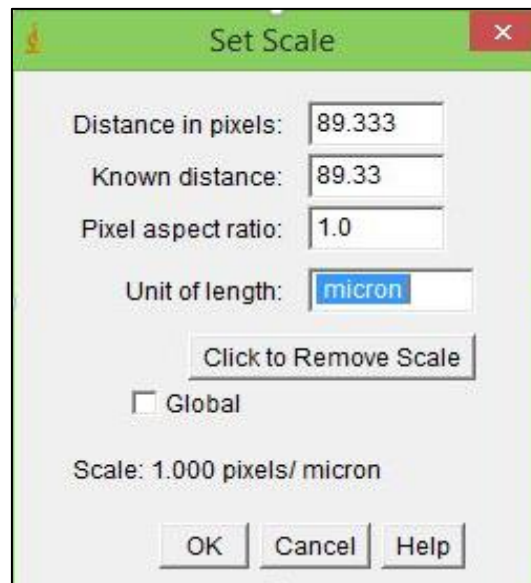
**Duplicate**, pour obtenir une autre image sans la zone encadrée de rouge, comme sur la figure suivante :



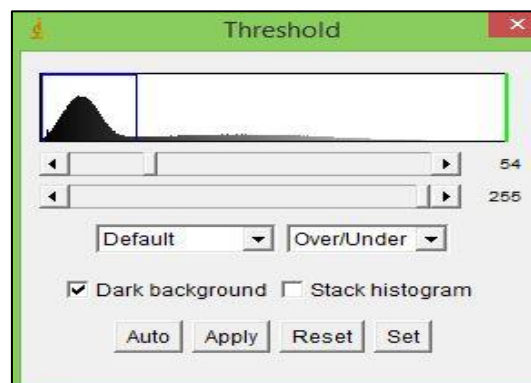
Pour analyser la taille des particules, il faut définir une échelle qui sera la base des mesures. On clique sur le bouton **Segment (Straight, segmented or freehand lines, or arrows (right click to switch))**, et on revient sur la première image (avec la zone rouge), pour mesurer l'échelle indiquée par le microscope, comme ci-dessous :



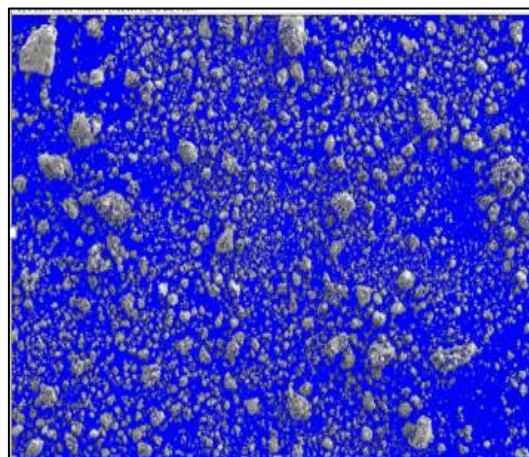
On clique sur le bouton **Analyze-Set scale**, et là, on obtient une fenêtre sur laquelle l'échelle est mesurée automatiquement : il suffit simplement d'indiquer l'unité de longueur (dans ce cas, c'est le micron) et de cliquer sur **OK**



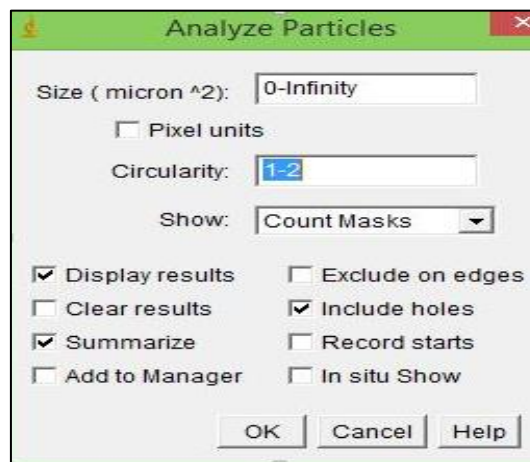
Dans l'étape qui suit le but est d'obtenir une image binaire (noir et blanc), il est nécessaire d'ajuster le **seuil (Threshold)** de l'image : on clique sur **Image-Adjust-Threshold**, et une fenêtre, présentant l'histogramme des niveaux de gris de l'image apparaît comme ci-dessous :



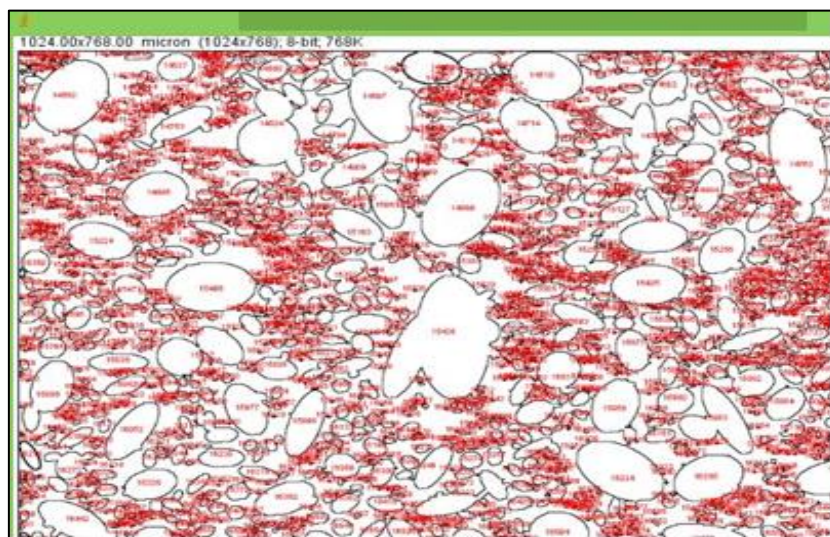
Ajuster le curseur de manière à conserver le plus d'éléments possibles à analyser ; une figure va apparaître comme ci-dessous :



Pour obtenir la distribution de taille, il suffit de cliquer sur le bouton **Analyze-Analyze particles**

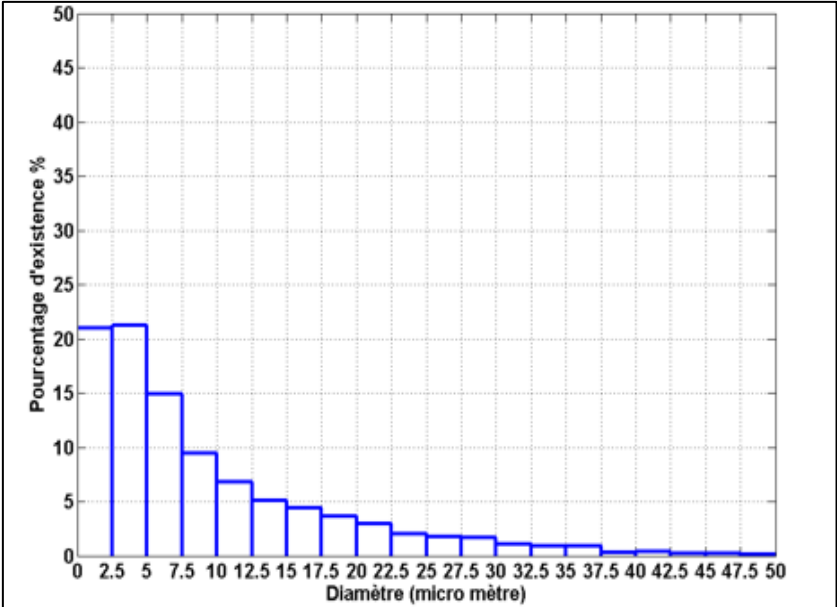


Les résultats obtenus sont divisés en deux fichiers, un fichier image qui montre les particules numérotées avec leurs contours, et un autre fichier qui contient les mesures de surface de chaque particule détectée.



Ce fichier (des mesures de surfaces) peut s'exporter vers EXCEL. Il contient aussi le diamètre équivalent de chaque particule, en supposant que les grains ont une forme circulaire.

Voici un exemple de diagramme de distribution de tailles de diamètres équivalents pour une poudre d'hydrure  $\text{TiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$



## Annexe A.II.2

### Fenêtres de commande du système IMI

Afin de réaliser la mesure d'une courbe PCT, un programme des doses est à définir. La figure 1 représente un exemple d'un programme de dose à appliquer dans le cas de notre matériau hydrure  $\text{TiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$ .

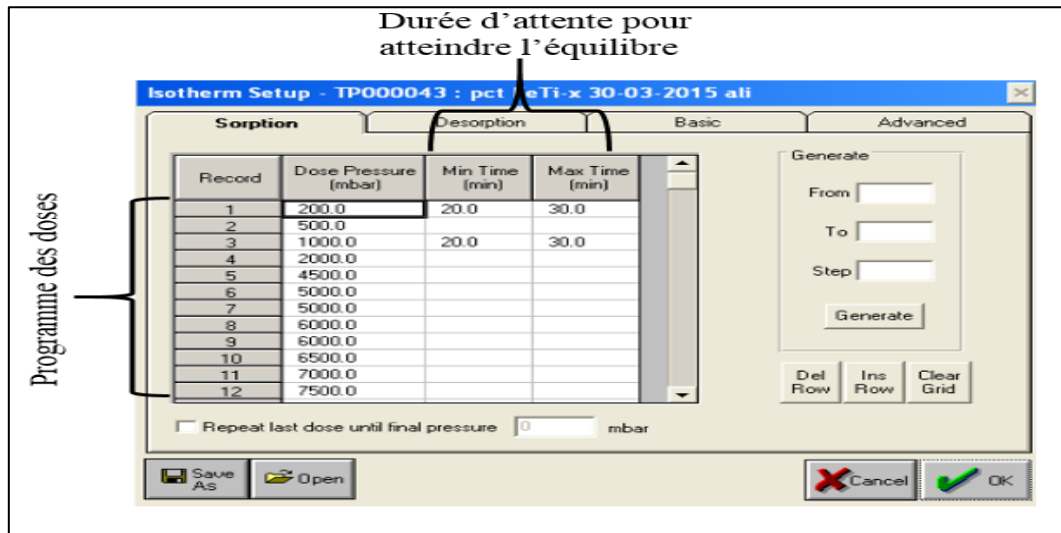


Figure 1 : Programme des doses pour une mesure PCT

Au cours des mesures, le logiciel fait apparaître la dynamique du système en absorption et désorption. Cette dynamique est décrite par les courbes des cinétiques partielles (figure 2).

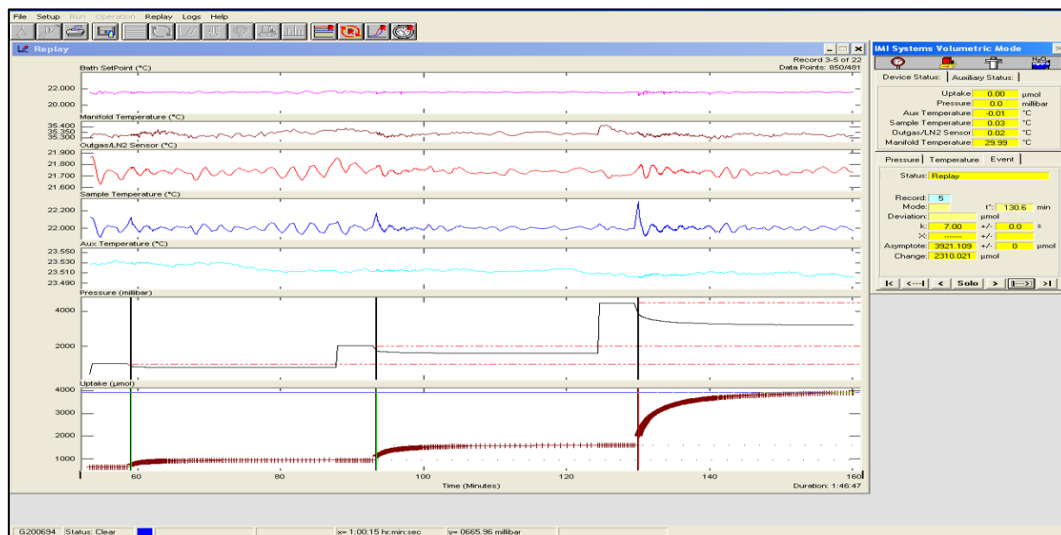


Figure 2 : Courbes des cinétiques partielles pour une mesure de PCT



## Annexes

Les courbes des cinétiques partielles indiquent le numéro de la dose, la pression appliquée et le taux de chargement en hydrogène de la poudre d'hydrure.

A la fin de toutes les doses, le logiciel trace tous les points d'équilibre enregistrés pendant la mesure, ce qui donne une courbe PCT comme représentée sur la figure 3.

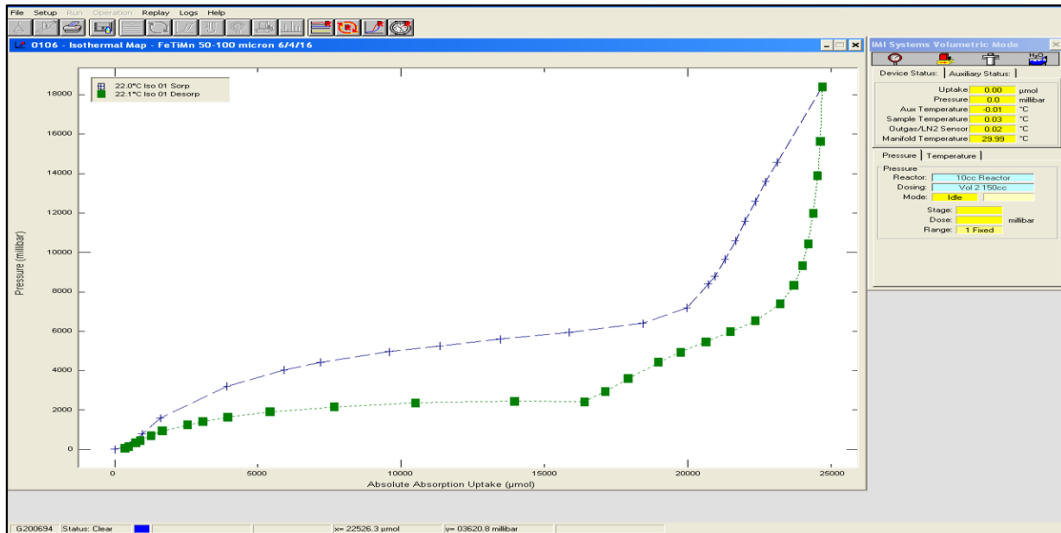


Figure 3 : Représentation d'une courbe de PCT.

La phase d'absorption (+) correspond à la description précédente. Pour la phase de désorption, le même principe est appliqué.



Figure 4 : Mesure des cinétiques d'absorption et désorption en mode graphique

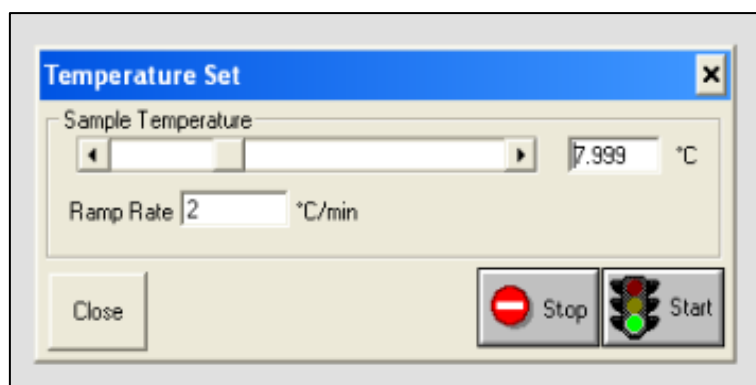


Figure 5 : Fenêtre de commande pour la consigne de la température

Les problèmes environnementaux et économiques, engendrés par l'usage des produits pétroliers, et la pénurie de ces énergies fossiles ont conduit à rechercher d'autres sources d'énergies, renouvelables et respectueuses de l'environnement. Nombre de ces sources sont intermittentes et nécessitent de prévoir des solutions de stockage. Le gaz de dihydrogène apparaît comme un bon candidat pour remplir cette fonction. L'élément hydrogène, abondant dans la nature, présente sous sa forme gazeuse un pouvoir calorifique de 140 MJ/kg, soit 2,5 fois celui de l'essence. La filière 'hydrogène' s'appuie sur 3 piliers : la production, le stockage-la distribution et l'utilisation. Le stockage d'hydrogène est traditionnellement réalisé par compression, sous des pressions allant de quelques bars à plusieurs centaines, et par liquéfaction à 20 K. La faible densité volumique de ces deux types de stockage (42 et 70 kgH<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>) associée à de sérieux problèmes de sécurité et de conception mécanique, rend le stockage solide dans les alliages métalliques particulièrement pertinent pour certaines applications. Cette solution favorise le développement de réservoirs de conception sûre, compacts et ayant une grande densité volumique de 120 kgH<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> pour les alliages TiFe par exemple. Ce type d'hydrure a été retenu dans le cadre de ce travail parce qu'il présente des températures et pressions d'utilisation relativement proches des conditions ambiantes, mais aussi parce qu'il ne contient pas de terre rare.

La présente étude vise à caractériser et modéliser le comportement d'hydruration/déshydruration de l'alliage TiFe<sub>0,9</sub>Mn<sub>0,1</sub>, en vue d'améliorer ses performances lorsqu'il est intégré à un système de stockage. Dans un premier temps, nous nous sommes attachés à caractériser expérimentalement l'alliage TiFe<sub>0,9</sub>Mn<sub>0,1</sub> sous forme de poudre en le décrivant sur les plans morphologique, chimique et thermodynamique. Ensuite, deux stratégies d'amélioration ont été testées, la première repose sur un traitement mécanique par broyage planétaire à billes, la deuxième considère un traitement thermo-chimique à température et durée de maintien données. Ces deux stratégies ont permis d'accélérer le processus d'activation de la poudre, mais le broyage planétaire à billes a détérioré de façon notable la cinétique apparente de désorption. Le traitement thermo-chimique n'a quant à lui pas dégradé les domaines d'équilibre et n'a donc pas eu d'effet néfaste sur les cinétiques de réaction. Les deux paramètres les plus importants de ce traitement, température et temps de maintien, ont été optimisés. D'autres paramètres restent à affiner.

En complément de cette caractérisation expérimentale, nous avons entrepris de décrire macroscopiquement la réaction d'hydruration/déshydruration. Le modèle établi permet de rendre compte de la réponse thermodynamique de l'hydrure au sein d'un réservoir. Ce travail présente les résultats obtenus sur un réservoir contenant 4 kg de poudre TiFe<sub>0,9</sub>Mn<sub>0,1</sub> lorsque différents scénarios de chargement/déchargement en hydrogène sont considérés : i) chargement/déchargement sous pression constante, ii) chargement/déchargement sous une dose initiale (méthode de Sievert), iii) chargement/déchargement sous flux entrant/sortant d'hydrogène. Pour chaque scénario, l'effet du couplage avec un système d'échange thermique sur les temps de remplissage/vidange est analysé, et les conditions optimales de fonctionnement sont proposées. Enfin, une étude de sensibilité selon la méthode de Morris est présentée, et les paramètres les plus influents du modèle sur les taux de réaction sont identifiés.

La conception d'un système de stockage solide d'hydrogène exige la bonne compréhension des aspects macroscopiques, mais aussi microscopiques, de la réaction d'hydruration, et requiert donc des recherches complémentaires pour trouver de nouveaux axes d'amélioration de ses performances.

**Mots clés : Energies renouvelables; Stockage solide d'hydrogène; Alliage intermétallique à base TiFe; Hydruration/déshydruration; Modélisation thermodynamique ; Caractérisation expérimentale et théorique**

The logo for SPIM (École doctorale SPIM) features a stylized 'S' followed by the letters 'PIM' in a bold, sans-serif font. A horizontal bar is positioned to the left of the 'S'.

■ École doctorale SPIM 16 route de Gray F - 25030 Besançon cedex  
■ tél. +33 (0)3 81 66 66 02 ■ ed-splm@univ-fcomte.fr ■ www.ed-spim.univ-fcomte.fr

The logo for the University of Franche-Comté (UFC) consists of the letters 'UFC' in a large, bold font, with 'UNIVERSITÉ DE FRANCHE-COMTÉ' written in a smaller font below it. A vertical bar is positioned to the left of the 'U'.