



Gestion énergétique d'un ensemble réservoir d'hydrogène à hydrure et une pile à combustible PEM

Djafar Chabane

► To cite this version:

Djafar Chabane. Gestion énergétique d'un ensemble réservoir d'hydrogène à hydrure et une pile à combustible PEM. Autre. Université Bourgogne Franche-Comté, 2017. Français. NNT : 2017UBFCA010 . tel-01870157

HAL Id: tel-01870157

<https://theses.hal.science/tel-01870157>

Submitted on 7 Sep 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



école doctorale sciences pour l'ingénieur et microtechniques

UNIVERSITÉ DE TECHNOLOGIE BELFORT-MONTBÉLIARD

Gestion énergétique d'un ensemble réservoir d'hydrogène à hydrure et une pile à combustible PEM



DJAFAR CHABANE

SPIM

Thèse de Doctorat



école doctorale sciences pour l'ingénieur et microtechniques
UNIVERSITÉ DE TECHNOLOGIE BELFORT-MONTBÉLIARD

N°

X	X	X
---	---	---

THÈSE présentée par

DJAFAR CHABANE

pour obtenir le

Grade de Docteur de

l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard

Spécialité : **Génie électrique**

Gestion énergétique d'un ensemble réservoir d'hydrogène à hydrure et une pile à combustible PEM

Unité de Recherche :

FEMTO-ST/ Equipe SHARPAC / FCLAB/ UTBM

Soutenue publiquement le 03/07/2017 devant le Jury composé de :

MELIKA HINAJE	Rapporteur	Professeur à Université de Lorraine Nancy ENSEM
HAMID GUALOUS	Rapporteur	Professeur à Université de Caen Normandie
OLIVIER GILLIA	Examineur	Docteur au CEA, Grenoble.
DOMINIQUE PERREUX	Examineur	Professeur à l'Université de Franche-Comté
PASCAL VENET	Examineur	Professeur à l'Université Claude Bernard Lyon 1
ABDESLEM DJERDIR	Directeur de thèse	MCF(HDR) à Université de Technologie de Belfort-Montbéliard
OMAR ELKEDIM	Co-directeur	MCF(HDR) à Université de Technologie de Belfort-Montbéliard
FABIEN HAREL	Co-encadrant	Ingénieur de recherche IFSTTAR

REMERCIEMENTS

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au sein de la Fédération de Recherche FCLAB (Fuel Cell Lab). Je tiens donc à remercier le directeur du FCLAB, Mr. Daniel HISSEL, de m'avoir accueilli au sein du laboratoire.

En tout premier lieu, je voudrais manifester toute ma reconnaissance à mon directeur de thèse, Mr. Abdesslem DJERDIR, Maître de Conférences à l'université UTBM, à mon co-directeur, Mr. Omar ELKEDIM, Maître de Conférences à l'université UTBM, et mon co-encadrant Mr. Fabien HAREL, sans oublier Mr. Fenineche professeur à l'université UTBM ainsi que Mr. Candusso pour leurs conseils avisés, leurs recommandations, pour les réflexions, les questions et les conseils qu'ils m'ont prodigué. Merci pour la confiance que vous m'avez accordé durant ma thèse. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma sincère reconnaissance pour leurs soutiens et leurs encouragements, exprimés avec une grande sagesse.

Je tiens aussi à remercier chaleureusement Mr. Dominique PERREUX, professeur des universités au Laboratoire Mécanique appliquée (M2SC) de Franche-Comté, qui nous a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. Je suis également très honoré que Mme. Melika HINAJE, Professeur des universités au Laboratoire de Génie Electrique de Nancy ENSEM, Mr. Hamid GUALOUS, Professeur à l'universités de Cean Normandie, aient acceptés de juger ce travail en tant que rapporteurs. Je voudrais également remercier Mr. Pascal VENT, Professeur à l'universités Claude Bernard Lyon 1, et Mr. Olivier GIALLIA, Docteur au CEA de Grenoble, pour nous avoir honorés de leurs présences en acceptant de faire partis des membres du Jury.

Ma profonde gratitude va aussi aux personnels de l'UTBM en général et aux membres du laboratoire FCLAB en particulier pour leur accueil, encouragements, gentillesse et soutien tout au long de ma thèse. Je remercie en particulier la secrétaire du FCLAB, Mme. Laurence MARY

Mes remerciements vont aussi à toutes les personnes qui, de près ou de loin, m'ont accompagné et aidé au cours de ces années et plus particulièrement les doctorants pour l'atmosphère chaleureuse et amicale qu'ils ont su créer. Merci à Mona, Soichi, Ali, Hamza, Abderahim, Djamai, Abdelkhalek, Simon, Elodie, Raffaele et tous les autres, pour leur amabilité et leurs encouragements.

Je ne saurais terminer ces remerciements sans citer mes proches. Je ne remercierai jamais assez mes très chers parents, la prunelle de mes yeux, pour leurs soutiens, leurs encouragements, leurs conseils et leur confiance et grâce à qui j'ai atteint mon objectif aujourd'hui ainsi que ma femme pour son soutien, ses encouragements ainsi que à sa tolérance. Merci à mes frères, mona et JFK pour leurs présences.

A ma femme

SOMMAIRE

1	Stockage de l'hydrogène	4
1.1	Introduction	4
1.2	Production et stockage de l'hydrogène	5
1.2.1	Production de l'hydrogène	5
1.2.2	Stockage de l'hydrogène	9
1.2.2.1	Stockage sous pression	9
1.2.2.2	Stockage liquide	11
1.2.2.3	Stockage carbonique :	12
1.2.2.4	Micro-sphères de silice :	12
1.2.2.5	Stockage solide	13
1.2.2.6	Synthèse : comparaison entre les différents modes de stockage	15
1.3	Les hydrures métalliques	17
1.3.1	Formation des hydrures :	17
1.3.2	Les différentes familles d'hydrures :	24
1.3.2.1	La famille AB :	25
1.3.2.2	La famille AB_2	25
1.3.2.3	La famille AB_3 :	25
1.3.2.4	La famille AB_5 :	25
1.3.2.5	Les composés de type ABC :	26
1.3.2.6	Les composés de type A_2B :	26
1.3.2.7	Les hydrures complexes :	26
1.4	Critères de choix d'un hydrure	27
1.4.1	La capacité	27
1.4.2	Propriétés thermodynamiques :	28
1.4.3	Hystérésis	28
1.4.4	La pente	28
1.4.5	La cinétique	28
1.4.6	La conductivité thermique :	29
1.4.7	L'activation	29

1.4.8	Amélioration des propriétés de surface et le broyage mécanique	29
1.4.9	Le coût	30
1.4.10	La sensibilité aux impuretés	30
1.4.11	La facilité de fabrication	30
1.5	Sélection d'hydrures	30
1.6	Conclusion	35
2	Caractérisation des réservoirs d'hydrogène à hydrures	40
2.1	Introduction	40
2.2	Les différents types de caractéristiques PCT	40
2.3	Méthodes utilisées pour la caractérisation des hydrures :	43
2.3.1	La méthode volumétrique	43
2.3.2	La méthode gravimétrique	45
2.3.3	La méthode chromatographique	47
2.3.4	La méthode diélectrique	47
2.4	Nouvelle méthode	49
2.4.1	Méthode	49
2.4.1.1	Justification de la mise en place de la méthode	49
2.4.1.2	Description de la méthode	49
2.4.2	Validation de la méthode	49
2.4.2.1	Description du banc de test	49
2.4.2.2	Procédure expérimentale mise en œuvre	52
2.4.2.3	Résultats d'essais sur trois réservoirs	54
2.4.2.4	Calcul des paramètres thermodynamiques	60
2.4.2.5	Estimation de la quantité d'énergie pour la désorption d'un débit d'hydrogène :	63
2.4.2.6	Caractérisation énergétique du réservoir $n^{\circ} 3$	63
2.4.2.7	Calcul de la puissance thermique et de coefficient d'échange global	69
2.5	Étude comparative	71
2.6	Conclusion	73
3	Modélisation numérique du réservoir	76
3.1	Introduction	76
3.2	Modèle numérique du réservoir à hydrure	79
3.2.1	Contexte et hypothèses	80

3.2.2	Conservation de la masse	81
3.2.2.1	Dans un volume élémentaire	81
3.2.2.2	Transfert de masse entre phase solide et gazeuse	83
3.2.3	Conservation de la quantité de mouvement	84
3.2.3.1	Loi de Darcy	84
3.2.4	Conservation de l'énergie	85
3.2.5	Cinétique d'absorption	86
3.2.6	Paramètres et conditions aux limites du modèle	87
3.2.6.1	Paramètres de l'étude	87
3.2.6.2	Conditions initiales et aux limites	88
3.3	Résultats et discussion	89
3.4	Influence de différents paramètres sur le comportement thermique du réservoir .	93
3.4.1	Influence de la pression d'alimentation	93
3.4.2	Influence de la porosité	94
3.4.3	Influence du coefficient d'échange	95
3.5	Conclusion	100
4	Modélisation énergétique du système Réservoir/PàC	104
4.1	Introduction	104
4.2	Piles à combustible (PàC)	105
4.2.0.1	Principe de fonctionnement des PàCs	105
4.2.0.2	Classification des PàCs	107
4.2.0.3	La pile à combustible à membrane échangeuse de proton (PEMFC)	107
4.2.0.4	Les différentes parties de la PEMFC	107
4.3	Modèle énergétique de la PàC	108
4.3.1	Modèle électrique de la PàC	108
4.3.1.1	Pertes d'activation	111
4.3.1.2	Pertes ohmiques	111
4.3.1.3	Pertes de concentration	112
4.3.1.4	Rendement de la PàC	114
4.3.2	Modèle thermique de la PEMFC	115
4.3.2.1	Équation d'énergie	116
4.4	Modèle énergétique du réservoir à hydrures métalliques	119
4.4.1	Équations du modèle	119

4.4.1.1	Conservation de la masse	119
4.4.1.2	La cinétique d'absorption/ désorption	120
4.4.1.3	Equations d'énergie	121
4.4.1.4	Etude de l'échange de chaleur interne	122
4.4.2	Simulation énergétique sur le profil de consommation H_2	123
4.4.3	Synthèse	125
4.5	Couplage énergétique réservoir/PàC	126
4.5.1	Circuit d'hydrogène	126
4.5.2	Échangeur de chaleur	127
4.5.2.1	Echangeurs de chaleur	127
4.5.2.2	Modélisation statique et dynamique de l'échangeur de chaleur	129
4.6	Conclusion	133
5	Gestion Énergétique	137
5.1	introduction	137
5.2	Étude du couplage thermique entre une PEMFC et un Réservoir à hydrure . . .	137
5.3	Gestion des échanges thermiques-topologie en série	138
5.3.1	Principe de fonctionnement du couplage	138
5.3.2	Etude détaillée des échanges thermiques	142
5.3.3	Modélisation de l'échangeur adopté	143
5.3.3.1	Identification du procédé de l'échangeur adopté	143
5.3.3.2	Modèle linéaire de d'échangeur de chaleur	143
5.4	Commande	146
5.4.1	Principe de la régulation	146
5.4.2	Etude de la régulation du débit massique du circuit caloporteur	147
5.4.3	Calcul des paramètres des régulateurs	148
5.4.4	Simulation	149
5.5	Gestion des échanges thermiques-topologie en parallèle	153
5.5.1	Principe de fonctionnement	155
5.5.2	Résultats et discussion :	156
5.5.2.1	Impact du coefficient d'échange global de l'échangeur interne du réservoir	162
5.5.2.2	Impact de la température ambiante sur les échanges thermiques :	163
5.5.3	Régulation de la pression du réservoir à hydrure	169
5.6	Conclusion	172

6 Conclusion générale	176
Annexe A Matériaux pour les applications basse et haute pression.	179
Annexe B Différentes parties constituant la PàC	183

TABLE DES FIGURES

1.1	Principales technologies de production de l'hydrogène [6]	6
1.2	Consommation théorique d'énergie pour la production d'hydrogène à partir de différentes matières premières [7]	8
1.3	Rendement théorique maximum de l'hydrogène produit par gazéification des différentes matières premières [7]	8
1.4	Utilisation de l'hydrogène comme vecteur énergétique [11]	9
1.5	Véhicule "Toyota Mirai" développé par TOYOTA [14]	10
1.6	Véhicule développé par BMW (série hydrogène 7) équipé d'un système de stockage d'hydrogène liquide disposé dans le coffre[18]	12
1.7	Droite de Van't Hoff pour une sélection d'éléments [31]	15
1.8	Processus de formation des hydrides à partir d'un métal [8]	18
1.9	Diagramme PCT idéal pour un mono-hydrure [38]	19
1.10	Exemple des PCTs dans le cas idéal[39]	20
1.11	PCT réel d'un hydrure [39]	22
1.12	PCT hydrure multi-phases [42]	23
1.13	Hydrides basse température (AB et AB_2)	31
1.14	Hydrides basse température (AB_5 et <i>Complexes</i>)	32
1.15	Hydrides Haute température (AB et AB_2)	33
1.16	Hydrides Haute température (AB_5 et <i>Complexes</i>)	34
2.1	Les différentes formes caractéristiques des PCTs	41
2.2	Principe de la méthode volumétrique	45
2.3	Principe de la méthode gravimétrique [17]	47
2.4	Principe de la méthode diélectrique	48
2.5	Synoptique du banc de test.	50
2.6	Synoptique du banc de test pour la caractérisation de réservoirs en dépression.	51
2.7	Interface de contrôle	52
2.8	Variation de la pression et de la température durant l'absorption	55
2.9	Validation de la méthode	56
2.10	Caractéristique isotherme de charge pour le réservoir $n^{\circ}1$ à $21^{\circ}C$	57

2.11	Masse totale absorbée pendant la charge	58
2.12	Caractéristique isotherme de charge et de décharge	59
2.13	Diagramme de phase de l'hydrure contenu dans le réservoir $n^{\circ}1$	61
2.14	Pente de Van't Hoff de l'hydrure contenu dans le réservoir $n^{\circ}1$	62
2.15	Banc de caractérisation énergétique du réservoir $n^{\circ}3$	65
2.16	Variation du débit d'hydrogène et de la température d'hydrure en fonction du temps ($\text{débit} = 1\text{Nl/min}$)	66
2.17	Variation du débit d'hydrogène et de la température d'hydrure en fonction du temps ($\text{débit} = 4\text{Nl/min}$)	67
2.18	Décharge du réservoir $n^{\circ}3$ en fonction du débit d'hydrogène : Variations de la pression d'hydrogène et de la température de l'hydrure.	67
2.19	Courbe de Pression Concentration Isotherme (PCT) à 21°C lors de la désorption	68
2.20	Variation de la température à l'entrée et à la sortie de l'échangeur	69
2.21	Variation de la puissance thermique en fonction du temps	70
2.22	Variation de l'énergie thermique et de débit de désorption en fonction de la masse d'hydrogène	71
2.23	Caractéristique isotherme de charge et de décharge	72
3.1	Géométrie du modèle	80
3.2	Volume élémentaire représentatif (VER)	82
3.3	Variation de la température en fonction du temps	89
3.4	Variation de la température en fonction du temps	90
3.5	Comparaison des deux modèles	90
3.6	Variation spatiotemporelle de la température	91
3.7	Quantité d'hydrogène absorbée en fonction du temps	92
3.8	Variation de la température en fonction du rayon	92
3.9	Influence de la pression sur la cinétique d'absorption	93
3.10	Influence de la pression sur le comportement thermique de l'hydrure	94
3.11	Influence de la porosité sur le comportement thermique du réservoir	95
3.12	Influence du coefficient d'échange sur le comportement thermique du réservoir	96
3.13	Modèle avec circuit caloporteur	97
3.14	Conditions initiales et aux limites	98
3.15	Variation du temps de charge	98
3.16	Variation de la température de l'hydrure	99
3.17	Variation de la température du fluide caloporteur	99
4.1	Schéma général d'une cellule élémentaire de PàC à hydrogène	106

4.2	Les différentes parties constituant une PàC [20]	108
4.3	Circuit électrique équivalent d'un modèle dynamique d'une PEMFC	113
4.4	Courbe de polarisation	114
4.5	Courant de charge	118
4.6	Variation de la température en fonction de la densité de courant	118
4.7	Schéma synoptique du réservoir à hydrure étudié	119
4.8	Modèle Simulink du réservoir	123
4.9	Résultats de la simulation	125
4.10	Validation du modèle	126
4.11	Circuit d'hydrogène	127
4.12	schéma de l'échangeur de chaleur	129
4.13	Modèle dynamique de l'échangeur de chaleur	133
5.1	Couplage thermique-topologie en série	138
5.2	Profil du débit demandé par la PEMFC et du courant de charge correspondant	140
5.3	Résultats de la simulation	141
5.4	Synoptique du système de refroidissement actif adopté	142
5.5	Synoptique de la commande	146
5.6	Régulation du débit	147
5.7	Schéma bloc du programme de simulation Matlab/Simulink de la régulation de la température d'entrée du réservoir	150
5.8	Débit massique d'hydrogène de référence et courant de charge de la PàC correspondant	150
5.9	Variation de la température du circuit caloporteur	151
5.10	Réponse du système	152
5.11	Synoptique de la topologie parallèle	153
5.12	Schéma bloc du programme de simulation Matlab/Simulink de la régulation de la topologie parallèle	156
5.13	Profil de courant de la topologie parallèle	156
5.14	Température et cinétique de désorption -résultats de simulation	158
5.15	Débit dans les deux voies des échangeurs - résultats de simulation	159
5.16	Résultats de simulation de la régulation de la topologie parallèle puissance thermique	160
5.17	Régulation de la température de la PàC	161
5.18	Régulation de la température du réservoir	161
5.19	Impact du coefficient d'échange global sur les échanges thermiques dans le réservoir	162

5.20	Puissance thermique pour différents coefficients	163
5.21	Synoptique des échanges thermique réalisés entre le réservoir et l'ambient . . .	164
5.22	Evolution de la température de la PàC dans les deux systèmes	165
5.23	Evolution de la température de l'hydruure dans les deux systèmes	166
5.24	Puissance thermique du radiateur	166
5.25	Impacte de la température ambiante sur le comportement du système	168
5.26	Impacte de la température ambiante sur les échanges thermiques	168
5.27	Schéma bloc du programme de simulation Matlab/Simulink de la régulation de la topologie parallèle : régulation de la pression de l'hydrogène dans le réservoir à hydruure	169
5.28	Variation de la pression d'hydrogène dans le réservoir à hydruure	170
5.29	Variation de la température de l'hydruure	171
5.30	Commande de la vanne	171
5.31	Variation des puissances thermiques	172
5.32	Variation de la température de la PàC	172
A.1	La famille AB_2	180
A.2	La famille AB_5	181
A.3	Hydruures complexes	182
B.1	Structure moléculaire des membranes en Nafion	184
B.2	Exemple de forme des canaux d'une pile PEM simple,	187

LISTE DES TABLES

1.1	Propriétés physiques de l'hydrogène [3]	5
1.2	Source de production d'hydrogène [5]	6
1.3	Caractéristiques des différents modes de stockage de l'hydrogène [8]	14
1.4	Comparaison entre les différents modes de stockage de l'hydrogène	16
1.5	Les différents types d'hydrides intermétalliques [45]	27
2.1	Rôle de chaque composant	51
2.2	Caractéristiques des réservoirs	54
2.3	Conditions expérimentales	55
2.4	Résultats expérimentaux	60
2.5	Paramètres thermodynamiques de l'hydride contenu dans le réservoir $n^{\circ} 1$	62
3.1	Paramètres de Modélisation [22]	88
4.1	Différents types de PàC [19]	107
4.2	Variation de ΔG dans les conditions standards de pression (1bar) [22]	109
4.3	Paramètres de la PàC	117
4.4	Coefficients de la courbe PCT de l'intermétallique "FeTi"	121
4.5	Paramètres du modèle (réservoir à hydride)	124
4.6	Types d'échangeurs	128
4.7	Paramètres du modèle	132
4.8	Paramètres de simulation de l'échangeur	132
B.1	Viscosité des fluides à $25^{\circ}C$	192

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le monde d'aujourd'hui est confronté à une urgence dans le développement de combustibles alternatifs. Parmi les diverses solutions possibles, l'hydrogène apparaît comme un vecteur d'énergie très attractif pour s'imposer progressivement dans l'économie, aujourd'hui basée sur les combustibles fossiles.

L'hydrogène est une solution particulièrement adaptée aux défis énergétiques et environnementaux qui se posent actuellement. Il s'agit d'un vecteur énergétique très versatile en raison des différents modes de production et d'utilisation. Il a le potentiel de remplacer l'utilisation des énergies fossiles dans différents usages : mobile, stationnaire ou portable. Mais c'est dans le secteur des transports que ses atouts sont les plus importants. En effet, sa combustion avec l'oxygène, sans aucune émission de CO_2 , fournit une quantité de chaleur plus de deux fois supérieure aux ressources énergétiques conventionnelles. Ces avantages le placent donc comme un vecteur hautement énergétique, propre et renouvelable qui peut être utilisé dans les piles à combustible, les moteurs à combustion interne ou encore dans les batteries (*Ni - MH*).

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

- le gaz comprimé sous pression élevée,
- l'hydrogène liquéfié,
- la forme solide dans un hydrure métallique.

L'utilisation de l'hydrogène comme réserve d'énergie pour la propulsion de véhicule constitue une voie prometteuse. Le concept de couplage d'une pile à combustible (PàC) et d'un réservoir à hydrure permet de trouver des solutions intéressantes en termes de disponibilité du combustible (hydrogène) pour l'alimentation de la PàC en alliant sécurité et autonomie. Le principe de couplage repose en partie sur les échanges thermiques entre ces deux sources. Au delà des échanges thermiques, le couplage PàC /réservoir est aussi lié par les équilibres de pression et les cinétiques de l'hydrogène. Lors du fonctionnement de la PàC, environ 50% de l'énergie générée est sous forme de chaleur. Cette dernière peut ainsi être utilisée pour extraire l'hydrogène du réservoir et assurer le débit requis pour sa propre alimentation.

Nos travaux de recherche s'inscrivent dans le cadre d'un projet financé par la région Franche-Comté « OenVHy » qui visent à mieux comprendre les phénomènes de couplage thermique /électrique entre une pile à combustible de type PEMFC et un réservoir à hydrure, comme cela avait été mis en œuvre sur les véhicules développés dans le cadre du projet européen Mobypost <http://mobypost-project.eu/>. Dans le cas de ce dernier, il s'agissait de définir et d'évaluer une chaîne de traction hybridée pour un petit véhicule fonctionnant à l'hydrogène et destiné à effectuer des cycles de missions à grand nombre de démarrages/arrêts et à des températures allant jusqu'à $-20^{\circ}C$. Les choix techniques effectués ont été confrontés à un environnement opératoire réel et/ou dupliqué en laboratoire, faisant intervenir des gammes de températures ambiantes de fonctionnement représentatives de celles rencontrées lors des missions à accomplir par le véhicule. L'utilisation d'un réservoir à hydrogène de type « stockage

solide » à hydrures métalliques pour le véhicule a imposé la prise en compte de contraintes thermiques inhérentes à cette technologie car ce réservoir doit notamment être maintenu en température pour pouvoir extraire l'hydrogène qu'il contient. Le stockage d'hydrogène embarqué à basse pression (entre 2 et 10 bars) permet de pallier au problème de sécurité posé par le stockage d'hydrogène à haute pression (généralement comprise entre 300 et 700 bars), tout en améliorant le rendement énergétique global de la chaîne énergétique. Pour atteindre un niveau de performance optimal, la gestion de l'énergie thermique fournie par le système pile pour satisfaire les besoins énergétiques du réservoir, doit être intégrée dans la stratégie de gestion énergétique globale du module énergie de la chaîne de traction.

L'objectif principal de cette thèse est d'étudier les phénomènes inhérents au couplage d'un système de stockage d'hydrogène à base d'hydrures métalliques et d'une pile à combustible dans le but de développer une organisation optimale des composants (matériaux, technologies d'échanges thermiques etc. . .) et une loi de gestion optimale des flux (électrique, fluide, thermique).

Le présent manuscrit présente les éléments principaux de ces recherches en expliquant la problématique étudiée, les méthodologies suivies et les résultats obtenus. Il comporte cinq chapitres, une introduction, une conclusion générale et la liste des références bibliographiques. En première approche il nous a paru important de recenser les différents matériaux susceptibles d'être utilisés pour le stockage solide de l'hydrogène pour un couplage énergétique efficace (thermique et électrique) entre une pile à combustible et un réservoir à hydrures pour les applications à basse pression de manière à favoriser l'aspect sécuritaire du système. Nous avons également caractérisé des réservoirs de stockage d'hydrogène à hydrure pour comprendre et mettre en évidence les phénomènes thermiques et d'hydruration, de même que la cinétique d'absorption et de désorption de l'hydrogène pour quantifier les grandeurs thermodynamiques (enthalpie et entropie) permettant ainsi de remonter aux grandeurs énergétiques mises en jeu.

Le premier chapitre présente les différentes méthodes de production de l'hydrogène ainsi que les différentes technologies utilisées pour son stockage. Une comparaison de ces technologies est présentée en termes de sécurité, de compacité, de durée de vie, de puissance et de coût pour les applications transport. Seule la technologie de stockage sous forme solide est étudiée dans cette thèse. Dans la gamme des matériaux susceptibles de stocker l'hydrogène sous forme d'hydrures, nous nous sommes intéressés à une série d'hydrures métalliques compatibles avec la gamme de températures de travail des piles à combustible : ($0 - 80^{\circ}\text{C}$) pour les PEMFC et ($120 - 170^{\circ}\text{C}$) pour les HT-PEMFC.

Le chapitre 2 aborde principalement l'ensemble des caractérisations/ expérimentations effectuées dans le cadre de ces travaux de thèse pour mettre en évidence les phénomènes physiques. Nous présenterons une nouvelle méthode de caractérisation « au sens Pression-Température-Composition (PCT) » des hydrures dans leur environnement réservoir. Au total, trois réservoirs du fournisseur MAHYTEC <http://www.mahytec.com/fr/> contenant des hydrures différents ont été expérimentés. La méthode consiste à contrôler la quantité d'hydrogène absorbée/désorbée par des hydrures métalliques contenus dans un réservoir tout en mesurant les variations de la pression autour d'une température constante à laquelle la caractérisation de l'hydrure (la PCT) est réalisée. Les réactions d'absorption/désorption d'hydrogène par les hydrures sont respectivement, exothermique/ endothermique. Le procédé mis en place s'effectue en deux phases : une phase d'injection/extraction de l'hydrogène et une phase de retour à l'équilibre.

Le domaine étudié est complexe car il s'agit d'un solide poreux, dans un milieu confiné à pression et à température variables. En toute rigueur, son étude impose d'intégrer l'ensemble

des phénomènes physiques susceptibles de se produire. L'étude expérimentale seule ne permet pas de « prédire » et de prendre en compte tous les phénomènes qui se produisent au cœur du réservoir.

Le troisième chapitre est consacré à l'élaboration d'un modèle numérique de réservoir à hydrure dédié à l'affinement et à la compréhension des phénomènes mis en jeu au cœur des matériaux et du réservoir. Il s'agit d'un complément à l'étude expérimentale. Le modèle a été développé dans l'environnement "Comsol Multiphysics". Dans ce chapitre, nous avons d'abord présenté la théorie et les équations régissant les transferts de masse et de chaleur dans le réservoir dans le cas de l'absorption. Les résultats numériques nous ont permis de déterminer le comportement thermique de l'hydrure, l'interaction entre les propriétés géométriques des éléments de stockage et le taux de stockage d'hydrogène ainsi que sa dépendance aux conditions opérationnelles. Le taux de stockage d'hydrogène par l'hydrure présente un bon accord avec celui obtenu par simulation. Nous avons remarqué que le choix de ces paramètres a un impact direct sur le comportement thermodynamique du réservoir. Par conséquent, il est fortement recommandé d'en tenir compte lors de la conception de ce dernier.

Le chapitre quatre présente la modélisation énergétique d'un système comportant une PàC, un réservoir à hydrure et un échangeur de chaleur afin de mettre en œuvre le couplage énergétique entre la pile à combustible et le réservoir à hydrure. Le code de calcul utilisé est Matlab Simulink. La validation du modèle a été réalisée par comparaison des résultats obtenus par simulation avec ceux obtenus expérimentalement (chapitre 2). Cette première validation ne concerne que la modélisation du réservoir à hydrure pour un profil de débit d'hydrogène correspondant à la consommation d'une pile à combustible de type PEMFC d'une puissance de 500 Watt.

Le cinquième et dernier chapitre présente l'étude de deux topologies (en série et en parallèle) de gestion des échanges thermiques entre la pile et le réservoir à hydrure. A l'issue des résultats obtenus par simulation, on constate que la première topologie présente des limites de couplage car la température de fonctionnement du réservoir impacte directement le fonctionnement de la pile. En effet, dans le cas de figure traité, la température nominale de fonctionnement de la pile n'est jamais atteinte. Dans le cas de la deuxième topologie où la gestion s'effectue parallèlement, on observe une meilleure gestion des échanges thermiques des deux sources.

Enfin, une conclusion générale présente une synthèse et les perspectives de ces travaux de recherche.

STOCKAGE DE L'HYDROGÈNE

1.1/ INTRODUCTION

L'augmentation rapide de la population mondiale et des besoins associés en énergie, l'épuisement annoncé des ressources énergétiques fossiles et la hausse continue des émissions des gaz à effets de serre (GES) liés à l'activité humaine et issues de la transformation d'énergies fossiles sont parmi les défis majeurs que nous aurons à affronter dans les années et les décennies à venir.

Il est aujourd'hui indispensable pour les pays industrialisés de réduire cette dépendance aux énergies fossiles et d'augmenter la part de sources d'énergie dites renouvelables (rayonnement solaire, éolien, biomasse...). Cependant, l'exploitation de ces ressources renouvelables présente aussi des inconvénients majeurs liés à l'intermittence de la production qui exige des solutions de stockage efficaces et sûres, à cela s'ajoute leur coût d'exploitation élevé par rapport aux autres sources d'énergie traditionnelles.

L'industrie automobile entre autres est confrontée aux défis de développer des alternatives propres et abordables aux véhicules tout thermique afin de répondre aux enjeux énergétiques et environnementaux. Une voie investiguée ces dernières années concerne l'utilisation de l'hydrogène comme vecteur énergétique.

L'hydrogène est un gaz connu depuis fort longtemps. En effet, les alchimistes l'appelaient « l'air inflammable » et l'obtenaient par traitement de la limaille¹ de fer avec de l'acide sulfurique. Ses propriétés furent précisées par Cavendish en 1766 [1]. C'est Lavoisier qui lui donna son nom en 1783 en constatant que sa combustion avec l'oxygène donnait de l'eau. La particularité de l'utilisation de l'hydrogène comme vecteur d'énergie est qu'il présente le meilleur rapport énergie/poids de tous les combustibles (Pouvoir Calorifique Inférieur (PCI) de 120MJ/kg contre 45MJ/kg pour l'essence) et par la nature écologique du produit de combustion (la vapeur d'eau). On peut cependant modérer ce propos en insistant sur le fait qu'une grande partie de l'énergie peut être consommée lors du stockage, ou de la restitution de l'hydrogène et par le fait que la combustion d'hydrogène dans l'air produit systématiquement une quantité non négligeable de NO_x [2]. Cependant, ces émissions ne se produisent pas si l'hydrogène est utilisé au sein d'une pile à combustible. C'est un gaz incolore, inodore et non toxique. Il est le plus léger de tous les corps dans des conditions normales de température et de pression (CNTP). Il est quatorze fois moins lourd que l'air, sa densité par rapport à l'air étant de 0,07. En conséquence, il a une grande facilité de diffusion à travers les parois métalliques et de diffusion à travers les substances poreuses. On le trouve principalement sous forme combinée (dans l'eau, dans

1. La limaille est une poudre formée par usure d'un métal

les hydrocarbures C_nH_m ...). Pour pouvoir en disposer, il est donc nécessaire de dépenser de l'énergie. On parle donc généralement de vecteur énergétique pour l'hydrogène et non pas de source d'énergie. Le tableau 1.1 résume certaines propriétés physiques de l'hydrogène.

Molécule	H_2
Point de fusion	14.025 [K]
Point d'ébullition	20.268 [K]
Volume molaire	$11.42 \cdot 10^{-3} [m^3/mol]$
Enthalpie de vaporisation	0.44936 [KJ/mol]
Enthalpie de fusion	0.05868 [KJ/mol]
Densité	0.0899 [kg/m ³]
Vitesse du son	1270 [m/s] à 289.15 [K]
Électronégativité	2.2
Capacité thermique spécifique	14304 [J/(kg * K)]
Conductivité thermique	0.1815 [W/(m * K)]
Energies d'ionisation	13120.6 [KJ/mol]
Pouvoir calorifique inférieur	110.9 – 10.1 [MJ/kg – MJ/Nm ³]
Point critique	32.9 [K]
Chaleur spécifique	14.9 [KJ/kgK]
Limites d'inflammabilité (en pourcentage volumique)	4 – 75

TABLE 1.1 – Propriétés physiques de l'hydrogène [3]

1.2/ PRODUCTION ET STOCKAGE DE L'HYDROGÈNE

1.2.1/ PRODUCTION DE L'HYDROGÈNE

L'un des avantages de l'utilisation de l'hydrogène comme vecteur d'énergie est que toutes les ressources primaires telles que les combustibles fossiles, les sources d'énergie renouvelables (solaire, éolienne, hydraulique, géothermique, biomasse) et l'énergie nucléaire pourraient être utilisées pour sa production [4]. En particulier, il peut être extrait d'une substance contenant des atomes d'hydrogène, tels que les hydrocarbures, l'eau et encore un peu de matière organique. Ainsi, les différentes technologies utilisent principalement ces composés en tant que matières de départ pour la formation finale de la molécule H_2 . En outre, il peut être facilement produit à partir des supports d'hydrogène synthétisés tels que le méthanol, l'ammoniac et les carburants synthétiques. Le tableau 1.2 présente, les contributions des différentes sources à la production actuelle d'hydrogène dans le monde entier, ainsi que les technologies disponibles utilisées pour chaque matière première. Près de la moitié de l'hydrogène utilisé dans le monde provient du reformage à la vapeur du gaz naturel (48%), car il est le moyen le plus économique pour la production de l'hydrogène. Les autres contributions à la production d'hydrogène sont principalement basées sur une oxydation partielle de l'huile de raffinerie (environ 30%) et de la gazéification du charbon (18%), alors que seulement 4% de l'hydrogène produit par électrolyse provient de l'eau. L'hydrogène est principalement utilisé pour fabriquer de l'ammoniac pour les engrais, dans les raffineries pour fabriquer de l'essence reformulé, et aussi dans l'industrie chimique, l'industrie alimentaire et de la métallurgie. Les voies impliquant les combustibles fossiles (gaz naturel, pétrole de la raffinerie et du charbon) qui fournissent près de 96% de la production totale d'hydrogène, libèrent du dioxyde de carbone dans l'atmosphère. Des stratégies innovantes capables de capter et séquestrer les émissions de dioxyde de carbone, que l'on

appelle captage et séquestration du carbone (*CSC*) existent mais ces technologies font l'objet de plusieurs analyses et débats houleux. Les technologies *CSC* devraient être appliquées pour une diffusion respectueuse de l'environnement des méthodes de production de H_2 à base de combustibles fossiles, mais elles sont actuellement au stade de développement embryonnaire et certainement impliqueraient une grande croissance des coûts.

Matière première	Technologie	%
Gaz naturel	Reformage catalytique par vapeur	48
Huile raffinée	Oxydation partielle	30
Charbon	Gazéification	18
Eau	Électrolyse	4

TABLE 1.2 – Source de production d'hydrogène [5]

Par ailleurs, l'électrolyse de l'eau, qui est un procédé électrolytique et qui utilise l'eau (H_2O) comme matière première pour produire de l'hydrogène (H_2) et de l'oxygène (O_2) gazeux grâce à un courant électrique peut être couplé aux énergies renouvelables et donc apporter une réponse pertinente pour produire de l'hydrogène de façon durable et verte. Ce procédé est néanmoins fortement limité en raison des coûts élevés de production d'électricité. Ainsi, les coûts vont certainement représenter un des obstacles les plus importants à surmonter pour une production massive d'hydrogène durable.

Une vue d'ensemble des stratégies pour la production d'hydrogène est rapportée dans la figure (1.1), où toutes les technologies de production probables sont reliées aux différentes ressources.

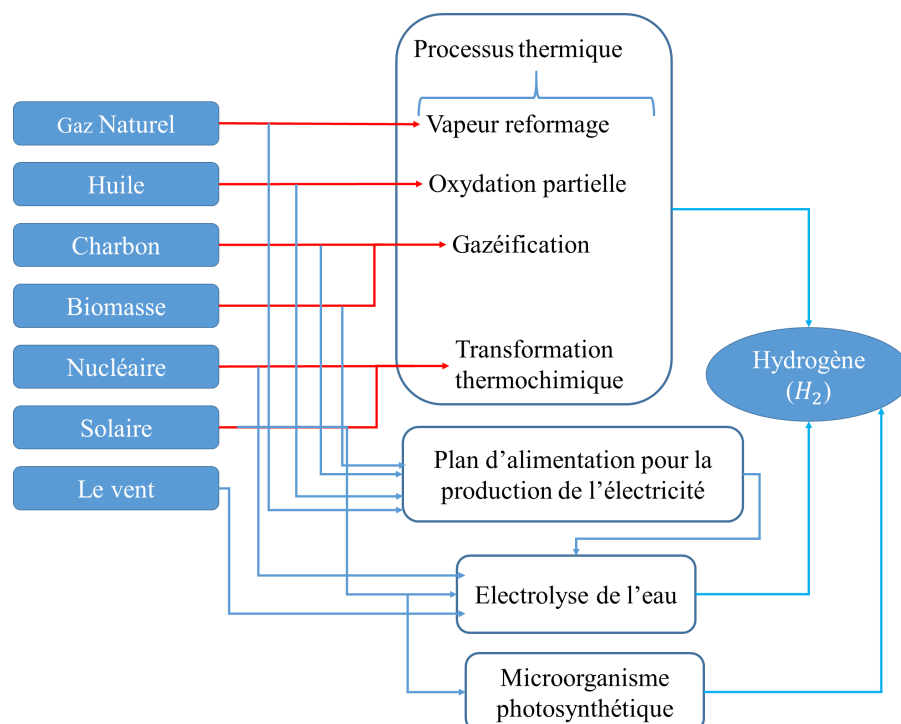


FIGURE 1.1 – Principales technologies de production de l'hydrogène [6]

Les différentes méthodes de production de l'hydrogène peuvent être classées comme suit :

- Processus thermique : le cœur des processus thermiques consiste à utiliser l'énergie associée à des réactions chimiques pour obtenir directement l'hydrogène. Les réactions de reformage d'hydrocarbures, ainsi que la gazéification du charbon font partie intégrante de ce type de processus. Dans le reformage de vapeur du gaz naturel, le combustible réagit avec la vapeur d'eau à température relativement élevée produisant de l'hydrogène et du dioxyde de carbone [5]. Dans les processus d'oxydation et de gazéification partielles, les carburants réagissent avec un mélange d'oxydant contrôlé (air ou / et de l'oxygène et de la vapeur) produisant des mélanges de produits similaires. Une autre méthode qui devrait être considérée comme «thermique» est la technologie basée sur les cycles thermochimiques impliquant différents réactifs chimiques [4].
- Processus électrolytique : l'électrolyse utilise l'électricité pour décomposer l'eau en hydrogène et en oxygène au moyen d'une approche électrochimique. L'hydrogène produit par des procédés électrolytiques n'a ou presque aucune émission de gaz à effet de serre, en fonction de la source principale utilisée pour la production de l'électricité. En plus de l'énergie renouvelable et nucléaire, les combustibles fossiles ou la biomasse pourraient également être utilisés dans les centrales électriques fixes pour produire de l'électricité pour l'électrolyse de l'eau [4].
- Processus photolytique : l'analyse des méthodes photolytiques complète la boucle sur la production d'hydrogène. Ils utilisent l'énergie de la lumière du soleil pour séparer l'eau en hydrogène et en oxygène par photo-électrochimie et des approches photo-biologiques. Ces processus à base de lumière solaire directe sont actuellement dans les premiers stades de la recherche, mais pourraient offrir un potentiel à long terme pour la production d'hydrogène durable à faible impact environnemental.

La figure 1.2 présente une comparaison de la consommation théorique d'énergie pour la production d'hydrogène à partir de divers hydrocarbures, le charbon et l'eau (par électrolyse). On peut voir que la production d'hydrogène à partir d'hydrocarbures légers est la moins coûteuse en terme d'énergie, tandis que la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau est le procédé qui consomme le plus d'énergie. La Figure 1.3 présente une évaluation comparative des rendements théoriques de l'hydrogène produit par gazéification à la vapeur de différentes charges d'hydrocarbures et de charbon. On peut noter la corrélation suivante : comme le rapport H/C (Hydrogène/Carbone) dans la charge augmente, le rendement en hydrogène augmente également tandis que le taux de CO_2 produit (non représenté dans la figure 1.3) suit l'ordre inverse. Ainsi, la préférence de la production d'hydrogène à partir d'hydrocarbures légers peut être attribuée en grande partie au fait que les procédés connexes sont les moins consommateurs d'énergie et ont un rendement plus élevé d'hydrogène et les émissions de CO plus faibles par rapport aux matières premières alternatives (par exemple le charbon).

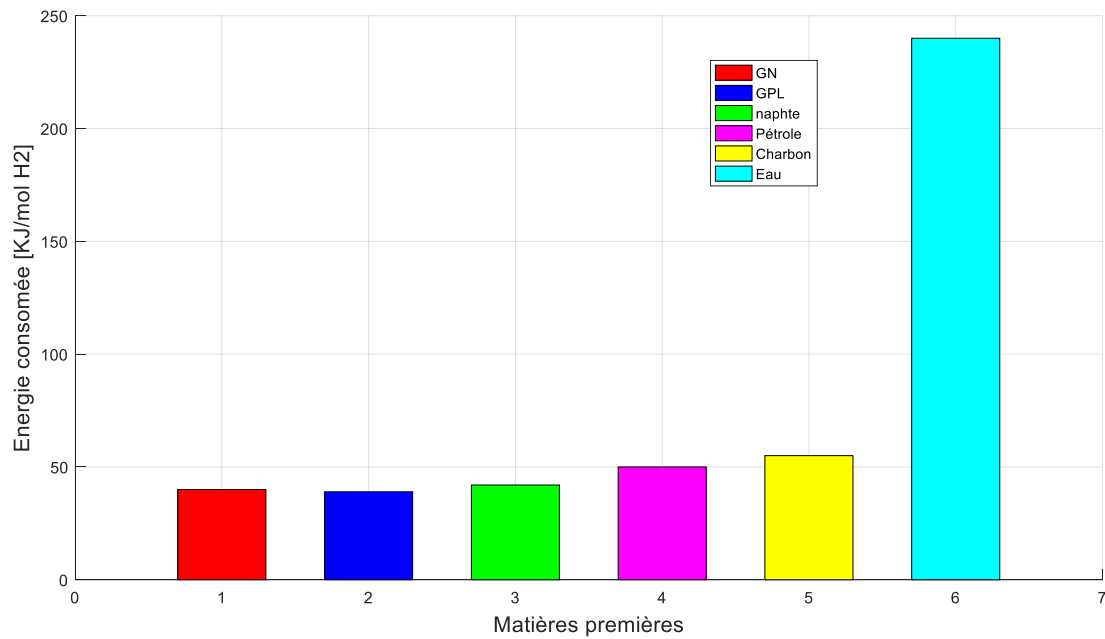


FIGURE 1.2 – Consommation théorique d'énergie pour la production d'hydrogène à partir de différentes matières premières [7]

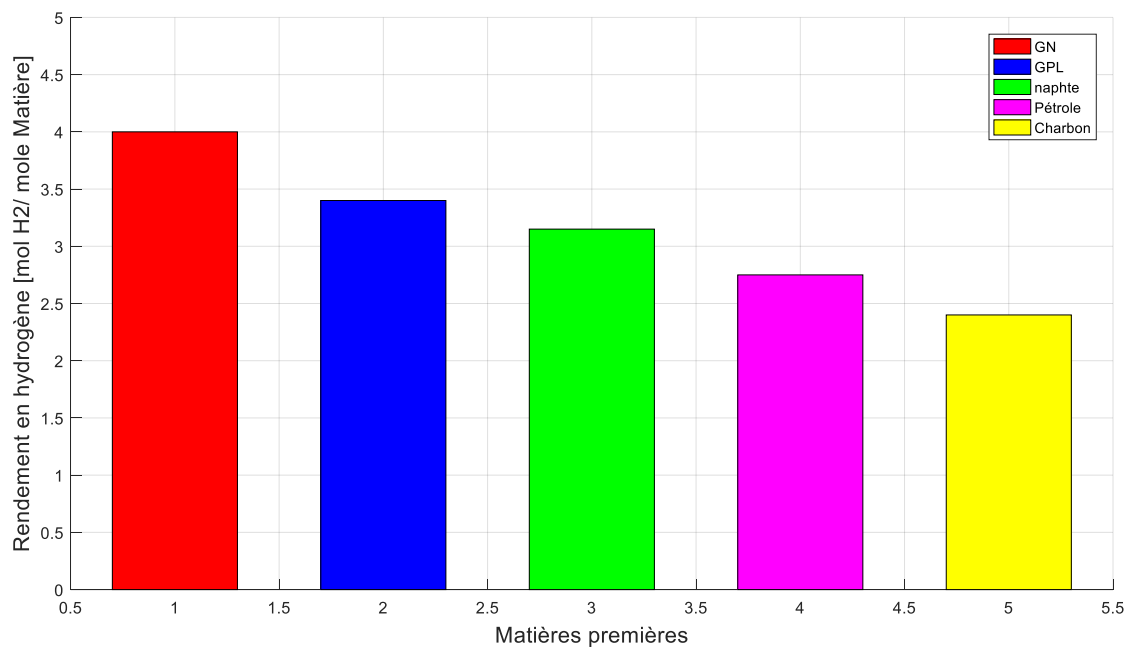


FIGURE 1.3 – Rendement théorique maximum de l'hydrogène produit par gazéification des différentes matières premières [7]

La quasi-totalité de l'hydrogène produit aujourd'hui (environ 50 Millions de tonnes par an, estimé par l'agence internationale de l'énergie [8]) provient de la décomposition d'hydrocarbures. Le principal procédé est le vaporeformage du méthane : Il s'agit de « craquer » un hydrocarbure

(le méthane), en présence de vapeur d'eau et de chaleur, pour le séparer en deux composants majeurs : H_2 et CO .

Comme l'électricité, l'hydrogène est un vecteur d'énergie de haute qualité, qui peut être utilisé avec un rendement élevé et zéro émissions (ou émissions proches de zéro) sur son lieu d'utilisation. Il a été techniquement démontré que l'hydrogène peut être utilisé pour le transport, le chauffage et la production d'électricité, et pourrait remplacer les combustibles traditionnels dans toutes leurs utilisations actuelles [9, 10]. La figure 1.4 résume les différents domaines investis par l'hydrogène.

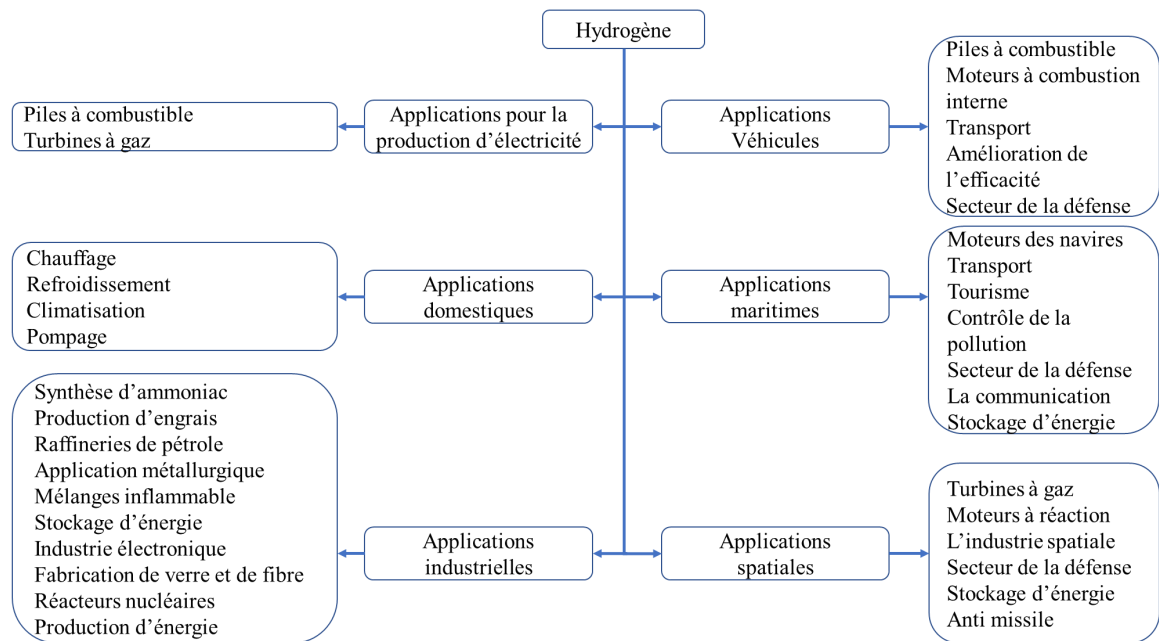


FIGURE 1.4 – Utilisation de l'hydrogène comme vecteur énergétique [11]

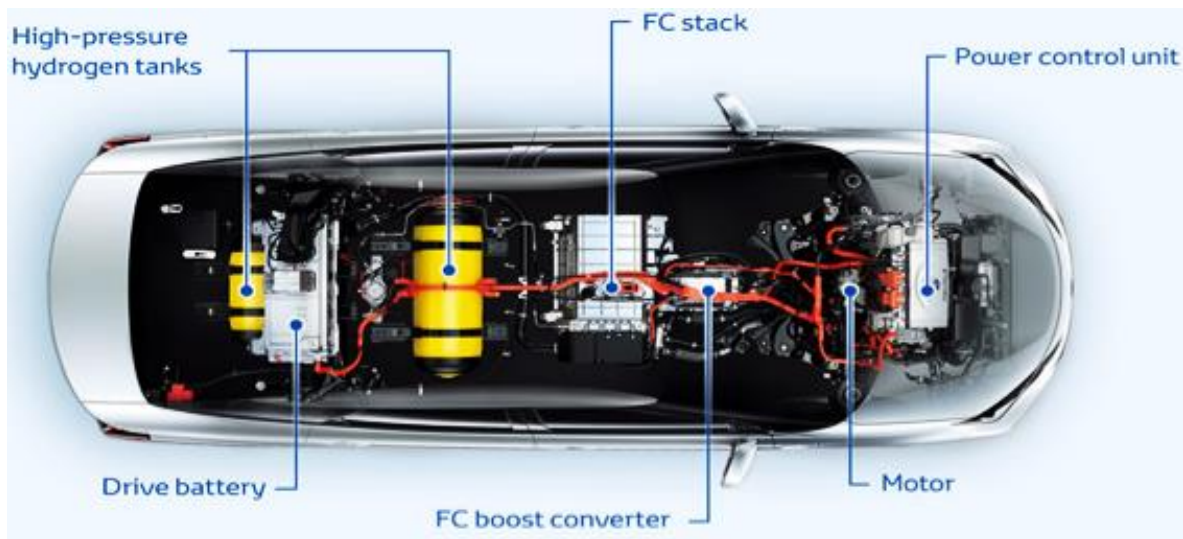
1.2.2/ STOCKAGE DE L'HYDROGÈNE

Dans un futur proche, nos moyens de transport devront selon toute vraisemblance pouvoir rouler sans pétrole, sans émission de gaz à effet de serre et avec une autonomie comparable aux véhicules actuels [12]. Pour ce faire, la pile à combustible alimentée par hydrogène est la solution par excellence, mais l'utilisation de l'hydrogène comme carburant est confrontée à plusieurs verrous technologiques. L'un des défis de son utilisation comme vecteur énergétique est son stockage. Trois filières se démarquent actuellement pour le stockage embarqué de l'hydrogène.

1.2.2.1/ STOCKAGE SOUS PRESSION

Actuellement le moyen de stockage de l'hydrogène le plus simple et le plus répandu est le stockage sous pression, typiquement à $20MPa$. Pour cette valeur de pression, la densité volumique d'hydrogène n'est que de $15Kg m^{-3}$. Des réservoirs, dits hyperbares permettant d'obtenir une densité de stockage de 7.5% sous une pression de $70MPa$ [13], avec un coût énergétique de compression du gaz de l'ordre de 15 à 20% de l'énergie stockée dans le réservoir

sont réalisés et intégrés dans des véhicules prototypes par de nombreux constructeurs (General Motors, PSA, Ford, Daimler, Honda, Toyota. . .). Un exemple d'un tel type de stockage est développé par le constructeur japonais Toyota 1.6. La Mirai est considérée comme étant la première voiture à hydrogène industrialisée à grande échelle dans le monde. En europe, elle n' est commercialisée actuellement que dans quatre pays où les infrastructures de ravitaillement en hydrogène sont suffisantes : Allemagne, Danemark, Belgique et Royaume-Uni [14].



PàC	Nom	Toyota FcStack
	Type	PàC à électrolyte polymère
	Densité volumique de puissance	3.1 [KW/l]
	Puissance maximale	155 ch (114 [KW])
	Système d'humidification	Circulation interne
Réservoir d'hydrogène à haute pression	Nombre de réservoirs	2
	Pression nominale	70 MPa (environ 700 [bar])
	Densité de stockage	5.7%
	Volume interne	122.4 litres
Moteur	Type	Générateur électrique synchrone AC (courant alternatif)
	Puissance maximale	154 ch (113 [KW])
	Couple maximal	335 [Nm]
Batterie	Type	Nickel-métal hydrure

FIGURE 1.5 – Véhicule "Toyota Mirai" développé par TOYOTA [14]

Cette solution est satisfaisante pour des applications faisant intervenir de faibles quantités d'hydrogène (quelques kg, par exemple pour l'automobile), mais pose des problèmes d'encombrement et de sécurité.

1.2.2.2/ STOCKAGE LIQUIDE

Le stockage de l'hydrogène sous forme liquide à l'état cryogénique est attrayant en ce qu'il offre en termes de faible poids et de volume par unité d'énergie par rapport à l'hydrogène comprimé. Les problèmes avec les réservoirs de stockage d'hydrogène liquide sont l'évaporation de l'hydrogène, l'énergie nécessaire à la liquéfaction d'hydrogène, et le coût du réservoir. Le taux d'hydrogène évaporé dépend principalement de l'efficacité de l'isolation thermique, les conditions ambiantes, la géométrie de la cuve, et la durée nécessaire pour remplir et vider le réservoir d'hydrogène [15]. Le réservoir cryogénique de BMW Hydrogen 7 va évaporer tout l'hydrogène dans un laps de temps inférieur à deux semaines. L'hydrogène liquide doit être conservé à $20K$ ($-253^{\circ}C$). Le réservoir de stockage doit être isolé, pour conserver la température, et doit être renforcé pour stocker l'hydrogène liquide sous une certaine pression. L'efficacité énergétique du cycle du combustible total est sensiblement plus faible pour l'hydrogène liquide que pour l'hydrogène gazeux en raison de la grande quantité d'énergie nécessaire à la liquéfaction [16, 17]. La quantité théorique de l'énergie totale nécessaire à la liquéfaction est d'environ $3,4MJ/kg$, alors que la valeur réelle requise pour la liquéfaction est beaucoup plus élevée, environ $50,4MJ/kg$, avec une efficacité de réfrigération de 7,2% [17]. En général, la liquéfaction a une perte d'environ 30% de l'énergie stockée dans l'hydrogène liquide. Pour stocker l'hydrogène sous forme liquide, trois approches sont possibles.

- Liquéfier le gaz à basse température (en dessous de $-250^{\circ}C$) et à pression atmosphérique. Sa masse volumique augmente alors, permettant cette fois le stockage de $71kg$ d'hydrogène par m^3 .
- Extraire l'hydrogène d'une solution de borohydrure de sodium ($NaBH_4$) par hydrolyse catalysée. Stocké dans le réservoir du véhicule en un épais liquide, le borohydrure de sodium va être transformé, sous l'effet d'un catalyseur, en hydrogène qui va être acheminé ensuite vers une pile à combustible.
- Stocker l'hydrogène au milieu de molécules de liquides organiques rechargeables tels le naphthalène ou le benzène. Il suffit de les hydrogéner à température élevée pour obtenir deux nouvelles molécules stables, le cyclohexane et la décaline, qui sont ensuite conditionnées à basse température pour être facilement transportées et utilisées.

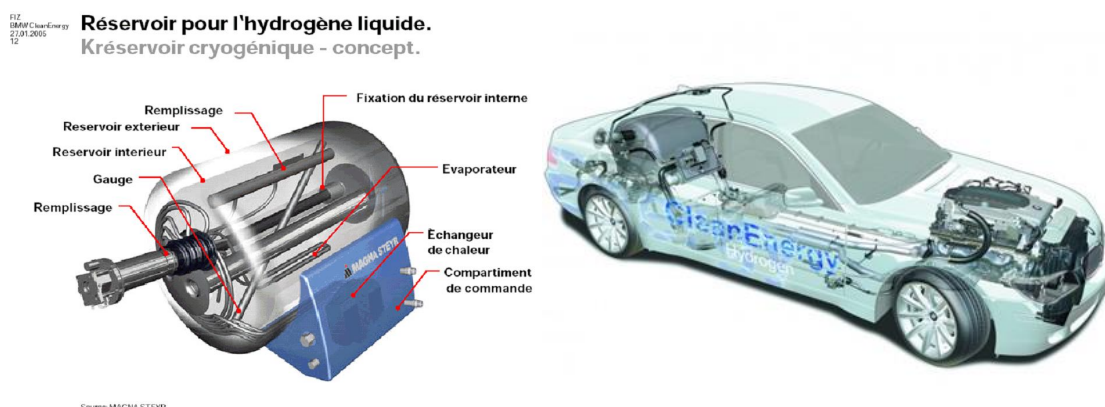


FIGURE 1.6 – Véhicule développé par BMW (série hydrogène 7) équipé d'un système de stockage d'hydrogène liquide disposé dans le coffre[18]

1.2.2.3/ STOCKAGE CARBONIQUE :

Diverses formes de carbone telles que le graphite, les fullerènes, les nanotubes, et le charbon actif avec une grande surface peuvent être utilisées pour le stockage de l'hydrogène. Les nanotubes de carbone peuvent stocker entre 2,5 et 3% en poids d'hydrogène [19–21]. Cependant, cette capacité d'absorption n'est atteinte que à des basses températures. A température ambiante, elle ne dépasse pas 1% en poids [22, 23]. La recherche sur cette technologie a mis l'accent sur les domaines de l'amélioration des techniques de fabrication afin de réduire les coûts ce qui va permettre une commercialisation à grande échelle de cette technologie [20]. Council et al [10] ont proposé de stocker l'hydrogène dans des fullerènes et dans du charbon actif à basse température [10, 24].

1.2.2.4/ MICRO-SPHÈRES DE SILICE :

L'hydrogène peut également être stocké dans des micro-sphères de silice creuses. A des températures élevées (par exemple 500°C), la paroi de ces micro-sphères est perméable à l'hydrogène et à des températures ambiantes, la paroi est imperméable à l'hydrogène. L'hydrogène à haute pression peut être rempli à haute température, puis enfermé par un refroidissement. A la demande, l'hydrogène piégé peut être facilement libéré par chauffage. Les micro-sphères de silice sont caractérisées par une grande résistance à la contamination et une grande fiabilité. Divers chercheurs ont étudié le stockage d'hydrogène à haute pression dans des sphères de micro-silice [25, 26], qui peuvent être facilement transportées en vrac, sans la nécessité d'un récipient sous pression extérieure.

1.2.2.5/ STOCKAGE SOLIDE

Une autre solution, encore peu développée au niveau industriel consiste à stocker l'hydrogène sous forme solide. On distingue principalement trois familles de matériaux qui permettent ce stockage solide de l'hydrogène : les hydrures métalliques, les hydrures complexes et les composés carbonés. Ce type de stockage exploite la particularité de certains matériaux d'absorber l'hydrogène pour former un hydrure (le composé métallique agit un peu comme une éponge à hydrogène), cette réaction est appelée absorption. L'hydrure formé peut à nouveau restituer l'hydrogène, avec un apport de chaleur suffisante. Cette réaction est appelée désorption. L'absorption ou la désorption interviennent en fonction de la pression partielle d'hydrogène et la température. Le phénomène d'hydruration a été mis en évidence pour la première fois par Thomas Graham en 1866 [8], qui a constaté la diminution de la pression d'hydrogène contenu dans un réservoir de palladium étanche en le chauffant à pression ambiante [4]. La capacité d'absorption de l'hydrogène est commune à tous les métaux, certains éléments ont la propriété de former des liaisons réversibles avec les atomes d'hydrogène qui ont une électronégativité supérieure à celle des métaux dans lesquels ils s'insèrent. Il a donc tendance à attirer les électrons du métal et à prendre une charge apparente négative, conduisant à la formation d'hydrures métalliques dont l'hydrogène peut être extrait par chauffage ou abaissement de la pression. Cette affinité (la liaison métal-hydrogène) que l'hydrogène a avec presque tous les éléments du tableau périodique a été utilisée par Libowitz et Gibbs [27] pour classer les hydrures en trois grandes familles :

- Les hydrures à liaison ionique : cette famille d'hydrures comprend les hydrures binaires de tous les métaux alcalins et de métaux alcalino-terreux du calcium au baryum [27]. Dans ces composés, l'hydrogène existe sous forme d'un ion chargé négativement (H^-), et peut être considéré comme un membre de la série des halogènes. Par conséquent, de nombreuses propriétés physiques telles que la dureté, la fragilité, les propriétés optiques et les structures cristallines sont similaires aux halogénures correspondants. Les hydrures de métaux alcalins ont une structure de chlorure de sodium, tandis que les hydrures de métaux alcalinoterreux présentent une structure de chlorure de baryum [28]. Les hydrures à liaison ionique sont typiquement l'hydrure sodium NaH et de l'hydrure de calcium CaH_2 . Les hydrures salés ont des conductivités élevées juste au-dessous ou au point de fusion. Les hydrures ioniques complexes tels que l'hydrure de lithium et d'aluminium $LiAlH_4$ et du Borhydrure de sodium $NaBH_4$ sont utilisés dans le commerce comme agents réducteurs. En général, les hydrures ioniques binaires sont trop stables pour des applications de stockage d'hydrogène à l'exception du magnésium [28]. Cependant, l'hydrure de magnésium n'est pas un vrai hydrure ionique. Dans l'hydrure de magnésium l'interaction entre l'hydrogène et le magnésium est en partie ionique et partiellement covalente. Ainsi, l'hydrure de magnésium doit être considéré comme un hydrure de transition entre les hydrures ioniques et covalents.
- Les hydrures à liaison covalente : les hydrures de métaux covalents sont des composés d'hydrogène et de non-métaux. Les atomes d'électronégativité similaires partagent des paires d'électrons. D'une manière générale, la fusion et l'ébullition des hydrures à liaison covalente se produisent à des points faibles. En raison des faibles forces de Van Der Waals entre les molécules, la plupart des hydrures covalents sont liquides ou gazeux à la température ambiante et ceux qui sont solides sont thermiquement instables [29]. Comme exemples de cette famille d'hydrures on peut citer le sulfure d'hydrogène (H_2S), le silane (SiH_4), le borohydrure d'aluminium $Al(BH_4)_3$, le méthane (CH_4) et d'autres hydrocarbures. Les hydrures covalents ne peuvent pas être formés par réaction directe

d'hydrogène gazeux et de l'élément, des réactions chimiques complexes doivent être utilisées pour les synthétiser [30]. En raison de cette difficulté, les hydrures covalents ne sont pas de bons candidats pour des applications de stockage d'hydrogène.

- Les hydrures à liaison métallique : la plupart des hydrures qui pourraient être utilisés pour le stockage de l'hydrogène sont de nature métallique [28]. Les hydrures métalliques sont formés par des métaux de transition, y compris les terres rares. Dans ces hydrures, l'hydrogène agit comme un métal et forme une liaison métallique. Ils ont des conductivités thermiques et électriques élevées. Cependant, contrairement aux métaux, ils sont assez fragiles [29]. Les hydrures métalliques ont une grande variété de composés stœchiométriques et non stœchiométriques et sont formés par réaction directe d'hydrogène avec le métal ou par une réaction électrochimique.

hydrure	Poids	Capacité [wt%]	Densité volumique [kg/m^3]	$T_{décharge}$ [$^{\circ}C$]
H_2 gazeux (100 bar)		100	7	
H_2 liquide (20 K)		100	70	
LiH	7.95	12.59	98.60	720
NaH	23.9	4.17	57.73	425
KH	40.11	2.49	36.01	417
RbH	86.47	1.18	30.44	170
CsH	133.91	0.75	25.86	170
BeH_2	11.01	18.16	138.08	250
MgH_2	26.31	7.6	110.03	327
CaH_2	42.09	4.75	92.37	600
SrH_2	89.62	2.23	74	675
BaH_2	139.34	1.44	60.41	675

TABLE 1.3 – Caractéristiques des différents modes de stockage de l'hydrogène [8]

La capacité gravimétrique du stockage dépend principalement du poids atomique du métal utilisé. De ce point de vue, l'utilisation des terres rares est plus intéressante pour une utilisation sur des applications stationnaires que mobiles car elles sont très lourdes. Enfin, la chaleur et les énergies d'activation de l'absorption varient en fonction du type d'alliage. Le tableau 1.3 montre l'intérêt des hydrures métalliques qui est dû essentiellement à leur capacité volumique d'absorption élevée qui est deux fois supérieure à celle de l'hydrogène liquide ou de l'hydrogène gazeux sous pression de 100 bars[8]. La plupart des éléments peuvent former des hydrures dans des conditions de pression et de température adaptées, en revanche ces conditions sont rarement proches des conditions de l'ambiante comme le montre la figure 1.7 où on constate que seul le vanadium est proche de ces conditions ($1 - 10 \text{ atm}$ et $0 - 100 \text{ }^{\circ}C$).

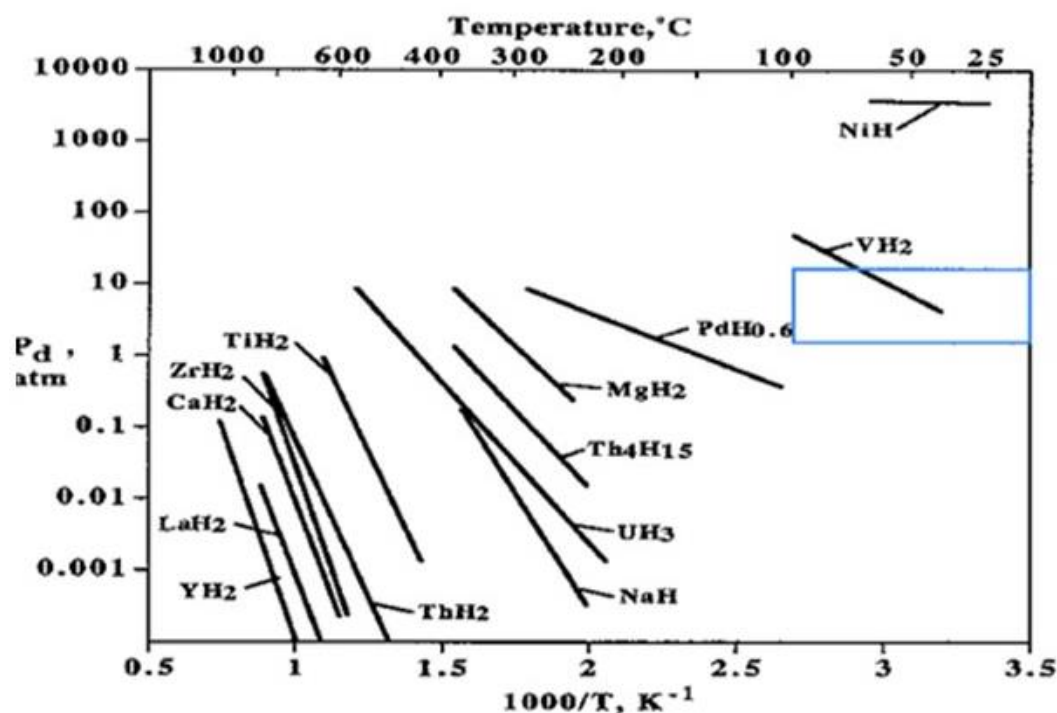


FIGURE 1.7 – Droite de Van't Hoff pour une sélection d'éléments [31]

Pour pallier ce problème, et afin de trouver des alliages ayant les meilleures capacités de stockage de l'hydrogène et qui travaillent dans des conditions proches de l'ambiante, un principe simple peut être défini : combiner des éléments qui ont une meilleure affinité avec l'hydrogène (noté A) avec les éléments qui ont une faible liaison avec l'hydrogène (noté B) pour former ce qu'on appelle un intermétallique.

1.2.2.6/ SYNTHÈSE : COMPARAISON ENTRE LES DIFFÉRENTS MODES DE STOCKAGE

Il existe aujourd'hui trois technologies pour le stockage embarqué. Leur intégration dans les véhicules soulève des interrogations quant au choix de la technologie la plus adaptée aux besoins. En effet chaque technologie a ses spécificités en termes de taille, de puissance, de coût, et de durée de vie. Une comparaison entre les différentes méthodes utilisées pour le stockage de l'hydrogène est donnée dans le tableau 1.4.

Stockage de l'hydrogène par	Etat	Avantages	inconvénients
Compression	forme gazeuse	La plus utilisée. Bien maîtrisée La moins coûteuse	Pression pas assez importante pour stocker des grands volumes Risque d'explosion proportionnel à la pression Coût de compression élevé
Liquéfaction	Forme liquide	Bien maîtrisée. Stockage de plus grand volume	Contraintes mécaniques importantes Risque de fuite
Adsorption	forme solide	Plus sécurisant. Capacité de stockage modulable Température et pression de fonctionnement proches de l'état standard	En cours de développement Complexe et cher Lourd Gestion des flux de chaleurs

TABLE 1.4 – Comparaison entres les différents modes de stockage de l'hydrogène

1.3/ LES HYDRURES MÉTALLIQUES

L'étude des hydrures métalliques a commencé il y a près de 150 ans avec la découverte de la capacité du palladium à absorber l'hydrogène par Thomas Graham [8]. Le travail commencé dans les années 1960 a abouti à la commercialisation ultérieure des batteries Nickel-Métal Hydrure (Ni-MH) dans lesquelles, le matériau d'électrode négative forme un hydrure intermétallique. Bien que cela ait été l'application ayant eu le plus grand succès commercial des hydrures interstitiels, la technologie de l'hydrure métallique est également exploitée dans un certain nombre d'autres domaines d'application : la séparation et la purification des gaz, la détection des températures, la compression thermique et la réfrigération [32–34]. Pour les applications de stockage mobile, la capacité gravimétrique de nombreux hydrures interstitiels est relativement faible, mais certains de ces composés présentent des caractéristiques d'absorption/ désorption d'hydrogène remarquables et pratiques. Ces derniers sont susceptibles de jouer un rôle important dans une future économie de l'hydrogène.

1.3.1/ FORMATION DES HYDRURES :

L'hydrogène est stocké sous une forme dénommée « métal hydrure » ou « hydrure métallique ». La plupart des métaux ou alliages peuvent réagir avec l'hydrogène pour former de nouveaux composants, que l'on nomme hydrures métalliques. La formation d'un hydrure métallique est un processus exothermique associé au dégagement de la chaleur induit par la séparation de la molécule d'hydrogène. Réciproquement, avec la fourniture d'une quantité de chaleur suffisante, l'hydrogène peut être libéré des hydrures métalliques. Un tel processus de réaction réversible peut être décrit de la façon suivante :



Où :

M désigne le métal ou l'alliage ;

MH_x l'hydrure métallique ;

ΔH l'enthalpie associée à la réaction [J/mol].

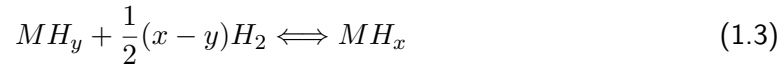
Suivant les conditions de pression et de température, la réaction se déroulera alternativement dans un sens ou dans l'autre (réversible) et l'hydrogène sera soit absorbé ou désorbé.

Le processus d'hydruration d'un composé métallique ou intermétallique est décrit par une combinaison directe du composé et l'hydrogène, selon les étapes suivantes :

- Adsorption de la molécule d'hydrogène à la surface du composé (physisorption).
- Dissociation de la molécule d'hydrogène en deux atomes à la surface du composé (chimisorption).
- Pénétration des atomes d'hydrogène dans la structure solide et formation de la solution solide (noté phase α) suivant la réaction :



- Diffusion des atomes d'hydrogène à l'intérieur du réseau cristallin jusqu'à saturation et formation de la phase d'hydrure (noté phase β) suivant la réaction :



— Dissolution de l'hydrogène dans la phase β .

Les différentes étapes récapitulatives du processus d'insertion des molécules d'hydrogène dans les intermétalliques sont représentées sur la figure 1.8.

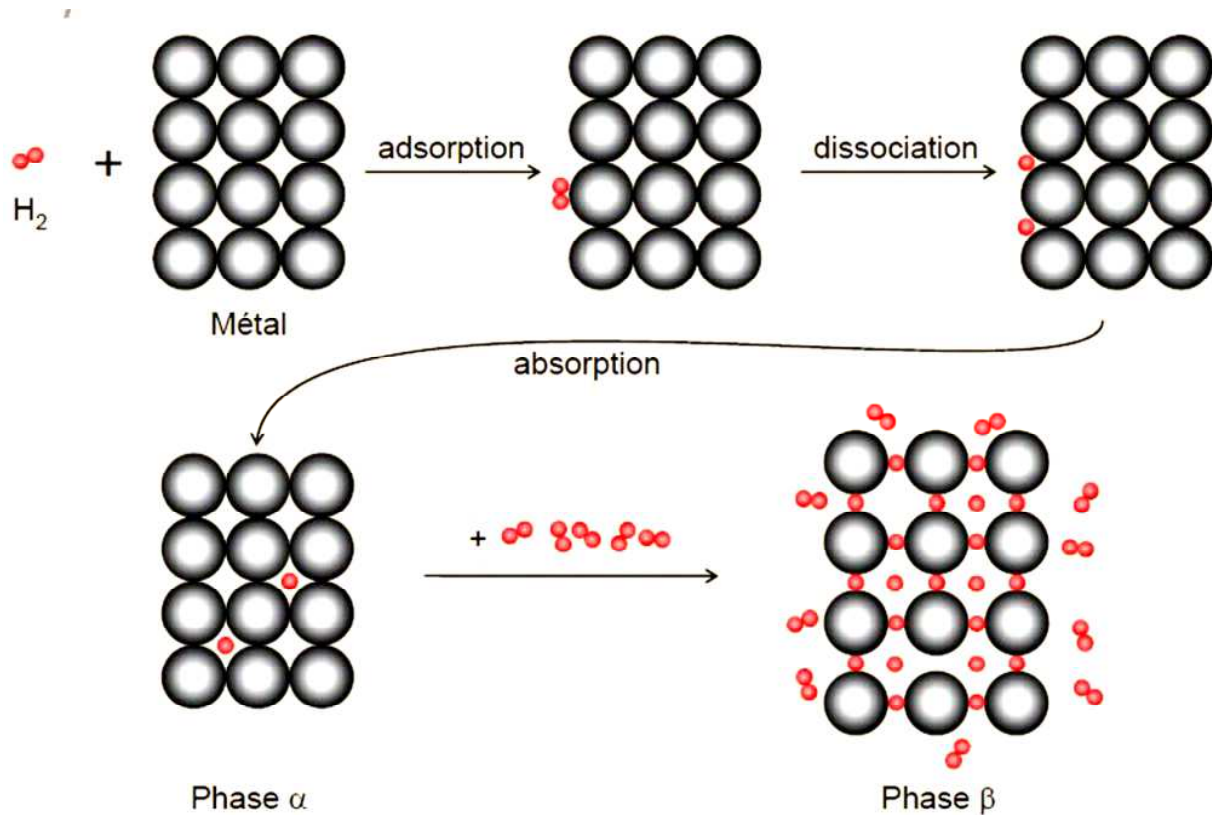


FIGURE 1.8 – Processus de formation des hydrures à partir d'un métal [8]

Le stockage de l'hydrogène dans les hydrures métalliques dépend des différents paramètres en particulier la cinétique de désorption de l'hydrogène, de la structure, de la morphologie et la pureté de la surface [8]. Cependant, cette caractéristique n'est pas attribuée à tous les intermétalliques. Lors de l'absorption de l'hydrogène par l'intermétallique, les atomes d'hydrogène se placent dans des sites interstitiels de la maille cristallographique. La capacité maximale de l'hydrure est alors liée au nombre, à la répartition et à la taille des sites interstitiels. Les atomes d'hydrogène occupent principalement les sites octaédriques et tétraédriques du réseau métallique. Le nombre de sites interstitiels disponibles dans les structures excède généralement le nombre d'atomes d'hydrogène absorbés. Les sites occupés préférentiellement sont assez larges et ont une grande affinité électronique avec l'hydrogène, c'est-à-dire les sites où les atomes environnants sont des éléments formant facilement un hydrure. En se basant sur des considérations géométriques pour la formation des hydrures Shoemaker et al[35], et Westlake [36, 37] ont proposé des règles qui permettent d'expliquer les raisons pour lesquelles certains hydrures absorbent de l'hydrogène et certains non, la différence de leurs enthalpies de formation, qui sont comme suit :

- pour des raisons électrostatiques, la distance minimale entre deux atomes d'hydrogène inséré doit être de l'ordre de 2.1 Å.
- le site interstitiel qui accueille l'hydrogène doit avoir un rayon sphérique minimal de l'ordre de 0.4 Å.
- deux tétraèdres présentant une face commune ne peuvent accueillir qu'un ion.
- lorsque plus d'un site satisfait la condition de taille, l'occupation se fera dans celui donnant l'empilement d'hydrogène le plus compact, tout en respectant la règle de la distance minimale.
- les sites les plus gros seront occupés en priorité s'ils correspondent à l'une des règles précédentes (les sites plus gros ne permettront pas la formation d'hydrures plus stables).
- des sites de faible priorité vis-à-vis des règles précédentes pourront être occupés s'ils jouent un rôle important dans les mécanismes de diffusion.

L'absorption et la désorption sont des réactions chimiques caractérisées par des données thermodynamiques et cinétiques. Pour avoir accès aux propriétés thermodynamiques des alliages absorbant l'hydrogène, donc être en mesure de prévoir leurs capacités à stocker l'hydrogène, les données thermodynamiques sont obtenues à partir des isothermes de pression et du taux d'hydruration du système (PCT) : la composition de l'hydrure est déterminée en fonction de la pression et de la concentration de l'hydrure en hydrogène à une température donnée du système. Idéalement le diagramme PCT pour un hydrure simple en fonction de la température est donné sur la figure 1.9

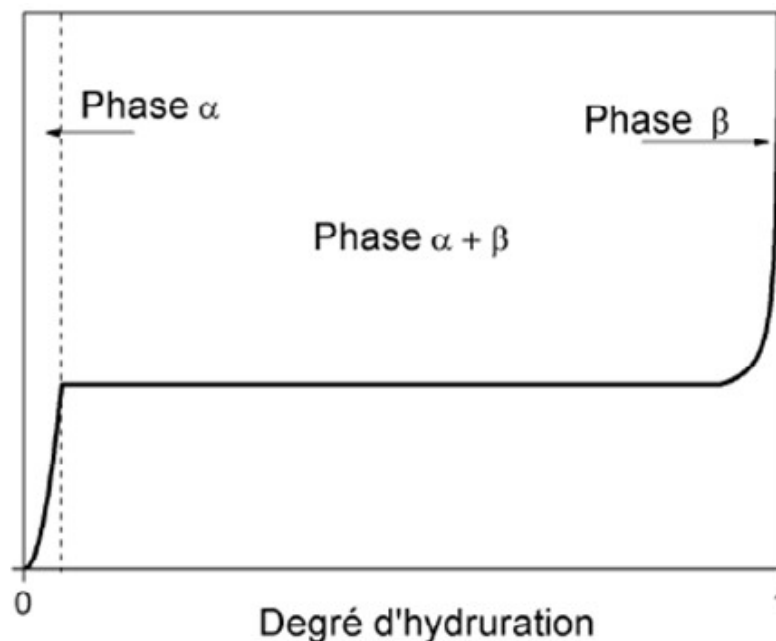


FIGURE 1.9 – Diagramme PCT idéal pour un mono-hydrure [38]

On y distingue trois parties : à faible pression d'hydrogène, les atomes sont en solution solide monophasée (phase α) qui correspond à l'insertion des atomes d'hydrogène dans le réseau cristallin, la pression d'équilibre de cette phase varie fortement avec les taux d'hydrogène dans l'alliage.

Le taux de saturation de cette phase augmente avec la température. Pour un taux supérieur au taux de saturation de la phase α , une transition structurale de la phase α crée un hydrure de composition définie appelé phase β , cette transition se fait à pression constante. Il y a donc coexistence des deux phases sur un plateau d'équilibre jusqu'à un taux proche de la saturation de la phase β , la pression de ce plateau augmente avec la température, au-delà, de la pression de saturation de la phase β la pression d'hydrogène dépend à nouveau de la concentration, la phase α a totalement disparu au profit de la phase β qui continue de s'enrichir en hydrogène sous forme solide.

Quand on considère plusieurs isothermes réalisées à différentes températures (figure 1.10), on constate que :

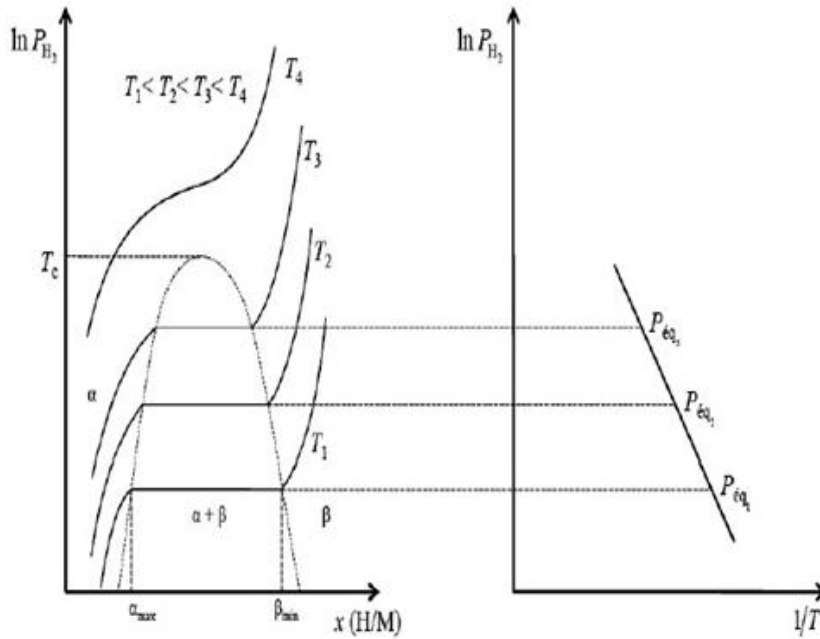


FIGURE 1.10 – Exemple des PCTs dans le cas idéal[39]

- la largeur du plateau diminue quand la température augmente, ce qui induit une diminution de la capacité d'absorption en hydrogène.
- au-delà de la température critique T_c , le plateau n'existe plus, on ne peut former que la solution solide d'hydrure.
- à une concentration donnée, si la température augmente, la pression d'équilibre augmente aussi.

Il paraît très important de connaître avec une grande précision l'évolution de la pression d'équilibre en fonction de la température, grâce à la loi de Van't Hoff, en effectuant des mesures à diverses températures, il est possible de déterminer les données thermodynamiques (enthalpie ΔH et l'entropie ΔS).

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K_{eq} \quad (1.4)$$

$$K_{eq} = \frac{a(MH_x)}{a(M) f(H_2)} \approx \frac{P_{H_2}}{P_0} \quad (1.5)$$

Avec :

a : représente l'activité et f la fugacité du composé.

A l'équilibre, lorsque les phases coexistent, la variation de l'énergie libre de Gibbs est nulle $\Delta G = 0$, la pression d'équilibre P_{eq} qui sépare les domaines de la stabilité du métal et de l'hydrogène peut ainsi être déterminée en fonction de la température comme suit :

$$\frac{\Delta H^0}{RT} - \frac{\Delta S}{R} = \ln\left(\frac{P_{eq}}{P_0}\right) \quad (1.6)$$

Avec P_0 pression atmosphérique.

Ainsi, le tracé en fonction de la température de l'équation(1.6) permet d'obtenir les valeurs de ΔH^0 et ΔS^0 . Les hydrures dits stables présentent des enthalpies de formation inférieures à $-38 J.mol^{-1}$ à température ambiante et à pression atmosphérique [40]. Le comportement thermodynamique PCT réel lors de l'hydrogénation et la déshydrogénation est légèrement différent de celui décrit plus haut. Lors du processus de la phase α , la solution solide interagit avec la maille cristalline du métal générant des contraintes élastiques internes au sein du matériau. Pour atteindre la saturation de la phase α , il faut donc une pression plus importante que dans le cas idéal. Une fois que la phase α est saturée, sa transition vers la phase β devrait se faire sous pression constante. Cependant, tous les hydrures métalliques présentent expérimentalement une pente plus ou moins importante en fonction de l'alliage considéré (figure1.11). Cette pente est généralement attribuée aux inhomogénéités dans le matériau entraînant un gradient de concentration au sein de celui-ci. Par exemple, un composé recuit (donc plus homogène) aura une pente plus faible qu'un composé non recuit[41]. A ceci, s'ajoute le phénomène d'hystérésis entre les courbes d'absorption et de désorption, les courbes d'absorption/désorption ne sont pas superposables(figure1.11). Il y a une perte d'énergie au cours de chaque cycle (absorption/désorption). Cela peut être attribué aux contraintes mécaniques internes qui augmentent fortement à l'absorption à cause de la dilatation des mailles cristallines provoquée par l'insertion de l'hydrogène. L'hystérésis correspond donc à l'énergie nécessaire pour vaincre la déformation du réseau cristallin

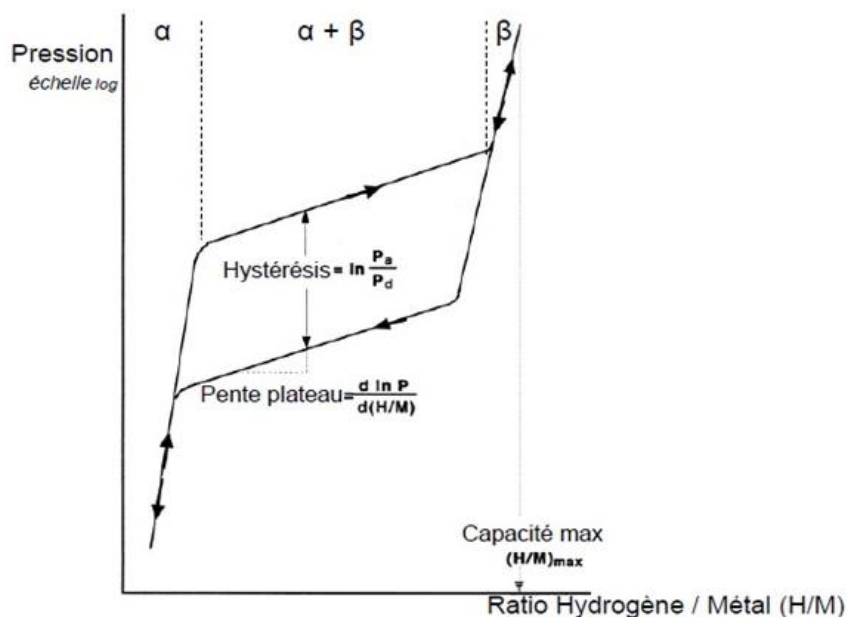
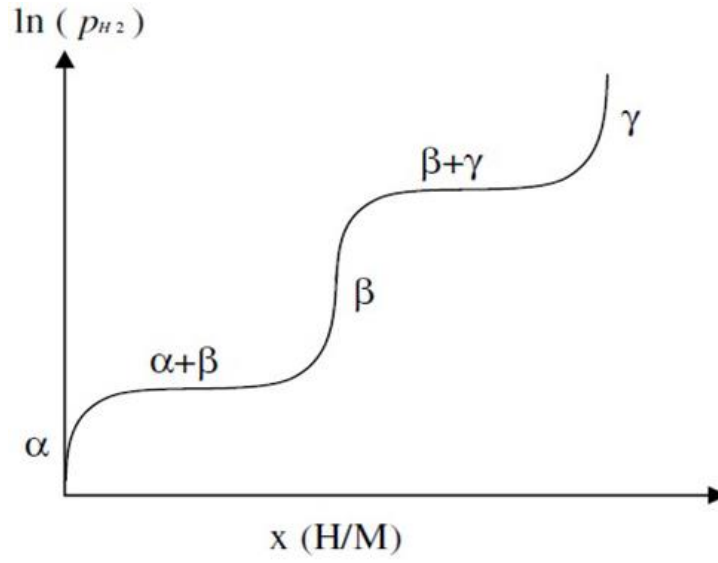
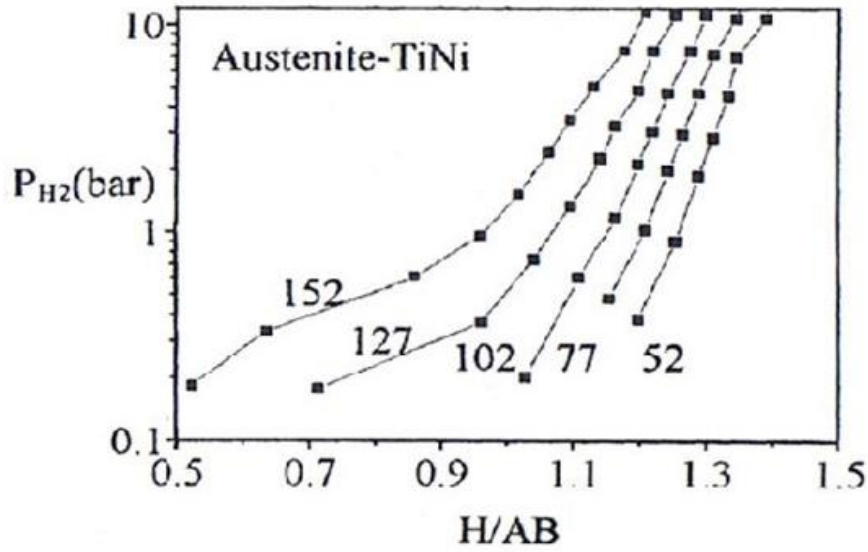


FIGURE 1.11 – PCT réel d'un hydrure [39]

Le cumul de la pente du plateau et de l'hystérésis fait que l'énergie dépensée pour le stockage est plus importante que celle constatée dans le cas théorique. Ces deux phénomènes dépendent de la composition et de la structure de l'hydrure considéré. Lors de la synthèse de nouveaux alliages, il est possible de changer l'un ou l'autre de ces deux paramètres pour que le plateau du changement de phase soit le plus plat possible et que l'hystérésis soit la plus faible possible. La structure et la composition des matériaux conditionnent aussi la largeur des plateaux d'hydruration et de déshydruration et par conséquent la capacité réversible des matériaux. L'hydruration de certains matériaux se fait par plusieurs phases successives d'hydrure conduisant à la formation de plusieurs paliers d'équilibres sur le diagramme PCT : cas de FeTi et ZrNi comme l'indique la figure 1.12(a). On trouve aussi des alliages qui absorbent l'hydrogène en solution solide (TiNi), la courbe PCT ne présente pas alors de plateau d'équilibre comme le montre la figure (1.12(b))



(a) Formation d'hydure avec plus de deux phases



(b) PCT lors de la désorption pour TiNi

FIGURE 1.12 – PCT hydure multi-phases [42]

Les réactions d'hydruration et de déshydruration ne sont pas instantanées, leur durée varie de quelques secondes à quelques heures. Les cinétiques d'absorption et de désorption d'un hydure indiquent la rapidité avec laquelle le matériau peut atteindre respectivement l'état hydruré et l'état déshydruré. Elles sont fortement influencées par les conditions thermodynamiques dans le réservoir. Les cinétiques de réaction sont décrites par des lois du type [43] :

$$\frac{d(\frac{H}{M})}{dt} = C \exp(-\frac{E_a}{RT}) \Phi(P - P_{eq}) \quad (1.7)$$

E_a est l'énergie d'activation de l'hydrure [J/mol]

R est la constante universelle des gaz parfaits [J/mol/K]

P_{eq} est la pression d'équilibre [Pas]

P et T sont respectivement la pression d'hydrogène et la température dans le réservoir et $\Phi(P - P_{eq})$ est une fonction de $P - P_{eq}$. D'autres types de lois peuvent être définis avec par exemple des fonctions de P/P_{eq} [44].

Pour des lois du même type que l'équation (1.7), il y a donc absorption si $P > P_{eq}$ et désorption si $P < P_{eq}$. Les cinétiques d'absorption /désorption sont améliorées par l'augmentation de l'écart entre P_{eq} et P . Ainsi, plus la pression du gaz est grande par rapport à la pression d'équilibre, plus la cinétique est importante. A l'inverse, plus l'écart de pression est faible dans le réservoir par rapport à la pression d'équilibre et plus la cinétique sera faible.

Le terme en loi d'Arrhenius ($\exp(-\frac{E_a}{RT})$) exprime le fait que les réactions d'hydruration et déshydruration sont accélérées par l'augmentation de la température [43]. Pour certains hydrures, il peut donc être nécessaire de les chauffer afin de les charger. L'inconvénient est que la pression d'équilibre augmente avec la température. D'autre part, le plateau d'absorption est souvent plus large à basse température (figure 1.10). Ceci induit la nécessité d'augmenter la pression pour pouvoir charger le matériau. L'augmentation de la température induit donc aussi une réduction du taux de chargement de l'hydrure. Le choix des températures et pressions d'absorption et désorption induit donc des compromis entre cinétique et capacité d'absorption.

1.3.2/ LES DIFFÉRENTES FAMILLES D'HYDRURES :

Au début, les hydrures intermétalliques étaient utilisés comme ralentisseurs de petits réacteurs nucléaires, leur découverte remonte à 1958 par Libowitz et al [8]. Leur potentiel pour le stockage de l'hydrogène n'a été mis en évidence que dans les années 1970 par la découverte fortuite de l'hydrure $LaNi_5H_{6.7}$ par les chercheurs de la compagnie Philips qui tentaient de modifier les propriétés magnétiques de composants de Hauck en y insérant de l'hydrogène [45]. Aujourd'hui la recherche dans le domaine des hydrures intermétalliques est très active principalement pour :

- élargir les gammes de température et de pression d'utilisation des composants existants.
- augmenter la capacité massique de stockage.
- une meilleure réversibilité et tenue en cycle d'absorption et de désorption.
- une amélioration des cinétiques de réaction.

Les principales familles des hydrures intermétalliques sont de type AB_n . L'élément A est généralement un terre rare ou un métal de transition, alors que l'élément B est un élément de transition. Les caractéristiques des intermétalliques dépendent de la nature des métaux mis en jeu ainsi que de la stœchiométrie du composé. L'indice " n " peut varier de 1 à 5.

1.3.2.1/ LA FAMILLE AB :

Ces intermétalliques cristallisent dans des structures de type CsCl cubique ou CrB orthorhombique dont le groupe d'espace est Pm3m ou Cmc. Ces intermétalliques sont appliqués dans le domaine du stockage de l'hydrogène car ils forment généralement des hydrures stables à température ambiante. Ils possèdent une capacité en réaction solide-gaz comprise entre 2 et 3 H/u.f. (c'est-à-dire 2 ou 3 hydrogène par molécule). Le premier composé de type AB , étudié pour ses propriétés d'absorption de l'hydrogène a été $ZrNi$ [46]. Par ailleurs, le composé $TiNi$ a été utilisé dans la composition des premiers accumulateurs électrochimiques utilisant des hydrures métalliques [12]. $TiNi$ est moins sensible à la corrosion que $TiFe$ et permet de faire diffuser l'hydrogène plus rapidement au sein de l'alliage. Ce composé a connu un regain d'intérêt au milieu des années 90 en raison de ses propriétés exceptionnelles d'alliage à mémoire de forme.

1.3.2.2/ LA FAMILLE AB_2

Ces intermétalliques sont couramment appelés phases de Laves en hommage à Laves Fritz qui fut le premier à les décrire. Les phases de Laves cristallisent dans trois structures possibles définies comme suit dans la désignation Strukturbericht : cubique à faces centrées (C15), hexagonale (C14) qui est majoritaire, et double-hexagonale (C36) qui sont minoritaires [47]. Ces alliages présentent généralement une cinétique d'absorption/désorption relativement bonne, une bonne capacité de stockage (2 wt%), mais également une capacité d'insertion et une durée de vie élevée ainsi qu'un faible coût. A température ambiante, ces intermétalliques sont très stables et ils sont sensibles aux impuretés gazeuses. Leur stabilité dépend de plusieurs paramètres tels que : la géométrie, la densité de remplissage et la différence d'électronégativité.

1.3.2.3/ LA FAMILLE AB_3 :

Ces composés cristallisent dans une structure rhomboédrique de type $PuNi_3$, structure qui contient un empilement de structure de type $CaCu_5$ et $MgZn_2$ dont les groupes d'espaces sont respectivement P6/mmm et P63/mmc. Ces dernières années, de nombreuses études ont montré un réel intérêt pour le stockage de l'hydrogène dans les composés de type AB_3 [48]. Les composés AB_3 synthétisés jusqu'à présent ont montré des propriétés d'absorption/désorption d'hydrogène importantes grâce au fait qu'ils contiennent une partie des unités AB_2 . On peut supposer que ce type de composés, peut devenir plus intéressant pour le stockage d'hydrogène que ceux de type AB_5 . Les principales études actuelles consistent à substituer l'élément A par du Mg ou du Ca.

1.3.2.4/ LA FAMILLE AB_5 :

Les composés de type AB_5 , dits phases de Haucke sont les plus rapportés dans la littérature, vu leurs intéressantes propriétés électrochimiques. Une large gamme de composés AB_5 peut être synthétisée, car il est relativement facile de remplacer des éléments sur les sites A et B. L'élément A est généralement soit un des éléments des lanthanides, de calcium, de l'yttrium ou de zirconium. Pour des applications industrielles, Mischmetal est principalement utilisé. Mischmétal est un nom générique pour un alliage d'éléments de terres rares dans des proportions diverses d'origine naturelle. Le site B est principalement du nickel, mais la substitution par d'autres éléments de transition tels que Sn , Si , Ti ou Al est très répandue. En

effet, une substitution sur les sites A et B permet un meilleur contrôle des propriétés de stockage de l'hydrogène telles que la pression du plateau, la pente et l'hystérésis et la contamination. Malheureusement, l'amélioration d'une propriété peut conduire à une détérioration d'une autre. Ainsi, l'optimisation par substitution multiple est un domaine de recherche actif des alliages AB_5 . Le composé $LaNi_5$ représente le composé archétype pouvant accommoder jusqu'à 6 atomes d'H par u.f (unité formulaire). Bien que les capacités de stockage ne dépassent pas 1.8%, leur intérêt par rapport aux phases AB_2 , par exemple réside dans leur plus grande résistance à la corrosion en milieu alcalin, en particulier avec la substitution du cobalt sur le site du nickel. Outre le $LaNi_5$, différents composés de type AB_5 , sont connus pour absorber l'hydrogène, notamment $CeNi_5$, $NdNi_5$ et $PrNi_5$. Ils cristallisent comme pour le $LaNi_5$ dans une structure hexagonale de type $CaCu_5$. Pour les composés qui ne contiennent pas de molécules (composés ioniques, alliages métalliques, la quasi-totalité des minéraux), on parle de masse formulaire ou masse de l'unité de formule.

1.3.2.5/ LES COMPOSÉS DE TYPE ABC :

Les composés de type ABC cristallisent dans une structure orthorhombique de type $TiNiSi$. Ils furent découverts en 1995 par Akiba et Iba [49]. Ces intermétalliques présentent de nouveaux ternaires polyphasés désignés sous le nom de solution solide cubique centrée, dérivés de phases de Laves. L'insertion d'hydrogène dans ces composés modifie à la fois le volume molaire et la densité d'états au niveau de Fermi, et donc la force d'hybridation [40]. La capacité de stockage obtenue pour cette famille est de l'ordre de 3%, mais de nombreux progrès restent encore à faire concernant leur développement.

1.3.2.6/ LES COMPOSÉS DE TYPE A_2B :

Les composés de formule générale A_2B , cristallisant dans la structure de type $PbFCl$, ont été étudiés de manière exemplaire par des méthodes expérimentales et théoriques afin de démontrer la complexité de la liaison chimique dans ces phases intermétalliques [17]. La structure $PbFCl$ est commune à environ 540 composés connus. Parmi les composés intermétalliques appartenant à la famille A_2B , le système magnésium nickel présente des propriétés d'absorption réversible de l'hydrogène intéressantes. Yifu et al. [50] ont étudié des propriétés d'hydrogénation de Mg_2Ni . Ce composé réagit avec l'hydrogène pour former Mg_2NiH_4 . Cependant, l'hydrure formé est très stable avec une pression de plateau d'environ 2 bar à 548 K et la cinétique de réaction est lente pour des températures inférieures à 440 K. La capacité électrochimique de Mg_2Ni est très faible à la température ambiante (8 mAh/g). Sous forme nanocristalline, les propriétés électrochimiques de Mg_2Ni sont plus intéressantes et la capacité déchargée atteint 270 mAh/g. Ces composés ont une courte durée de vie à cause de la corrosion du magnésium qui dans la potasse forme $Mg(OH)_2$. Le revêtement chimique ou électrochimique des particules Ni-P où Ni permet d'améliorer la tenue en cyclage de ce composé.

1.3.2.7/ LES HYDRURES COMPLEXES :

Cette classe d'hydrures est connue aussi sous le nom d'hydrures chimiques. Ce sont des composés pour lesquels les atomes d'hydrogène forment des liaisons ioniques ou covalentes avec les atomes métalliques voisins [51, 52]. Les hydrures complexes qu'on trouve dans la littérature peuvent être classés en deux familles ; les hydrures complexes de métaux de transition comme $BaReH_9$ et Mg_2FeH_6 et les hydrures complexes autres que les métaux de transition

comme $NaAlH_4$ et $LiBH_4$. Les alanates appartiennent à la famille des hydrures métalliques complexes de métaux autres que ceux de transition. Ils sont définis par la formule générale $Ax[Al_yHz]$, où A est un alcalin (Li, Na) ou une terre alcaline (Mg, Ca). Ils sont constitués habituellement d'un anion complexe $(AlH_4)^-$ dont la charge négative est compensée par le cation. Les atomes d'hydrogène sont liés de façon covalente à Al selon une configuration tétraédrique.

Si de nombreux matériaux capables de stocker de l'hydrogène sont reportés dans la littérature, aucun ne permet de concilier une capacité de stockage élevée ($> 5\%$ en masse) et une bonne réversibilité dans des conditions de pression et de température proches de l'ambiante. Toutefois, ces dernières années, des familles de composés hydrogénés encore peu étudiées, telles que les amidures-imidures métalliques ou même les silanides, pouvaient présenter des propriétés d'absorption/désorption d'hydrogène intéressantes. Suite à des travaux sur les amidures-imidures métalliques pour le stockage de l'hydrogène, il a été possible de préparer des amidures d'étain (IV) jamais reportés jusqu'à présent. Ces phases s'avèrent intéressantes, puisque leur mélange avec LiH permet la préparation de matériaux capables de stocker réversiblement environ 4.0% massique d'hydrogène à seulement $100^\circ C$ <http://www.u-picardie.fr>

Famille d'hydrures	Le composant	Capacité massique (%)	Capacité massique réversible (%)	Température (K) pour(1ba)	Enthalpie (-KJ/mol)	Cinétique
AB	$FeTi$	1.8	1.5	265	28.1	rapide
AB_2	$Ti_{0.98}Zr_{0.02}V_{0.43}$ $Fe_{0.09}Cr_{0.02}Mn_{1.5}$	1.9	1.3	245	27	très rapide
AB_5	$LaNi_5$	1.49	1.28	285	30.8	très rapide
A_2B	Mg_2Ni	3.7	1.8	309	43.2	
BBC	$(V_{0.9}Ti_{0.1})_{0.95}Fe_{0.05}$	3.6	3.3	528	64.5	
Élémentsimple	Mg	7.6	7.6	552	74.5	rapide

TABLE 1.5 – Les différents types d'hydrures intermétalliques [45]

1.4/ CRITÈRES DE CHOIX D'UN HYDRURE

L'utilisation des hydrures jusqu'ici connus pour leur capacité élevée de stockage réversible de l'hydrogène est conditionnée par les limitations thermodynamiques et cinétiques. Pour les applications mobiles ou stationnaires, Gou et al [53] ont récapitulé les critères à optimiser pour développer le stockage solide de l'hydrogène sous forme solide

1.4.1/ LA CAPACITÉ

L'intérêt des hydrures métalliques est dû principalement à leur capacité volumique d'absorption élevée, qui est deux fois supérieure à celle de l'hydrogène liquide ou de l'hydrogène gazeux sous pression de 100 bars mais cela au détriment de leur poids qui réduit leur capacité massique ce qui est un obstacle majeur pour les applications mobiles. Il faut trouver le bon rapport entre le poids des éléments et leur capacité massique H/M .

1.4.2/ PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES :

La réaction d'hydruration (absorption) est exothermique, ce qui se traduit par une enthalpie de formation très élevée qui nuit au temps de remplissage du réservoir. Dans la pratique, lorsque on impose une pression d'hydrogène, le dégagement de la chaleur induit une augmentation brutale de température jusqu'à atteindre les conditions d'équilibre qui ralentissent considérablement l'absorption de l'hydrogène. Quant à la désorption, plus l'enthalpie de formation est élevée plus grand est l'apport de température à fournir pour restituer l'hydrogène [44]. L'hystérésis de cycle d'absorption et de désorption engendré par le changement de phase de la structure cristalline provoque ainsi la variation des contraintes mécaniques qu'induit l'augmentation de volume de l'hydrure et ainsi le volume du réservoir. Des composés intermétalliques à faible hystérésis seront donc préférables pour les applications automobiles.

1.4.3/ HYSTÉRÉSIS

L'hystérésis est exprimé de manière générale soit par le rapport entre la pression d'absorption (P_{abs}) à une pression de désorption (P_{des}) ou, le plus souvent $fH = \ln(P_{abs}/P_{des})$ (ou à l'aide du logarithme décimal). Il doit être assez petit pour deux raisons. En premier lieu, dans un souci de simplicité d'utilisation, le matériau doit être capable d'absorber entièrement à l'intérieur de la plage d'alimentation de pression de la source (électrolyseur etc.), et pour désorber complètement dans la zone de demande de pression de la pile à combustible; sinon, la température de fonctionnement de stockage doit changer entre l'absorption et la désorption. Deuxièmement, l'hystérésis traduit l'irréversibilité et la perte d'énergie, donc l'inefficacité cyclique. Dans chaque cas, $P_{abs}/P_{des} \ll 3$ ($fH \ll 1$) est souhaitable, mais l'hystérésis est en pratique un problème moins grave que la plage de fonctionnement des pressions [54].

1.4.4/ LA PENTE

La gamme de pressions dans laquelle l'absorption ou la désorption a lieu (la pente du plateau pour métal-hydrures) à température constante est exprimée par analogie avec fH par un facteur de pente $fS = \ln(P_{max}/P_{min})$, dans lequel P_{min} et P_{max} sont respectivement la pression d'hydrogène lors de certaines teneurs en hydrogène à proximité du début et de fin du plateau d'absorption ou de la fin et au début du palier de désorption. $P_{max}/P_{min} \ll 3$ ($fS \ll 1$) est souhaitable pour les raisons exposées ci-dessus [54].

1.4.5/ LA CINÉTIQUE

La cinétique de formation de l'hydrure est un paramètre important à prendre en considération lors de l'étude du mécanisme d'hydruration pour permettre une restitution rapide de l'hydrogène en particulier pour les applications mobiles. Cela peut se faire par :

- le changement de la microstructure de l'hydrure par broyage mécanique avec des éléments qui réduisent la stabilité des hydrures.
- utilisation des additifs de type métaux de transition (Ti-V-Cr ...) qui joueront le rôle d'un catalyseur pour améliorer la cinétique d'hydrogénation/déshydrogénation.

1.4.6/ LA CONDUCTIVITÉ THERMIQUE :

Outre la cinétique d'activation, un second facteur qui contribue à la limitation du temps de chargement et de déchargement du réservoir est la conductivité thermique du matériau qui a un impact très important sur l'efficacité de l'échange thermique entre le réservoir et le milieu extérieur ainsi que sur l'absorption de l'hydrogène [38]. Cette conductivité est généralement basse car souvent le matériau lui-même n'est pas un bon conducteur et souvent il se présente sous forme de poudre. Pour augmenter cette conductivité thermique, des procédés de mise en forme des matériaux sont effectués. Ils consistent à l'insertion de graphite expansé ou diverses structures en métal conducteur comme l'aluminium (mousse métallique, ailettes, fils ...) dans les composés intermétalliques, tout en gardant une grande capacité de stockage.

1.4.7/ L'ACTIVATION

Un problème très important pour les applications pratiques des hydrures métalliques est le fait que les surfaces des métaux sont généralement recouvertes d'une couche d'oxyde d'épaisseur différente suivant le processus de formation de chaque métal. Tous les moyens industriels existants aujourd'hui pour la production des hydrures métalliques sont confrontés à ce problème. Cette couche d'oxyde agit comme barrière d'hydrogène et doit être rompue pour que l'hydrogène gazeux puisse accéder au métal. Par conséquent, la première hydrogénation est habituellement réalisée (pour les alliages conventionnels) à haute température dans le but de forcer l'hydrogène à travers la couche d'oxyde. Après hydrogénation, le volume du réseau augmente de façon significative, le phénomène inverse est observé pendant la déshydrogénation. Cette expansion-contraction brise les particules métalliques, ce qui augmente la surface du métal [55]. La déformation du réseau anisotrope et les dislocations sont également introduites par le processus d'activation [56–59]. Dans le cas de l'activation de $LaNi_5$, des réseaux de contraintes isotropes et anisotropes sont introduits seulement dans la phase hydrure tandis que la couche en phase de solution solide est aussi faible que dans la phase α [24]. En outre, la majorité des dislocations sont un type coin (avec des vecteurs de Burgers des $1/3 \langle 12-10 \rangle$ types) [59], la densité de ces dislocations est assez élevée et a été évaluée de l'ordre de $10^{12} cm^{-2}$ [59]. L'activation est un facteur important à prendre en compte lors de la conception du système de réservoir. Si l'activation doit être effectuée dans le réservoir, alors il doit être conçu pour une gamme de températures et de pressions supérieures aux conditions de travail. D'autre part, le remplissage du réservoir avec des hydrures métalliques activés est difficile, car les alliages activés sont généralement plus sensibles à la contamination de l'air que des hydrures métalliques non activés.

1.4.8/ AMÉLIORATION DES PROPRIÉTÉS DE SURFACE ET LE BROYAGE MÉCANIQUE

La surface du métal est un facteur critique pour l'absorption de l'hydrogène par les métaux. Cette surface active la dissociation des molécules de l'hydrogène et permet une diffusion facile de l'hydrogène. Le broyage mécanique contribue à l'amélioration de la surface en induisant des défauts structuraux dans le réseau cristallin, en augmentant le nombre de sites et en rendant ainsi leurs énergies d'activation plus faible ce qui permet une diffusion rapide de l'hydrogène dans le métal. En effectuant une hydrogénation avant le broyage mécanique, on augmente la diffusion et par conséquent la cinétique [44].

1.4.9/ LE COÛT

Il représente l'un des verrous de développement de la technologie du stockage solide pour les applications mobiles vu le prix de la matière première utilisée, en particulier les terres rares.

1.4.10/ LA SENSIBILITÉ AUX IMPURETÉS

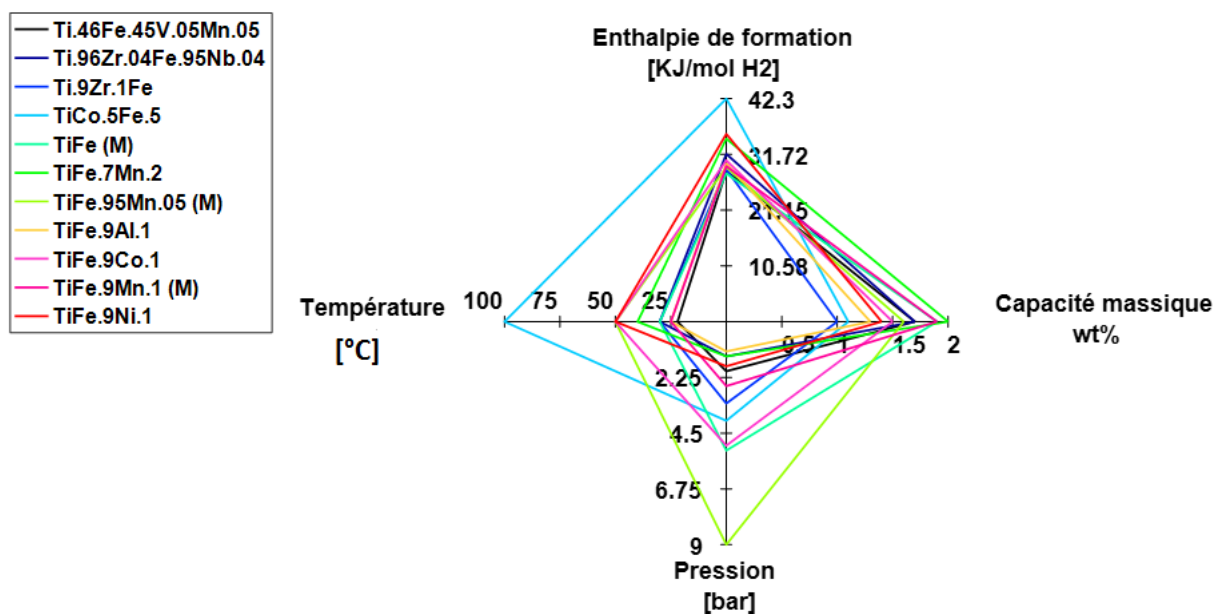
La difficulté d'activation est aussi liée à la sensibilité à la pollution apportée par une exposition du matériau à l'air ou à une mauvaise qualité de l'hydrogène absorbé. L'humidité, l'oxygène, le monoxyde de carbone sont également autant des polluants qui réduisent, plus en moins selon l'hydruire utilisé, la capacité réversible de stockage. Donc, il faut choisir un matériau qui a une bonne résistance aux impuretés présentes dans les gaz.

1.4.11/ LA FACILITÉ DE FABRICATION

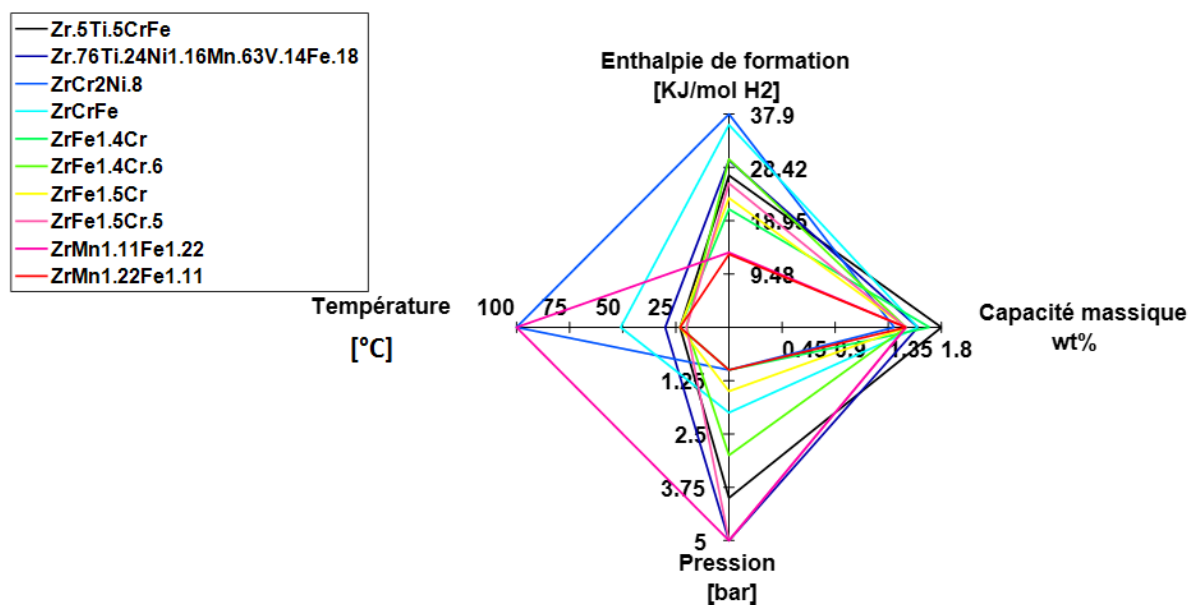
La synthèse de l'intermétallique doit permettre une fabrication à grande échelle, à moindre coût et rapide.

1.5/ LES HYDRURES POUR LES APPLICATIONS BASSE PRESSION $\leq 10 \text{ bar}$ ET TEMPÉRATURE $\leq 200^\circ\text{C}$:

L'utilisation des hydrures jusqu'ici connus pour leur capacité élevée de stockage réversible de l'hydrogène est conditionnée par les limitations thermodynamiques et cinétiques. Pour les applications mobiles ou stationnaires, les critères les plus pertinents pour le choix de l'hydruire pour les applications automobiles sont donnés par Gou et al [53]. Sur la base de ces critères, une sélection d'hydrures a été faite compte tenu de la gamme de température, de l'enthalpie de formation, de la pression et de la capacité massique réversible des différentes familles. Des graphes comparatifs de cette sélection sont proposés sur les Figures 1.13 à 1.16

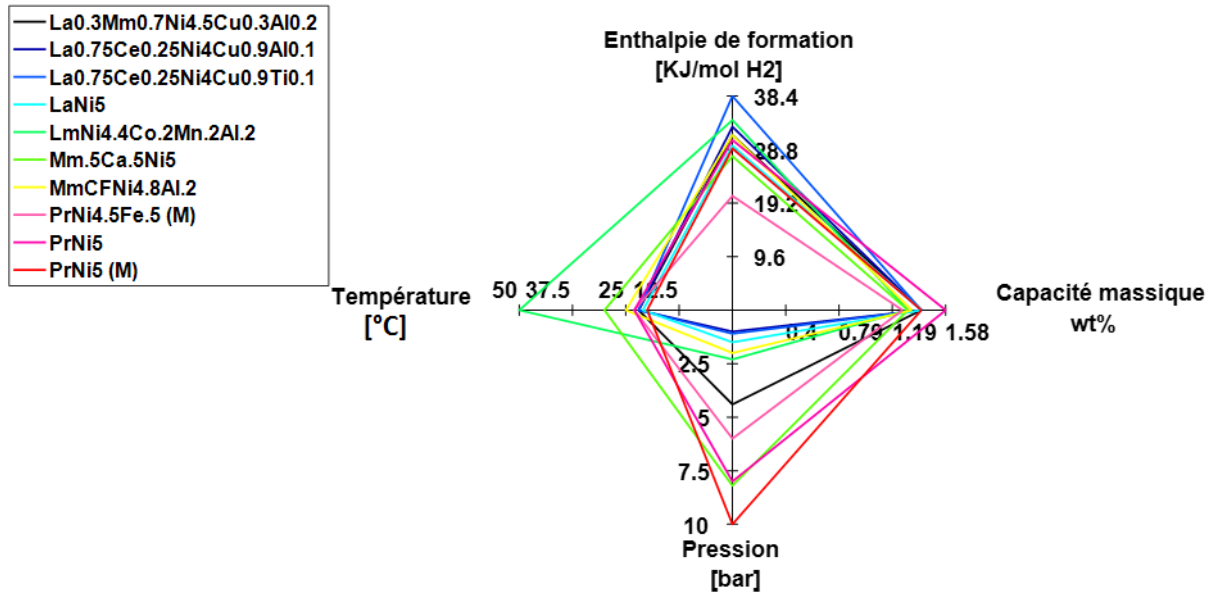


(a) AB

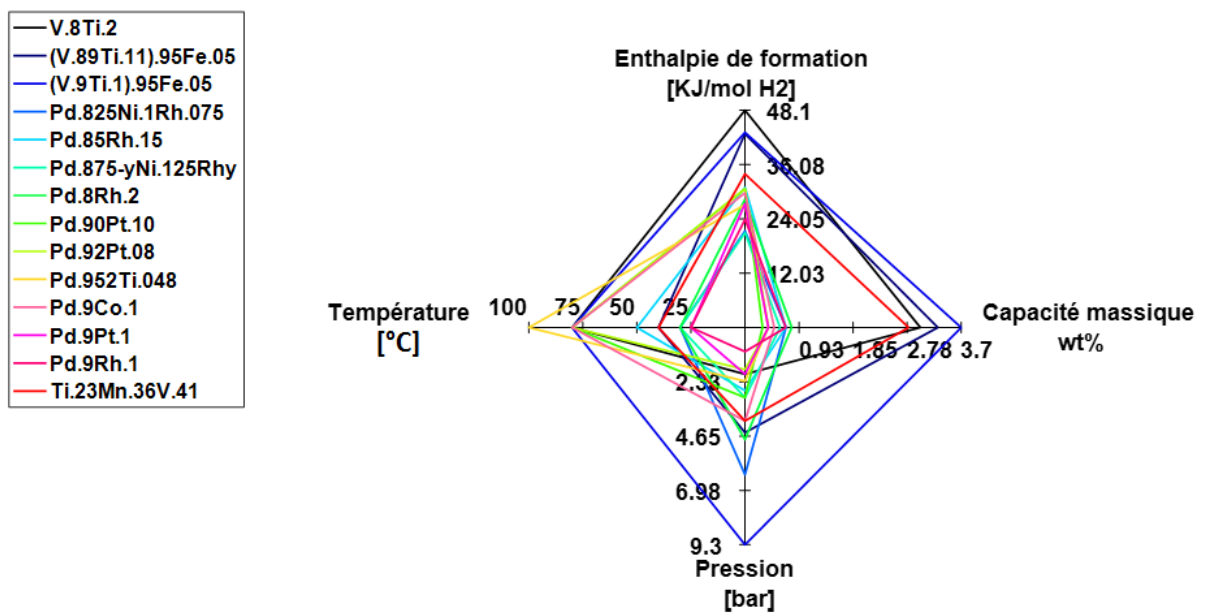


(b) AB₂

FIGURE 1.13 – Hydrures basse température (*AB* et *AB₂*)

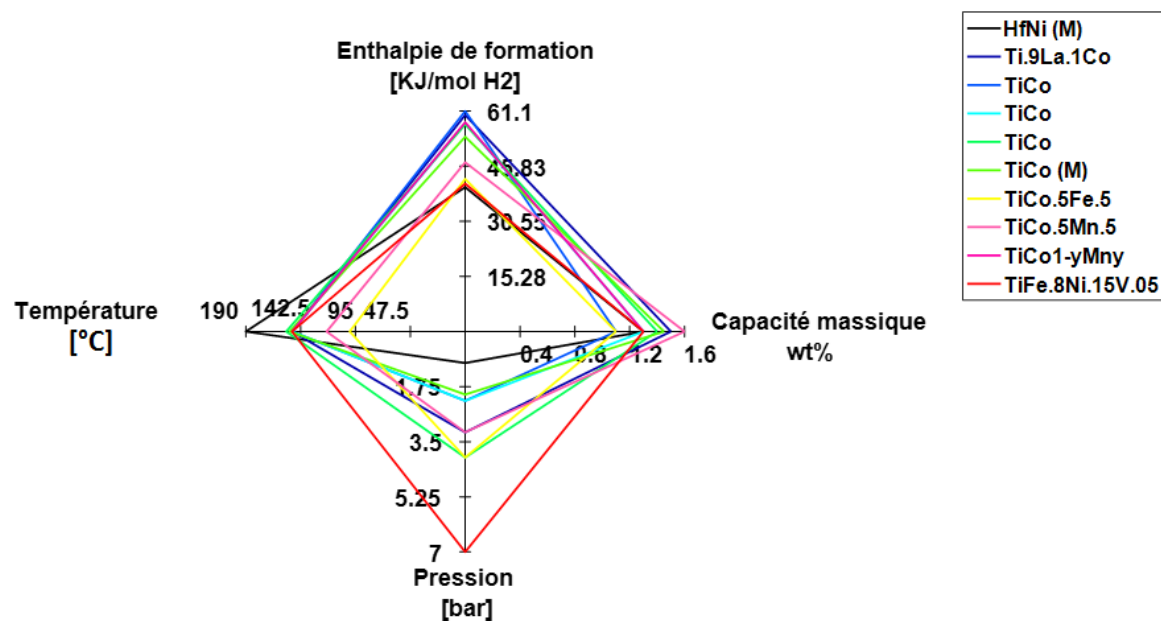


(a) AB₅

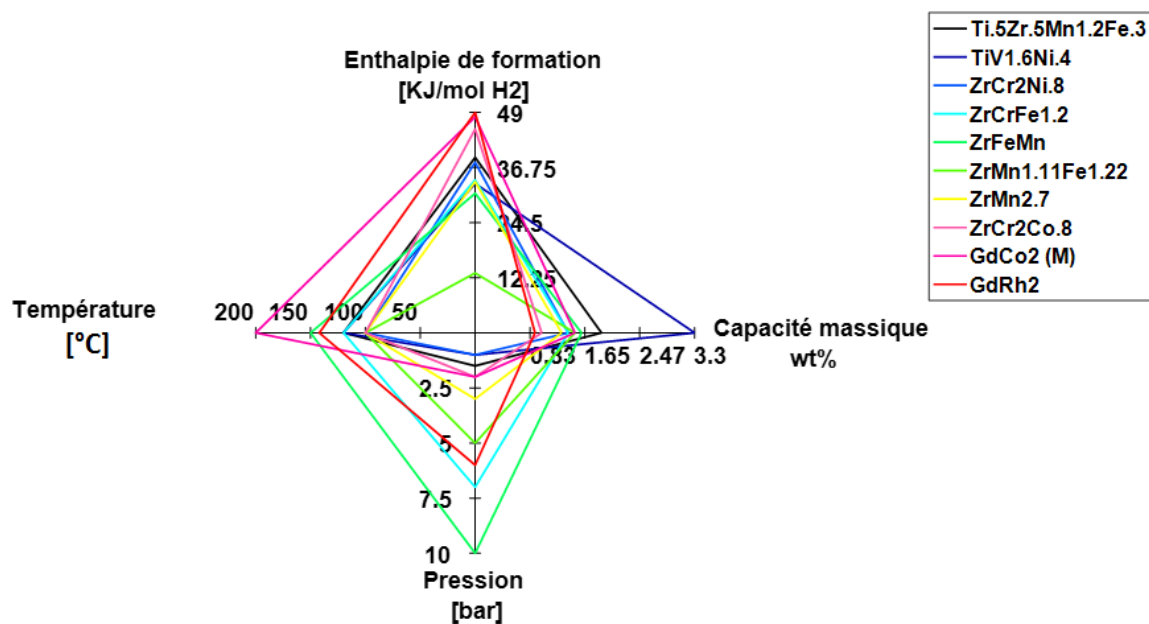


(b) Hydrures Complexes

FIGURE 1.14 – Hydrures basse température (AB₅ et Complexes)



(a) AB



(b) AB₂

FIGURE 1.15 – Hydrures Haute température (*AB* et *AB₂*)

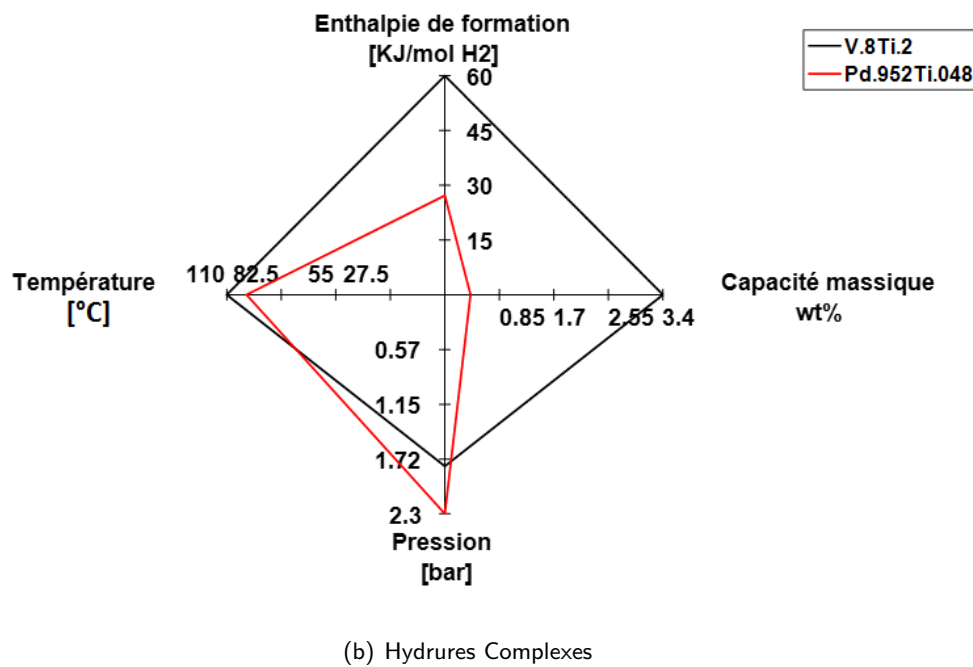
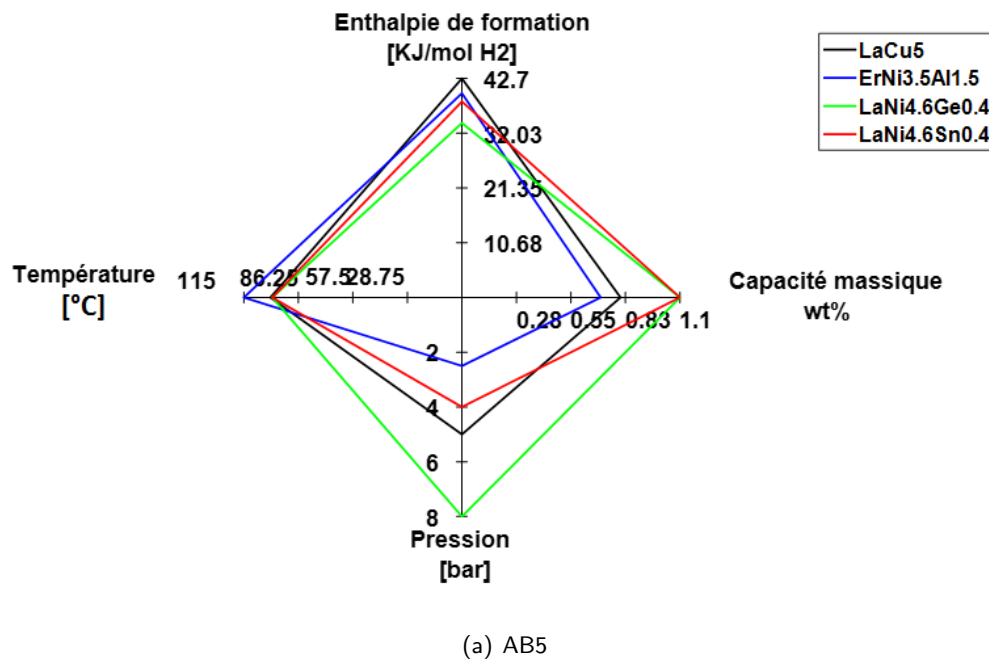


FIGURE 1.16 – Hydrures Haute température (*AB₅ et Complexes*)

Les autres composants qui sont susceptibles d'être utilisés pour ces gammes de température et de pression sont répertoriés dans l'annexe A.

1.6/ CONCLUSION

Le stockage de l'hydrogène a fait l'objet de recherches intensives depuis de nombreuses années pour aider à préparer la voie à une économie post-pétrolière basée sur l'hydrogène comme vecteur d'énergie. À l'heure actuelle, l'hydrogène peut être utilisé dans les véhicules en utilisant différentes techniques : l'hydrogène comprimé, l'hydrogène liquéfié, et les hydrures. Le moyen le plus répandu est le stockage de l'hydrogène dans des réservoirs à haute pression, cependant, cette forme de stockage donne lieu à des défis en termes de conception, développement, fiabilité et sécurité. Le stockage cryogénique est, de son côté, le moins économe en terme d'énergie en raison du coût de l'énergie impliquée dans la liquéfaction du gaz. Ce coût est généralement estimé autour de 30% de la puissance énergétique de l'hydrogène stocké. Ajouté à cela, l'évaporation journalière qui est estimée à 1% de l'hydrogène contenu dans le réservoir. Une solution alternative, qui consiste à stocker l'hydrogène dans un solide (hydrure métallique) a émergé ces dernières années. Cette dernière technique offre la possibilité de travailler dans des gammes de pressions faibles (une large gamme de pressions selon le type d'hydrure utilisé) et des températures facilement maîtrisables. Un des objectifs du stockage de l'hydrogène est d'obtenir une densité d'énergie volumétrique élevée et stocker l'hydrogène dans des hydrures peut être un moyen efficace pour atteindre cet objectif. Bien sûr, un compromis devra être trouvé avec le poids des éléments car c'est un facteur important pour les applications mobiles. Certains véhicules spéciaux tels que les chariots élévateurs, les locomotives minières, les équipements de soutien d'aéroport, les bus et les camions, moins exigeants en termes de poids et de volume, peuvent permettre d'intégrer ce type de stockage à base d'hydrures.

L'objectif principal de cette thèse est de comprendre les phénomènes de couplage thermique /électrique entre une pile à combustible de type PEMFC et un réservoir à hydrure, comme cela été mis en oeuvre sur les véhicules développés dans le cadre du projet européen Mobypost.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Meziane. Boudellal. *La pile à combustible l'hydrogène et ses applications*. Dunod, Paris :, 2 edition, 2012.
- [2] P Hollmuller, BM Lachal, F Romerio-Giudici, and W Weber. L'hydrogène, futur vecteur énergétique ? 2005.
- [3] Arthur D. Little. Final Report on an Investigation of Hazards Associated with the Storage and Handling of Liquid Hydrogen. *Rep. C-61092, Cambridge, USA (1960).*, 1960.
- [4] J.D. Holladay, J. Hu, D.L. King, and Y. Wang. An overview of hydrogen production technologies. *Catal. Today*, 139(4) :244–260, 2009.
- [5] I. Chorkendorff and J. W. Niemantsverdriet. *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, FRG, oct 2003.
- [6] Pasquale Corbo, Fortunato Migliardini, and Ottorino Veneri. *Hydrogen fuel cells for road vehicles*. Springer London, London, 2011.
- [7] Ram B. Gupta. *Hydrogen fuel : production, transport, and storage*. CRC Press, 2009.
- [8] Youcef Bouhadda. *Etude des hydrures pour une application de stockage de l'hydrogène Modélisation des propriétés électroniques et thermodynamiques par calcul Ab initio*. 06-11-2014, 2014.
- [9] M.M. Hussain, I. Dincer, and X. Li. A preliminary life cycle assessment of PEM fuel cell powered automobiles. *Appl. Therm. Eng.*, 27(13) :2294–2299, 2007.
- [10] National Research Council. *Review of DOE's Vision 21 Research and Development Program – Phase 1*. National Academies Press, Washington, D.C., jan 2003.
- [11] A Midilli, M Ay, I Dincer, and M A Rosen. On hydrogen and hydrogen energy strategies : {I} : current status and needs. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 9(3) :255–271, 2005.
- [12] K Lahmer, R Bessaïh, A Scipioni, M El Ganaoui, and R Djebali. Modélisation Thermique du Stockage d'Hydrogène par Adsorption dans un Réservoir d'Hydrures.
- [13] A Pebler. Solid-state chemistry of binary metal hydrides (Libowitz, George G.). *J. Chem. Educ.*, 1966.
- [14] Toyota. Toyota Mirai : autonomie, consommation, prix, technique..., 2015.
- [15] Sunita Satyapal, John Petrovic, Carole Read, George Thomas, and Grace Ordaz. The U S Department of Energy National Hydrogen Storage Project : Progress towards meeting hydrogen-powered vehicle requirements. *Catal. Today*, 120(3) :246–256, 2007.
- [16] F Michel, H Fieseler, G Meyer, and F Theißen. On-board equipment for liquid hydrogen vehicles. *Int. J. Hydrogen Energy*, 23(3) :191–199, 1998.
- [17] Franz-Josef Wetzel. Improved handling of liquid hydrogen at filling stations : {Review} of six years' experience. *Int. J. Hydrogen Energy*, 23(5) :339–348, 1998.
- [18] Florent Montignac, Vincent Mousseau, Denis Bouyssou, Sébastien Damart, Mohamed Ali Aloulou, and B. Rousval. L'évaluation multicritère comme aide à l'orientation de la recherche : Application aux technologies de stockage embarque de l'hydrogène. 2009.

- [19] Yufeng Zhao, Yong-Hyun Kim, A. C. Dillon, M. J. Heben, and S. B. Zhang. Hydrogen Storage in Novel Organometallic Buckyballs. *Phys. Rev. Lett.*, 94(15) :155504, apr 2005.
- [20] A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekkedahl, C. H. Kiang, D. S. Bethune, and M. J. Heben. Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes. *Nature*, 386(6623) :377–379, mar 1997.
- [21] Louis Schlapbach and Andreas Züttel. Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature*, 414(6861) :353–358, nov 2001.
- [22] S Farhat, B Weinberger, F D Lamari, T Izouy, L Noe, and M Monthieux. Performance of carbon arc-discharge nanotubes to hydrogen energy storage. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 7(10) :3537–42, oct 2007.
- [23] Qinyu Wang and J. Karl Johnson. Molecular simulation of hydrogen adsorption in single-walled carbon nanotubes and idealized carbon slit pores. *J. Chem. Phys.*, 110(1) :577–586, jan 1999.
- [24] R Ströbel, J Garche, P T Moseley, L Jörisen, and G Wolf. Hydrogen storage by carbon materials. *J. Power Sources*, 159(2) :781–801, 2006.
- [25] G. Rambach and C. Hendricks. Hydrogen transport and storage in engineered microspheres, 1996.
- [26] M L Schmitt, J E Shelby, and M M Hall. Preparation of hollow glass microspheres from sol and gel derived glass for application in hydrogen gas storage. *J. Non. Cryst. Solids*, 352(6) :626–631, 2006.
- [27] G G Libowitz. *The solid-state chemistry of binary metal hydrides*. W.A. Benjamin, 1965.
- [28] D V Schur, S Y Zaginichenko, and T N Veziroglu. *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials Ichms 2007*. Laboratory 67.
- [29] A.F. Andresen, T.B. Flanagan, G.G. Libowitz, A.J. Maeland, H.H. van Mal, K. Videm, E. Andersen, A.F. Andresen, and G. Jarrett. SYMPOSIUM COMMITTEES. In *Hydrides for Energy Storage*. 1978.
- [30] Noel M. Morris. Electrochemistry, batteries and Other Sources of e.m.f. In *Mastering Electr. Eng.*, pages 14–34. Macmillan Education UK, London, 1991.
- [31] Gary Sandrock. A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view. *J. Alloys Compd.*, 293 :877–888, 1999.
- [32] Louis Schlapbach. Surface properties and activation. pages 15–95. 1992.
- [33] Robert C. Bowman and Brent Fultz. Metallic Hydrides I : Hydrogen Storage and Other Gas-Phase Applications. *MRS Bull.*, 27(09) :688–693, jan 2011.
- [34] Gary Sandrock and Robert C Bowman. Gas-based hydride applications : recent progress and future needs. *J. Alloys Compd.*, 356-357 :794–799, aug 2003.
- [35] David P. Shoemaker and Clara Brink Shoemaker. Concerning atomic sites and capacities for hydrogen absorption in the AB₂ Friauf-Laves phases. *J. Less Common Met.*, 68(1) :43–58, nov 1979.

- [36] D G Westlake. Site occupancies and stoichiometries in hydrides of intermetallic compounds : Geometric considerations. *J. Less Common Met.*, 90(2) :251–273, 1983.
- [37] D G Westlake. Hydrides of intermetallic compounds : A review of stabilities, stoichiometries and preferred hydrogen sites. *J. Less Common Met.*, 91(1) :1–20, 1983.
- [38] Albin Chaise. *Etude expérimentale et numérique de réservoirs d'hydrure de magnésium*. PhD thesis, Université Joseph Fourier – Grenoble 1 Ecole doctorale de physique Thèse, 2008.
- [39] Lucille Lemort. Élaboration et caractérisation d'alliages hydrurables de type AB_x (A=Pr, Nd, La, Mg ; B=Ni ; x=3, 3.5, 3.8, 5) en vue de leur utilisation comme matière active pour électrode négative d'accumulateurs NiMH, 2010.
- [40] Mathieu Pasturel. Modification par hydruration des propriétés structurales et physiques des intermétalliques CeTX (T = Mn, Ni, Cu ; X = Al, Ga, In, Si, Ge, Sn), 2004.
- [41] Blaise Massicot. Étude du système Fe-Ti-V et de ses applications au stockage de l'hydrogène, 2009.
- [42] Robert Burch and Nigel B. Mason. Enthalpy of hydrogen in palladium alloys at constant interstitial volume. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*, 76(0) :2285, 1980.
- [43] Florence LEFEBVRE JOUD, Laurent BRIOTTET, Olivier GILLIA, and Fabien Nony. Matériaux de la filière hydrogène Stockage et transport. 1(1206), 2010.
- [44] A. Chaise, P. de Rango, Ph. Marty, D. Fruchart, S. Miraglia, R. Olivès, and S. Garrier. Enhancement of hydrogen sorption in magnesium hydride using expanded natural graphite. *Int. J. Hydrogen Energy*, 34(20) :8589–8596, 2009.
- [45] Maxime Botzung. *Conception et Intégration d'un stockage d'Hydrogène sur Hydrures Métalliques*. PhD thesis, Université Joseph Fourier, Grenoble, 2008.
- [46] GEORGE G. LIBOWITZ. *Metal Hydrides*. Elsevier, 1968.
- [47] Anissa MAMMAD. *Etude par datamining des propriétés structurales et élastiques des intermétalliques de type AB₂*. PhD thesis, UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID-TLEMCEN FACULTE DES SCIENCES DEPARTEMENT DE PHYSIQUE, 2012.
- [48] Cristina Iuliana Petrache Stan. *Phases et nouveaux composés à base de magnésium pour le stockage de l'hydrogène*. phdthesis, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2008.
- [49] H. Iba and E. Akiba. The relation between microstructure and hydrogen absorbing property in Laves phase-solid solution multiphase alloys. *J. Alloys Compd.*, 231(1-2) :508–512, dec 1995.
- [50] X Yifu, BA Jingwen, and QJ Wuwen. Hydrogen Storage Properties of Nanocrystalline Mg₂Ni Based Alloys Prepared by Ball-Milling. 2013.
- [51] S Lebègue, M Alouani, B Arnaud, and W. E Pickett. Pressure-induced simultaneous metal-insulator and structural-phase transitions in LiH : A quasiparticle study. *Europhys. Lett.*, 63(4) :562–568, aug 2003.

- [52] H. Smithson, C. A. Marianetti, D. Morgan, A. Van der Ven, A. Predith, and G. Ceder. First-principles study of the stability and electronic structure of metal hydrides. *Phys. Rev. B*, 66(14) :144107, oct 2002.
- [53] Z.X. Guo, C. Shang, and K.F. Aguey-Zinsou. Materials challenges for hydrogen storage. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 28(7) :1467–1473, 2008.
- [54] E. MacA. Gray, C.J. Webb, J. Andrews, B. Shabani, P.J. Tsai, and S.L.I. Chan. Hydrogen storage for off-grid power supply. *Int. J. Hydrogen Energy*, 36(1) :654–663, jan 2011.
- [55] Hans Warlimont. Electronic and Magnetic Properties of Metals and Ceramics, Part II. Edited by K. H. J. Buschow. Vol. 3B of Materials Science and Technology. A Comprehensive Treatment, edited by R. W. Cahn, P. Haasen, and E. J. Kramer, VCH, Weinheim 1994, XV, 625 pp., DM 450.0. *Adv. Mater.*, 7(2) :249–249, feb 1995.
- [56] A Percheron-Guégan, C Lartigue, J.C Achard, P Germi, and F Tasset. Neutron and x-ray diffraction profile analyses and structure of LaNi_{5-x} , $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ and $\text{LaNi}_{5-x}\text{Mn}_x$ intermetallics and their hydrides (deuterides). *J. Less Common Met.*, 74(1) :1–12, oct 1980.
- [57] K Nomura, H Uruno, S Ono, H Shinozuka, and S Suda. Effects of lattice strain on the hysteresis of pressure-composition isotherms for the $\text{LaNi}_5\text{-H}_2$ system. *J. Less Common Met.*, 107(2) :221–230, may 1985.
- [58] Yumiko Nakamura, Keisuke Oguro, Itsuki Uehara, and Etsuo Akiba. X-ray diffraction peak broadening and lattice strain in LaNi_5 -based alloys. *J. Alloys Compd.*, 298(1-2) :138–145, feb 2000.
- [59] T. Yamamoto, H. Inui, and M. Yamaguchi. Deformation of LaNi_5 by uniaxial compression and hydrogenation. *Intermetallics*, 9(10) :987–991, 2001.

CARACTÉRISATION DES RÉSERVOIRS D'HYDROGÈNE À HYDRURES

2.1/ INTRODUCTION

Le phénomène de l'hydruration a été mis en évidence par Thomas Graham [1], qui a observé que la pression d'hydrogène à l'intérieur d'un réservoir contenant du palladium imperméable à l'eau a diminué lorsqu'il était chauffé à la pression ambiante. Les informations sur ces propriétés sont généralement traduites par les caractéristiques PCT (Pression-Composition-Température) isothermes. Ces isothermes PCT décrivent les différentes étapes du processus d'insertion des atomes d'hydrogène dans les sites interstitiels et mettent en avant la dépendance de la pression d'équilibre en fonction de la quantité d'hydrogène absorbée ou désorbée de la phase solide, à différentes températures constantes [2]. Il existe différents modèles qui tendent à reproduire et expliquer ce comportement caractéristique des hydrures [3, 4], certains sont des modèles mathématiques [5], d'autres sont d'ordre physique. Les deux types de modèles sont basés sur l'occupation des sites du réseau cristallin [4, 6, 7].

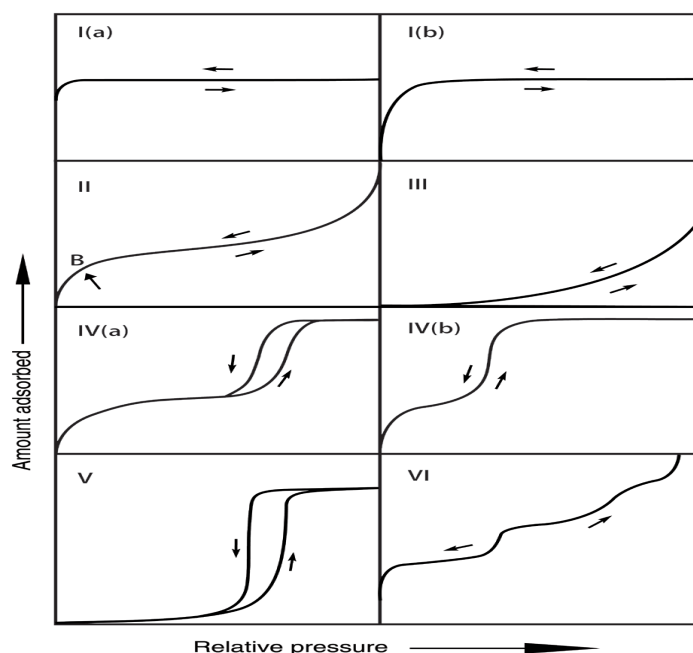
Les réactions d'absorption et de désorption de l'hydrogène au sein des hydrures métalliques entraînent des échanges d'énergie thermique. Ces échanges sont dépendants des paramètres thermodynamiques (enthalpie et entropie) de l'hydrure. Ces deux grandeurs sur lesquelles repose l'équilibre thermodynamique d'un réservoir à hydrure doivent être caractérisées pour quantifier les couplages thermiques nécessaires à la mise en œuvre de ce type de stockage dans un système.

Dans ce chapitre est présentée une nouvelle méthode de caractérisation des hydrures à l'échelle d'un réservoir (système). Elle sera utilisée pour la détermination des propriétés thermodynamiques de différents composés d'hydrures métalliques.

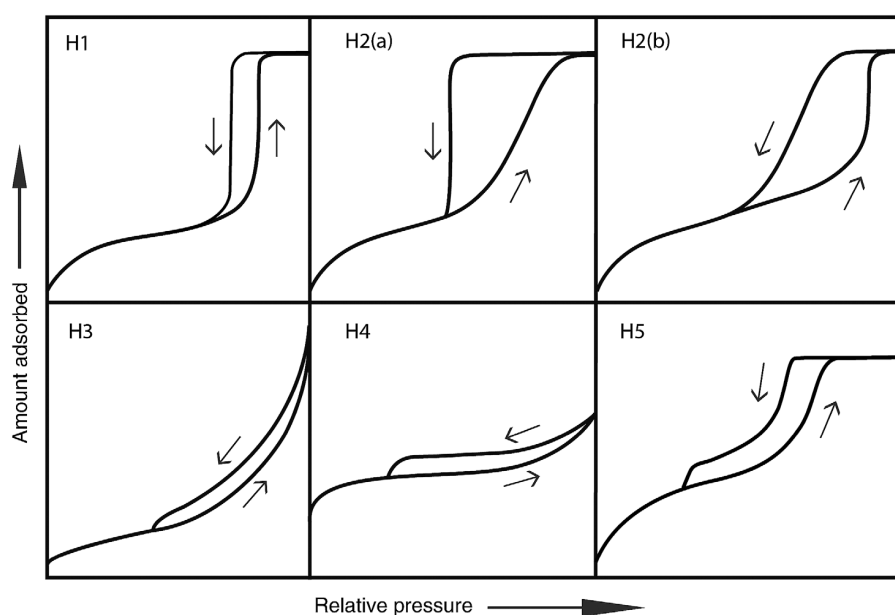
2.2/ LES DIFFÉRENTS TYPES DE CARACTÉRISTIQUES PCT

Les différentes procédures utilisées pour la détermination de la quantité de gaz adsorbé par un solide poreux ont été divisées en deux groupes : celles qui sont liées à la mesure de quantité de gaz enlevée de la phase gazeuse (méthode volumétrique) et celles qui sont liées à la mesure de la capacité de stockage d'un gaz par un matériel adsorbant (méthode gravimétrique) [8]. La forme de la courbe isotherme et son modèle d'hystérésis (si elle existe) fournissent des informations sur le mécanisme de physisorption dans les pores, les interactions entre le solide et le gaz peuvent être utilisées pour prédire qualitativement la taille des pores (la porosité) présents dans l'adsorbant [8] ce qui a un impact sur la quantité de gaz absorbé.

Sing et al [9] ont classé les isothermes d'adsorption en six types (Type I à VI) (figure 2.1(a)) avec quatre types de modèles d'hystérésis (H1 à H4) (figure 2.1(b)). Une étude récente [8] a enrichi cette classification en rajoutant deux types de courbes PCT accompagnées de leurs courbes d'hystérésis. Les différents types de caractéristiques de PCT et des types d'hystérésis sont donnés sur la figure 2.1.



(a) PCT [8]



(b) Hystérésis [8]

FIGURE 2.1 – Les différentes formes caractéristiques des PCTs

- Les isothermes réversibles de type I sont donnés par des solides microporeux ayant des surfaces extérieures relativement faibles (par exemple des charbons actifs, des zéolites à tamis moléculaires et certains oxydes poreux). Le type d'isotherme I est concave à l'axe $\frac{P}{P_0}$ (le rapport de la pression d'équilibre du gaz adsorbable et de sa pression de vapeur saturante respectivement) et la quantité adsorbée se rapproche d'une valeur limite. Cette absorption limite est régie par le volume des micropores accessibles plutôt que par la surface interne. Une absorption forte à très basse $\frac{P}{P_0}$ est due à l'amélioration des interactions adsorbants-adsorbat dans les micropores étroits (micropores de dimensions moléculaires), résultant dans le remplissage des micropores à très basse $\frac{P}{P_0}$. Comme exemple d'hydruure donnant des isothermes de type I(a), on peut citer l'azote et l'argon, qui sont caractérisés par des micropores principalement étroits (largeur de l'ordre de $\simeq 1$ nm), l'adsorption se fait respectivement à une température de $77K$ et de $87K$. Les isothermes de type I (b) sont observées pour des matériaux ayant des distributions de taille des pores sur une gamme plus large incluant des micropores plus larges et mésopores éventuellement étroits ($\simeq 2.5nm$)[8].
- Les isothermes réversibles de type II sont données par la physisorption de la plupart des gaz sur adsorbants non poreux ou macroporeux. La forme est le résultat d'adsorption sans restriction monocouche-multicouche. Si la transition (le coude) est forte, dans ce cas la, le point B (le début du plateau) correspond habituellement à la fin de la phase de recouvrement monocouche et le début de la phase d'adsorption multicouche. Une courbure plus progressive (à savoir, plus d'un point caractéristique B) est une indication d'une quantité significative de chevauchement de la couverture monocouche et le début de l'adsorption multicouche. L'épaisseur de la multicouche adsorbée augmente sans limite quand $\frac{P}{P_0} = 1$.
- Dans le cas d'une isotherme de type III, il n'y a pas le point B et donc pas de formation de monocouche identifiable; les interactions adsorbants-adsorbat sont relativement faibles et les molécules adsorbées sont regroupées autour des sites les plus favorables sur la surface d'un solide non poreux ou macroporeux. Contrairement à une isotherme de type II, la quantité adsorbée reste limitée à la pression de saturation (à savoir $P/P_0 = 1$)
- Les isothermes de type IV sont donnés par des adsorbants mésoporeux (par exemple, de nombreux gels d'oxydes, adsorbants industriels et les tamis moléculaires mésoporeux). Le comportement d'adsorption dans des mésopores est déterminé par les interactions d'adsorption adsorbante et par les interactions entre les molécules dans l'état condensé. Pour des pressions relativement basses, ce type d'isotherme a la même allure que celle observée pour les isothermes de type II. Les isothermes de type IV (a) se produisent pour des matériaux ayant une largeur des pores supérieure à une certaine largeur critique. Le Type IV (b) est lié à des adsorbants qui ont des plus petits mésopores ou des mésopores de forme conique et cylindrique [8].
- La forme des isothermes de type V est très similaire à celle de type III et cela peut être attribué aux interactions adsorbants-adsorbat qui sont relativement faibles (cas de l'adsorption de vapeur d'eau par une surface hydrophobe). Le type VI représente l'isotherme d'adsorption d'une couche par couche sur une surface non-poreuse très uniforme (cas de l'adsorption par des surfaces sur lesquelles les couches adsorbées se forment les unes après les autres).

En ce qui concerne les boucles d'hystérésis, la classification IUPAC (International Union of

Pure and Applied Chemistry) [9] originale en a identifié quatre types (H1 à H4) (figure 2.1(b)). Cette étude générale des isothermes d'absorption a été reprise de manière précise par Thommes [8], qui a établi six types différents d'isothermes correspondant chacun à un type différent d'interaction et de porosité (figure 2.1(b)). L'hystérésis H1 montre un minimum et une boucle étroite raide qui est due à la gamme étroite de mésopores uniformes. Les types H2 sont liés à des structures plus complexes de pores où les effets de réseau sont plus accentués (blocage des pores ou percolation). La distinction entre H2 (a) et H2 (b) repose sur la distribution de la taille des pores, la taille de l'hystérésis est proportionnelle à la taille des pores. Le type de boucle H3 est donné par des agrégats non-rigides de particules en forme de plaques et le réseau de pores est constitué de macropores qui ne sont pas complètement remplis par les pores de condensat. La boucle d'hystérésis H4 est souvent observée pour des adsorbants présentant des microporeux ayant des feuilletés liés entre eux de façon plus ou moins rigide et entre lesquels peut se produire une condensation capillaire. Le type H5 peut être associé à des pores structurés contenant à la fois des mésopores ouverts et partiellement bloqués [10].

2.3/ MÉTHODES UTILISÉES POUR LA CARACTÉRISATION DES HYDRURES :

D'une manière générale, il existe quatre méthodes expérimentales utilisées actuellement pour la mesure des isothermes d'absorption et de désorption des gaz par les solides : volumétrie, gravimétrie, chromatographique et diélectrique [11–13]. Ces méthodes se différencient par leur domaine d'application et leur caractère statique ou dynamique.

Il existe deux méthodes statiques :

- la méthode volumétrique ;
- la méthode gravimétrique.

Ces méthodes sont dites statiques car elles reposent sur l'acquisition des points de la PCT à leur équilibre thermodynamique.

Il existe deux méthodes dynamiques :

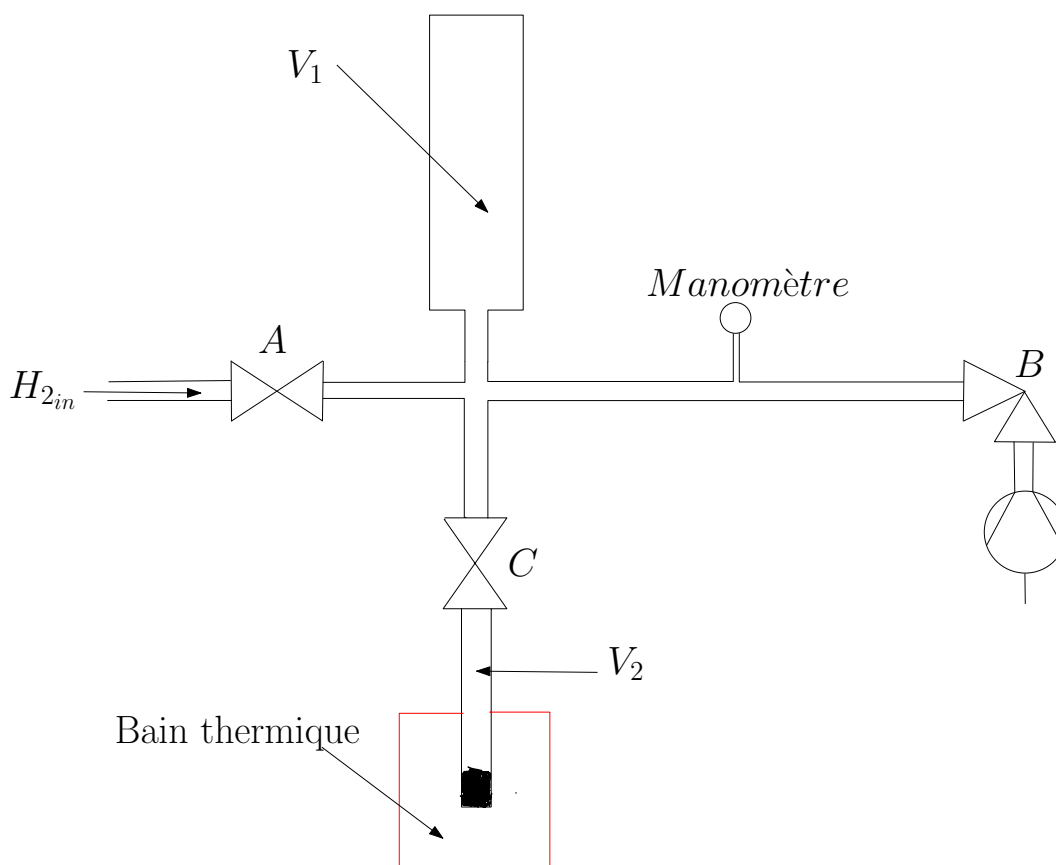
- la méthode chromatographique.
- la méthode diélectrique .

2.3.1/ LA MÉTHODE VOLUMÉTRIQUE

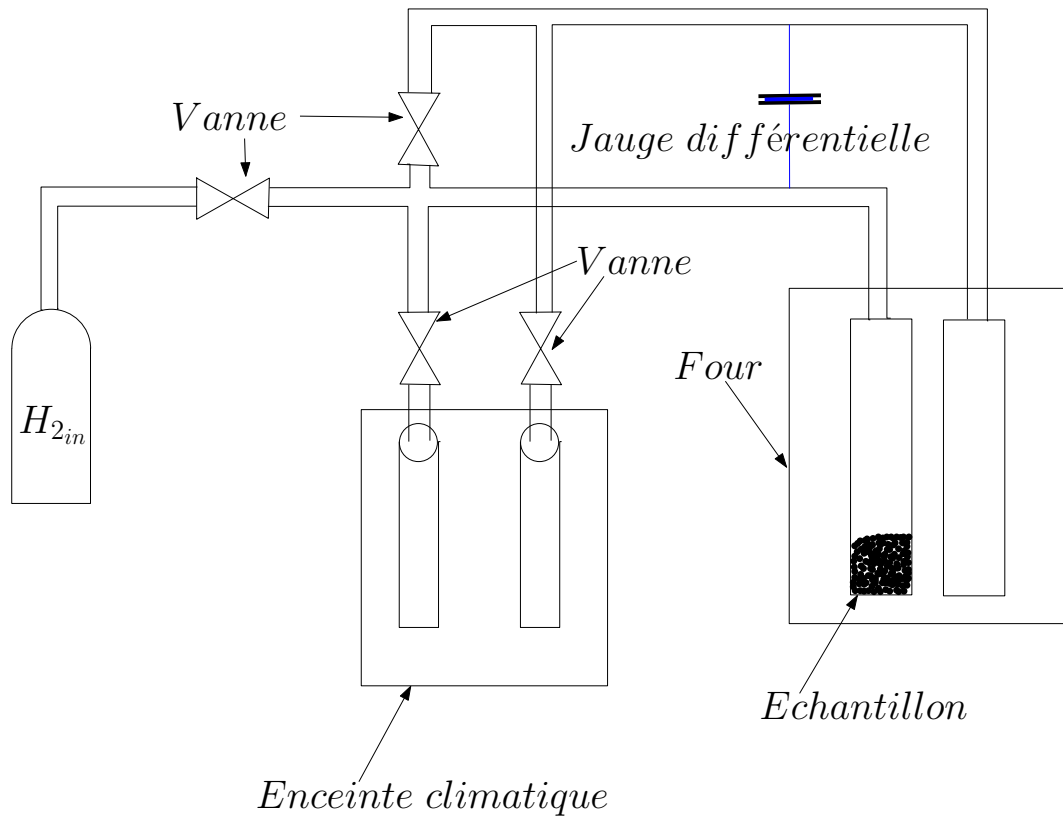
C'est la méthode la plus utilisée pour la caractérisation des hydrures, la plupart des courbes PCT (PCI) que l'on peut trouver dans la littérature sont obtenues par cette technique. Cette méthode exploite les données de pression, de volume et de la température pour déterminer la quantité de gaz absorbée par le solide en mesurant la variation de pression d'hydrogène dans un porte échantillon de volume connu.

Les principaux éléments constituant le banc d'essai permettant l'utilisation de cette mesure volumétrique sont représentés sur la figure 2.2(a) [14]. V_1 et V_2 sont des volumes connus, les vannes A et B contrôlent l'alimentation et l'évacuation de l'échantillon en hydrogène respectivement, permettant ainsi le contrôle de la pression du volume tampon. La vanne C permet l'insertion ou l'évacuation du gaz vers ou à partir du volume V_2 . La pression est mesurée à l'aide d'un manomètre. L'échantillon est disposé au fond du volume V_2 , un thermocouple

est inséré en contact direct avec l'échantillon ou sur la surface de la citerne. L'échantillon doit être fixé de façon appropriée, bien que cela dépende de la forme de l'échantillon (par exemple, une poudre fine ou grossière, feuille, monocristallin, ...). Le thermostat ou le bain thermique peut être tout système de régulation de la température, la température du système doit être contrôlée et surveillée avec des capteurs de température dans plus d'une position, comprenant de préférence la mesure de la température du gaz à distance de l'échantillon. Le manomètre représente un ou plusieurs dispositifs de mesure de pression, dépendant des plages de pression d'hydrogène requises. Dans un système conçu pour les basses et hautes pressions, cela est susceptible d'inclure des jauges séparées pour différentes gammes (figure 2.2(b)). La pompe à vide peut être de n'importe quel type, bien qu'un système exempt d'huile avec une pompe compatible ultra vide (UHV) (par exemple, turbo-moléculaire) soit préférable, surtout si les échantillons doivent être dégazés (dans le cas des adsorbants poreux) ou si les mesures sont à effectuer à basse pression ($< 10^2 \text{ Pa}$, par exemple). Un système sans huile est favorable parce que le flux de vapeur d'huile peut repartir dans le système provoquant la contamination ; bien que les filtres de vapeur d'huile puissent réduire le flux de retour, ils sont peu susceptibles de l'éliminer complètement. L'alimentation en hydrogène doit être de très haute pureté (99,999%).



(a) Une seule gamme de pression



(b) Différentes gammes de pressions [15]

FIGURE 2.2 – Principe de la méthode volumétrique

2.3.2/ LA MÉTHODE GRAVIMÉTRIQUE

Un système de mesure de sorption d'hydrogène par gravimétrie nécessite les éléments suivants : une microbalance précise, un système à vide pour le dégazage de l'échantillon et l'évacuation du système, un système d'alimentation en gaz qui permet de contrôler la pression d'hydrogène dans la chambre d'équilibrage et la capacité de contrôler la température de l'échantillon. Une fois qu'un échantillon a été monté sur le plateau de la microbalance et le système sous vide, l'hydrogène gazeux est introduit avec une série de pressions, la mesure de la variation de la masse à chaque étape permet de déterminer la concentration en hydrogène de l'échantillon. À la suite de l'application des corrections appropriées, le poids mesuré en fonction de la pression d'hydrogène est ensuite utilisé pour tracer une isotherme. Un schéma synoptique illustratif de principe de fonctionnement de ce procédé est représenté sur la figure 2.3 [14]. Les vannes A et B contrôlent l'alimentation et l'évacuation de l'échantillon en hydrogène respectivement, ce qui permet le contrôle de la pression d'hydrogène dans la chambre de l'échantillon (microbalance), cette pression est mesurée à l'aide du manomètre. L'échantillon est posé dans un support suspendu à une microbalance. Le procédé implique l'utilisation d'une balance à fléau ou d'une balance à suspension magnétique dans laquelle la microbalance est isolée de la chambre d'échantillon [16]. Un thermostat ou un bain thermique peut être utilisé comme unité de régulation de la température, comprenant un vase de Dewar d'azote liquide, un cryostat, un bain de fluide à basse température ou un four, et la température du système lui-même doit être soigneusement contrôlée pour garantir la stabilité de la lecture de la balance. Le manomètre représente un ou plusieurs dispositifs de mesure de pression, en fonction des

plages de pression d'hydrogène requise. En ce qui concerne la méthode manométrique, la pompe à vide peut être de tout type, bien qu'un système sans huile avec une capacité UHV (Ultra-High Vacuum) est préférable, en particulier si les échantillons doivent être dégazés. Pour les matériaux micro-poreux, un vide élevé est essentiel et donc une pompe turbo-moléculaire (pompe propre, sans hydrocarbures, très souple d'usage, disponible dans une gamme vaste de débit et de domaines de vide) soutenue par une membrane ou une pompe à vide à spirale est recommandée. L'hydrogène utilisé doit être d'une grande pureté ($> 99.999\%$) et/ou filtré de façon adéquate. La mise en œuvre de cette méthode se déroule comme suit : dans un premier temps, la vanne B est ouverte pour évacuer la chambre de la microbalance pendant une période suffisante. La masse de l'échantillon sec est ensuite déterminée à partir de la lecture de la microbalance. La vanne B est alors fermée et la vanne A est ouverte pour permettre à la pression d'hydrogène dans la chambre d'échantillon d'augmenter jusqu'à atteindre la pression requise pour le point d'isotherme unique. La vanne A peut alors être utilisée pour maintenir une pression d'hydrogène constante dans la chambre. Une fois que le poids a atteint un équilibre approprié, l'absorption d'hydrogène peut être déterminée à partir du poids de l'échantillon, en utilisant la masse de l'échantillon sec ou à vide comme un point de référence. La réalisation d'un équilibre suffisant peut être déterminée en définissant un seuil de variation différentielle de poids appropriée ($\pm$ une incertitude) en fonction du temps ou en ajustant une fonction appropriée (qui prend en charge le changement du poids en temps réel) pour le changement de poids en temps réel. Pour étendre cette mesure à une isotherme complète, la pression est alors augmentée et le poids contrôlé. Après une période suffisante, l'absorption peut à nouveau être déterminée à partir du poids de correction d'effet de flottabilité, en se référant à la lecture de l'échantillon sec ou vide. Ce processus est ensuite répété jusqu'à ce qu'une isotherme complète ait été mesurée. A chaque point, la masse de l'échantillon sec ou vide est utilisée comme point de référence, évitant ainsi les erreurs cumulées inhérentes à la procédure de mesure volumétrique.

Cette méthode utilise une microbalance pour déterminer la quantité de gaz absorbée à partir de son poids. Le principe de la mesure, représenté sur la figure 2.3 est très simple, il consiste à comparer le poids de la cellule à vide avec celui de la cellule remplie de gaz. La différence entre le poids total et celui du gaz qui reste à l'état gazeux donne la quantité de gaz absorbée. La quantité du gaz restante à l'état gazeux est déterminée à partir du produit de la densité du gaz par le volume libre de la cellule. Cette méthode est d'une grande précision et d'une grande rapidité, mais elle s'applique simplement pour les gaz purs. Elle couvre une grande gamme de pression et de température. À haute pression, l'apport de la correction de poussée aux résultats ainsi que la valeur faible de la densité de l'hydrogène rend cette méthode peu utilisée pour la mesure des isothermes d'absorption/désorption de l'hydrogène [15].

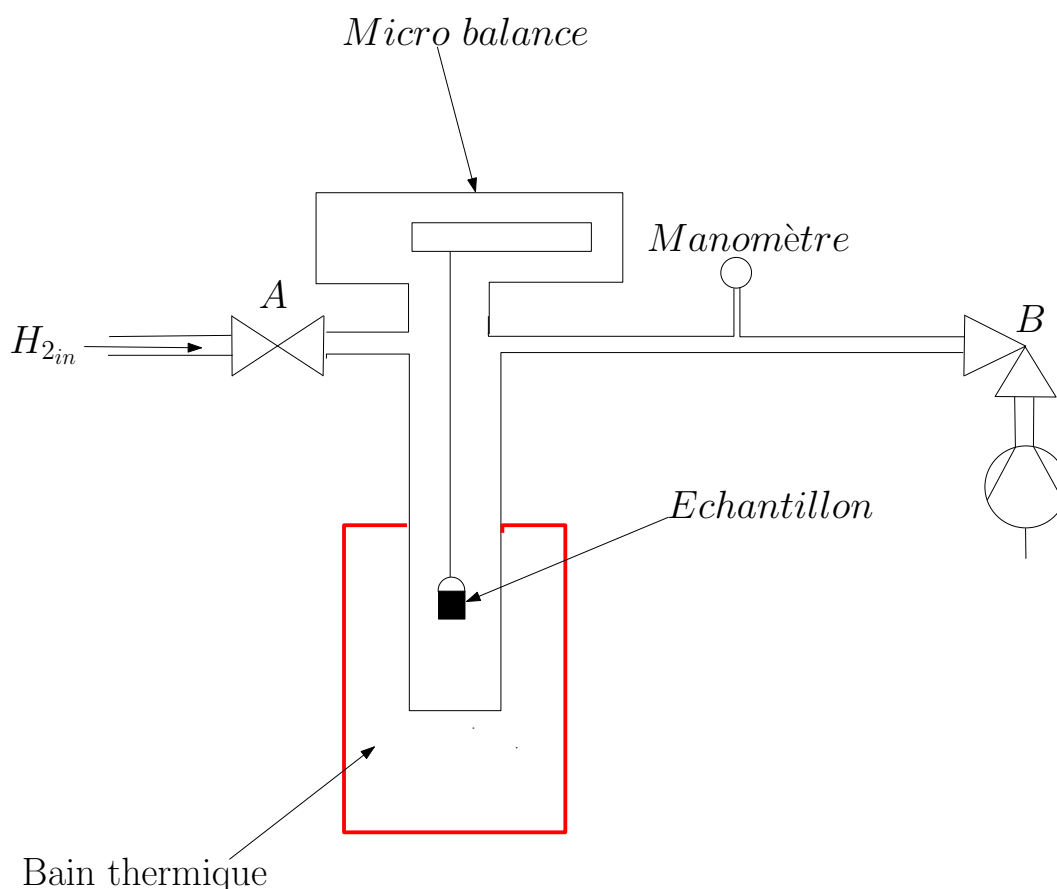


FIGURE 2.3 – Principe de la méthode gravimétrique [17]

2.3.3/ LA MÉTHODE CHROMATOGRAPHIQUE

Comme la méthode précédente, cette méthode est également rapide, et le procédé de la mesure est le suivant : on introduit un gaz avec un débit connu à l'intérieur d'une cellule qui contient une quantité connue d'absorbant, à la sortie de la cellule, on mesure la concentration du gaz jusqu'à ce que celle-ci soit égale à la concentration de l'entrée de la cellule. La variation de cette concentration en fonction du temps donne la quantité de gaz absorbée. En injectant à l'entrée de la cellule, un gaz porteur inerte et en relevant la variation de la concentration avec le temps, on obtiendrait la désorption du gaz [18]

Des désaccords entre les résultats obtenus par cette méthode et ceux obtenus par les méthodes statiques ont été constatés [18]. La méthode chromatographique présente le désavantage de devoir connaître les quantités d'absorbant insérées dans la cellule et d'impliquer l'utilisation d'appareils spécifiques pour analyser le gaz.

2.3.4/ LA MÉTHODE DIÉLECTRIQUE

Cette méthode a été utilisée pour la première fois par le groupe de recherche U.Q.T.R (Université du Québec Trois-Rivières) sur les diélectriques pour mesurer les isothermes d'absorption du gaz naturel sur les charbons activés. La figure 2.4 représente le schéma de principe de la méthode.

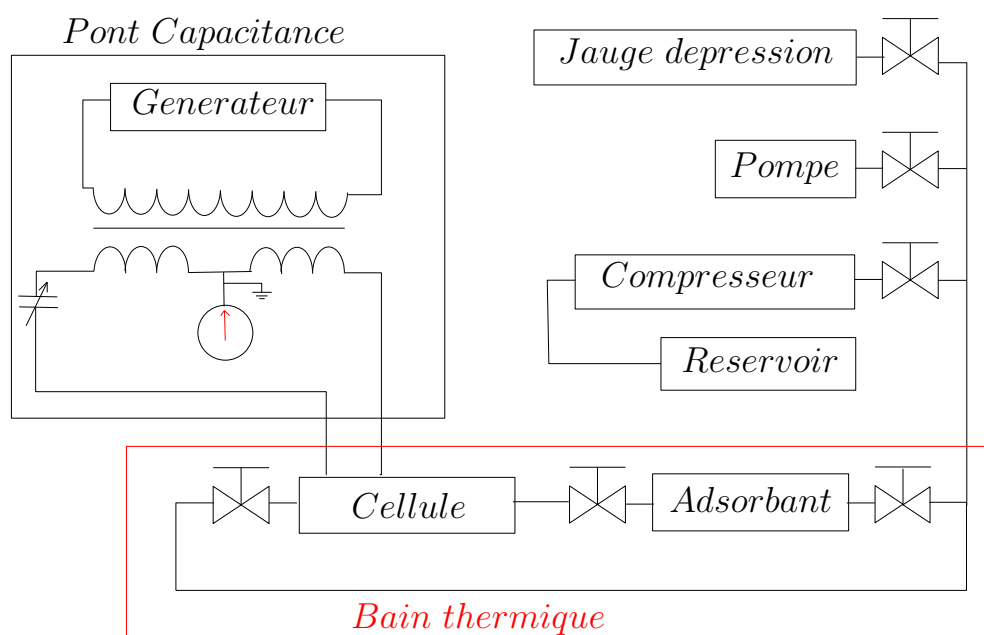


FIGURE 2.4 – Principe de la méthode diélectrique

La technique consiste à mesurer la densité du gaz à partir de la mesure de la constante diélectrique basé sur l'expansion du viriel diélectrique de l'équation de Clausius-Mossotti qui est représentée comme suit :

$$\frac{CM}{d} = \frac{1}{d} \times \frac{\varepsilon_s - 1}{\varepsilon_s - 2} = \frac{1}{d} \times \frac{4\pi N}{3V} \times \alpha = A + B \times d + C \times d^2 \quad (2.1)$$

Avec :

CM : Coefficient Clausius-Mossotti.

ε_s : Constante diélectrique.

V : Volume du gaz [m^3].

α : La polarisabilité [m^3/mol].

d : La densité.

A, B, C : Les coefficients de Viriel.

N : Nombre de moles.

Cette méthode présente l'avantage d'être indépendante de la valeur du facteur de compressibilité qui dépend de la pression, de la température et de la spécificité du gaz considéré [19]. Cependant, à de basses pressions, ce procédé ne sera pas préféré à d'autres procédés étant donné que la constante diélectrique est faible, ce qui augmente l'erreur de mesure.

2.4/ NOUVELLE MÉTHODE POUR LA CARACTÉRISATION DES RÉSERVOIRS À HYDROGÈNE À HYDRURE

2.4.1/ MÉTHODE

2.4.1.1/ JUSTIFICATION DE LA MISE EN PLACE DE LA MÉTHODE

Pour appréhender efficacement la gestion des échanges d'énergie entre les piles à combustible et les systèmes de stockage d'hydrogène sous forme d'hydrure, il est nécessaire de connaître les paramètres thermodynamiques et les caractéristiques PCT de l'hydrure considéré. Les méthodes de caractérisations classiques mentionnées ci-dessus sont généralement utilisées pour caractériser un simple échantillon d'hydrure. Dans notre cas, l'hydrure sera considéré dans son environnement réservoir, comme un ensemble où seuls les paramètres de pression, de débit massique et de température seront contrôlés. Dans ce cadre, nous proposons de mettre en oeuvre un nouveau processus approprié pour caractériser le système composé du réservoir et des hydrures qu'il contient.

2.4.1.2/ DESCRIPTION DE LA MÉTHODE

La méthode consiste à contrôler la quantité d'hydrogène absorbée/désorbée par des hydrures métalliques contenus dans un réservoir tout en mesurant les variations de la pression autour d'une température constante à laquelle la caractérisation de l'hydrure (la PCT) est réalisée. L'hydrogène est injecté (extrait) dans le réservoir avec un faible débit constant, ce dernier est choisi afin de limiter la dynamique et l'amplitude de l'excursion thermique de l'hydrure. Le procédé s'effectue en deux phases, la première consiste à l'insertion de l'hydrogène (extraction) dans le réservoir, qui induit l'augmentation (la diminution) de la pression et de la température dans le réservoir. Le processus est maintenu jusqu'à ce qu'une température supérieure (inférieure) de référence soit atteinte. Une fois cette température atteinte, l'alimentation/l'extraction d'hydrogène sera coupée. La deuxième phase du procédé correspond au retour du système à la température d'équilibre. Une fois le système stabilisé, on enregistre la pression, puis on reproduit le processus jusqu'à une pression limite qui dépend des propriétés mécaniques du réservoir et physique de l'hydrure (pression maximum tolérable dans le réservoir, saturation des hydrures, nombre de cycles, débit, température etc...)

2.4.2/ VALIDATION DE LA MÉTHODE

2.4.2.1/ DESCRIPTION DU BANC DE TEST

La figure 2.5 schématise le banc d'essai expérimental utilisé pour la mesure des caractéristiques PCT lors de l'absorption et de la désorption ($P > 1\text{atm}$) des réservoirs de notre étude. Le dispositif expérimental est composé de quatre parties : le réservoir à caractériser, le circuit de charge, le circuit de décharge et le système d'acquisition de données. Le banc est alimenté en hydrogène sous pression, à une valeur adaptée aux caractéristiques du réservoir à tester (dans notre cas, la pression est inférieure à 20bar). Un régulateur de débit massique d'hydrogène (Brooks 5850S) est utilisé pour contrôler le débit massique d'hydrogène dans le cas de la charge et de la décharge du réservoir. La quantité d'hydrogène absorbée ou désorbée (état de charge) est calculée par intégration du débit massique. À l'entrée du réservoir d'hydrogène, un capteur mesure la pression dans le réservoir. Des thermocouples de surface sont répartis

régulièrement sur le corps du réservoir afin de mesurer les variations de température en différents points. Le réservoir est installé dans une enceinte climatique ventilée qui permet de contrôler la température ambiante, et d'accélérer le retour à l'équilibre du réservoir après chaque palier de charge/décharge pendant la caractérisation. L'enceinte climatique permet également de changer le point de référence en température pour rechercher différentes isothermes lorsqu'un état de charge/décharge est stabilisé. Le contrôle de l'ensemble du processus est mis en œuvre sur une plate-forme PCMCIA/SCXI de chez National Instrument en utilisant un logiciel de commande manuelle et / ou automatique développé dans l'environnement Labview®. L'interface logicielle permet à l'utilisateur de choisir le mode de fonctionnement (absorption ou désorption), les paramètres à contrôler et l'affichage des différentes mesures disponibles. Les mesures affichées et enregistrées dans le cadre de nos travaux sont les températures sur le corps du réservoir, la température ambiante, la pression dans le réservoir, la pression ambiante, le débit massique et la quantité d'hydrogène absorbée ou désorbée.

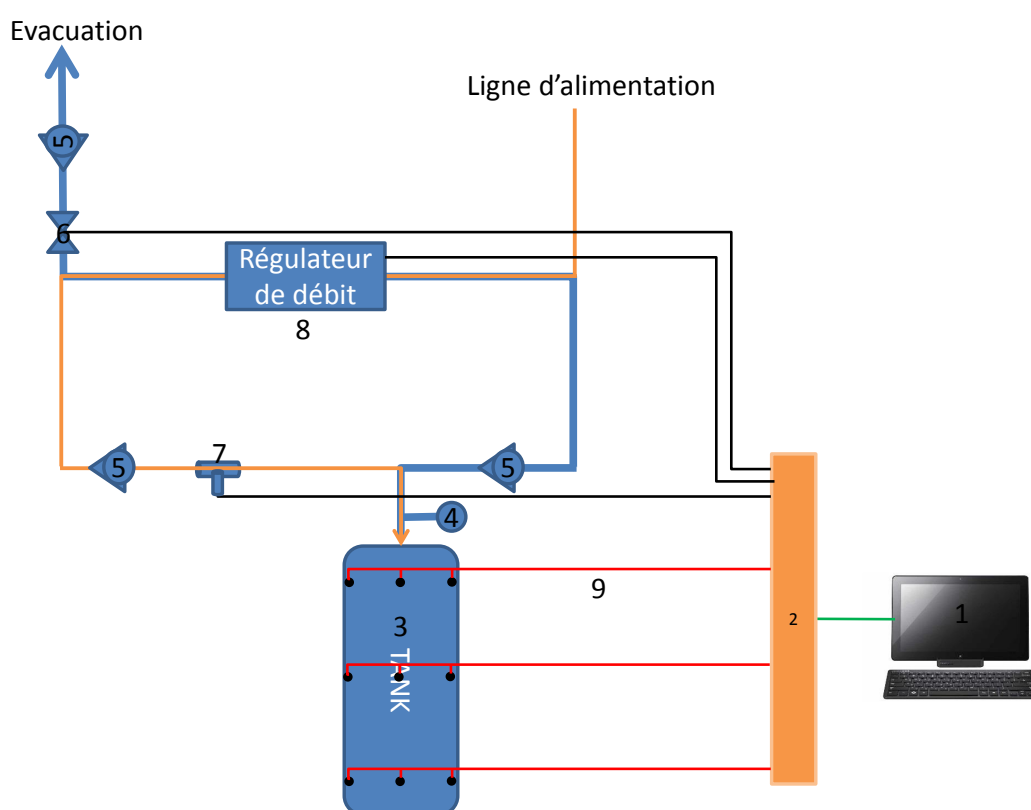


FIGURE 2.5 – Synoptique du banc de test.

Le rôle de chacun des composants du banc de test est donné dans le tableau(2.1).

1 Unité de commande et de visualisation	Permet de visualiser les grandeurs mesurées et permet de générer les signaux de commande.
2 Système d'acquisition	Le système d'acquisition est la partie hardware permettant le conditionnement des signaux et leur numérisation. Il est ici composé d'un châssis SCXI équipé de modules 1102, 1102C, 1163R et 1124. La carte de numérisation utilisée est une 6062e au format PCMCIA intégrée dans un ordinateur portable.
3 Réservoir	Stockage de l'hydrogène.
4 Manomètre	Visualisation de la valeur de la pression.
5 Clapet anti-retour	Autorise le passage du fluide dans un seul sens.
6 Electrovanne	Dispositif piloté électriquement pour autoriser ou non le passage du fluide.
7 Capteur de pression différentiel Keller type PD 33	Mesure précise de la pression du fluide
8 Régulateur de débit massique Brooks 5850S	Contrôle et mesure du débit massique du fluide.
9 Thermocouples types K	Mesure précise de la température

TABLE 2.1 – Rôle de chaque composant

Une extension du schéma précédent peut être adoptée pour la caractérisation des réservoirs jusqu'à des valeurs de pression en deçà de la pression atmosphérique (figure 2.6).

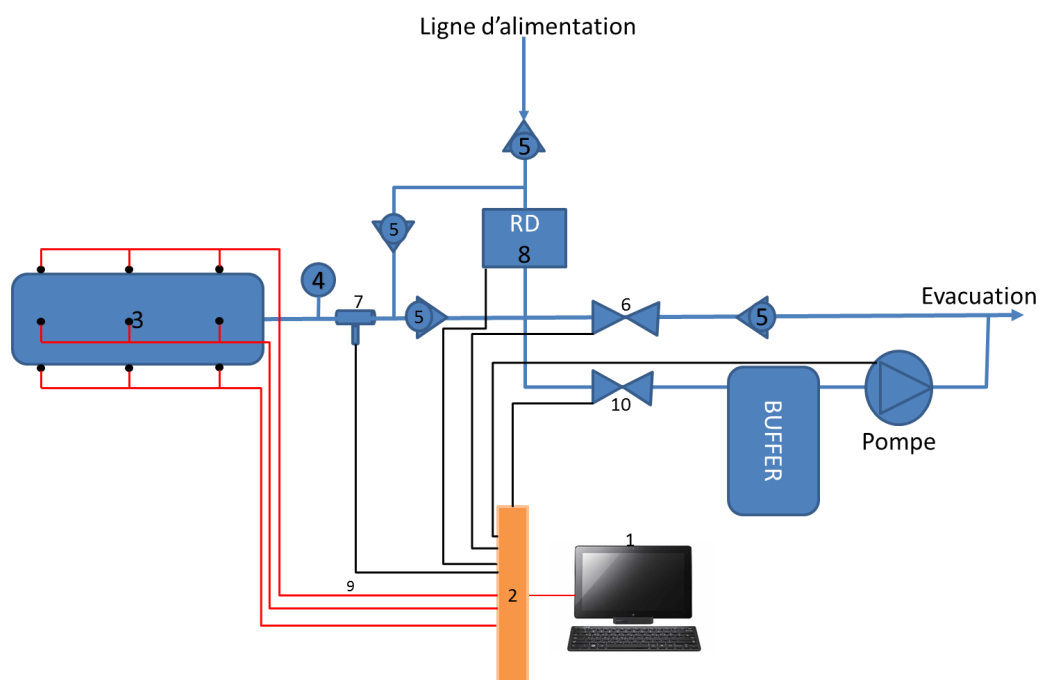


FIGURE 2.6 – Synoptique du banc de test pour la caractérisation de réservoirs en dépression.

Dans le cas de figure de la caractérisation de réservoirs jusqu'à des pressions inférieures à la pression atmosphérique, le processus de charge et de décharge du réservoir reste identique à celui présenté précédemment tant que la pression d'hydrogène dans le réservoir est supérieure à la pression atmosphérique. Pour caractériser l'hydrure en dessous de la pression atmosphérique lors de la décharge, une fois cette dernière atteinte (la mesure est réalisée par le capteur de pression différentielle), l'hydrogène est canalisé par l'électrovanne 10 vers un buffer maintenu en dépression par l'intermédiaire d'une pompe à vide.

L'ensemble des fonctions de commande des différents organes du banc d'essai ainsi que l'acquisition des données de mesures est assuré par le logiciel développé sous Labview® fonctionnant sur un PC relié au banc figure 2.7.

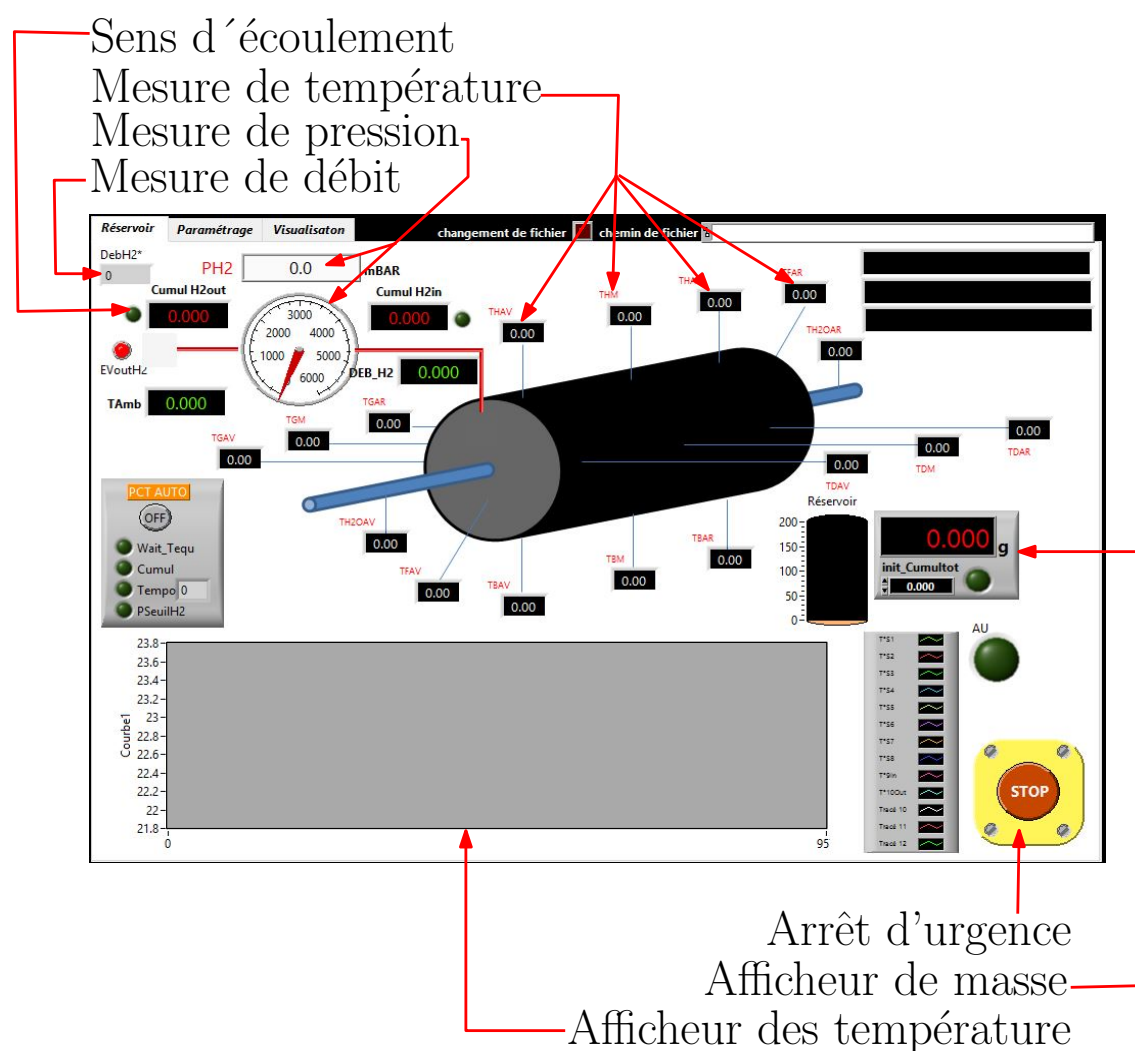


FIGURE 2.7 – Interface de contrôle

2.4.2.2/ PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE MISE EN ŒUVRE

A partir d'un état de réservoir vide et à température contrôlée, on charge/décharge le réservoir progressivement avec un débit de $1\text{NL}/\text{min}$ en réalisant des paliers de 0.5g . Après chaque palier, le débit d'hydrogène est coupé pendant une durée de 30s . Cette pause permet d'évaluer la dynamique thermique de réponse des hydrures. Ce cycle de paliers de charges et

de pauses se poursuit jusqu'à atteindre la température maximale d'excursion autour du point d'équilibre. Cette valeur est paramétrée par l'utilisateur. Le retour à l'équilibre thermique se fait par convection naturelle dans le flux d'air contrôlé en température de l'enceinte climatique. La valeur de la pression et de la quantité d'hydrogène absorbée (désorbée) à la température d'équilibre constitue un point de la courbe PCT.

Remarque : Les valeurs numériques citées dans cette procédure sont valables pour le cas des réservoirs étudiés. Ces valeurs seraient probablement différentes pour le cas d'autres réservoirs / type d'hydrures.

En imposant la quantité d'hydrogène introduite/extraite dans le réservoir, il y a évolution de la pression d'équilibre de P_i à P_{i+1} ($P_{i+1} > P_i$ lors de la charge et inversement lors de la décharge). La quantité d'hydrogène absorbée (désorbée) m_{H_2i} est additionnée (retranchée) à celle du point précédent pour donner la capacité C_{i+1} . Ce procédé est répété jusqu'à saturation (décharge complète) de l'hydrure en hydrogène. La capacité au point i peut être exprimée comme suit :

— Lors de l'absorption :

$$C_i = \frac{\sum_i m_{H_2i}}{m_s + \sum_i m_{H_2i}} 100 \quad (2.2)$$

Avec

C_i : la capacité au point i (% en masse).

m_s : la masse du composé dans le réservoir [g].

m_{H_2i} : la masse d'hydrogène absorbée/désorbée [g].

— Lors de la désorption :

$$C_i = \frac{m_{H_i \text{ initial}} - m_{H_2i}}{m_s + m_{H_2i}} 100 \quad (2.3)$$

La quantité d'hydrogène introduite/extraite dans le/ du réservoir est déterminée en exploitant les relations de passage de débit volumique en débit molaire, et de débit molaire en débit massique. Le débit volumique choisi pour l'étude est de 1 Nl/min .

Le débit molaire peut être exprimé comme suit : dans les conditions normales de température et de pression (CNTP) le volume occupé par une mole de l'importe quel gaz parfait est de 22.4 [l] donc :

$$Q_n = \frac{1}{22.4} Q_v = 0.0446 Q_v \quad (2.4)$$

Avec :

Q_n : débit molaire [mol/s]

Q_v : débit volumique [m^3/s]

$$Q_v = M_{H_2} Q_n \quad (2.5)$$

$$Q_m = Q_v M_{H_2} 0.0446 = \frac{m_{H_2 i}}{t_i} \quad (2.6)$$

Finalement la masse du gaz injectée ou retranchée est exprimée comme suit :

$$m_{H_2 i} = M_{H_2} 0.0446 Q_v t_i \quad (2.7)$$

Q_m : le débit massique [kg/s] ;

M_{H_2} : la masse molaire d'hydrogène [kg/mol] ;

t : le temps [s].

2.4.2.3/ RÉSULTATS D'ESSAIS SUR TROIS RÉSERVOIRS

Les réservoirs caractérisés dans le cadre de notre étude sont ceux utilisés dans le cadre du projet Européen MobyPost « Mobility with Hydrogen for Postal Delivery », cofinancé par la commission européenne dans le cadre du 7^{ième} PCRD (Programme Cadre de Recherche et Développement)-2009 [?]. Dans ce chapitre ne sera exposée qu'une partie des expérimentations réalisées. Pour le cas des caractérisations PCT le circuit caloporteur liquide interne des réservoirs $n^{\circ}1$ et 2 est laissé vide alors qu'il est utilisé pour caractériser les échanges énergétiques sur le réservoir $n^{\circ}3$. Dans tous les cas, les compositions exactes des hydrures et traitements spécifiques de ces derniers ne sont pas connus.

Trois réservoirs seront caractérisés au cours de nos travaux en suivant le procédé décrit auparavant. La mesure des isothermes à différentes températures sera réalisée uniquement pour le réservoir $n^{\circ}1$, tandis que la caractérisation énergétique ne sera réalisée que pour le réservoir $n^{\circ}3$.

Les principales caractéristiques des deux premiers réservoirs testés sont résumées dans le tableau 2.2.

Réservoir	réservoir $n^{\circ}1$	Réservoir $n^{\circ}2$.
Masse [kg]	19	
Longueur [m]	0.6	
Rayon [m]	0.13	
Type d'hydrure	AB_5	AB
Température de fonctionnement [$^{\circ}C$]	-20/85	
Débit maximal de remplissage [NI/min]	35	
Pression absolue maximale de charge/utilisation [bar]	10	

TABLE 2.2 – Caractéristiques des réservoirs

Les conditions expérimentales adoptées pour les réservoirs $n^{\circ}1$ et 2 sont résumées dans le tableau suivant :

Pression initiale [bar]	1
Pression de saturation [bar]	10
Température ambiante [$^{\circ}\text{C}$] (charge)	19
Température ambiante [$^{\circ}\text{C}$] (décharge)	23
Débit d'hydrogène charge/décharge [NI/min]	1

TABLE 2.3 – Conditions expérimentales

Les résultats obtenus en appliquant le procédé sur le réservoir $n^{\circ} 1$ lors de la charge sont représentés sur la figure 2.8. Comme expliqué précédemment, le procédé est basé sur une succession de deux phases, une phase de remplissage (augmentation de la pression et de la température) et une phase d'attente correspondant au temps nécessaire pour que le système revienne à son état d'équilibre. Les variations de pression sont limitées par la borne supérieure et inférieure d'excursion de la température (cf.section 2.4.2.2).

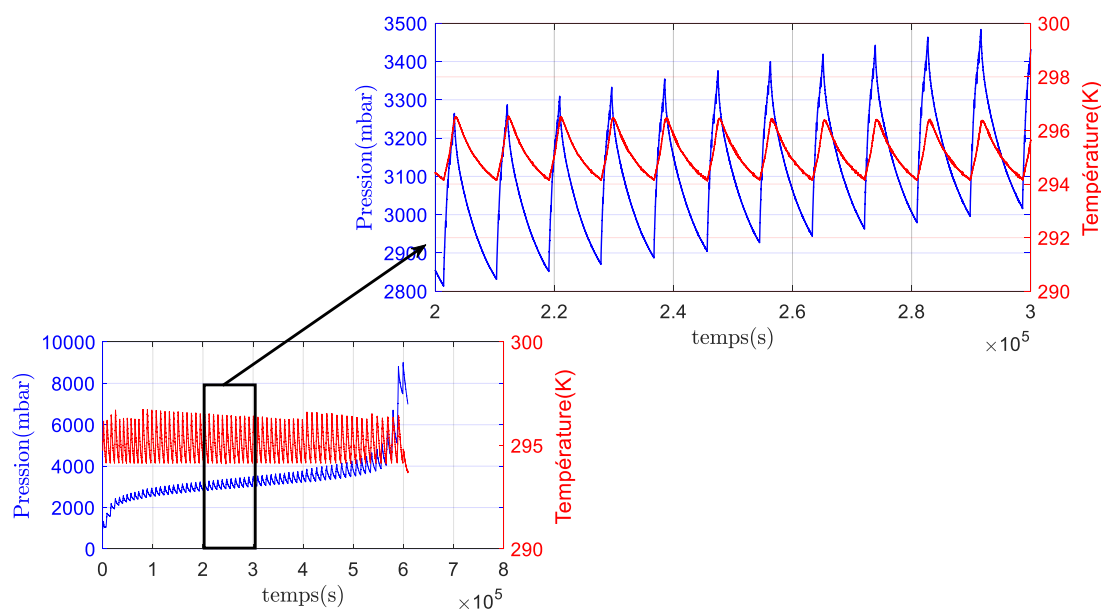


FIGURE 2.8 – Variation de la pression et de la température durant l'absorption

Comme cela est illustré sur la figure 2.9, chaque point de la PCT est enregistré une fois que la température de caractérisation de l'hydrure est atteinte dans la phase de retour à l'équilibre (dans le cas de cet essai $T = 294 \text{ [K]}$), à ce point, la variation de pression de l'hydrure étant très faible (l'allure de la pression est une asymptote) nous considérerons ce point comme étant en équilibre.

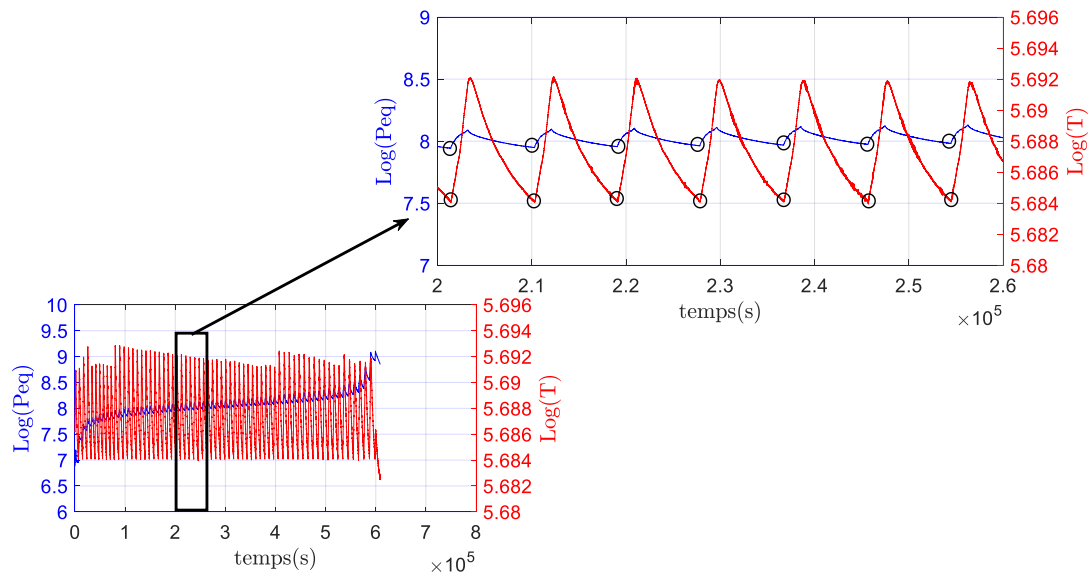


FIGURE 2.9 – Validation de la méthode

La figure 2.10 représente la caractéristique PCT complète du réservoir $n^{\circ} 1$ relevée en fonction de la concentration d'hydrogène pour une température constante de $21^{\circ}C$. Les trois phases du processus d'hydruration se distinguent facilement :

- à faible composition d'hydrogène, les atomes d'hydrogène interagissent avec la surface du métal (M). Il est alors absorbé par chimisorption ou physisorption (adsorption et dissociation) à la surface, puis diffuse à l'intérieur de l'alliage pour former une solution solide phase (α). Cette phase a la même structure cristalline que le métal. A ce stade, la pression augmente jusqu'à ce qu'une valeur critique de la concentration soit atteinte ($C_{\alpha_{max}}$), cette concentration caractérise la valeur à laquelle s'effectue la transition de la phase (α).

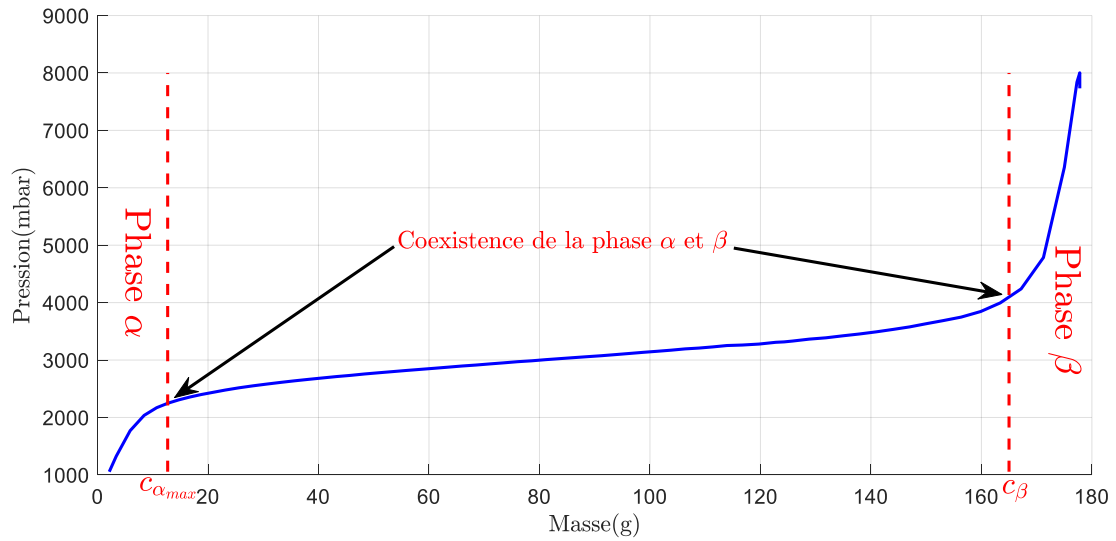


FIGURE 2.10 – Caractéristique isotherme de charge pour le réservoir n°1 à 21°C

- pour $C_{\alpha_{max}} < C < C_{\beta}$, au delà de la phase de saturation de la phase (α), le matériau doit changer de structure pour continuer à absorber l'hydrogène. La maille du matériau va alors changer pour former progressivement des hydrures métalliques (phase β). Cette transformation se fait avec une très faible variation de la pression. Il y a ainsi coexistence des deux phases ($\alpha + \beta$) jusqu'à la fin du plateau d'équilibre. La durée de cette phase correspond à la quantité d'hydrogène stockée dans le matériau. Une fois que tous les sites interstitiels sont occupés, la pression d'hydrogène augmente fortement avec la concentration.

D'après les résultats expérimentaux, on constate que l'absorption ne se fait pas à pression constante et cela se traduit par l'existence d'un plateau incliné. L'inclinaison du plateau est en général expliquée par un gradient de composition qui induit une inhomogénéité de composition du composé intermétallique. Le plateau d'un composé non recuit est plus incliné que celui du même composé après un traitement thermique adapté [20]. La valeur de la pression d'équilibre est alors mesurée au milieu du plateau de pression.

La figure 2.11 représente la durée nécessaire pour le remplissage complet du réservoir en hydrogène pour un débit de 1[Nl/min]. La masse totale absorbée par le matériau est ici de 180[g] pour une masse d'hydure de 11.5[kg] contenue dans un réservoir, cette quantité absorbée représente une capacité massique de 1.42%. Cette valeur est en cohérence avec le type de famille d'hydure caractérisé (Famille AB_5), en particulier avec $LaNi_5$ [21].

L'absorption et la désorption de l'hydrogène par l'hydure est une réaction exothermique et endothermique respectivement, la technologie utilisée pour l'évacuation ou l'apport des calories a un impact direct sur le temps de charge et de décharge du réservoir. Dans notre cas, la gestion des échanges thermiques est réalisée par convection naturelle ce qui rend la durée de test lente, à cela s'ajoute les propriétés thermiques des hydrures ainsi que la composition de la coque de réservoir (conductivité thermique des différents composants) ainsi que les conditions de test (température ambiante, débit de l'hydrogène).

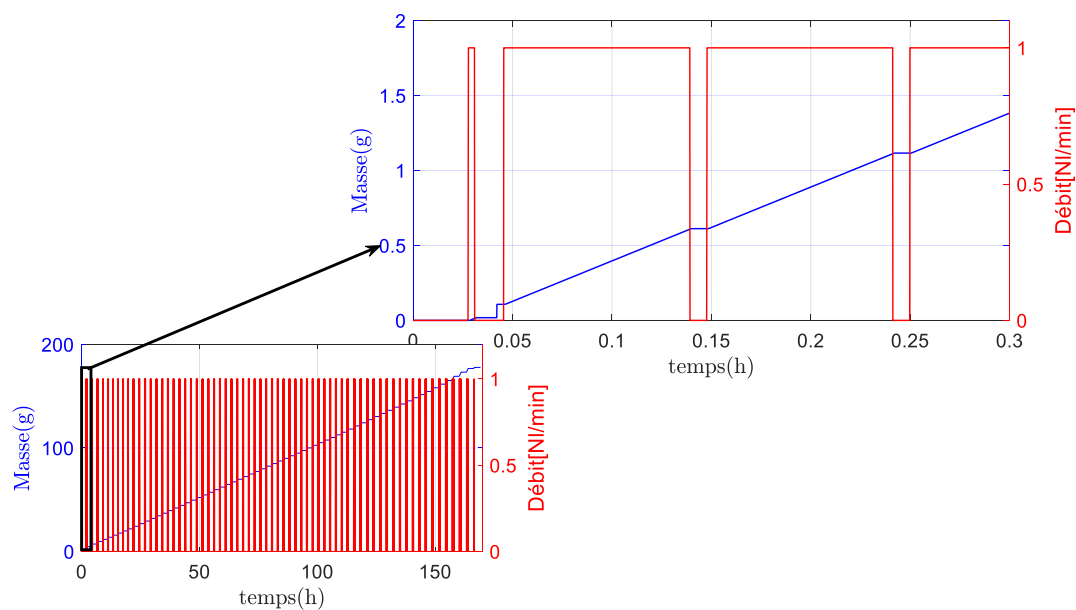
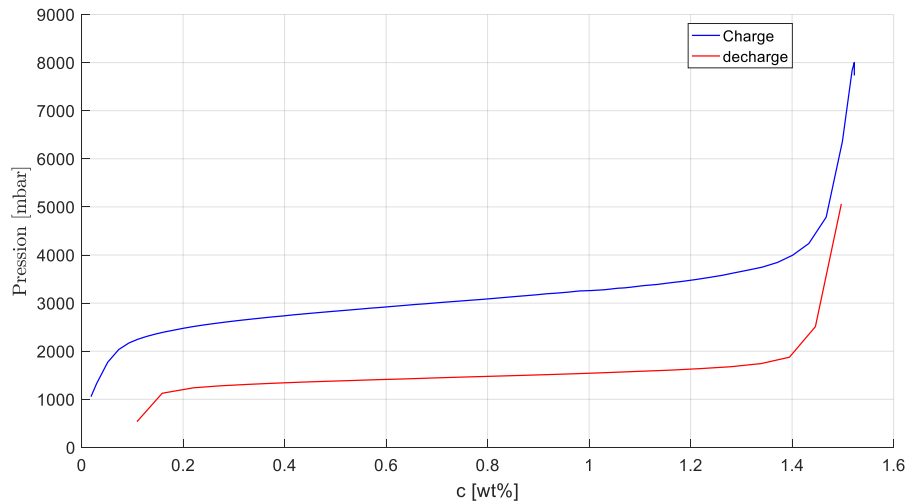
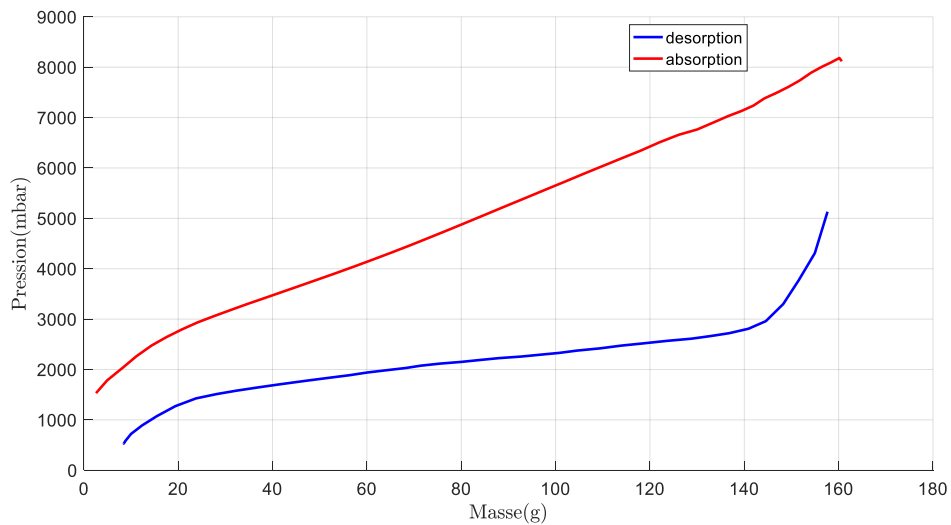


FIGURE 2.11 – Masse totale absorbée pendant la charge

Le résultat de la caractéristique isotherme du réservoir $n^{\circ}1$ et du réservoir $n^{\circ}2$ lors de la charge et de la décharge en appliquant notre méthode est donné sur la figure 2.12.



(a) Caractéristique isotherme de charge et de décharge pour le réservoir $n^{\circ} 1$



(b) Caractéristique isotherme de charge et de décharge pour le réservoir $n^{\circ} 2$

FIGURE 2.12 – Caractéristique isotherme de charge et de décharge

Comme on peut le constater sur la figure 2.12(a), l'isotherme d'absorption et de désorption présente un phénomène d'hystérésis car l'hydrure métallique occupe toujours un volume plus grand que le métal ou l'intermétallique qui le compose. Il se produit donc une variation volumique de 8% à 20% selon les matériaux dans les phases d'absorption et de désorption. Différentes hypothèses ont été proposées pour expliquer la cause de ce phénomène, lequel est généralement attribué à un excès d'énergie qui est nécessaire à l'accommodation des contraintes liées à l'expansion de volume lors de la formation de l'hydrure [22, 23].

Pour le réservoir $n^{\circ} 2$ "figure 2.12(b)", la pression d'équilibre lors de l'absorption est moins marquée que celle de la désorption : présence d'une pente plus importante lors de l'absorption.

Le processus de l'absorption est plus lent que celui de la désorption et cela est traduit par la valeur de la pression d'équilibre qui est plus importante que celle observée pour la décharge.

L'hystérésis est exprimé par la relation suivante :

$$Hys = \ln \left(\frac{P_{abs}}{P_{des}} \right) \quad (2.8)$$

$$P_{abs} = \frac{\sum P_{plateau\acute{e}quilibre}}{N} \quad (2.9)$$

$$P_{des} = \frac{\sum P_{plateau\acute{e}quilibre}}{N} \quad (2.10)$$

Avec :

P_{abs} : Pression d'équilibre lors de l'absorption [bar].

P_{des} : pression d'équilibre lors de la désorption [bar].

N : Nombre de points du plateau.

la pente du plateau peut être définie par la relation suivante :

$$Pent = \frac{d(\ln P_{H_2})}{d\left(\frac{H}{M}\right)} \quad (2.11)$$

Avec :

P_{H_2} : Pression de l'hydrogène [bar].

H/M : Concentration molaire de l'hydrogène .

Le tableau 2.4 résume les résultats expérimentaux obtenus pour les deux réservoirs

Réservoir	$P_{abs}[bar]$	$P_{des}[bar]$	Pente (absorption)	Pente (désorption)	hystérésis
$n^{\circ} 1$	3.0624	1.4656	0.003	0.003	0.7369
$n^{\circ} 2$	5.184	2.1737	0.0383	0.012	0.8691

TABLE 2.4 – Résultats expérimentaux

2.4.2.4/ CALCUL DES PARAMÈTRES THERMODYNAMIQUES

Les mesures expérimentales des PCT permettent de déterminer les valeurs de l'enthalpie et de l'entropie de réaction en exploitant l'équation de Van't Hoff. Les PCT expérimentales obtenues pour différentes températures en appliquant le procédé de caractérisation développé sur le réservoir $n^{\circ} 1$ sont représentées sur la figure 2.13.

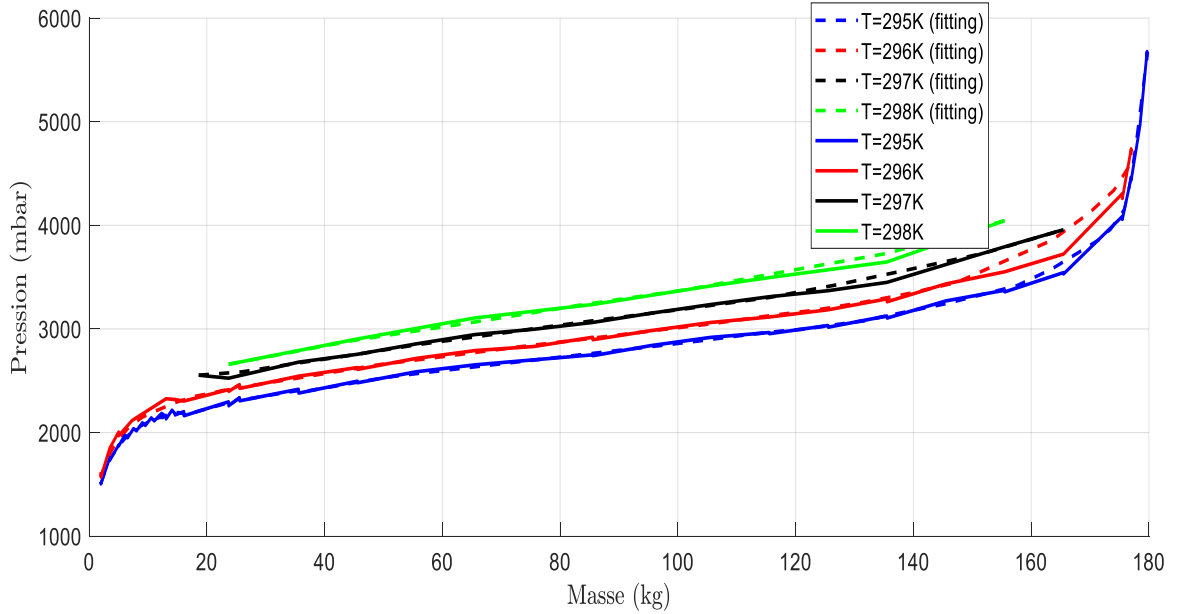


FIGURE 2.13 – Diagramme de phase de l'hydrure contenu dans le réservoir n°1

Le tracé des isothermes permet de constater :

- La pression d'équilibre d'hydrogène de l'alliage augmente à mesure que la température de fonctionnement augmente (en accord avec la loi de Le Chatelier). Cette augmentation de pression traduit l'instabilité du matériau. Dans le même temps, la longueur des plateaux d'équilibre diminue (ie la capacité réversible de stockage) avec l'augmentation de la température. Cette même augmentation permet d'améliorer les cinétiques d'absorption. Ainsi une compétition entre la thermodynamique et la cinétique apparaît clairement.

- L'analyse des courbes PCT fait également apparaître une corrélation entre la pression d'équilibre et la température. A l'équilibre (lors de l'existence des deux phases ; plateau d'équilibre), on a :

$$\Delta G + RT \ln(K) = 0 \quad (2.12)$$

Avec :

R : constante des gaz parfaits [$J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$];

T : température de la réaction [K];

K : constante de la réaction d'hydruration.

La pression d'équilibre P_{eq} peut être exprimée en fonction de l'enthalpie ΔH et de l'entropie ΔS en utilisant l'équation de van't Hoff comme suit :

$$\Delta H^f - T \Delta S^f = RT \ln \frac{P_{eq}}{P_0} \quad (2.13)$$

où :

— P_0 : pression de référence [bar]

- ΔH^f : enthalpie de formation [J/mol]
- ΔS^f : entropie [J/mol/K]
- P_{eq} : pression d'équilibre [bar]

En traçant la droite correspondante, $\ln(\frac{P_{eq}}{P_0}) = f(1/T)$ figure 2.14, on peut déterminer l'enthalpie et l'entropie de formation de l'hydruire. La valeur de l'enthalpie d'hydruration est négative pour les matériaux hydrurables, et d'autant plus négative que l'hydruire est stable. À titre d'exemple, le magnésium a une enthalpie d'hydruration de $-75 [kJ.mol^{-1}]$.

La variation d'enthalpie représente la quantité de chaleur générée par l'hydruire durant l'absorption, elle traduit le degré de liaison entre la molécule d'hydrogène (H) et le matériau (H-M). Plus sa valeur est grande plus l'hydruire composé est stable. La connaissance de cette grandeur physique (l'enthalpie de formation de l'hydruire) permet de mieux gérer l'échange de chaleur durant l'absorption et la désorption de l'hydrogène. En fait, la quantité d'énergie calorifique générée pendant la réaction est directement proportionnelle à l'enthalpie [24].

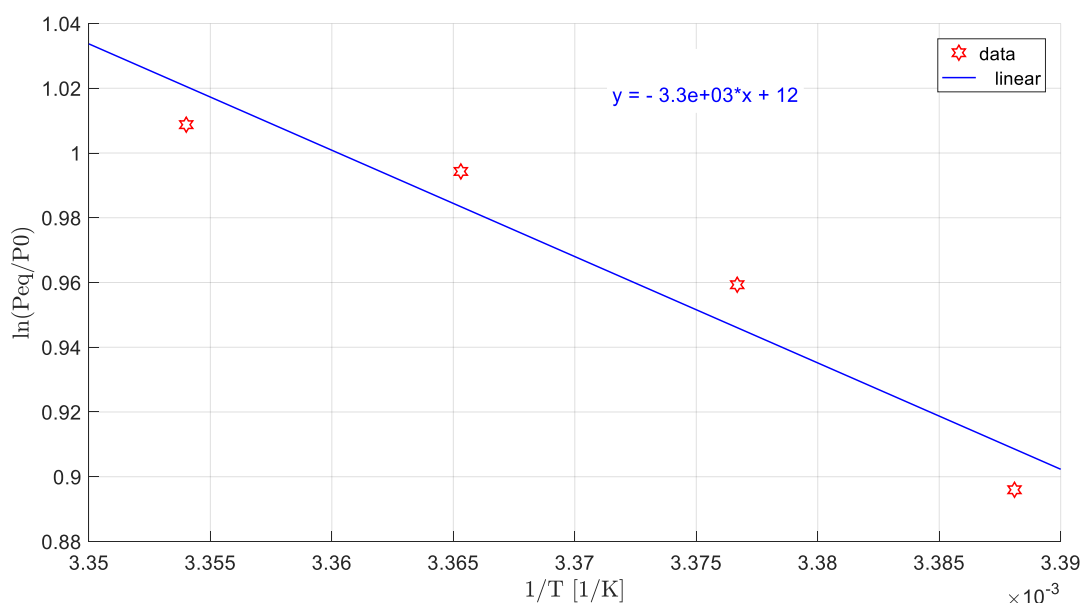


FIGURE 2.14 – Pente de Van't Hoff de l'hydruire contenu dans le réservoir $n^{\circ} 1$

État	ΔH [KJ/mol]	ΔS [J/mol/K]
absorption	-27.4362	-99.768

TABLE 2.5 – Paramètres thermodynamiques de l'hydruire contenu dans le réservoir $n^{\circ} 1$

La valeur très élevée de l'enthalpie (ΔH) traduit la caractéristique très exothermique de la réaction d'absorption de l'hydrogène par l'hydruire. Connaissant la variation de la pression d'équilibre en fonction de la température, il est possible de représenter sur un diagramme pression-température les domaines d'existence de la phase gazeuse et de la phase solide de l'hydruire. La comparaison des valeurs d'enthalpie et d'entropie pour l'hydruire $LaNi_5$ caractérisé

dans son environnement réservoir (réservoir $n^{\circ}1$) avec ceux rapportées par [25–28] fait ressortir une différence avec nos résultats. Cette différence estimée à $-3[KJ/mol]$ pour l'enthalpie est probablement due d'un côté à l'erreur commise lors de la détermination des limites des deux phases (α et β) et de l'autre à la méconnaissance exacte de la composition de l'hydrure caractérisé qui a un impact direct sur la concentration de l'hydrogène dans l'hydrure.

2.4.2.5/ ESTIMATION DE LA QUANTITÉ D'ÉNERGIE POUR LA DÉSORPTION D'UN DÉBIT D'HYDROGÈNE :

La loi de Van't Hoff permet d'établir la relation entre la température et la pression à l'équilibre en fonction de l'enthalpie et de l'entropie de réaction. Pour désorber l'hydrogène à une pression d'équilibre, il faut apporter de la chaleur à une température supérieure à la température d'équilibre qui est exprimée en fonction de l'enthalpie et de l'entropie de la réaction comme suit :

$$T_{eq} = \frac{\Delta H_{des}}{R \ln\left(\frac{P_{eq}}{P_0}\right) + \Delta S_{des}} \quad (2.14)$$

La quantité d'énergie nécessaire à la désorption d'un débit n_{H_2} d'hydrogène est proportionnelle à l'enthalpie de réaction, elle est exprimée comme suit :

$$Q_{des} = n_{H_2} \Delta H_{des} \quad (2.15)$$

Le bilan d'énergie du réservoir est exprimé en fonction de l'enthalpie d'entrée et de sortie de réservoir comme suit :

$$\sum_i m_{s,r}^i h_{s,r}^i (T_{s,r}^i) - \sum_i m_{e,r}^i h_{e,r}^i (T_{e,r}^i) = Q_{des} + Q_{pert} \quad (2.16)$$

Avec :

i : espèce ;

r : réservoir

m : la masse

s : sortie ;

e : entré ;

h : enthalpie [J/mol] ;

T : température [K] ;

Q_{pert} : pertes de chaleur du réservoir avec l'ambient [W].

2.4.2.6/ CARACTÉRISATION ÉNERGÉTIQUE DU RÉSERVOIR $n^{\circ}3$.

L'essai consistera à parcourir la courbe caractéristique PCT dans le sens de la désorption en quantifiant les échanges énergétiques mis en jeu. Le même banc expérimental présenté précédemment est utilisé pour cet essai (cf.section 2.4.2.1). Les échanges thermiques sont réalisés à l'aide d'un groupe chaud/froid (figure 2.15). Ce dernier permet de réguler la température de caractérisation de l'hydrure. Deux thermocouples sont intégrés dans le circuit caloporteur pour mesurer les variations de température à l'entrée et à la sortie du réservoir. Le débit du

circuit caloporteur est maintenu constant à 1 Nl/min . La puissance thermique consommée par l'hydrure est exprimée comme suit :

$$Q = \dot{m}_{H_2O} C_{p_{H_2O}} (T_{H_2O_{in}} - T_{H_2O_{out}}) \quad (2.17)$$

Avec :

$\dot{m}_{H_2O}$ débit d'eau [kg/min]

$C_{p_{H_2O}}$ capacité calorifique de l'eau

$T_{H_2O_{in}} - T_{H_2O_{out}}$ Température entre l'entrée et la sortie du groupe chaud/froid [$^{\circ}C$]

Les grandeurs d'entrées du système sont :

- le débit d'eau ;
- la température de régulation du groupe chaud/froid ;
- la température d'équilibre de la PCT ;
- le débit d'hydrogène.

Les grandeurs de sorties (mesurées) :

- la pression et la température dans le réservoir ;
- la quantité d'hydrogène ;
- la différence de température entre l'entrée et la sortie de groupe froid.

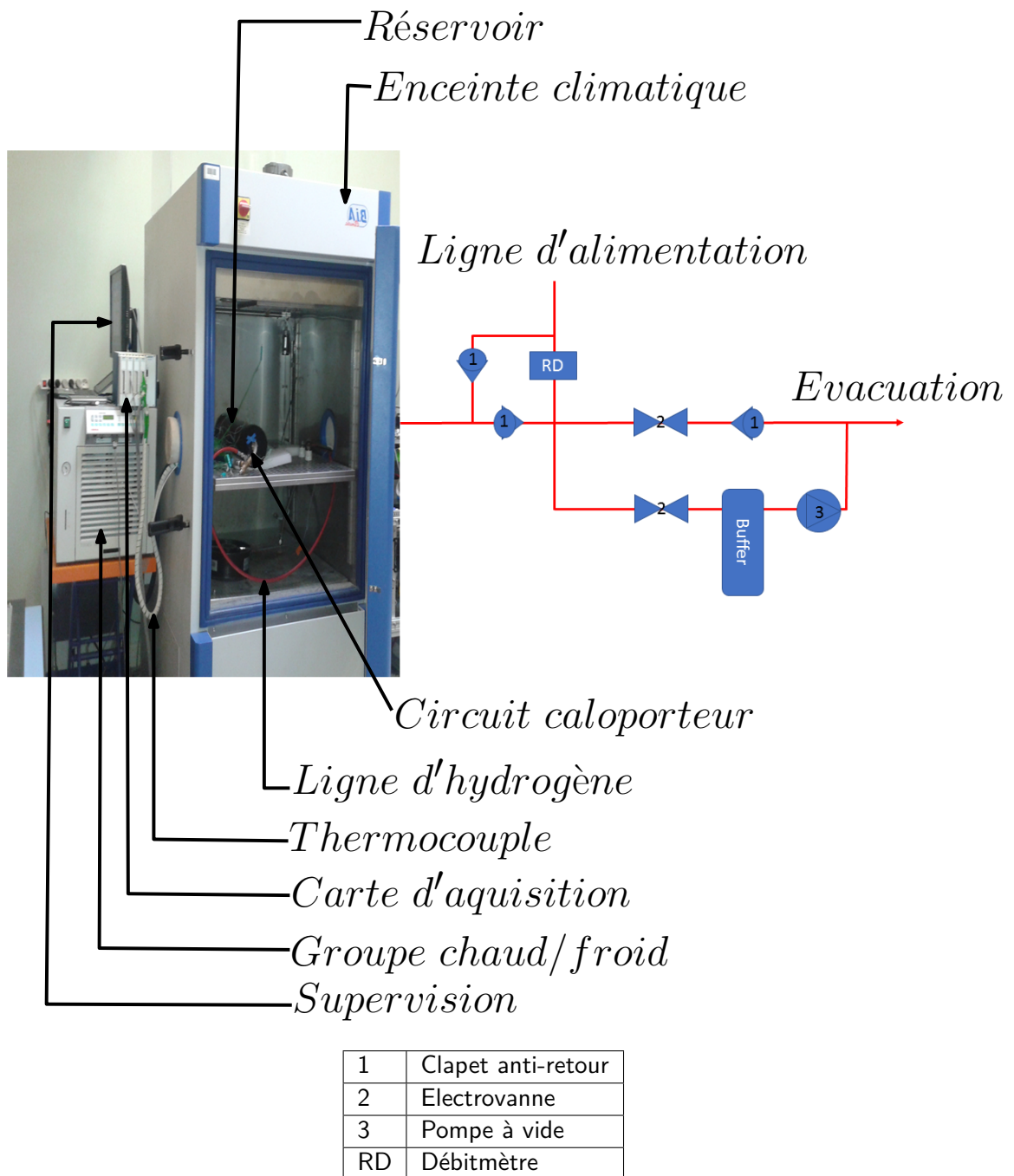


FIGURE 2.15 – Banc de caractérisation énergétique du réservoir n°3

DÉROULEMENT DE LA CARACTÉRISATION DANS LE CAS D'UNE DÉCHARGE DU RÉSERVOIR :

Initialement, le réservoir est porté à une température de 21°C vanne fermée. Lorsque la température dans le réservoir est homogène, on ouvre la vanne d'échappement de gaz. Le procédé consiste à parcourir la courbe caractéristique de pression PCT avec un pas de décrémentation de 5g (variation de la concentration d'hydrogène). Dans un premier temps, au début de l'expérimentation, le débit d'hydrogène est fixé à $1[\text{NL}/\text{min}]$ (Figure 2.16). Les

variations de températures du réservoir sont alors lentes, de faible amplitude et, par voie de conséquence, peu significatives en terme de résolution de mesure pour la caractérisation énergétique. Nous opérons dans la suite du test pour un débit d'hydrogène plus conséquent de $4 [Nl/min]$ figure 2.17. Il correspond au débit avec lequel une PàC à membrane échangeuse de protons (PEMFC) de 500 watt sera alimentée. La chaleur est fournie au réservoir à travers le circuit caloporteur (eau) qui traverse le lit d'hydrure du réservoir avec un débit constant de $1 Nl/min$. En imposant la quantité d'hydrogène désorbée, le système subit une diminution de la température et de la pression. Une fois le palier de $5g$ est atteint, on arrête l'extraction de l'hydrogène, puis on attend le retour de système à l'équilibre. Le procédé est répété jusqu' à l'extraction complète de l'hydrogène du réservoir.

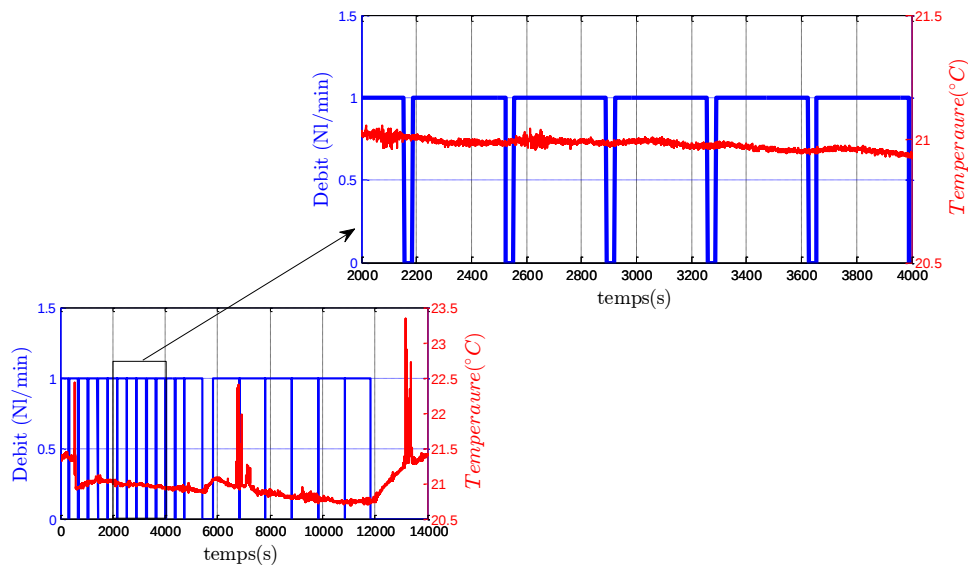


FIGURE 2.16 – Variation du débit d'hydrogène et de la température d'hydrure en fonction du temps (débit = $1 Nl/min$)

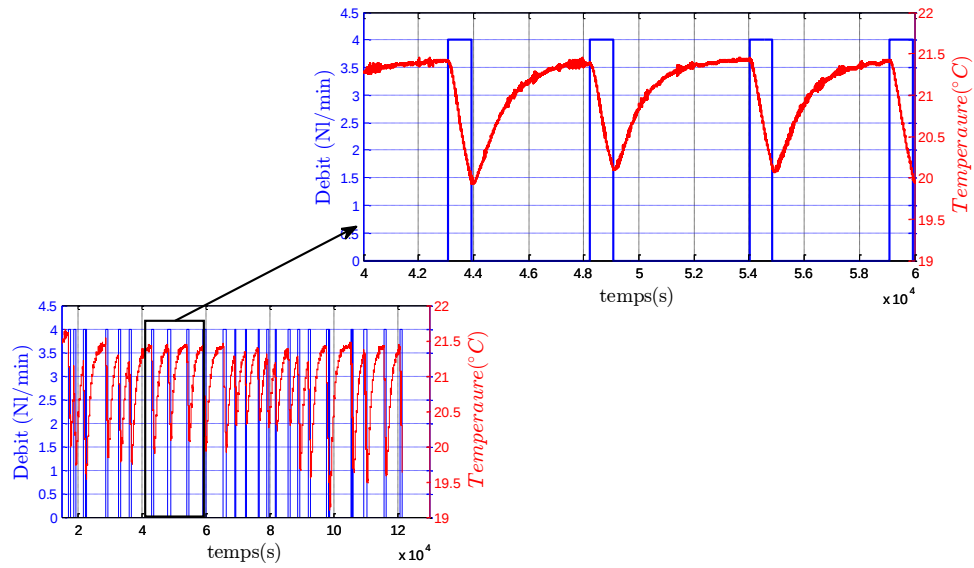


FIGURE 2.17 – Variation du débit d'hydrogène et de la température d'hydrure en fonction du temps ($\text{débit} = 4 \text{ NL/min}$)

Pendant la première phase de décharge, la pression chute rapidement, cela est dû au fait qu'une quantité d'hydrogène existe déjà sous forme gazeuse. Cette diminution s'accompagne par une chute de température (figure 2.17).

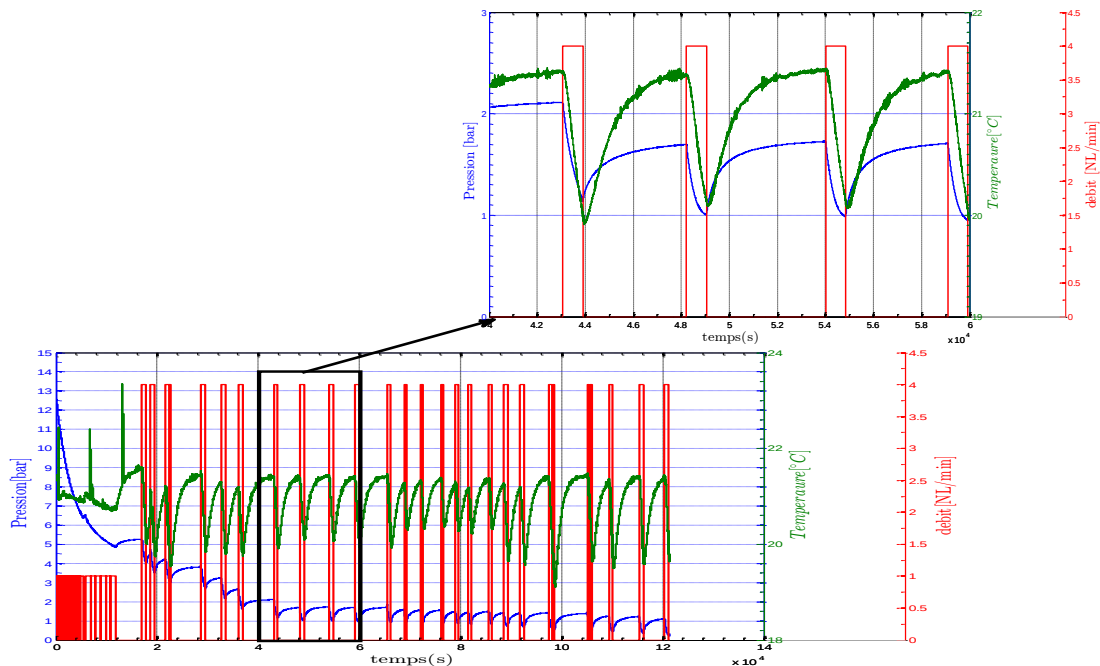


FIGURE 2.18 – Décharge du réservoir $n^{\circ} 3$ en fonction du débit d'hydrogène : Variations de la pression d'hydrogène et de la température de l'hydrure.

Comme cela est montré sur la figure 2.18, il y a deux phases qui se succèdent, une phase d'extraction de l'hydrogène qui se traduit par la chute de la pression et de la température,

puis une phase de retour à l'équilibre. Au fur et à mesure que la quantité d'hydrogène extraite augmente, la pression dans le réservoir diminue. La courbe caractéristique de pression (PCT) obtenue lors de l'expérimentation après chaque retour à l'équilibre à 21°C est donnée sur la figure 2.19.

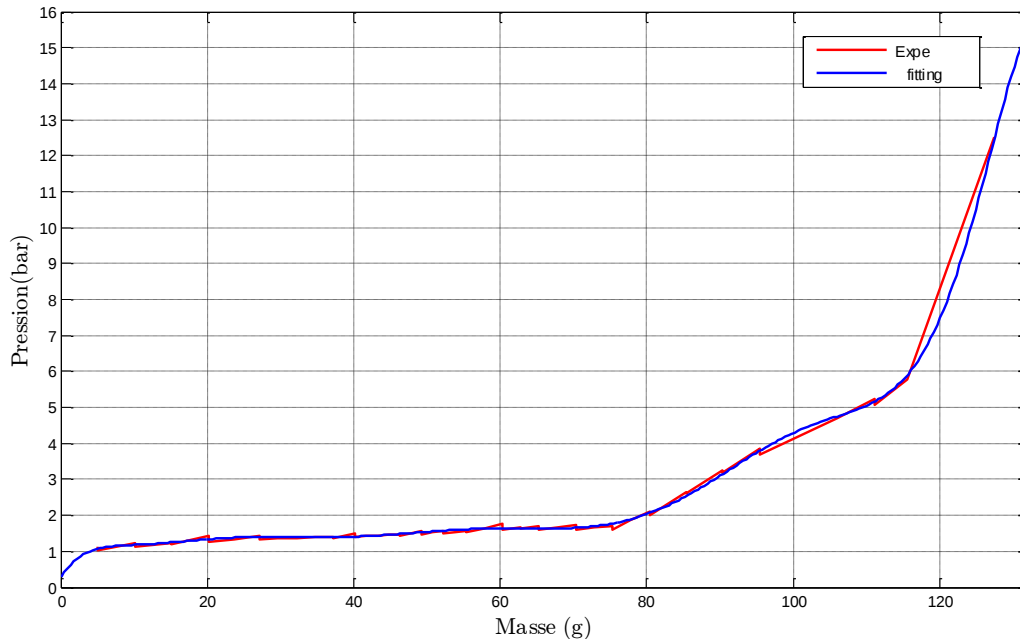


FIGURE 2.19 – Courbe de Pression Concentration Isotherme (PCT) à 21°C lors de la désorption

La variation de la température à l'entrée et à la sortie du circuit caloporteur pendant l'expérimentation est représentée sur la figure 2.20. Comme cela a été souligné lors de la description du déroulement de cette caractérisation, le débit d'hydrogène au début de l'expérimentation a été fixé à $1[\text{Nl}/\text{min}]$ induisant ainsi une faible perturbation thermique rendant la contribution de l'échangeur interne du réservoir peu significative pour ramener le système à sa température d'équilibre. L'augmentation du débit d'hydrogène ($4 [\text{Nl}/\text{min}]$) induit par voie de conséquence l'augmentation des calories requises pour la désorption du réservoir (équation^(2.15)) rendant ainsi la contribution de l'échangeur interne du réservoir plus prononcée.

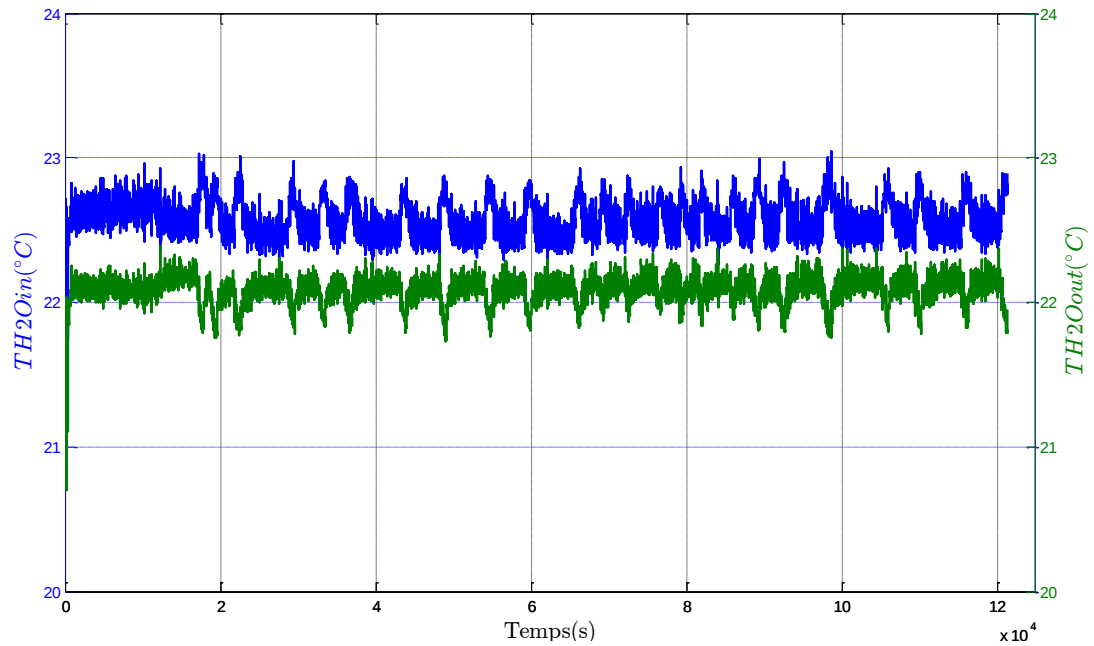


FIGURE 2.20 – Variation de la température à l'entrée et à la sortie de l'échangeur

2.4.2.7/ CALCUL DE LA PUISSANCE THERMIQUE ET DE COEFFICIENT D'ÉCHANGE GLOBAL

Pour le calcul des échanges thermiques, on supposera que l'échangeur interne au réservoir est sans pertes, c'est-à-dire que toute la chaleur cédée par le fluide caloporteur est intégralement transmise à l'hydrure. Dans ces conditions, la puissance thermique totale échangée est calculée à partir de l'équation 2.17 :

Cette puissance thermique peut être aussi exprimée en fonction du nombre d'unités de transfert (NUT), qui détermine le service thermique demandé. Qualitativement ce nombre est défini comme étant la différence de température sur un fluide rapportée à l'écart de température moyen entre les deux fluides.

L'extraction des molécules d'hydrogène de leurs sites interstitiels nécessite un apport de chaleur (la réaction de désorption est endothermique). Cet apport énergétique est effectué par un circuit externe. La figure 2.21 montre la variation de la puissance thermique en fonction du temps. Lors de la désorption, la puissance cédée par le groupe chaud/froid augmente. Cette augmentation traduit la quantité de chaleur requise pour l'extraction de l'hydrogène. La différence des températures du circuit caloporteur entre l'entrée et la sortie du réservoir (figure 2.20) représente le mode de transfert des calories. On remarque que lorsque la puissance thermique augmente, la température de l'hydrure et la pression de l'hydrogène dans le réservoir diminuent figure 2.18.

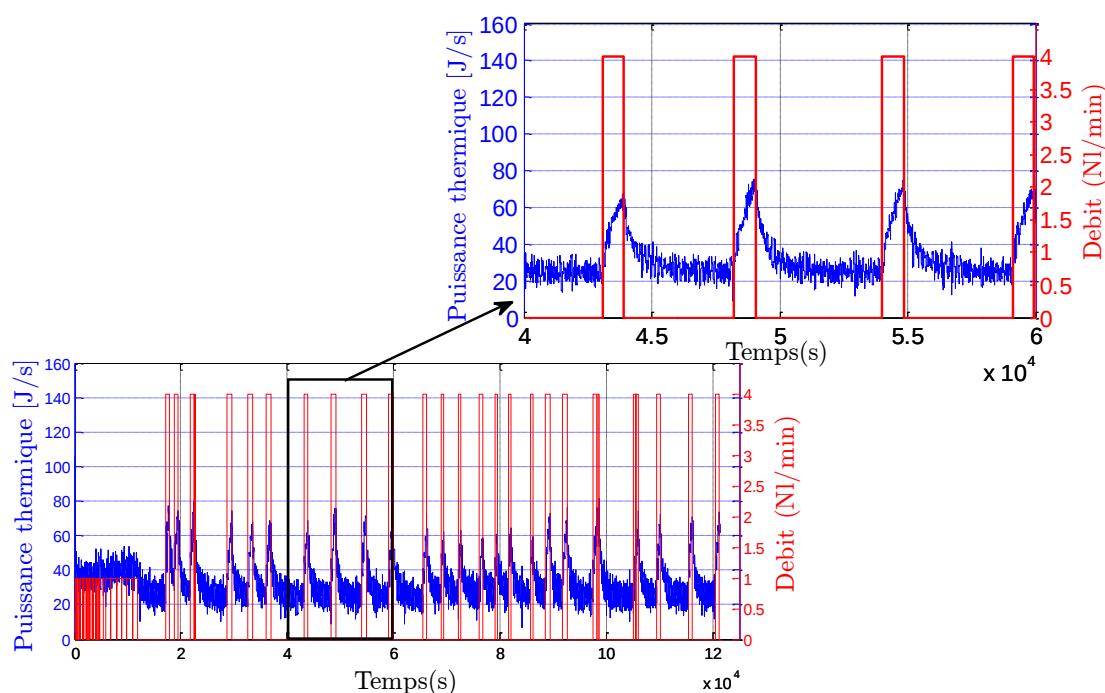


FIGURE 2.21 – Variation de la puissance thermique en fonction du temps

La figure 2.22 représente l'énergie fournie par le groupe chaud/froid pour extraire tout l'hydrogène du réservoir à la température d'équilibre de 21°C . L'énergie totale nécessaire pour vider le réservoir est de 3.75051MJ . Comme cela est montré sur la figure 2.22, la quantité d'énergie varie en fonction de la masse à extraire.

Lors de la première phase de décharger la quantité d'énergie fournie est faible, cette phase correspond à la phase β (figure 2.19), l'hydrogène est déjà sous forme gazeuse. Lors de la coexistence des deux phases (phase α et β), l'hydrogène se trouve piégé dans des sites interstitiels d'où l'augmentation de la quantité d'énergie à fournir pour son extraction.

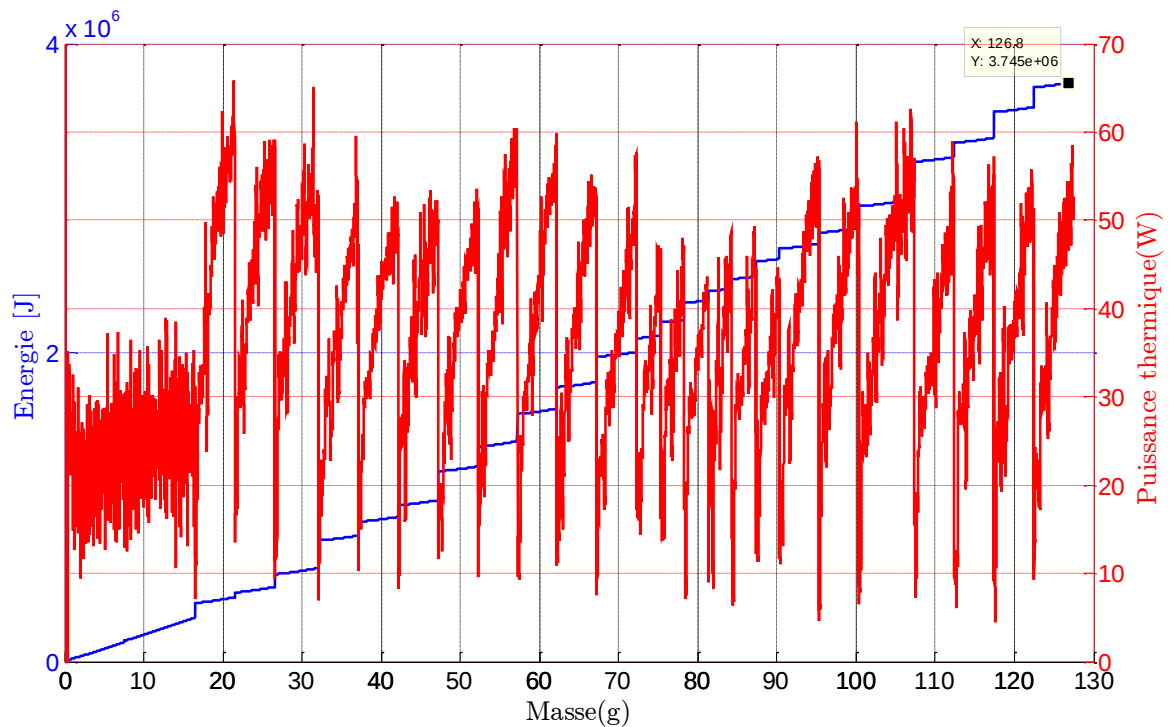
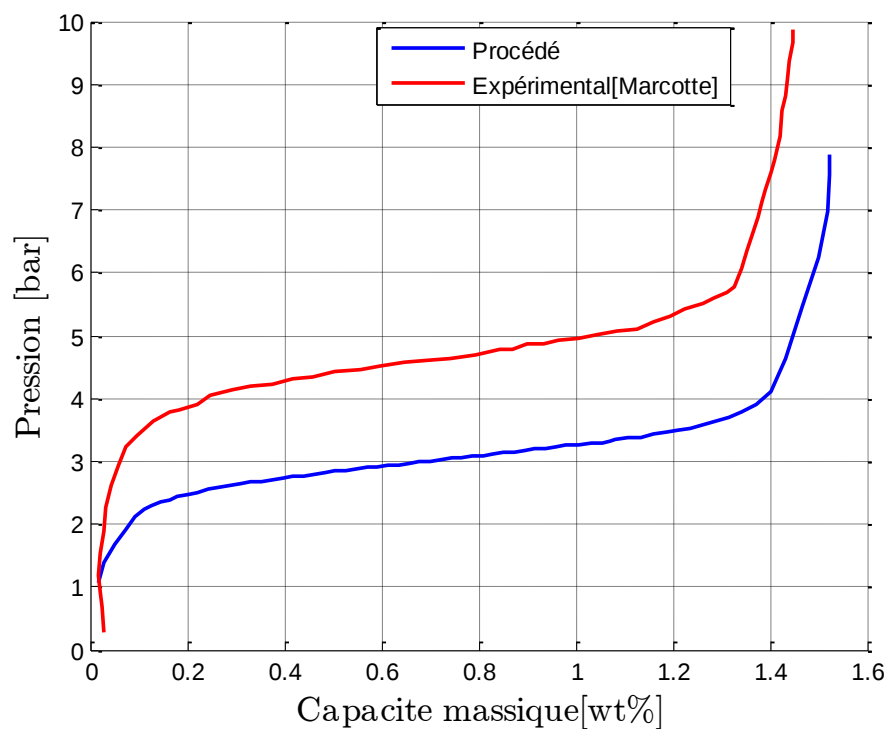


FIGURE 2.22 – Variation de l'énergie thermique et de débit de désorption en fonction de la masse d'hydrogène

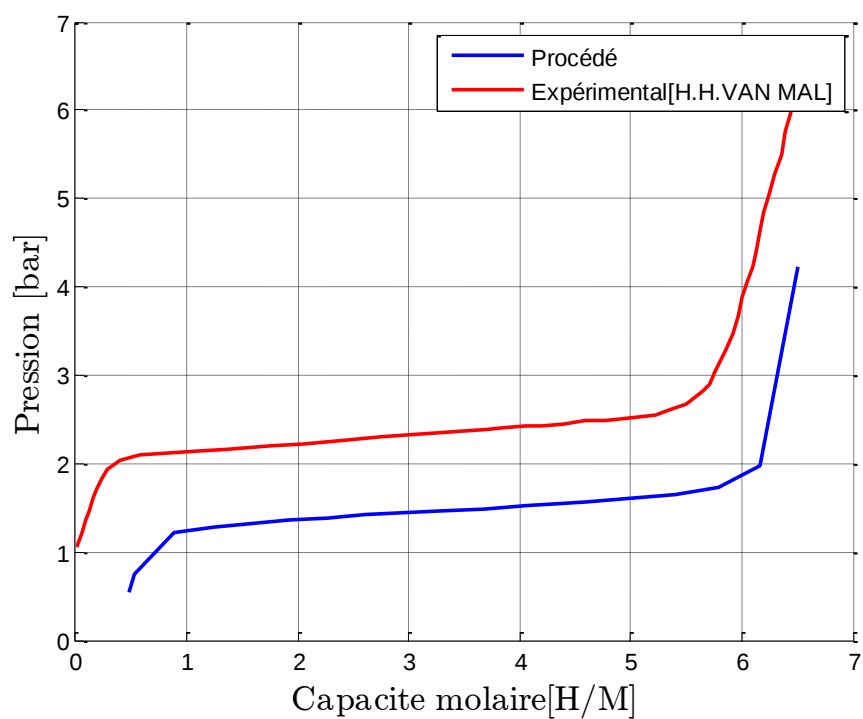
On constate une différence entre l'énergie théorique $1.7526[MJ]$ et l'énergie estimée expérimentalement de $2[MJ]$. Cette différence d'enthalpie est probablement due d'un côté à l'erreur commise lors de la détermination des limites des deux phases (α et β) et de l'autre à la méconnaissance exacte de la composition de l'hydrure caractérisé qui a un impact direct sur la concentration de l'hydrogène dans l'hydrure.

2.5/ ÉTUDE COMPARATIVE ENTRE UN ÉCHANTILLON D'HYDRURE ET UN RÉSERVOIR À HYDRURE :

La caractérisation de l'hydrure contenu dans le réservoir $n^{\circ}1$ a été comparée à celle obtenue dans le cas de la caractérisation d'un échantillon d'hydrure du type $LaNi_5$ par Marcotte et al [29] pour le processus de charge figure 2.23(a), et à celle obtenue par Van et al [30] pour le processus de décharge 2.23(b). La caractérisation de charge est faite pour une température de $23^{\circ}C$ et celle de décharge pour une température de $21^{\circ}C$. La superposition des deux résultats est donnée sur la figure 2.23.



(a) PCT réservoir n° 1 et [30] lors de la charge pour une température de 23°C



(b) PCT réservoir n° 1 et [30] lors de la décharge pour une température de 21°C

FIGURE 2.23 – Caractéristique isotherme de charge et de décharge

A la vue de la comparaison des deux caractérisations "figure 2.23(a) et 2.23(b)", On constate globalement une forme de caractéristique similaire mais décalée en pression d'équilibre. Deux hypothèses sont émises pour expliquer cette différence :

Hypothèse 1 : cette différence est due à la quantité d'hydrure caractérisée mais aussi à l'environnement lui même (eg : le volume, la composition de réservoir) qui affectent les phénomènes thermiques.

Hypothèse 2 : Même si la comparaison porte sur des familles d'hydrures identiques, le type de procédé utilisé pour leur élaboration et leur activation pourrait expliquer l'écart constaté.

2.6/ CONCLUSION

Dans ce chapitre, dans un premier temps les principales techniques utilisées pour la caractérisation des matériaux de stockage d'hydrogène sous forme solide ont été introduites. Ces méthodes sont principalement utilisées pour caractériser des échantillons de quelques grammes et de nature connue (volume occupé par l'hydrure, composition de l'hydrure...). Dans le cadre de notre étude, nous avons abordé le cas de figure de la caractérisation d'hydrures en quantité importante (plusieurs kg) dans leur environnement réservoir. Ce travail a permis la mise au point d'une nouvelle méthode de caractérisation pour des réservoirs à hydrure et a été mise en œuvre expérimentalement avec des processus de charges et de décharges effectués sur trois réservoirs.

Comme il a été montré dans ce chapitre, les courbes caractéristiques PCT obtenues expérimentalement ont permis de déterminer les plateaux de pression d'équilibre, la capacité en hydrogène ainsi que les paramètres thermodynamiques tel que l'enthalpie et l'entropie de la réaction des hydrures considérés dans ces réservoirs.

La caractérisation de ces réservoirs a été effectuée selon une approche de type "boîte noire" sans connaissance exacte des matériaux hydrures, de leur traitement spécifiques et des caractéristiques internes des réservoirs (échangeur thermique, etc...). Afin d'approfondir la compréhension des phénomènes relevés, notamment sur le plan thermique, nous avons développé un outil de simulation qui sera le sujet abordé dans le chapitre suivant.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. Chaise, P. de Rango, Ph. Marty, D. Fruchart, S. Miraglia, R. Olivès, and S. Garrier. Enhancement of hydrogen sorption in magnesium hydride using expanded natural graphite. *Int. J. Hydrogen Energy*, 34(20) :8589–8596, 2009.
- [2] J. Kleperis, G. Wójcik, A. Czerwinski, J. Skowronski, M. Kopczyk, and M. Beltowska-Brzezinska. Electrochemical behavior of metal hydrides. *J. Solid State Electrochem.*, 5(4) :229–249, may 2001.
- [3] J. R. Lacher. A Theoretical Formula for the Solubility of Hydrogen in Palladium. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, 161(907) :525–545, aug 1937.
- [4] M.V. Lototsky, V.A. Yartys, V.S. Marinin, and N.M. Lototsky. Modelling of phase equilibria in metal hydrogen systems. *J. Alloys Compd.*, 356 :27–31, 2003.
- [5] S.Ben Nasrallah and A. Jemni. Heat and mass transfer models in metal-hydrogen reactor. *Int. J. Hydrogen Energy*, 22(1) :67–76, 1997.
- [6] R. H. Fowler and C. J. Smithells. A Theoretical Formula for the Solubility of Hydrogen in Metals. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, 160(900) :37–47, may 1937.
- [7] O. Beeri, D. Cohen, Z. Gavra, and M.H. Mintz. Sites occupation and thermodynamic properties of the $\text{TiCr}_2\text{Mn}_x\text{H}_2$ ($0 < x < 1$) system : statistical thermodynamics analysis. *J. Alloys Compd.*, 352(1) :111–122, 2003.
- [8] Matthias Thommes, Katsumi Kaneko, Alexander V Neimark, James P Olivier, Francisco Rodriguez-Reinoso, Jean Rouquerol, and Kenneth S W Sing. IUPAC Technical Report Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem*, 2015.
- [9] K. S. W. Sing. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure Appl. Chem.*, 57(4), jan 1985.
- [10] Moulay-Rachid Babaa. *Contribution à l'étude de l'adsorption physique de gaz sur les nanotubes de carbone mono- et multiparois*. PhD thesis, Université Henri Poincaré Nancy 1, 2004.
- [11] S. Srinivasa Murthy and E. Anil Kumar. Advanced materials for solid state hydrogen storage : “Thermal engineering issues”. *Appl. Therm. Eng.*, 72(2) :176–189, 2014.
- [12] Saba Niaz, Taniya Manzoor, and Altaf Hussain Pandith. Hydrogen storage : Materials, methods and perspectives. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 50 :457–469, 2015.
- [13] H.C. Zhong, H. Wang, and L.Z. Ouyang. Improving the hydrogen storage properties of MgH_2 by reversibly forming Mg–Al solid solution alloys. *Int. J. Hydrogen Energy*, 39(7) :3320–3326, 2014.
- [14] D P Broom. HYDROGEN SORPTION MEASUREMENTS ON POTENTIAL STORAGE MATERIALS Experimental Methods and Measurement Accuracy.
- [15] Albin Chaise. *Etude expérimentale et numérique de réservoirs d'hydrure de magnésium*. PhD thesis, Université Joseph Fourier – Grenoble 1 Ecole doctorale de physique Thèse, 2008.

- [16] E Robens, T Gast, E Hoinkis, and U Müller. Surface area, density and porosity measurements using the magnetic suspension balance. *Fresenius' Zeitschrift für*, 1989.
- [17] Darren P. Broom. *Hydrogen Storage Materials*. Green Energy and Technology. Springer London, London, 2011.
- [18] P. G. Menon. Adsorption at high pressures. *Chem. Rev.*, 68(3) :277–294, jun 1968.
- [19] N KAOUACHE. METHODE DIELECTRIQUE POUR LA MESURE DES ISOTHERMES D'ABSORPTION D'HYDROGENE SOUS. 1995.
- [20] R.M. van Essen and K.H.J. Buschow. Composition and hydrogen absorption of C14 type ZrMn compounds. *Mater. Res. Bull.*, 15(8) :1149–1155, aug 1980.
- [21] A Boukhari and R Bessaïh. Simulation numérique de l'absorption d'hydrogène dans un réacteur annulaire muni de refroidissement. *193.194.92.244*.
- [22] Ted B. Flanagan. Thermodynamics of Metal-Gas Reactions. In *Interstitial Intermet. Alloy.*, pages 43–76. Springer Netherlands, Dordrecht, 1995.
- [23] R Balasubramaniam. Hysteresis in metal hydrogen systems. *J. Alloys Compd.*, 253 :203–206, 1997.
- [24] Florence Lefebvre-Joud and Laurent Briottet. Matériaux de la filière hydrogène Stockage et transport. *Tech. l'ingénieur*, 1(1206), 2010.
- [25] Olaitan L Akanji and Andrei V Kolesnikov. Modeling of heat and mass transfer in LaNi 5 matrix during hydrogen absorption-desorption cycle. *Pol. J. Chem. Tech. Polish J. Chem. Technol.*, 14(10) :71–76, 2012.
- [26] A. Pasturel, C. Colinet, C. Allibert, P. Hicter, A. Percheron-Guegan, and J. C. Achard. A Theoretical and Experimental Study of the Enthalpies of Formation of LaNi₅-Type Compounds. *Phys. status solidi*, 125(1) :101–106, sep 1984.
- [27] Tohru Kitamura, Chiaki Iwakura, and Hideo Tamura. Embrittlement of LaNi₅-type alloy electrodes during the cathodic evolution of hydrogen. *Electrochim. Acta*, 27(12) :1723–1727, 1982.
- [28] DOE Department of Energy. Hydrogen Storage | Department of Energy, 2005.
- [29] Denis Marcotte. *Conception d'une microsonde pour mesurer la concentration d'hydrogène dans un réservoir d'hydrure métallique*. PhD thesis, Université Quebec, 2013.
- [30] H.H. Van Mal, K.H.J. Buschow, and A.R. Miedema. Hydrogen absorption in LaNi₅ and related compounds : Experimental observations and their explanation. *J. Less Common Met.*, 35(1) :65–76, 1974.

MODÉLISATION NUMÉRIQUE DU RÉSERVOIR

3.1/ INTRODUCTION

La simulation numérique permet de prévoir et de comprendre l'évolution spatiale et temporelle de la réaction de stockage de l'hydrogène. Au cours de ces dernières années, un certain nombre de modèles numériques ont été développés pour des lits d'hydrure métallique. Ces modèles ont tenté de reproduire et d'expliquer au moins en partie, les phénomènes couplés se produisant dans un réservoir d'hydrogène à hydrure lors des deux processus de charge/décharge d'hydrogène. Cependant, ces modèles ont tendance à être d'une portée limitée car les phénomènes physiques étudiés sont très ciblés. Il nous a donc été nécessaire d'établir un état de l'art rapportant les différentes études effectuées concernant le transfert thermique dans un réservoir à hydrure.

Parmi les premières études présentant un modèle mathématique pour décrire le transfert de masse et de chaleur dans des milieux poreux, nous pouvons citer les travaux de Fisher et Watson [1]. L'importance relative du transfert de chaleur et de masse, la cinétique chimique et l'équilibre ont été recensés en comparant les modèles avec des données expérimentales. Un modèle d'équilibre sans paramètres empiriques donne les pressions et températures de lit d'hydrure qui montrent un bon accord avec des données expérimentales.

Elosery et al [2] ont développé un modèle unidimensionnel pour un lit granulaire composé de l'alliage $TiFe$ dans lequel le système est approximé comme étant une cellule symétrique ayant seulement une dépendance radiale (variation de la température et de la pression). Ils ont réalisé une étude comparative pour deux configurations d'échangeur lors de la charge et de la décharge du réservoir à hydrure. Pour la première configuration, un échangeur interne est utilisé. Pour la seconde, l'échangeur est placé sur la coque externe du réservoir. Les résultats ont montré que, pour les mêmes conditions opératoires et physiques, le taux de réaction de l'hydrogène dans la 2^{ème} configuration est beaucoup plus élevé par rapport à la première.

Gopal et Murthy [3] ont développé un modèle unidimensionnel pour décrire le transfert de chaleur et de masse dans un lit d'hydrure métallique de configuration annulaire. Le réservoir est chargé avec de l'hydrogène sur sa surface intérieure et refroidi à sa surface extérieure. Le modèle a été utilisé pour obtenir des corrélations pour une gamme d'alliages et de conditions de fonctionnement. Les corrélations ont ensuite été démontrées pour un lit d'hydrure en Mischmétal (Lm) riche en Lanthane avec le Nickel et l'Aluminium $LmNi_{4.7}Al_{0.3}$.

Dans un autre article, Gopal et Murthy [4] ont conçu un banc expérimental pour

étudier les caractéristiques principales du processus d'absorption/désorption sur un lit d'hydrure de géométrie cylindrique contenant l'alliage $MnNi_{4.5}Al_{0.5}$ pour différentes températures de refroidissement. Ils ont constaté qu'il existe un écart entre la température du lit d'hydrure mesurée et celle prédite par le modèle.

La plupart des modèles présents dans la littérature sont conçus à partir d'une modélisation 2D du réservoir à axe symétrique. A. Jemni et al [5] ont réalisé l'une des premières études numériques bidimensionnelles d'un réservoir hydrogène à hydrure. Leurs résultats ont montré l'importance de la géométrie, de la pression à l'entrée et du choix de la température de refroidissement.

Jemni et al. [6] ont aussi effectué une étude expérimentale et théorique d'un réservoir à hydrure métallique. Ces travaux de recherche avaient pour objectif de déterminer expérimentalement la conductivité thermique effective et d'évaluer la validité du modèle théorique. Ils ont montré que les résultats théoriques sont globalement en accord avec les données expérimentales.

Mat et Kaplan [7] et Aldas et Mat [8] ont mené une analyse numérique sur la formation d'hydrure dans un lit en métal poreux de l'alliage $LaNi_5Sn_{0.2}$. Les résultats obtenus par le modèle concernant les variations de la chaleur, de la masse et les réactions chimiques dans le lit d'hydrure, sont en bon accord avec les données expérimentales de Mayer et al [9].

Aldas, et. Al. [8] ont développé un modèle qui décrit le processus de transfert de chaleur et de masse dans un milieu poreux. Ils ont remarqué que le refroidissement de l'hydrogène en amont du réservoir affecte la distribution de la température dans le système mais n'a pas d'influence sur la quantité d'hydrogène absorbée. Cette méthode a également été utilisée par Biligi et al [10] pour modéliser les transferts de chaleur dans un lit d'hydrure de type AB_5 ($LaNi_5$) lors de l'absorption de l'hydrogène. Le modèle a été utilisé pour calculer la température et la teneur en hydrogène dans un cas de configuration annulaire. Leurs résultats numériques ont montré d'une part, que des taux de refroidissement élevés pour l'hydrure métallique peuvent être obtenus en utilisant une géométrie spécifique et que d'autre part, un débit élevé du fluide caloporteur impacte le taux d'absorption d'hydrogène.

Un modèle numérique d'un réservoir à hydrure à base d'alliage $Lm_{1.06}Ni_{4.96}Al_{0.04}$ a été développé par Gadre et al [11]. Il a permis de prédire le comportement du lit d'hydrure en pression et en température (P, T) à des taux de décharge faibles. Par contre, pour des taux de décharge plus élevés, aucun des scénarios de modélisation n'a été en mesure de prédire correctement le comportement du lit. Les auteurs ont attribué ce comportement de la complexité du processus de transfert de chaleur à des taux de décharge plus élevés, ainsi qu'aux hypothèses simplifiées utilisées.

Askri, Jemini et Nasrallah [12]] ont développé un modèle pour un lit d'hydrure à base d'alliage $LaNi_5$ dans un récipient fermé. Le modèle prend en considération la conservation de la masse et de la quantité de mouvement. La cinétique de $LaNi_5$ et les équations d'équilibre ont été utilisées pour déterminer la vitesse et le taux de réaction. Le système d'équations a été résolu numériquement en utilisant la méthode des éléments finis (CVFEM) dans un algorithme développé par les auteurs. Le réservoir a la forme d'un cylindre vertical composé de deux parties. Une partie inférieure contenant l'hydrure et une partie supérieure, située au-dessus du lit, présentant un volume « mort ». Un fluide caloporteur en contact avec les parois extérieures du récipient est utilisé pour contrôler la température de l'espace du lit et du gaz. L'effet du rapport entre la hauteur du lit au rayon sur la vitesse de désorption d'hydrogène a été étudié. Par comparaison avec les résultats expérimentaux, les auteurs ont remarqué que le modèle présente une erreur concernant la mesure de la pression d'hydrogène pendant le régime transitoire lors de la désorption.

Ha, et. al [13] ont développé un modèle mathématique bidimensionnel pour décrire le transfert de chaleur et de masse dans un lit d'hydrure métallique en utilisant la méthode des volumes finis. Les résultats obtenus indiquent que l'absorption d'hydrogène fractionnée au cours de la première phase d'absorption est très rapide et relativement invariante avec la température. Elle est aussi fortement affectée par la différence entre la pression réelle du gaz et la pression d'équilibre d'hydrogène. Au fur et à mesure que l'hydrogène est inséré dans l'hydrure, on note l'apparition d'une forte dépendance entre la cinétique d'absorption et la température. Ils ont en conclu que les performances globales du système peuvent être améliorées par la mise en œuvre des contrôles de gestion et de transfert de chaleur thermique.

Y.Kaplan et al [14] ont présenté un modèle mathématique pour le stockage de l'hydrogène dans un lit d'hydrure métallique. Ils ont montré qu'une charge rapide nécessite un refroidissement efficace. Ce dernier étant en lien direct avec le débit d'alimentation.

Mazumdar et al [15] ont utilisé un modèle thermodynamique en régime permanent pour prédire la performance d'un système à hydrure métallique. Quatre types d'hydrures métalliques ont été étudiés : $MnNi_{4.5}Al_{0.5}$, $LaNi_5$, $TiFe_{0.85}Mn_{0.15}$, $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.55}Fe_{1.45}$. Le modèle thermodynamique utilise les propriétés de base de la thermophysique des hydrures métalliques, y compris la densité, la conductivité thermique, la chaleur spécifique, la pression d'équilibre de H_2 de chaque hydrure, la composition du matériau, la géométrie du lit et des ailettes de transfert. L'objectif du modèle est de déterminer l'effet de ces propriétés sur les performances du compresseur et sa capacité à refroidir le système.

Un modèle mathématique bidimensionnel décrivant le processus d'absorption d'hydrogène dans un lit d'hydrure a été également développé par Demircan et al [16]. Ce modèle est basé sur la prise en compte du couplage entre le transfert de chaleur et de masse et l'écoulement d'un fluide dans le lit d'hydrure. Les équations gouvernantes ont été numériquement résolues et comparées avec des données expérimentales. Les auteurs ont trouvé que ce modèle mathématique reproduit précisément la physique principale du processus et qu'il peut aussi être employé pour une meilleure conception du réacteur afin de réduire le temps d'hydruration.

Kikkinides et al [17] ont modélisé un réservoir à base d'alliage $LaNi_5$ en utilisant les équations de transfert de chaleur et de masse dans le cas d'une géométrie cylindrique de révolution à deux dimensions. Les résultats obtenus par le modèle présentent un bon accord avec ceux de Jemni et Nasrallah [5].

P. Muthukumar et al [18] ont réalisé une étude paramétrique d'un dispositif de stockage d'hydrogène dans l'alliage $MmNi_{4.6}Al_{0.4}$. Ils ont montré que l'augmentation du coefficient global de transfert de chaleur n'est pas bénéfique.

A. Phate et al [19] ont analysé une modélisation cylindrique d'un lit d'hydrure métallique. Ils ont conclu que le gradient de concentration dans le lit d'hydrure est la principale force motrice de l'écoulement d'hydrogène.

Mellouli et al [20] ont étudié un réservoir à hydrure en lui intégrant un échangeur de chaleur de type spirale. Ils ont développé un dispositif expérimental afin d'étudier son effet sur les temps d'absorption/désorption et la masse d'hydrogène stockée ou déchargée. Les résultats expérimentaux montrent que les temps de charge/décharge du réservoir à hydrure sont considérablement réduits lorsqu'un échangeur de chaleur est utilisé. De plus, les résultats obtenus ont mis en évidence l'importance du choix des paramètres tels que la masse d'écoulement, la température du fluide, la pression appliquée ainsi que le volume du réservoir d'hydrogène.

M.Botzung et al [21] ont développé un modèle numérique d'un système de stockage d'hydrogène de forme rectangulaire utilisant des hydrures métalliques de type AB_5 . Un échangeur

de chaleur à ailettes a été intégré dans le cœur du réservoir. Une validation expérimentale de ce modèle a montré un bon accord avec les résultats obtenus par simulation.

Brown et al [25] ont développé un modèle mathématique décrivant le processus de stockage d'hydrogène dans un réservoir commercial chargé avec un hydrure métallique de type AB_2 ($TiMnL_5$) en utilisant l'outil Matlab. Les résultats obtenus ont permis de valider les résultats expérimentaux ainsi que les simplifications effectuées pour reproduire le processus d'absorption et de désorption de l'hydrogène par l'hydrure.

Askri et al [22] ont effectué une étude numérique de transfert de chaleur et de masse dans un réservoir annulaire tridimensionnel. Les résultats ont montré que l'utilisation d'ailettes améliore le transfert de chaleur, illustré par une amélioration de 40% du temps nécessaire pour le remplissage.

Un modèle CFD(Computational Fluid Dynamics) pour simuler le stockage d'hydrogène dans un réservoir de charbon actif a été décrit par F.Ye et al. [23]. Il a montré que la quantité d'hydrogène adsorbée est supérieure à celle de l'hydrogène gazeux comprimé.

A.Freni et al [24] ont effectué une modélisation 3D sous « *ComsolMultiphysics* » d'un réservoir cylindrique afin de déterminer les paramètres de l'hydrure à optimiser pour un stockage optimal. Les résultats obtenus montrent que les paramètres le plus pertinents à optimiser sont la pression de charge, la perméabilité et la conductivité thermique de l'hydrure.

Patil et al [26] ont présenté un modèle bidimensionnel d'un réservoir cylindrique tubulaire de type TR, rempli par un hydrure métallique de type AB_5 ($MmNi_{4.6}Al_{0.4}$). Le système d'équations régissant les phénomènes physiques a été résolu en utilisant la méthode des différences finies. Leurs résultats ont montré que les parois du réservoir augmentent le temps exigé pour l'absorption et la désorption ainsi que le transfert de chaleur exigé entre le lit absorbant et le fluide caloporteur pendant la désorption. Ils ont aussi conclu que les parois du réservoir doivent être prises en compte dans la conception et que leur poids doit être le plus faible possible. Les auteurs ont aussi calculé la génération d'entropie due au transfert de chaleur et d'autres facteurs d'irréversibilité. Ainsi l'essai de réduction de la génération d'entropie pendant le chargement ou le déchargement d'hydrogène, a montré que le temps requis pour la charge /décharge augmente en changeant soit la pression du gaz d'hydrogène soit la température du fluide caloporteur.

Kang et al [27] ont effectué une étude expérimentale sur deux réservoirs à hydrure à base de $ZrCo$ en utilisant deux technologies de refroidissement : mousse et ailettes de cuivre. Les résultats expérimentaux montrent que l'utilisation de la mousse de cuivre améliore la performance de l'hydrure métallique. Un chauffage uniforme de l'hydrure métallique pendant la désorption et une évacuation des calories lors de l'absorption est plus efficace avec un lit de mousse de cuivre qu'avec un lit d'ailettes de cuivre.

3.2/ MODÈLE NUMÉRIQUE DU RÉSERVOIR À HYDRURE

Dans le chapitre précédant, nous avons présenté une nouvelle méthode de caractérisation des hydrures à l'échelle du système. Cependant, cette méthode ne permet pas de prédire la répartition de la température dans les différentes couches. Le développement d'outils numériques efficaces est un enjeu clé pour la conception, l'optimisation et la gestion des échanges thermiques entre une pile à combustible et un réservoir à hydrure. Nous présentons ci-dessous, une étude numérique des différents phénomènes intervenant lors du stockage réversible d'hydrogène dans

un réservoir contenant l'alliage $LaNi_5$. Nous nous intéresserons à la description des phénomènes thermiques associés au processus d'absorption. Le modèle numérique décrivant les transferts de chaleur et de masse au sein du lit d'hydruure a été développé avec le logiciel Comsol Multiphysics.

3.2.1/ CONTEXTE ET HYPOTHÈSES

La figure 3.1 montre le choix de la géométrie du réservoir qui est porté sur un type 2D axisymétrique d'axe Oz utilisée lors des simulations des remplissages du réservoir à lit fixe d'hydruure de type AB_5 ($LaNi_5$). Le réservoir a une longueur de $15[cm]$ et un rayon de $5[cm]$. Il est entouré d'une coque en aluminium qui uniformise sa température. Le refroidissement s'effectue par convection naturelle. La température est maintenue constante aux extrémités du réservoir.

Afin d'accéder au comportement thermique de l'hydruure à l'intérieur du réservoir $n^{\circ} 1$, nous avons adopté les mêmes conditions expérimentales que celles appliquées en section (cf. section 2.4.2.2). Le principe de la modélisation repose sur l'application d'une pression d'hydrogène constante à l'entrée du réservoir $P_{H2_{inj}}$ de $8 [bar]$ pendant toute la durée de la simulation.

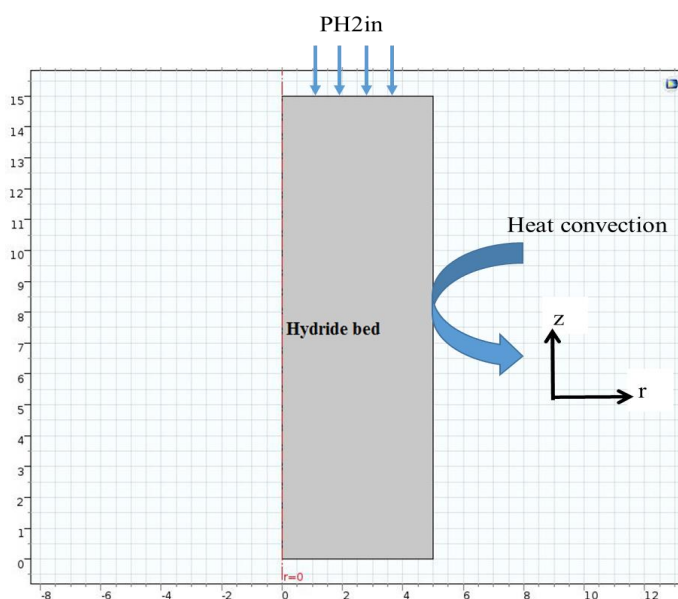


FIGURE 3.1 – Géométrie du modèle

Les hypothèses sur lesquelles nous fondons les simulations de remplissage d'un réservoir sont les suivantes :

- ☐ l'hydrogène se comporte comme un gaz parfait.
- ☐ les milieux sont en équilibre thermique local entre le gaz et le solide.
- ☐ la phase solide est isotrope et a une porosité uniforme et constante.
- ☐ les transferts radiatifs dans le milieu poreux sont négligeables .
- ☐ le réacteur considéré est bidimensionnel.

- ☐ l'écoulement est laminaire (validité de la loi de Darcy)

L'établissement du modèle mathématique décrivant le transfert de chaleur et de masse en milieu poreux s'inspire directement des méthodes qui sont traditionnellement utilisées en mécanique des milieux continus pour déterminer les expressions locales des lois de conservation :

- ☐ conservation de la masse.
- ☐ conservation de la quantité de mouvement.
- ☐ conservation de l'énergie.

Un milieu poreux est désigné comme un solide de forme complexe qui comporte des vides appelés pores. Dans notre cas, les vides peuvent communiquer entre eux. Ils peuvent aussi contenir un fluide, qui peut échanger avec le solide de la masse ou de l'énergie.

L'étude des milieux poreux nécessite de réaliser un changement d'échelle. Par opposition à une étude à l'échelle dite microscopique, on étudie ici des volumes poreux dont les dimensions sont grandes par rapport à celles des pores. Il s'agit d'une approche macroscopique. Dans cette nouvelle échelle, les phénomènes sont décrits en moyenne sur le domaine étudié.

Afin de caractériser le volume du fluide par rapport au volume du solide, on introduit la porosité ϵ du milieu étudié. En supposant que toutes les zones fluides sont accessibles, la porosité est définie par l'équation 3.1 :

$$\epsilon = \frac{\text{volume des pores}}{\text{volume de l'échantillon}} \quad (3.1)$$

3.2.2/ CONSERVATION DE LA MASSE

Le paragraphe suivant a pour objectif de donner les lois de conservation de la masse dans les deux phases constituant l'hydrure.

3.2.2.1/ DANS UN VOLUME ÉLÉMENTAIRE

Nous considérons un domaine Ω défini par l'ensemble des particules en mouvement ayant une masse totale $m(t)$. La masse du système est conservée au cours de son mouvement si aucun dispositif n'injecte ou ne consomme de la matière au sein de l'écoulement. Ainsi, la loi de conservation de masse peut se mettre sous la forme suivante :

$$\frac{dm}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\iiint_{\Omega(t)} \rho d\Omega(t) \right) = 0 \quad (3.2)$$

En appliquant la formule de Green-Riemann, la dérivée particulière donne :

$$\iiint_{\Omega(t)} \frac{\partial \rho}{\partial t} d\Omega(t) + \iint_{d\Omega(t)} \rho \vec{v} \cdot \overrightarrow{dS(t)} = 0 \quad (3.3)$$

Supposant que le domaine Ω est subdivisé en deux sous domaines où $d\Omega_s$ représente la frontière du domaine en phase solide et $d\Omega_g$ la frontière du domaine Ω en phase gazeuse. En remplaçant dans l'équation précédente le domaine Ω par les sous domaines on obtient :

$$\iiint_{\Omega_s(t)} \frac{\partial \rho}{\partial t} \Omega_s(t) + \iint_{\partial \Omega_s(t)} \rho \vec{v} \overrightarrow{dS_s(t)} + \iiint_{\Omega_g(t)} \frac{\partial \rho}{\partial t} \Omega_g(t) + \iint_{\partial \Omega_g(t)} \rho \vec{v} \overrightarrow{dS_g(t)} = 0 \quad (3.4)$$

En considérant, la vitesse de la matière en phase solide nulle, l'équation 3.4 devienne :

$$\iiint_{\Omega_s(t)} \frac{\partial \rho}{\partial t} \Omega_s(t) + \iiint_{\Omega_g(t)} \frac{\partial \rho}{\partial t} \Omega_g(t) + \iint_{\partial \Omega_g(t)} \rho \vec{v} \overrightarrow{dS_g(t)} = 0 \quad (3.5)$$

L'équation de conservation de la masse est obtenue en exprimant l'équation 3.5 pour un volume élémentaire représentatif (VER) déformable au cours du temps $\Omega(t)$ où les équations de conservation microscopiques sont moyennées sur ce volume (figure 3.2). Le volume élémentaire est défini de façon à respecter la condition suivante :

$$D \ll L < H \quad (3.6)$$

avec :

- D : La distance au-dessus de laquelle chaque grandeur physique varie de façon significative.
- L : La longueur caractéristique du VER.
- H : la Longueur caractéristique du système global.

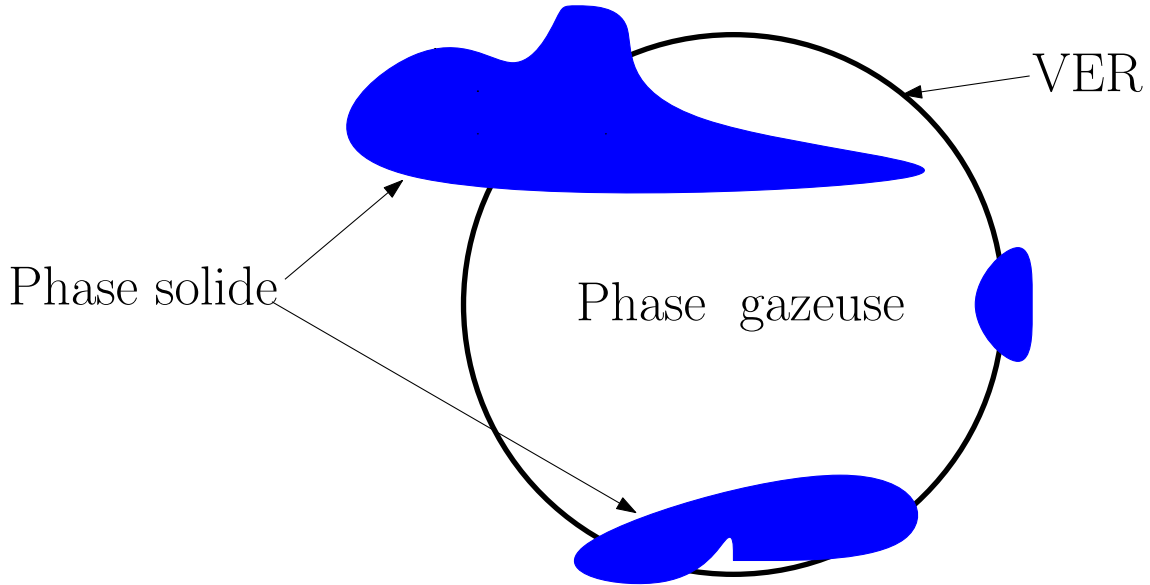


FIGURE 3.2 – Volume élémentaire représentatif (VER)

Chaque grandeur est attribuée à son domaine d'existence, ce qui donne avec les valeurs moyennées en utilisant la vitesse de filtration¹ $\vec{v}_g$ plutôt que la vitesse d'infiltration $\vec{v}_g^g$ avec :

$$\vec{v}_g = \epsilon \vec{v}_g^g \quad (3.7)$$

1. Vitesse macroscopique fictive d'un fluide en mouvement à travers un milieu poreux saturé.

$$\iiint_{\Omega_s(t)} (1 - \epsilon) \frac{\partial \tilde{\rho}_s^s}{\partial t} \Omega(t) + \iiint_{\Omega_s(t)} \epsilon \frac{\partial \tilde{\rho}_s^s}{\partial t} \Omega_g(t) + \iint_{\partial\Omega(t)} \epsilon \tilde{\rho}_g^g \vec{v}_g \overrightarrow{dS_g(t)} = 0 \quad (3.8)$$

Dans son étude, Gelareh Momen [28] prend en compte la vitesse de filtration en utilisant le théorème de la divergence du Flux, ou théorème de Green-Ostrogradski. Cette vitesse permet d'obtenir la forme intégrée suivante :

$$\iiint_{\Omega(t)} \left(\frac{\partial \rho_s}{\partial t} + \frac{\partial \rho_g}{\partial t} + \text{div}(\rho_g \vec{v}_g) \right) d\Omega(t) \quad (3.9)$$

3.2.2.2/ TRANSFERT DE MASSE ENTRE PHASE SOLIDE ET GAZEUSE

Soit dS_{gs} la surface de contacts entre les deux sous-domaines gaz/solide, elle est représentée par un vecteur orienté du gaz vers le solide $\vec{S}_{gs}$. La conservation de la masse appliquée à chaque domaine donne :

$$\iiint_{\Omega_s(t)} \frac{\partial \rho_s}{\partial t} d\Omega_s(t) + \overbrace{\iint_{\partial\Omega_s(t)} \rho_s \vec{v}_s dS_s(t)}^{\vec{0}} - \iint_{S_{gs}(t)} \rho_s \vec{v}_s dS_{gs}(t) = 0 \quad (3.10)$$

$$\iiint_{g(t)} \frac{\partial \rho_g}{\partial t} d\Omega_g(t) + \iint_{\partial\Omega_g(t)} \rho_g \vec{v}_g dS_g(t) + \iint_{\partial\Omega_{gs}(t)} \rho_g \vec{v}_g dS_{gs}(t) = 0 \quad (3.11)$$

En effectuant l'opération [3.8 – 3.10 – 3.11] ,la relation d'interface gaz/solide impose :

$$\iint_{S_{gs}(t)} \rho_g \vec{v}_g dS_{gs}(t) = \iint_{S_{gs}(t)} \rho_s \vec{v}_s dS_{gs}(t) = \dot{m} \quad (3.12)$$

Avec $\dot{m}$, masse cédée de la phase gazeuse au solide. Comme les relations ci-dessus sont vraies quelque soit le domaine choisi, la formulation locale de la conservation de masse s'écrit en fonction des grandeurs moyennées comme suit :

□ Pour le milieu gazeux :

$$\epsilon \frac{\partial \rho_g}{\partial t} + \text{div}(\rho_g \vec{v}_g) = -\dot{m} \quad (3.13)$$

□ Pour le milieu solide :

$$(1 - \epsilon) \frac{\partial \rho_s}{\partial t} = \dot{m} \quad (3.14)$$

La structure du réservoir étudiée dans le cadre de notre projet est cylindrique, ce qui correspond à la majorité des applications transport. La continuité en coordonnées cylindriques est donc exprimée comme suit :

$$\epsilon \frac{\partial \rho_g}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial (\rho_g v_{gr})}{\partial r} + \frac{\partial (\rho_g v_{gz})}{\partial z} = -\dot{m} \quad (3.15)$$

$$(1 - \epsilon) \frac{\partial \rho_s}{\partial t} = \dot{m} \quad (3.16)$$

Comme le gaz se comporte comme un gaz parfait, la densité de l'hydrogène peut être exprimée comme suit :

$$\rho_g = \frac{M_g P}{RT} \quad (3.17)$$

3.2.3/ CONSERVATION DE LA QUANTITÉ DE MOUVEMENT

3.2.3.1/ LOI DE DARCY

La loi de comportement à l'échelle macroscopique des écoulements en milieux poreux suit la loi de Darcy de 1856. Elle a été initialement utilisée sur des modèles 1D pour décrire un écoulement d'un fluide dans des colonnes formées en sable, homogènes et isotropes. Par la suite, elle a été généralisée aux écoulements saturés ou pas (Buckingham 1907), en milieux hétérogènes et anisotropes. Elle exprime le débit "Q" d'un fluide incompressible qui s'écoule en régime stationnaire au travers d'un milieu poreux de section "A" et de longueur "L" sous l'effet d'une différence de charge ΔZ .

$$Q = KA \frac{\Delta Z}{L} \quad (3.18)$$

Avec :

- Q : le débit volumique [m^3/s].
- K : la conductivité hydraulique ou « coefficient de perméabilité » du milieu poreux [m/s], qui dépend à la fois des propriétés du milieu poreux et de la viscosité du fluide.
- A : la surface de la section étudiée [m^2].
- $\frac{\Delta H}{L}$: Le gradient hydraulique ($i = \frac{\Delta Z}{L}$), où ΔZ est la différence des hauteurs piézométriques en amont et en aval de l'échantillon, "L" est la longueur de l'échantillon.

Cette loi a connu une évolution par sa généralisation pour les fluides compressibles. Elle s'exprime selon les propriétés intrinsèques du milieu poreux et du fluide :

$$\vec{v}_g = -\frac{K}{\mu} \left[\vec{\nabla} P + \rho_g g \vec{\nabla} z \right] \quad (3.19)$$

- $\vec{v}_g$: la vitesse de Darcy ou de filtration (vecteur flux volumique de fluide) [m/s].
- P : la pression [$kg/m/s^2$]
- ρ_g : la masse volumique du fluide [kg/m^3].
- μ : la viscosité dynamique [$kg/(m \cdot s)$].
- g : le vecteur accélération de la pesanteur [m/s^2].
- K : la perméabilité [m^2], pouvant avoir un caractère tensoriel, dépendant uniquement du milieu poreux.

Dans les cas où la gravité est négligée, la vitesse de filtration se réduit à :

$$\vec{v}_g = -\frac{K}{\mu} \nabla \vec{P} \quad (3.20)$$

Avec :

- K : la perméabilité intrinsèque du milieu poreux [m^2].
- μ : la viscosité dynamique du fluide [Pa.s].

Pour que la loi de Darcy soit valable, il faut que l'écoulement soit laminaire, ce qui est généralement le cas dans les milieux poreux. La vérification de cette condition se fait à l'aide du nombre de Reynolds "Re" qui est défini comme suit :

$$Re = \frac{VL}{\nu} \quad (3.21)$$

- V : la vitesse caractéristique du fluide [m/s].
- L : la longueur représentative de l'écoulement [m].
- S : Section tr
- ν : la viscosité cinématique [m^2/s].

La perméabilité K dépend essentiellement du solide alors que la viscosité μ dépend de la nature du fluide. Elle est exprimée par l'équation de Kozeny-Carman. Elle exprime la perméabilité en fonction du diamètre des grains et de la porosité [29].

$$K = \frac{d_p^2 \epsilon^3}{150(1 - \epsilon)^2} \quad (3.22)$$

Avec :

- d_p : diamètre des grains (m).
- ϵ : porosité du milieu.

En ce qui concerne l'étude de la viscosité dynamique, elle est exprimée en fonction de la température. Cette dépendance est exprimée en utilisant la loi de Sutherland comme suit :

$$\mu_{H_2}(T) = \mu_{H_2}(T_0) \left(\frac{T_0 + C}{T + C} \right) \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (3.23)$$

Avec :

- $\mu_{H_2}(T_0)$: viscosité dynamique de l'hydrogène à la température T_0 .
- C : constante de Sutherland.
- T : température [K].

3.2.4/ CONSERVATION DE L'ÉNERGIE

L'établissement des modèles mathématiques de description des transferts de chaleur et de masse en milieu poreux à l'échelle macroscopique est obtenu, à partir des équations

microscopiques de la thermodynamique des milieux continus. Un changement d'échelle est appliqué à ces équations [6]. Il est réalisé à l'aide de deux procédés d'homogénéisation et de moyennes volumiques [30]. Ce dernier est classiquement le plus utilisé.

Les différents modes de transfert de chaleur dans les milieux poreux sont :

- la conduction à travers la phase solide ;
- la conduction à travers la phase fluide ;
- la convection entre la phase solide et la phase fluide ;
- le rayonnement thermique.

Dans le cas du stockage de l'hydrogène sous forme solide, les milieux présentent des hétérogénéités qui sont dues à la présence d'une phase solide finement divisée et de cavités. La matrice d'un milieu poreux peut être soit non consolidée (la phase solide est alors formée de grains ou de fibres non soudées entre elles), soit consolidée (la matrice solide compacte ne peut pas se diviser en grains ou fibres). Dans notre étude, le solide est considéré sous forme de grains de faible diamètre. En général, une granulométrie de l'ordre de $(30 \mu m)$ est utilisée.

Les études référencées [6, 31, 32] ont montré que le transfert convectif peut être négligé en considérant le milieu poreux et le gaz comme une seule phase homogène.

En tenant compte de ces deux observations, l'équation d'énergie dans le lit d'hydrure peut être exprimée en termes d'une seule variable de température dans la mesure où les phases gaz et solide atteignent rapidement l'équilibre thermodynamique dans le réservoir à hydrure [6]. De plus, l'énergie thermique peut se transformer en énergie chimique. Cette dernière est prise en considération par un terme source.

$$(\rho C_p)_{eff} \frac{\partial T}{\partial t} + \rho_g C_{pg} v_g \nabla T = \nabla (\lambda_{eff} \nabla T) + S_m \quad (3.24)$$

Avec :

- $(\rho C_p)_{eff}$: capacité de la chaleur effective ;
- λ_{eff} : conductivité thermique effective.

La capacité de la chaleur effective est exprimée comme suit :

$$(\rho C_p)_{eff} = \epsilon \rho_g C_{pg} + (1 - \epsilon) \rho_s C_{ps} \quad (3.25)$$

La conductivité thermique effective est prise comme :

$$\lambda_{eff} = \epsilon \lambda_g + (1 - \epsilon) \lambda_s \quad (3.26)$$

3.2.5/ CINÉTIQUE D'ABSORPTION

La quantité d'hydrogène absorbée/désorbée par le métal en fonction du temps est directement liée au taux de réaction du processus d'hydruration. Cette réaction n'est pas instantanée et sa durée oscille entre quelques secondes à quelques heures. La cinétique d'absorption et de désorption d'un hydrure indique la rapidité avec laquelle l'hydrogène est absorbé/désorbé par l'intermétallique. Elle est fortement influencée par les conditions thermodynamiques dans le réservoir.

Dans le cas de l'absorption :

$$\frac{\partial \rho_s}{\partial t} = C_a \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \ln\left(\frac{P}{P_{eq}}\right) (\rho_{ss} - \rho_s) \quad (3.27)$$

Dans le cas de la désorption :

$$\frac{\partial \rho_s}{\partial t} = -C_d \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \left(\frac{P - P_{eq}}{P_{eq}}\right) (\rho_s - \rho_0) \quad (3.28)$$

Avec :

- C_a, C_d : constantes respectives de vitesse de la réaction absorption/désorption ;
- E_a : énergie d'activation absorption/désorption [J/mol] ;
- R : constante universelle des gaz = 8.314 [$J/(mol * K)$] ;
- T : température [K] ;
- P : pression d'hydrogène [bar] ;
- P_{eq} : pression d'équilibre [bar] ;
- ρ : masse volumique du solide [kg/m^3] ;
- ρ_0 : masse volumique du solide à l'état initial [kg/m^3].

La pression d'équilibre est calculée en utilisant la relation de Van't Hoff [30], elle est déterminée à partir des pressions d'équilibre issues du diagramme PCT et permet de calculer des valeurs telles que l'enthalpie et l'entropie de la réaction d'absorption et de désorption :

$$\ln\left(\frac{P_{eq}}{P_0}\right) = A - \frac{B}{T} + \varphi_{slp}(x - x_0) + \varphi_{hys} \quad (3.29)$$

Avec :

- φ_{slp} : facteur qui tient compte de la pente du plateau de la PCT ;
- φ_{hys} : facteur qui permet de prendre en compte l'hystérésis ;
- T : température [K].

A et B sont des constantes déterminées expérimentalement en utilisant l'équation de Van't Hoof.

Le terme source " S_m " dans l'équation d'énergie représente respectivement, la quantité de chaleur évacuée/consommée durant la réaction d'absorption/désorption de l'hydrogène. Elle est exprimée en fonction de la cinétique d'absorption/désorption et de l'enthalpie de réaction comme suit :

$$S_m = \pm(1 - \epsilon) |\Delta H| \frac{\partial \rho_s}{\partial t} \quad (3.30)$$

3.2.6/ PARAMÈTRES ET CONDITIONS AUX LIMITES DU MODÈLE

3.2.6.1/ PARAMÈTRES DE L'ÉTUDE

Le tableau 3.1 présente les valeurs des différents paramètres utilisés pour l'étude du modèle :

Paramètres	Symbole	Valeur
Pression initiale	P_0	1 [bar]
Energie d'activation	E_a	21170 [J/mol]
Constante des gaz	R	8.314 [J/mol/K]
Densité du solide à saturation	ρ_{ss}	8520 [kg/m ³]
Densité initiale du solide	ρ_0	8400 [kg/m ³]
Enthalpie de réaction	ΔH	30 [KJ/mol]
Capacité calorifique du solide	C_{ps}	419 [J/kg/K]
Capacité calorifique de H_2	C_{pg}	14890 [J/kg/K]
Conductivité thermique du solide	λ_s	2.4 [W/m/K]
Conductivité thermique de H_2	λ_g	0.16 [W/m/K]
Viscosité dynamique de H_2	μ_0	8.76 10 ⁻⁶ [Pa s]
Constante de la vitesse de la réaction	C_a	59 [1/s]
Température initiale	T_0	293 [K]
La constante de Sutherland	c_0	72
Porosité	ϵ	0.5
Diamètre des grains	d_s	30 10 ⁻⁶ [m]
Pression d'injection de H_2	P_{in}	8[bar]
Coefficient de convection	h	1650 [W/m ² /K]

TABLE 3.1 – Paramètres de Modélisation [22]

3.2.6.2/ CONDITIONS INITIALES ET AUX LIMITES

Les équations différentielles sont résolues avec les conditions initiales et aux limites suivantes :

A l'instant initial, " $t = t_0$ ", la pression gazeuse, la concentration et la température sont uniformes dans le réservoir :

$$t = t_0 \implies \begin{cases} T(t_0, r, z) = T_0 \\ \rho_s(t_0, r, z) = \rho_0 \\ P(t_0, r, z) = P_0 \end{cases}$$

Les conditions aux limites sont exprimées comme suit :

$$\begin{array}{lll} r = 0 & \frac{\partial P(0, z)}{\partial r} = 0 & \frac{\partial T(0, z)}{\partial r} = 0 \\ z = 0 & T(r, 0) = 0 & P(r, 0) = P_{in} \\ r = R & \frac{\partial P(R, z)}{\partial z} = 0 & \frac{\partial T(R, z)}{\partial z} = a \\ & \frac{\partial P(R, z)}{\partial r} = h(T - T_{amb}) & \\ z = H & \frac{\partial P(r, H)}{\partial r} = 0 & \frac{\partial T(r, H)}{\partial r} = 0 \end{array}$$

Le modèle est implémenté sous COMSOL Multiphysics, logiciel de calcul par éléments finis particulièrement bien adapté à la résolution de systèmes d'équations différentielles instationnaires fortement couplées, appliquées à des structures multicouches et multiphysiques. Le module

EDP (Equations aux Dérivées Partielles) est utilisé pour incorporer la cinétique de l'absorption, le module d'écoulement en milieux poreux et souterrain (loi de Darcy) et enfin le module thermique sont utilisés pour tenir compte des transferts de chaleur en milieu poreux.

3.3/ RÉSULTATS ET DISCUSSION

La figure 3.3, présente l'évolution temporelle de la pression dans le réservoir. Comme on peut constater, la pression augmente rapidement pour se stabiliser à la pression de consigne. La pression s'homogénéise très rapidement sur le domaine d'hydrure permettant ainsi de conclure que les temps de percolation des gaz sont très rapides.

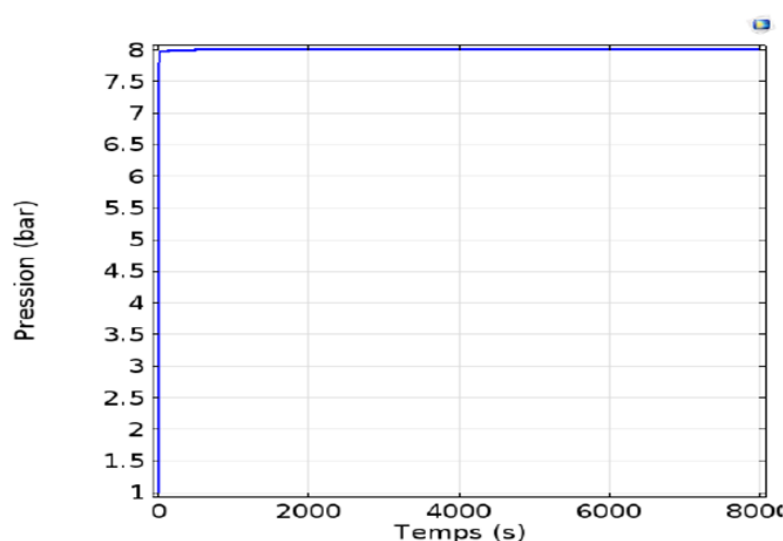


FIGURE 3.3 – Variation de la température en fonction du temps

La figure 3.4, présente l'évolution temporelle de la température au cœur du réservoir. On remarque que cette dernière augmente rapidement pour atteindre une température maximale car la réaction d'hydruration de l'intermétallique est de nature exothermique. Après cette augmentation rapide, la température diminue jusqu'à atteindre la température d'équilibre qui est de $293K$ (température du fluide de refroidissement). Le retour du système à son état d'équilibre prend plus d'une heure sous l'action de l'échange convectif avec l'extérieur. Le temps de refroidissement pour le réacteur simulé est assez élevé en raison de la faible conductivité thermique de l'hydrure et à la non optimisation du circuit de refroidissement. Dans la dernière section on présentera l'influence de la technologie de l'échangeur sur le comportement thermique du réservoir (le temps de retour du système à l'équilibre).

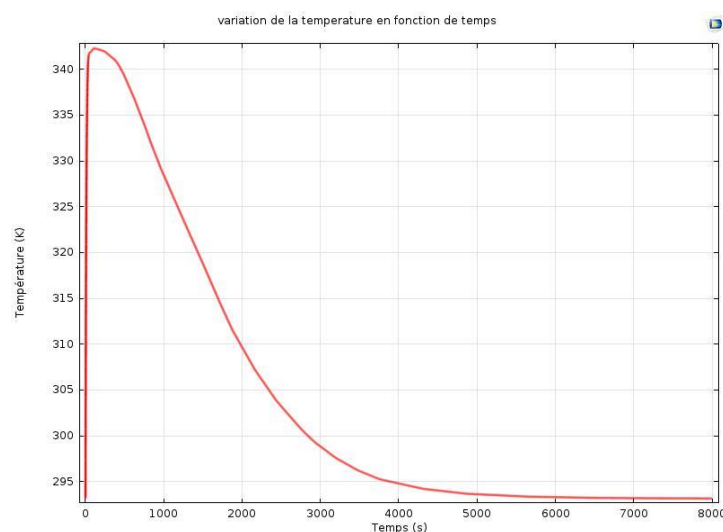


FIGURE 3.4 – Variation de la température en fonction du temps

La figure 3.5 représente les résultats obtenus par notre modèle, comparés à ceux de Jemni et al [6].

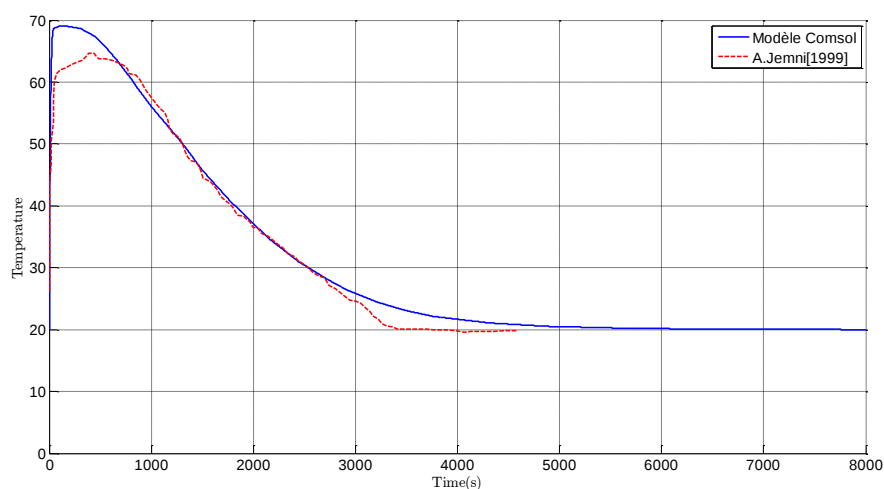


FIGURE 3.5 – Comparaison des deux modèles

La figure 3.6 visualise l'évolution spatiotemporelle de la température à l'intérieur du réservoir. On constate qu'elle augmente rapidement pour atteindre une valeur maximale de $342K$ 3.6(b) en $500s$ pour tendre ensuite progressivement vers la température du fluide qui est de $293K$ 3.6(e).

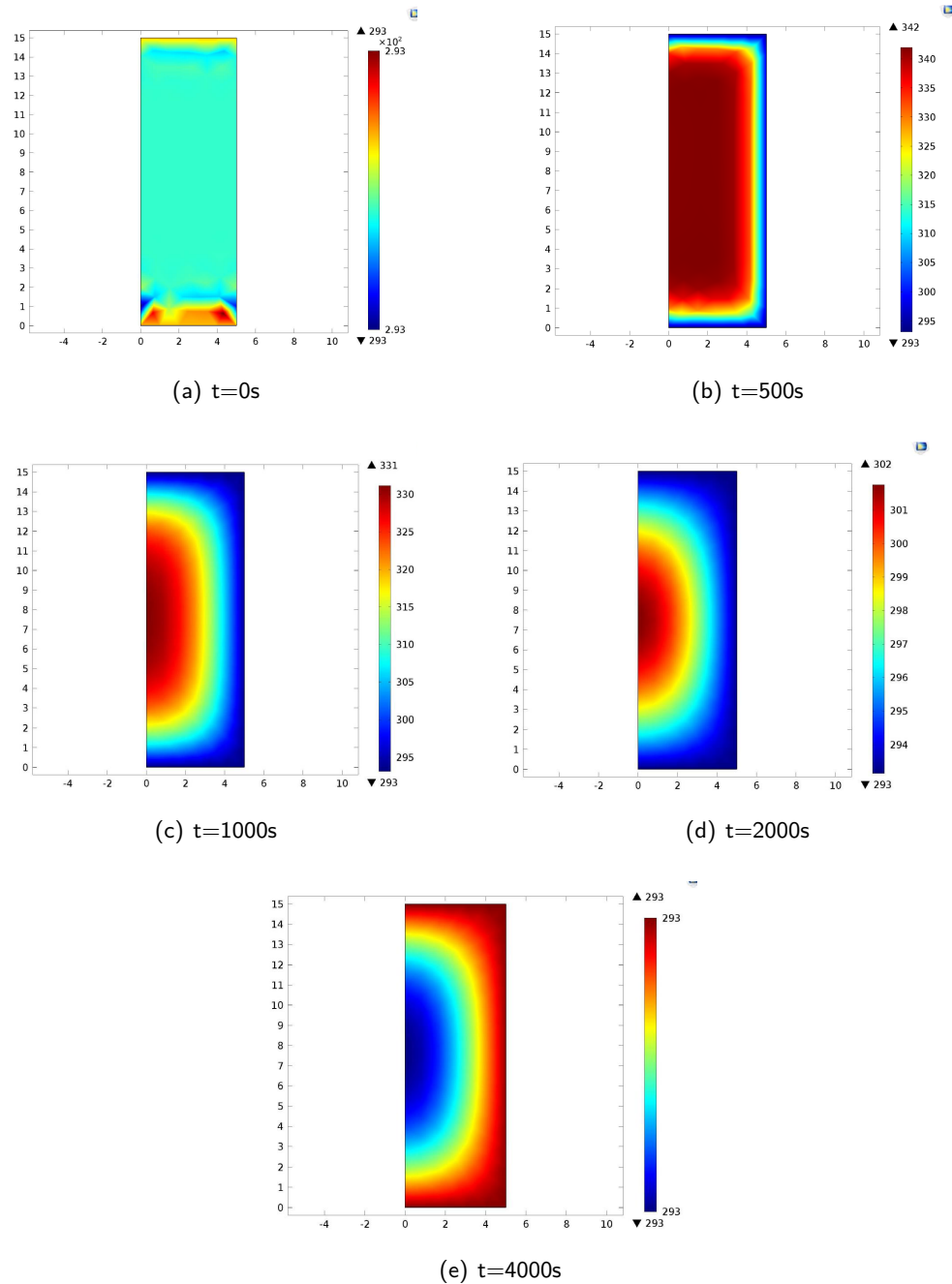


FIGURE 3.6 – Variation spatiotemporelle de la température

La figure 3.7 illustre l'évolution de la quantité d'hydrogène absorbée au cours du temps. Après un accroissement rapide dû à un fort gradient de pression entre la pression d'équilibre et la pression imposée, le taux d'absorption se stabilise à un taux de 1.42% pour l'alliage considéré. Ce résultat est en accord avec celui obtenu par Boukhari et al [33].

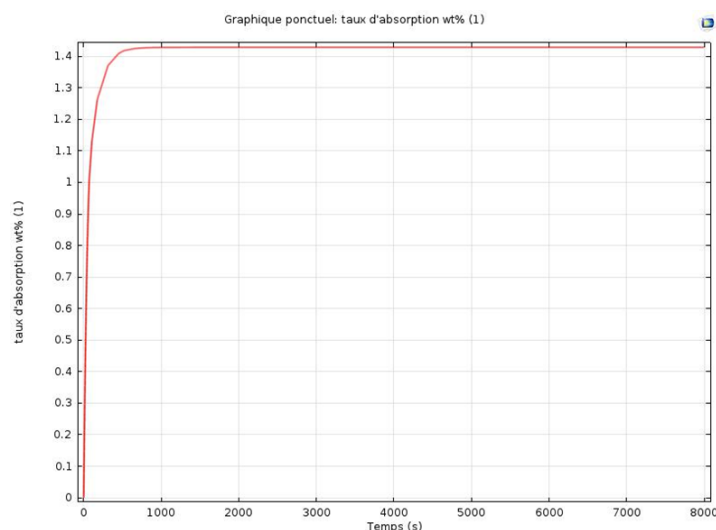


FIGURE 3.7 – Quantité d'hydrogène absorbée en fonction du temps

La figure 3.8, correspondant au chargement du réservoir, présente l'évolution de la température dans le lit de l'hydruire à différentes distances de la section centrale du réservoir.

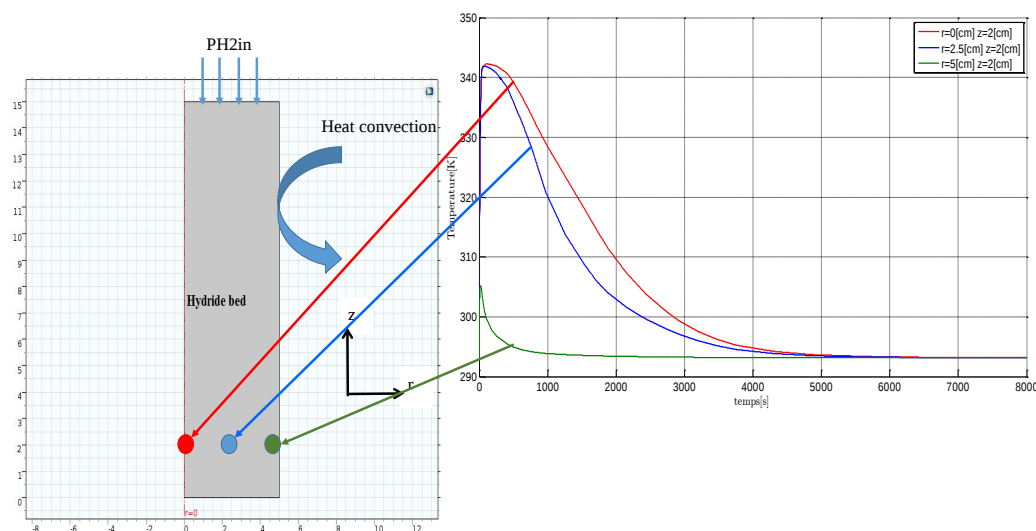


FIGURE 3.8 – Variation de la température en fonction du rayon

On constate que la température maximale est rapidement atteinte dans la plupart du lit. Cependant, le temps de retour du système à l'équilibre diffère selon la distance avec la paroi externe du réservoir (surface d'échange avec le milieu ambiant). Plus on s'approche de la paroi du réservoir, plus le temps de retour à l'équilibre est rapide.

3.4/ INFLUENCE DE DIFFÉRENTS PARAMÈTRES SUR LE COMPORTEMENT THERMIQUE DU RÉSERVOIR

Afin d'étudier la réponse du modèle aux variations des paramètres expérimentaux, nous avons effectué des simulations en faisant varier la pression d'alimentation en hydrogène, la porosité et la nature de la paroi.

3.4.1/ INFLUENCE DE LA PRESSION D'ALIMENTATION

Les figures 3.9 et 3.10 représentent respectivement l'évolution temporelle du ratio atomique (H/M) et de la température pour différentes pressions d'alimentation du réservoir qui sont prises aux coordonnées suivantes ($r=0$ [cm], $z=2$ [cm]). Sur la figure 3.9, on constate que la vitesse d'absorption est monotone croissante à la pression d'alimentation. Plus la pression d'alimentation est élevée, plus la cinétique est rapide. Par ailleurs, plus la pression d'alimentation augmente plus le retour à l'état d'équilibre est rapide comme le montre la figure 3.10. Ce comportement est engendré par le libre parcours moyen des molécules de gaz qui est plus petit que la taille des pores au fur et à mesure que la pression augmente ce qui entraîne une haute conductivité thermique effective [34].

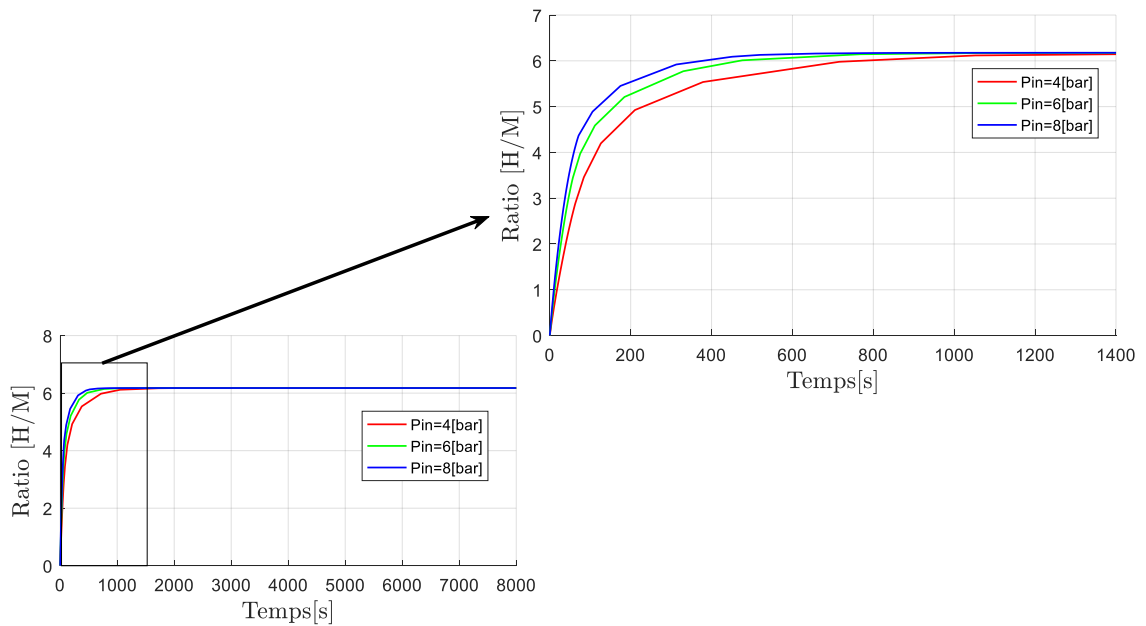


FIGURE 3.9 – Influence de la pression sur la cinétique d'absorption

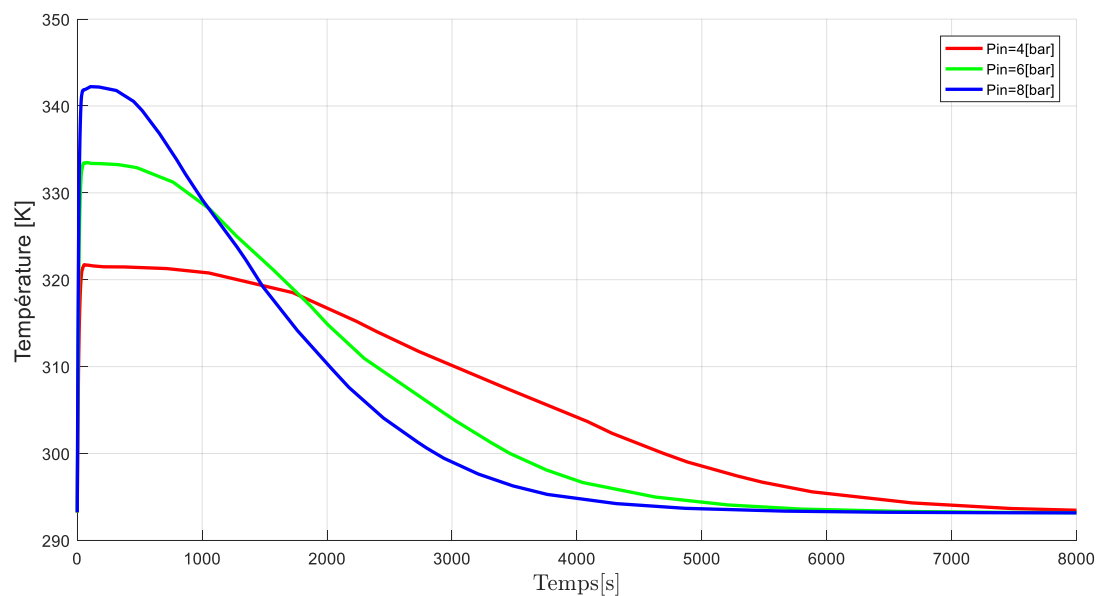


FIGURE 3.10 – Influence de la pression sur le comportement thermique de l'hydrure

3.4.2/ INFLUENCE DE LA POROSITÉ

La figure 3.11 représente l'influence de la porosité sur le comportement du réservoir. Lorsque la porosité augmente cela induit une augmentation de la cinétique d'absorption (figure 3.11(a)). En effet, à faible porosité, la conductivité effective augmente, le gradient thermique est moins élevé et l'évacuation des calories est plus rapide (figure 3.11(b)).

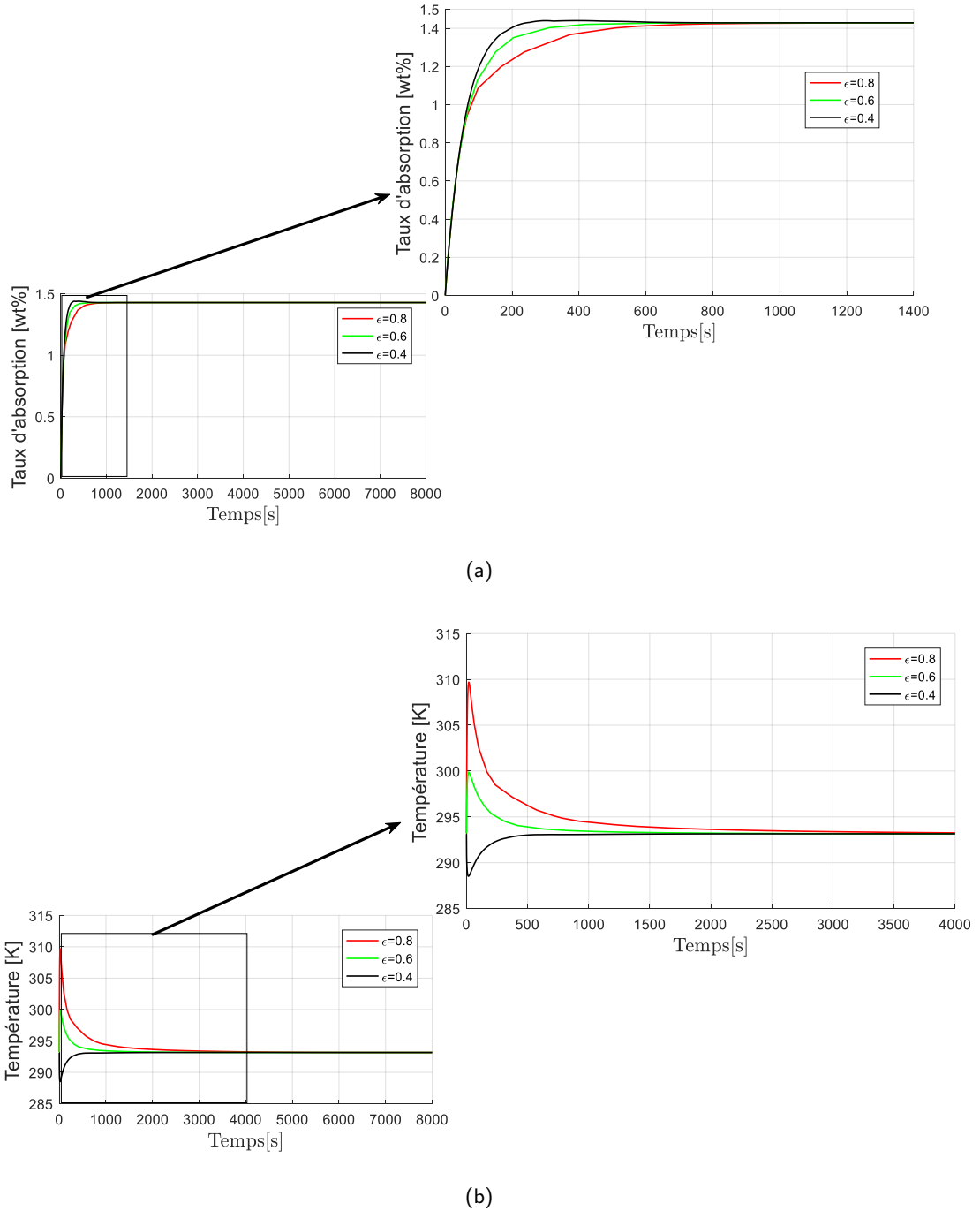
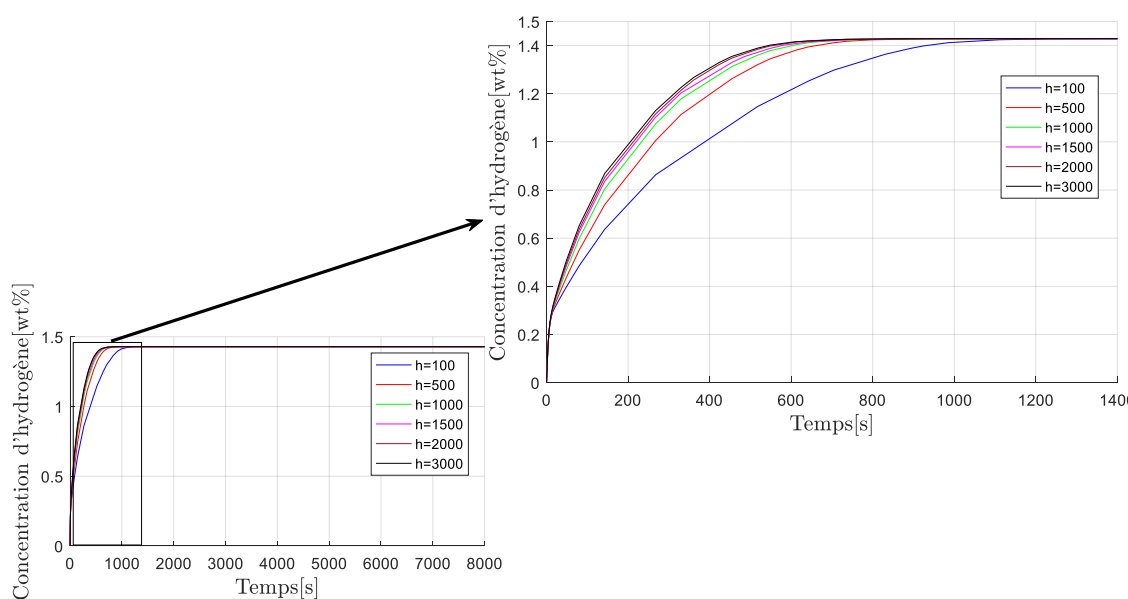


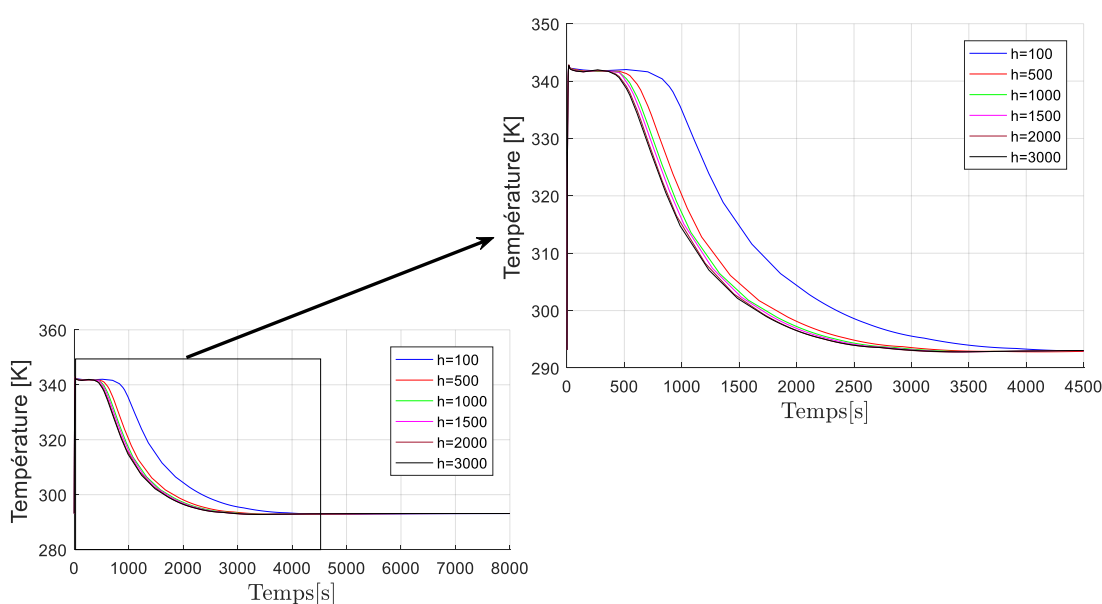
FIGURE 3.11 – Influence de la porosité sur le comportement thermique du réservoir

3.4.3/ INFLUENCE DU COEFFICIENT D'ÉCHANGE

Pour étudier l'influence du coefficient d'échange convectif global h_{paroi} (choix du matériau composant la coque du réservoir) qui est pris en compte dans le modèle par h , des simulations ont été effectuées avec h variant de 100 à 3000 $[W/(m^2.K)]$.



(a)



(b)

FIGURE 3.12 – Influence du coefficient d'échange sur le comportement thermique du réservoir

A partir de la valeur de $h = 500 \text{ [W/(m}^2 \cdot \text{K)]}$, le taux d'absorption varie très peu avec l'augmentation du coefficient d'échange comme l'indique la figure 3.12(a). En revanche, ce dernier a un impact direct sur la quantité de calories évacuées et par conséquent sur le temps de retour du système à l'équilibre (figure 3.12(b)). La température de l'hydrure converge plus rapidement vers la température du fluide caloporteur avec l'augmentation du coefficient d'échange. La faible variation du temps de charge est due aux faibles conductivités thermiques de l'hydrogène et du composé intermétallique qui empêchent le transfert de la chaleur aux

parois (ces valeurs sont intrinsèques aux composant).

L'étude paramétrique nous a permis de mettre en évidence le caractère influent du coefficient d'échange en paroi dans la simulation des cycles d'absorption. Ainsi, le choix du coefficient global de transfert de chaleur doit être basé sur le temps d'absorption. Par conséquent, pour remplir rapidement un réservoir, il est préconisé d'utiliser des matériaux ayant une conductivité thermique élevée.

Afin de réduire le temps de charge, une autre méthode consiste à utiliser un échangeur thermique interne. La géométrie cylindrique du réservoir a été conservée et un échangeur de chaleur tubulaire a été intégré. Le diamètre du réservoir est légèrement plus grand pour conserver la même quantité de matière de l'intermétallique 3.13. Nous avons utilisé de l'eau avec un débit de 1 l/min comme fluide caloporteur.

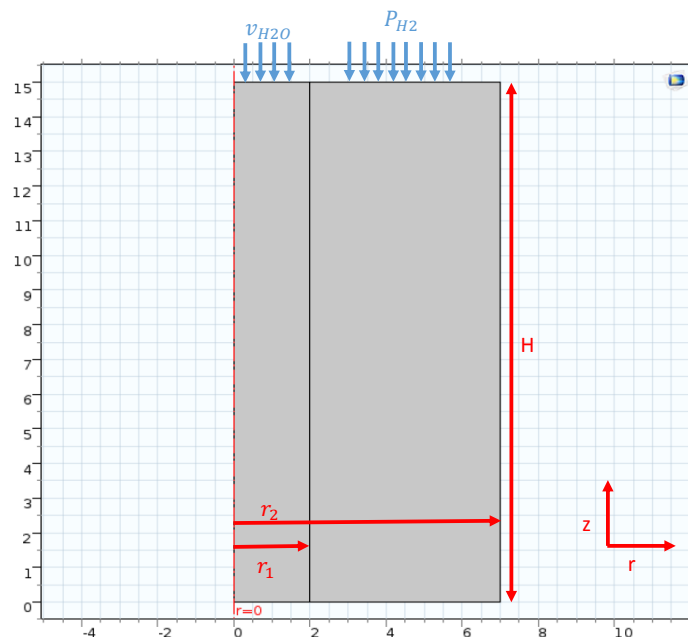


FIGURE 3.13 – Modèle avec circuit caloporteur

Les lois du premier modèle sont conservées et appliquées dans le cas du nouveau modèle. Les conditions initiales et les conditions aux limites sont indiquées sur la figure 3.14 :

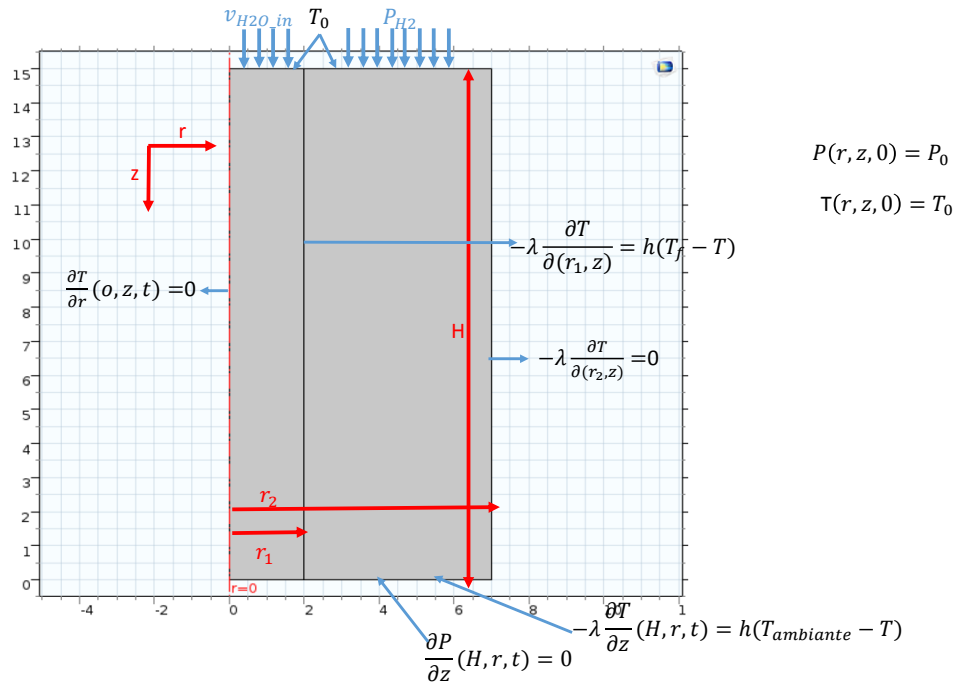


FIGURE 3.14 – Conditions initiales et aux limites

Les résultats obtenus par simulation sont représentés sur les figures Figures 3.15 à 3.17. L'utilisation d'une convection forcée influence directement le temps de charge (figure 3.15). Le remplissage du réservoir est plus rapide. Il se traduit par l'évacuation rapide des calories générées par la réaction d'hydruration (retour rapide du système à son état d'équilibre comme l'indique la figure 3.16).

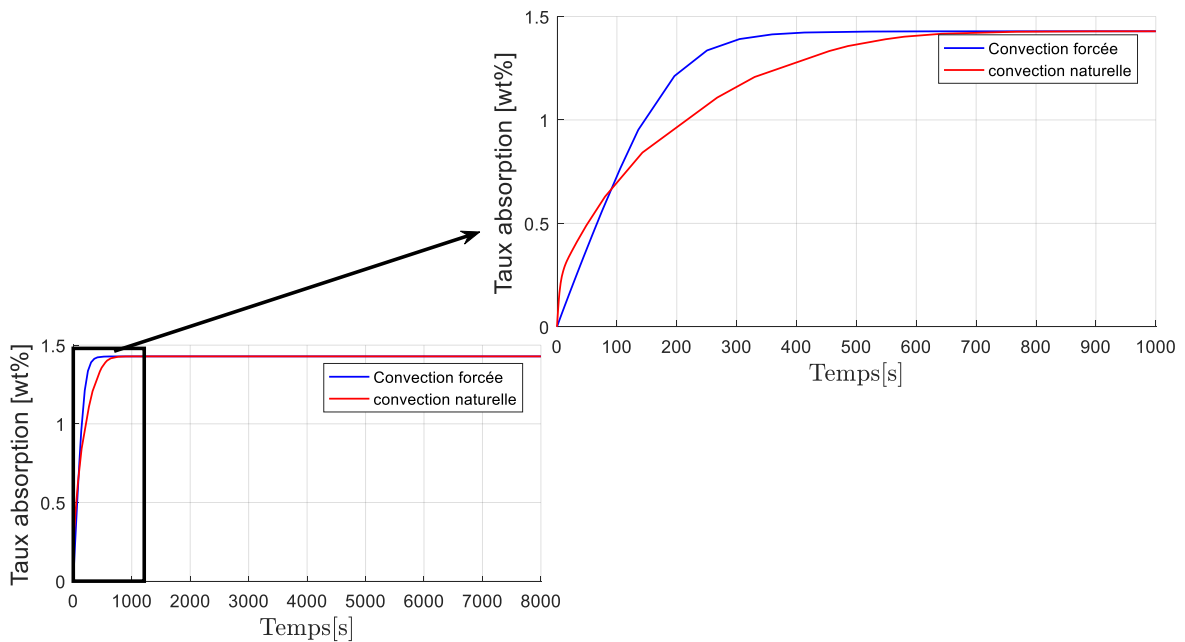


FIGURE 3.15 – Variation du temps de charge

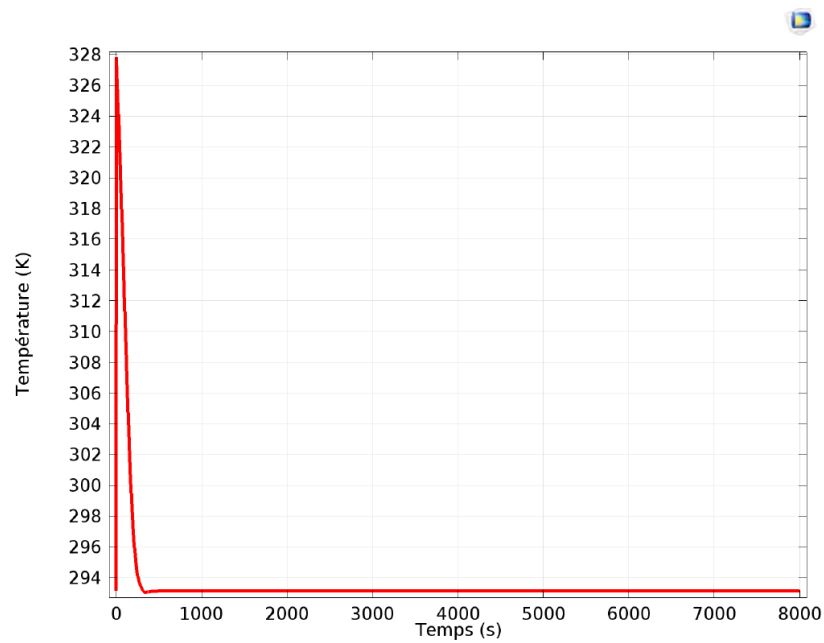


FIGURE 3.16 – Variation de la température de l'hydrure

La figure 3.17 représente l'évolution de la température dans le fluide pour un débit de $1[Nl/min]$. L'augmentation de la température dans le circuit caloporteur traduit les calories cédées par l'hydrure au fluide.

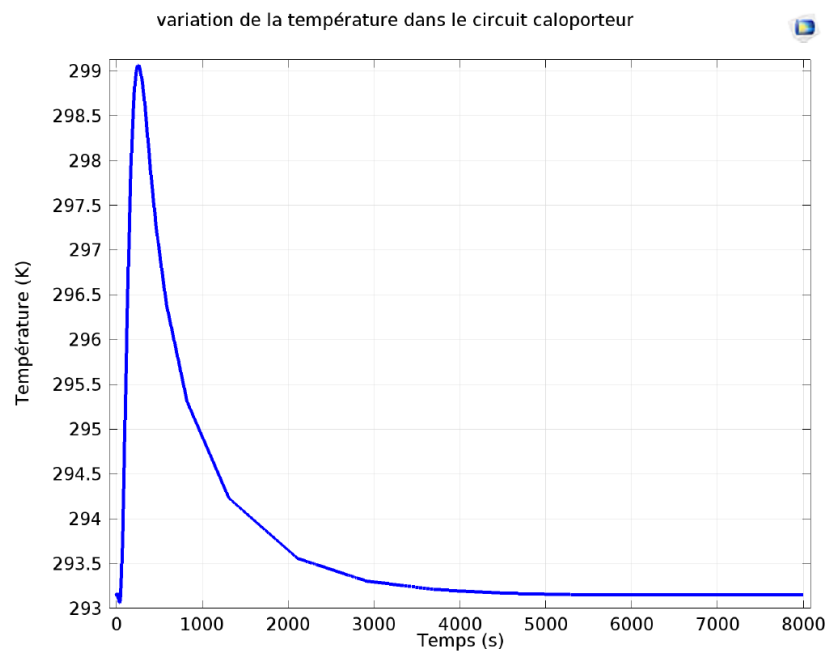


FIGURE 3.17 – Variation de la température du fluide caloporteur

3.5/ CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons développé, par l'intermédiaire d'un outil numérique, un modèle décrivant le processus d'absorption de l'hydrogène. Nous avons d'abord présenté, la théorie et les équations régissant les transferts de masse et de chaleur dans le réservoir. Ensuite, un modèle mathématique bidimensionnel décrivant les différents phénomènes lors de l'absorption de l'hydrogène a été implémenté dans le logiciel « comsol multiphysics ». L'ensemble de ces éléments a permis la modélisation du comportement thermique du réservoir. Dans un premier temps, l'évacuation des calories produites par la réaction exothermique est effectuée par convection naturelle. Les résultats de simulation présentent un bon accord avec ceux de la littérature. L'influence des différents paramètres tels que la pression, la porosité et le coefficient d'échange ont été étudiés. Les résultats indiquent la nécessité de la prise en compte de ces paramètres lors de la conception d'un réservoir à hydrure. L'augmentation rapide de la température dans le lit d'hydrure pendant l'hydruration nécessite un système de refroidissement plus adapté. Il nous a conduit, dans un deuxième temps, à simuler le réservoir équipé d'un échangeur de chaleur placé en son centre. Nous avons ainsi montré qu'un échangeur interne (en contact direct avec le cœur des hydrures) est plus efficace pour la gestion des échanges thermiques par rapport à un réservoir où le transfert de chaleur s'effectue seulement par convection naturelle. Le comportement thermique du réservoir est fortement influencé par le moyen d'évacuation des calories (convection naturelle ou forcée). Le modèle développé peut s'appliquer à l'étude des différentes géométries de l'échangeur interne du réservoir afin de proposer une conception optimale pour la gestion des échanges thermiques.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] P.W. Fisher and J.S. Watson. Modeling and evaluation of designs for solid hydrogen storage beds. *Int. J. Hydrogen Energy*, 8(2) :109–119, 1983.
- [2] I ELOSERY. A comparative study of “in-out” and “out-in” hydrogen reaction alternatives for metal hydride beds using RET 1 computer code. *Int. J. Hydrogen Energy*, 9(5) :421–424, 1984.
- [3] M. Ram Gopal and S. Srinivasa Murthy. Prediction of heat and mass transfer in annular cylindrical metal hydride beds. *Int. J. Hydrogen Energy*, 17(10) :795–805, 1992.
- [4] M. Ram Gopal and S. Srinivasa Murthy. Studies on heat and mass transfer in metal hydride beds. *Int. J. Hydrogen Energy*, 20(11) :911–917, 1995.
- [5] A. Jemni and S. Ben Nasrallah. Study of two-dimensional heat and mass transfer during absorption in a metal-hydrogen reactor. *Int. J. Hydrogen Energy*, 20(1) :43–52, 1995.
- [6] Abdelmajid Jemni, Sassi Ben Nasrallah, and Jilani Lamloumi. Experimental and theoretical study of a metal-hydrogen reactor. *Int. J. Hydrogen Energy*, 24(7) :631–644, 1999.
- [7] Mahmut D. Mat and Yüksel Kaplan. Numerical study of hydrogen absorption in an LaNi_5 hydride reactor. *Int. J. Hydrogen Energy*, 26(9) :957–963, 2001.
- [8] Kemal ALDAŞ. Numerical Analysis of Hydrogen Storage in Metal-Hydride Beds. *Turkish J. Eng. Environ. Sci.*, 26(2) :201–208, 2002.
- [9] U. Mayer, M. Groll, and W. Supper. Heat and mass transfer in metal hydride reaction beds : Experimental and theoretical results. *J. Less Common Met.*, 131(1) :235–244, 1987.
- [10] Muhittin Bilgili and Ö. Ercan Ataer. Numerical analysis of hydrogen absorption in a P/M metal bed. *Powder Technol.*, 160(2) :141–148, 2005.
- [11] SA Gadre, AD Ebner, and SA Al-Muhtaseb. Practical modeling of metal hydride hydrogen storage systems. *Ind. Eng.*, 2003.
- [12] Faouzi Askri, Abdelmajid Jemni, and Sassi Ben Nasrallah. Prediction of transient heat and mass transfer in a closed metal hydrogen reactor. *Int. J. Hydrogen Energy*, 29(2) :195–208, 2004.
- [13] Man Yeong Ha, In Kyu Kim, Ha Doo Song, Sikyong Sung, and Dong Hyuk Lee. A numerical study of thermo-fluid phenomena in metal hydride beds in the hydriding process. *Int. J. Heat Mass Transf.*, 47(14) :2901–2912, 2004.
- [14] Abdulkadir Dogan, Yüksel Kaplan, and T. Nejat Veziroglu. Numerical investigation of heat and mass transfer in a metal hydride bed. *Appl. Math. Comput.*, 150(1) :169–180, 2004.
- [15] S. Mazumdar, M. Ram Gopal, and S. Bhattacharyya. Thermodynamic analysis and optimization of compressor-driven metal hydride cooling systems. *Int. J. Hydrogen Energy*, 30(6) :631–641, 2005.
- [16] A. Demircan, M. Demiralp, Y. Kaplan, M.D. Mat, and T.N. Veziroglu. Experimental and theoretical analysis of hydrogen absorption in $\text{LaNi}_5\text{-H}_2$ reactors. *Int. J. Hydrogen Energy*, 30(13) :1437–1446, 2005.

- [17] Eustathios S. Kikkinides, Michael C. Georgiadis, and Athanasios K. Stubos. Dynamic modelling and optimization of hydrogen storage in metal hydride beds. *Energy*, 31(13) :2428–2446, 2006.
- [18] P. Muthukumar, U. Madhavakrishna, and Anupam Dewan. Parametric studies on a metal hydride based hydrogen storage device. *Int. J. Hydrogen Energy*, 32(18) :4988–4997, 2007.
- [19] Arvind Kumar Phate, M. Prakash Maiya, and S. Srinivasa Murthy. Simulation of transient heat and mass transfer during hydrogen sorption in cylindrical metal hydride beds. *Int. J. Hydrogen Energy*, 32(12) :1969–1981, 2007.
- [20] S. Mellouli, F. Askri, H. Dhaou, A. Jemni, and S. Ben Nasrallah. A novel design of a heat exchanger for a metal-hydrogen reactor. *Int. J. Hydrogen Energy*, 32(15) :3501–3507, 2007.
- [21] Maxime Botzung, Serge Chaudourne, Olivier Gillia, Christian Perret, Michel Latroche, Annick Percheron-Guegan, and Philippe Marty. Simulation and experimental validation of a hydrogen storage tank with metal hydrides. *Int. J. Hydrogen Energy*, 33(1) :98–104, 2008.
- [22] F. Askri, M. Ben Salah, A. Jemni, and S. Ben Nasrallah. Heat and mass transfer studies on metal-hydrogen reactor filled with $\text{MmNi}_4.6\text{Fe}_{0.4}$. *Int. J. Hydrogen Energy*, 34(16) :6705–6711, 2009.
- [23] Feng Ye, Jinsheng Xiao, Binxiang Hu, Pierre Benard, and Richard Chahine. Implementation for Model of Adsoptive Hydrogen Storage Using UDF in Fluent. *Phys. Procedia*, 24 :793–800, 2012.
- [24] A. Freni, F. Cipiti, and G. Cacciola. Finite element-based simulation of a metal hydride-based hydrogen storage tank. *Int. J. Hydrogen Energy*, 34(20) :8574–8582, 2009.
- [25] Tim M. Brown, Jacob Brouwer, G. Scott Samuelsen, Franklin H. Holcomb, and Joel King. Accurate simplified dynamic model of a metal hydride tank. *Int. J. Hydrogen Energy*, 33(20) :5596–5605, 2008.
- [26] Sharad D. Patil and M. Ram Gopal. Analysis of a metal hydride reactor for hydrogen storage. *Int. J. Hydrogen Energy*, 38(2) :942–951, 2013.
- [27] Hyun-goo Kang, Dong-you Chung, Yun Hee Oh, Min Ho Chang, and Sei-Hun Yun. Experimental comparison on heat transfer-enhancing component of metal hydride bed. *Fusion Eng. Des.*, 109 :965–969, 2016.
- [28] G Momen. Modélisation numérique et étude expérimentale du stockage de l'hydrogène dans des réservoirs à lit fixe adsorbants. 2006.
- [29] Haidi Li, Yuqi Wang, Ceng He, Xuyang Chen, Qiaoying Zhang, Lan Zheng, Fusheng Yang, and Zaoxiao Zhang. Design and performance simulation of the spiral mini-channel reactor during H_2 absorption. *Int. J. Hydrogen Energy*, 40 :13490–13505, 2015.
- [30] M. Kaviani. *Principles of Heat Transfer in Porous Media*. Mechanical Engineering Series. Springer New York, New York, NY, 1995.

- [31] Albin Chaise. *Etude expérimentale et numérique de réservoirs d'hydruure de magnésium*. PhD thesis, Université Joseph Fourier – Grenoble 1 Ecole doctorale de physique Thèse, 2008.
- [32] G Sandroock and G Thomas. The IEA/DOE/SNL on-line hydride databases. 72 :153–155, 2001.
- [33] Ali Boukhari and Rachid Bessa. Numerical heat and mass transfer investigation of hydrogen absorption in an annulus-disc reactor. *Int. J. Hydrogen Energy*, 40(39) :13708–13717, 2015.
- [34] Maxime Botzung, Serge Chaudourne, Olivier Gillia, Christian Perret, Michel Latroche, Annick Percheron-Guegan, and Philippe Marty. Simulation and experimental validation of a hydrogen storage tank with metal hydrides. *Int. J. Hydrogen Energy*, 33(1) :98–104, 2008.

MODÉLISATION ÉNERGÉTIQUE DU SYSTÈME RÉSERVOIR/PÀC

4.1/ INTRODUCTION

Le principe de couplage entre une PàC et un réservoir à hydrure repose sur les échanges thermiques entre ces deux sources. Lors du fonctionnement de la PàC, environ 50 % de l'énergie générée l'est sous forme de chaleur qui peut être utilisée dans le réservoir pour extraire l'hydrogène et ainsi assurer le débit requis pour alimenter la PàC.

Il existe différentes façons de réaliser le couplage thermique entre ces deux sources suivant la technologie de pile utilisée. Pour les applications basse température, la solution la plus répandue est l'utilisation d'un fluide caloporteur [1–6] pour faire transiter les calories de la pile vers le réservoir à hydrure.

Anggito et al [7] ont étudié le couplage thermique entre une PEMFC et un réservoir à hydrure ($LaNi_5$), le transfert des calories est réalisé à l'aide des caloducs. Ces caloducs forment un pont thermique passif entre la pile et le réservoir, ce qui permet d'augmenter l'efficacité des transferts thermiques en minimisant l'énergie dissipée. Dans une étude similaire, Garrier et al [8] ont réutilisés la chaleur évacuée par la réaction d'absorption en la stockant dans un matériau à changement de phase (MCP) lors de la désorption. L'utilisation de MCP a permis d'augmenter le rendement du réservoir de 37% à 69%. Pour les piles dites à haute température, l'utilisation de l'air de la cathode comme source de chaleur pour l'extraction de l'hydrogène du réservoir est très répandue [9–11]. Récemment, un nouveau système a été proposé par Zhixiang et al [12] dans lequel le stockage de l'hydrogène est directement intégré dans la structure de la pile à combustible. Des conteneurs d'hydrures métalliques sous la forme de plaques de refroidissement sont assemblés entre chaque paire de cellules de l'empilement, de sorte que la chaleur puisse être transférée directement. Un stack de 10 cellules et de 11 conteneurs à hydrure a été réalisé. Les résultats expérimentaux montrent que ce système permet une meilleure gestion de la chaleur de la PàC.

Dans ce chapitre, nous présenterons d'une part, une description générale des différents types de pile à combustible ainsi que les différentes technologies d'échangeurs thermiques et de leurs fonctionnements. Une attention particulière sera portée sur la pile à combustible PEM. Et d'autre part, une modélisation énergétique des différents parties qui constituent un système composé d'une PàC, d'un réservoir d'hydrure et d'un échangeur thermique sera développée. La validation du modèle du réservoir à hydrure sera réalisée en se basant sur l'essai expérimental concernant le réservoir $n^{\circ}3$.

4.2/ PILES À COMBUSTIBLE (PÀC)

Depuis le début du XXe siècle, la conversion de l'énergie chimique en énergie électrique est devenue plus importante en raison d'une augmentation de l'utilisation de l'électricité. L'un des principaux facteurs qui ont influé le développement des PàC a été la préoccupation croissante des conséquences environnementales de l'utilisation des combustibles fossiles dans la production d'électricité et pour la propulsion des véhicules. La dépendance des pays industrialisés au pétrole est devenue évidente suite au choc pétrolier de 1974. Les PàC sont présentées comme une solution à cette dépendance aux combustibles fossiles et au problème de la pollution de l'atmosphère par les émissions toxiques. En effet, les PàC ont de meilleurs rendements de conversion de l'énergie que les moteurs thermiques (40 à 60% pour les PàC et 25 à 30% pour les moteurs thermiques) [13]. En utilisant l'hydrogène et de l'oxygène, les PàC ne produisent que de l'eau contrairement aux méthodes classiques de production d'électricité causant les émissions de gaz toxiques (CO_2 , NO_x). Les sources d'énergie renouvelables à partir du vent, du soleil et de l'eau peuvent également éliminer les pollutions. Toutefois, ces sources ne sont pas adaptées pour couvrir la charge de base électrique en raison de leur disponibilité irrégulière. La combinaison de ces sources, cependant, pour produire de l'hydrogène qui servira pour alimenter des PàC sera une option pour le stockage et la gestion future de l'électricité [14–16].

4.2.0.1/ PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DES PÀCs

Une PàC est un dispositif électrochimique qui convertit l'énergie chimique stockée dans des combustibles, tels que les hydrocarbures, l'alcool, le gaz et l'hydrogène en électricité par voie chimique par l'intermédiaire d'une série de réactions. Elle est composée de deux électrodes (anode et cathode) qui sont le siège de réactions électrochimiques et sont séparées par un électrolyte 4.1. Outre l'énergie libérée sous forme électrique, elles produisent aussi de l'eau et de la chaleur. Étant donné que le processus électrochimique ne repose pas sur un cycle de Carnot, l'efficacité peut être très élevée. Dans les applications conçues pour valoriser la chaleur du système (cogénération), les rendements pourraient atteindre 80-85% [17].

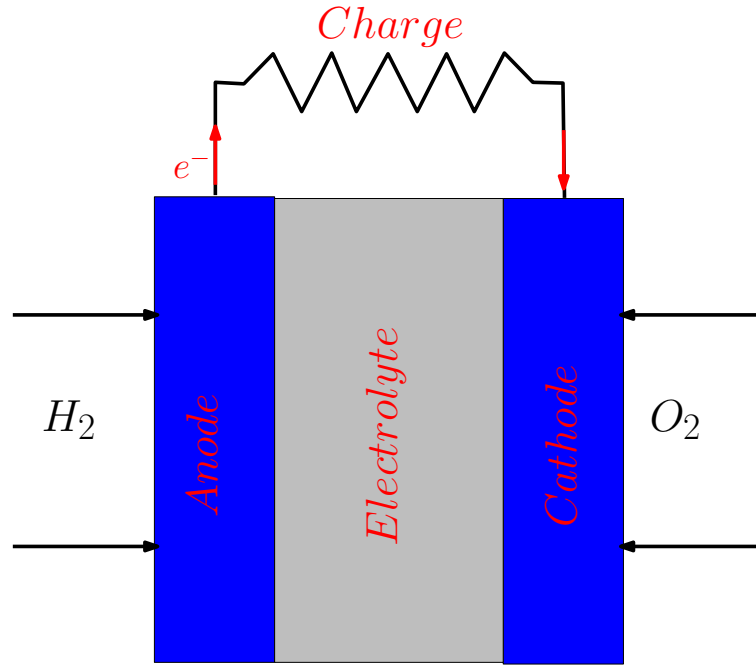
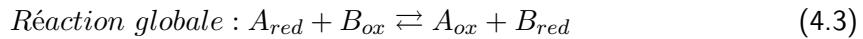
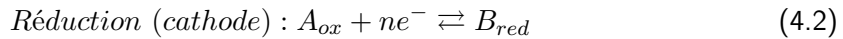
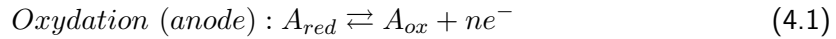


FIGURE 4.1 – Schéma général d'une cellule élémentaire de PàC à hydrogène

Dans une PàC, une réaction d'oxydo-réduction globale est divisée en deux demi-réactions qui ont lieu sur des électrodes physiquement séparées. Pour une réaction d'oxydo-réduction générique, impliquant les espèces A et B à l'équilibre, la réaction globale et deux demi-réactions peuvent être schématisées comme suit :



Où n est le nombre d'électrons impliqués dans les demi-réactions.

Les électrons transférés au cours de la réaction d'oxydoréduction se déplacent à travers le circuit extérieur, sortant de l'anode après oxydation, et entrant dans la cathode pour la réduction. Les deux demi-réactions peuvent se produire parce que les deux espaces séparés sont reliés entre eux par une phase liquide ou solide conductrice (électrolyte) capables de transférer des espèces ioniques, permettant ainsi la fermeture du circuit électrique. L'électrolyte est donc conducteur ionique alors que les électrodes sont conductrices électriques, et dans le cas de réactifs gazeux, suffisamment poreuses pour permettre le transfert des réactifs et des produits vers et à partir des sites de réaction [17].

Bien qu'une PàC soit similaire à une batterie, elle diffère en plusieurs aspects. La batterie est un dispositif de stockage d'énergie, où toute l'énergie disponible est stockée dans la batterie elle-même. Elle cessera de produire de l'énergie électrique (décharge) lorsque les réactifs sont consommés. Une PàC, est un dispositif de conversion d'énergie auquel le combustible et l'oxydant sont alimentés en continu. La PAC peut produire un courant électrique aussi longtemps qu'elle est alimentée en espèces réactives [18].

4.2.0.2/ CLASSIFICATION DES PÀCs

Il existe six types de PàC : PàC à membrane échangeuse de protons (PEMFC), PàC alcaline (AFC), pile à acide phosphorique (PAFC), la pile à carbonates fondus (MCFC), PàC à oxyde solide (SOFC) et PàC à méthanol direct (DMFC) [19]. Leur classification se fait généralement selon la nature de l'électrolyte, car celui-ci détermine d'une part, la température de fonctionnement de la PàC, et d'autre part, le type d'ions assurant la conduction ionique.

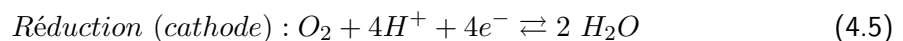
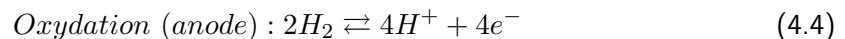
Le tableau 4.1 rapporte la classification des différents types de PàC avec leurs caractéristiques techniques.

PàC	Électrolyte (Ions échangés)	Catalyseur	Combustible	oxydant	Température (°C)
PEM	membrane polymère (H^+)	Pt	H_2	O_2 /air	40-90
AFC	KOG (OH^-)	Pt/Pd Ni	H_2	O_2 /air	60-220
PAFC	Acide phosphorique (H^+)	Pt	H_2	O_2 /air	160-200
MCFC	Li et K carbonate (CO_3^{2-})	Ni	H_2	O_2 /air	600-700
SOFC	Zr (O^{2-})	-	H_2	O_2 /air	600-1000
DMFC	membrane polymère (H^+)	Pt Pt-Ru	CH_3OH	O_2 /air	90-130

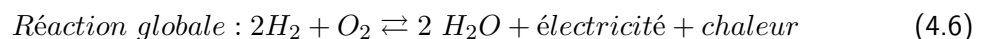
TABLE 4.1 – Différents types de PàC [19]

4.2.0.3/ LA PILE À COMBUSTIBLE À MEMBRANE ÉCHANGEUSE DE PROTON(PEMFC)

Parmi les nombreuses technologies différentes résumées dans 4.2.0.2, les piles à combustible à membrane échangeuse de proton (PEMFC) sont aujourd'hui les plus utilisées pour les applications mobiles et portables. Cela est dû à leur compacité, leur faible poids, leur densité de puissance élevée et leur faible température de fonctionnement (typiquement 60-80 °C), ce qui permet des démarrages rapides. Dans une PàC PEM, un combustible riche en hydrogène est injecté par l'anode, et un oxydant (généralement de l'oxygène pur ou de l'air) est introduit à travers la cathode. Les deux électrodes sont séparées par un électrolyte solide qui permet une conduction ionique tout en évitant la circulation des électrons. L'oxydation catalytique d' H_2 et la réduction catalytique d' O_2 ont lieu respectivement dans les électrodes négatives et positives.



Finalement, le bilan de la réaction globale est :



4.2.0.4/ LES DIFFÉRENTES PARTIES DE LA PEMFC

Bien que le principe de fonctionnement des PEMFC soit relativement simple, les différents éléments utilisés pour former une cellule sont très spécifiques. Chaque élément a un rôle précis et doit satisfaire de nombreuses exigences (mécanique, chimique, électrique...). Un assemblage typique d'une cellule élémentaire est donné sur la figure 4.2. L'échange de chaleur du stack

de PàC PEMFC s'effectue au niveau des plaques bipolaires à travers un fluide caloporteur (généralement de l'air ou de l'eau). Les rainures formées par les canaux de distribution des gaz au niveau des plaques bipolaires permettent d'optimiser l'échange de chaleur. Le rôle ainsi que la composition détaillée des éléments constituant d'une PàC sont donnés en annexe B.

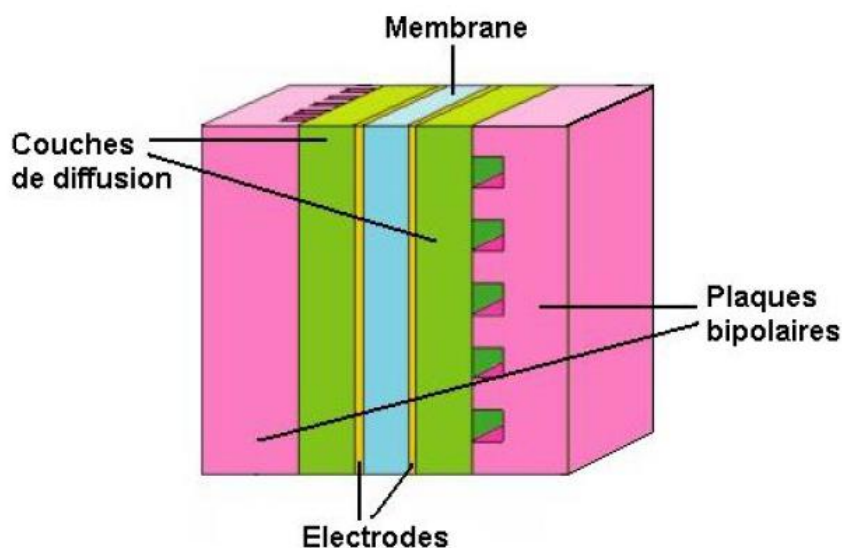


FIGURE 4.2 – Les différentes parties constituant une PàC [20]

4.3/ MODÈLE ÉNERGÉTIQUE DE LA PÀC

4.3.1/ MODÈLE ÉLECTRIQUE DE LA PÀC

Les réactions catalytiques d'oxydation de l'hydrogène à l'anode et la réduction de l'oxygène à la cathode produisent une différence de potentiel électrique entre les électrodes, qui peut être utilisée dans un circuit externe, si l'électrolyte permet le transport des ions, il constitue un obstacle au passage des électrons permettant ainsi une isolation électrique entre les deux électrodes. Du côté de l'anode, le catalyseur produit la dissociation des molécules d'hydrogène en protons (H^+) et des électrons (e^-). Les protons traversent la membrane polymère, tandis que les électrons sont acheminés au réseau électrique externe. Dans la surface de la cathode, les molécules d'oxygène réagissent avec les électrons provenant du circuit externe et les protons de la membrane pour produire de l'eau. Dans le procédé, le seul sous-produit est l'eau, en phases vapeur et liquide. La membrane doit être correctement humidifiée car sa conductivité protonique dépend directement de sa teneur en eau. Pour ce faire, les gaz d'entrée sont souvent préalablement humidifiés. La quantité d'énergie produite dans le processus électrochimique peut être calculée à partir des changements de l'énergie libre de Gibbs, qui est la différence entre l'énergie libre de Gibbs de produits et de réactifs [21] :

$$\Delta G = G_{produit} - G_{reactifs} = G_{H_2O} - G_{H_2} - G_{H_2} \quad (4.7)$$

ΔG est l'énergie libre de Gibbs ; elle représente l'énergie disponible pour le travail externe. Les valeurs de ΔG dépendent des températures et des pressions réactifs selon l'expression suivante [17] :

$$\Delta G = \Delta G^0 - RT \ln \left[\frac{P_{H_2} P_{O_2}^{0.5}}{P_{H_2O}} \right] \quad (4.8)$$

Où R est la constante universelle des gaz parfaits, P_{H_2} est la pression partielle de l'hydrogène, P_{O_2} est la pression partielle d'oxygène, P_{H_2O} est la pression partielle de vapeur d'eau et ΔG^0 représente la variation de l'énergie de Gibbs à la pression standard (1 bar) qui varie avec la température de la PàC (T) .

Les valeurs de l'énergie libre de Gibbs à différentes températures sont présentées dans le tableau 4.2.

état de l'eau	Température (°C)	ΔG^0
Liquide	25	-237.2
Liquide	80	-228
Gaz	80	-226.1
Gaz	100	-225.2
Gaz	200	-220.4

TABLE 4.2 – Variation de ΔG dans les conditions standards de pression (1bar) [22]

Le signe négatif de ΔG_0 implique que la réaction libère de l'énergie. Si les processus électrochimiques qui ont lieu dans la cellule étaient réversibles, toute l'énergie libre de Gibbs pourrait être convertie en énergie électrique pour le circuit externe. Dans ce cas-là, pour chaque mole d'hydrogène, deux moles d'électrons circulent à travers le circuit électrique créant un travail électrique, W_{el} qui est donné par :

$$W_{el} = qE \quad (4.9)$$

Avec E exprimant la différence de potentiel entre la cathode et l'anode ($E_c - E_a$), et (q) est la charge totale transportée, qui peut être exprimée en tant que produit du nombre de moles d'électrons transférés (n) par la constante de Faraday (F) :

$$q = nF \quad (4.10)$$

La variation de l'énergie libre de Gibbs s'écrit comme suit :

$$-\Delta G = W_{rev} - P\Delta V \quad (4.11)$$

Où $-\Delta G$ représente le travail réversible total obtenu à partir de la réaction (W_{rev}), diminuée par les travaux associés à tout changement de volume possible dans le système de réaction ($P\Delta V$, travail d'expansion). Étant donné que dans une réaction électrochimique ni le travail d'expansion ni aucune autre forme de travail ne sont impliquées. L'équation 4.11 devient :

$$-\Delta G = W_{ele,rev} \quad (4.12)$$

Par conséquent, si le système électrochimique est réversible (ou n'a pas de pertes, toute l'énergie libre peut être convertie en énergie électrique)

$$\Delta G = -nFE \quad (4.13)$$

D'où :

$$E = -\frac{\Delta G}{nF} \quad (4.14)$$

Cette équation permet de calculer le potentiel de la cellule à l'équilibre E_{eq} à partir de la variation d'énergie libre associée à la réaction d'oxydo-réduction pour une température donnée.

En remplaçant l'équation 4.8 dans 4.14, avec $n = 2$,

$$E = -\frac{\Delta G}{2F} = -\frac{\Delta G_0}{2F} - \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{P_{H_2} P_{O_2}^{0.5}}{P_{H_2O}} \right] \quad (4.15)$$

Le terme $-\frac{\Delta G_0}{2F}$ correspond à la tension théorique maximale que la PàC peut fournir, dans les conditions standards de pression et de température ($25^\circ C$, 1[bar]) :

$$-\frac{\Delta G_0}{2F} = 1.229V \quad (4.16)$$

Cette tension varie avec la température selon l'équation suivante :

$$-\frac{\Delta G_0}{2F} = 1.229 + (T - T_0) \left(\frac{\Delta S^0}{2F} \right) \quad (4.17)$$

Où T_0 est la température standard de référence (298 K), et ΔS^0 est la variation de l'entropie pour les nouvelles conditions de travail. En utilisant les relations standards de la thermodynamique concernant la variation de l'entropie [23], l'équation 4.15 devient alors :

$$E = 1.229 - 0.85 \cdot 10^{-3}(T - T_0) + 4.3 \cdot 10^{-3}T \left[\ln(P_{H_2}^*) + 1/2 \ln(P_{O_2}^*) \right] \quad (4.18)$$

Les pressions partielles à l'anode et à la cathode P_{H_2} et P_{O_2} respectivement, sont calculées par la loi de Henry donnée par :

$$P_{O_2}^* = \frac{P_{air}}{\exp\left(\frac{1.636i}{T^{1.334}}\right)} - P_{H_2O}^{sat} \quad (4.19)$$

$$P_{H_2}^* = 0.5 \frac{P_{H_2}}{\exp\left(\frac{1.636i}{T^{1.334}}\right)} - P_{H_2O}^{sat} \quad (4.20)$$

Avec $P_{H_2O}^{sat}$ la pression de saturation de l'eau qui varie en fonction de la température selon l'équation suivante [24] :

$$\log_{10}(P_{H_2O}^{sat}) = -1.69 \cdot 10^{-10} T^4 + 3.85 \cdot 10^{-7} T^3 - 3.39 \cdot 10^{-4} T^2 + 0.143 T - 20.92 \quad (4.21)$$

Avec $P_{H_2O}^{sat}$ en [KPa] et T en [K]

La tension théorique est celle d'une PàC en circuit ouvert ne débitant pas de courant. Lorsque les bornes de la PàC en circuit ouvert sont reliées à une charge, traversée par un courant d'intensité " i ", la tension aux bornes de la pile diminue par rapport à la tension théorique suite aux phénomènes de pertes dont on distingue trois formes :

- Pertes d'activation.
- Pertes ohmiques.
- Pertes de concentration.

4.3.1.1/ PERTES D'ACTIVATION

Les pertes d'activation sont importantes à des courants faibles, elles reflètent le fait que la cellule nécessite une certaine quantité d'énergie pour démarrer la circulation d'électrons en créant/brisant les liaisons chimiques, à la fois dans l'anode et la cathode [25]. Cela produit une chute de tension importante à faibles densités de courant dans les deux électrodes. Il convient de noter que l'oxydation de l'hydrogène à l'anode est considérablement plus rapide que la réduction de l'oxygène à la cathode. Par conséquent, la dynamique des pertes d'activation est toujours dominée par la cathode. La relation entre les pertes d'activation et la densité de courant peut être décrite en utilisant l'équation de Tafel [23].

$$V_{act} = A \ln \left(\frac{i}{i_0} \right) \quad (4.22)$$

Avec i_0 le courant d'échange, i la densité de courant de la PàC, i est défini en fonction de la surface active A_{cell} et du courant I de la PàC comme suit :

$$i = \frac{I}{A_{cell}} \quad (4.23)$$

La constante A est plus élevée pour des réactions électrochimiques lentes et i_0 est plus élevé pour des réactions rapides. L'équation de Tafel est valable uniquement pour $i > i_0$. Pour une PàC à l'hydrogène pur, A est donnée par :

$$A = \frac{RT}{2\alpha F} \quad (4.24)$$

Où α est le coefficient de transfert de charge et représente la quantité d'énergie électrique appliquée, qui est exploitée en modifiant la vitesse d'une réaction électrochimique. Sa valeur dépend de la réaction mise en jeu et le matériau de l'électrode, et se situe dans la plage de [0-1] [26].

4.3.1.2/ PERTES OHMIQUES

Les pertes ohmiques sont dues, à la résistance exercée par la membrane polymère aux transferts des protons et à la résistance induite par l'électrode et la plaque collectrice aux transferts d'électrons. Cette chute de tension est proportionnelle à la densité de courant. Par

conséquent, ces pertes s'étalent sur une large plage de fonctionnement, la chute de tension s'écrit :

$$V_{ohm} = i \cdot R_{ohm} \quad (4.25)$$

Avec R_{ohm} , la résistance électrique interne $\Omega \text{ cm}^2$. Ces pertes dépendent fortement de l'humidité de la membrane [27] et de la température de la pile [28]. Plusieurs études [29, 30] ont montrées que la résistance ohmique est dépendante de la conductivité de la membrane $\sigma_m (\Omega \text{ cm})^{-1}$,

4.3.1.3/ PERTES DE CONCENTRATION

Nous avons vu à partir de l'équation de Nernst 4.18 que le potentiel d'une pile à l'équilibre pouvait être prédit à partir de la connaissance de la pression des gaz réactifs, c'est-à-dire de leur concentration. Une baisse de la concentration des réactifs entraîne ainsi une diminution de ce potentiel. Ce phénomène est observé lorsque la consommation des réactifs est limitée par le débit des gaz : on atteint un seuil de courant limite au-delà duquel la tension de la pile s'effondre. Kawaguchi et Pukrushpan [24, 31] proposent un modèle empirique du potentiel de concentration qui est donné par la relation suivante :

$$V_{con} = i \left(a \frac{i}{i_{lim}} \right)^b \quad (4.26)$$

Les paramètres (a et b) sont déterminés par une régression non linéaire propose par [24].

$$b = 2 \text{ et } i_{lim} = 2.2$$

Finalement, l'équation globale traduisant le comportement électrochimique statique est donnée comme suit :

$$V_{cell} = E - V_{act} - V_{ohm} - V_{con} \quad (4.27)$$

Dans le cas des PEMFC, les deux électrodes sont séparées par une membrane permettant seulement le passage des ions H^+ . Ce phénomène crée un effet dynamique, dit un effet de doubles couches. Cet effet est dû à l'énergie électrique emmagasinée entre les deux électrodes.

Cet effet peut être modélisé par un condensateur en parallèle avec la résistance de d'activation Ω_{act} et de concentration Ω_{con} . En tenant compte de l'influence de cette capacité de double couche, le circuit équivalent électrique pour la PEMFC est illustré ci-dessous (Figure 4.3) :

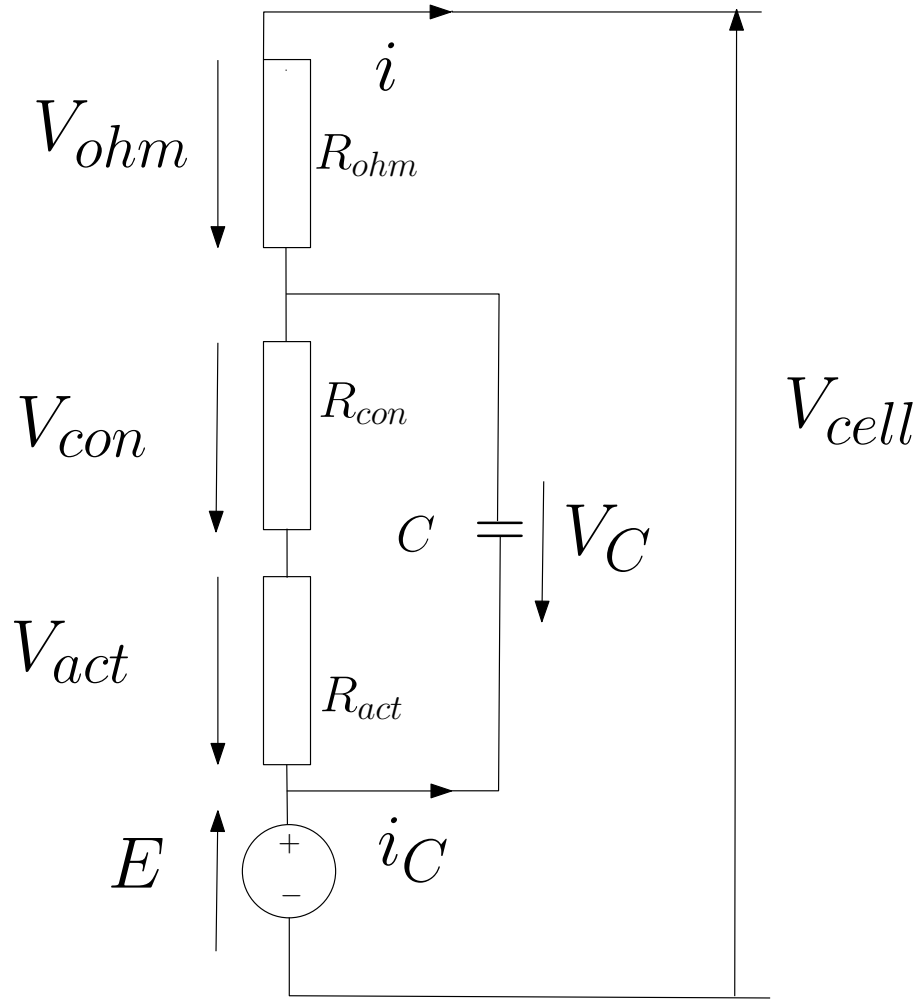


FIGURE 4.3 – Circuit électrique équivalent d'un modèle dynamique d'une PEMFC

La tension d'une cellule de PEMFC est donnée par l'équation suivante :

$$V_{cell} = E - V_{ccl} - V_{ohm} \quad (4.28)$$

Avec :

$$\frac{d(V_C)}{dt} = \frac{i}{C} - \frac{V_C}{\tau} \quad (4.29)$$

$$\tau = (R_{act} + R_{con}) C = \frac{(V_{avt} + V_{con})}{i} C \quad (4.30)$$

Avec :

- $R_{act,con}$: résistance électrique [Ω];
- C : est la capacité électrique du condensateur [F].

La puissance électrique d'un stack est donnée par l'équation suivante :

$$P_{ele} = N_{cell} V_{cell} I \quad (4.31)$$

Avec :

N_{cell} : nombre de cellules composant le stack.

I : Courant de la pile [A].

V_{cell} : la tension aux bornes de la PàC [V].

La courbe de polarisation d'une pile PEMFC ainsi que les différentes chutes de tension sont données sur la figure 4.4

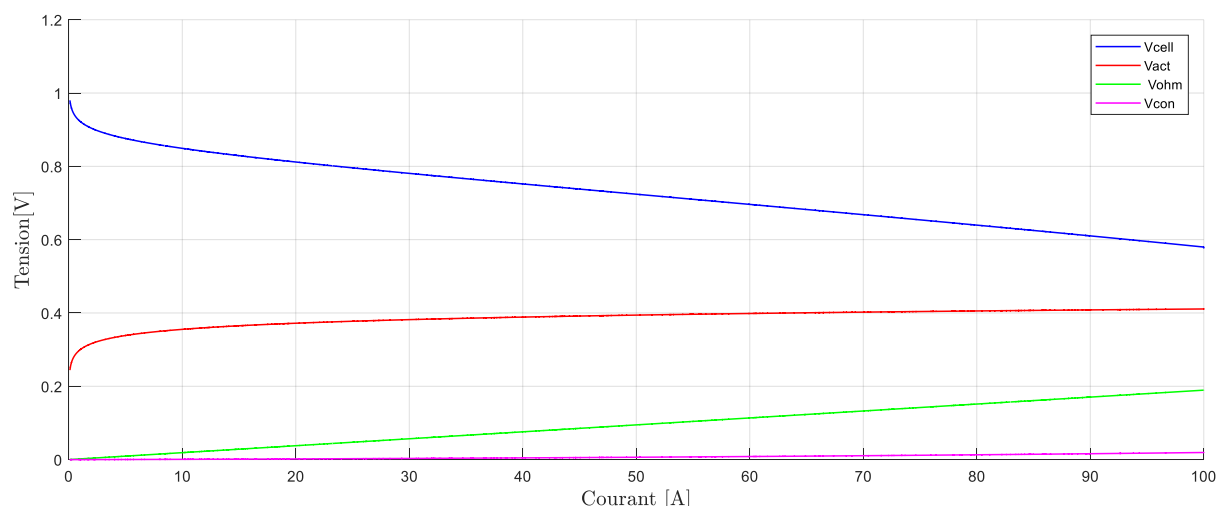


FIGURE 4.4 – Courbe de polarisation

La figure 4.4 présente une caractéristique courant tension d'une PEMFC. A faible courant, les pertes d'activation sont dominantes. À des valeurs moyennes de courant, les pertes ohmiques deviennent prépondérantes sur une large gamme. Pour des valeurs élevées du courant, les pertes de concentration dues au transport du gaz deviennent prédominantes.

4.3.1.4/ RENDEMENT DE LA PÀC

- RENDEMENT THÉORIQUE

Les rappels ci-dessus de la thermodynamique sont également utiles pour définir le concept de rendement théorique de la PàC. Si ΔG représente le travail électrique utile pouvant être obtenu à la sortie d'une PàC et ΔH l'énergie chimique des réactifs, dans ce cas le rendement théorique η_{th} peut être calculé par l'équation suivante [32] :

$$\eta_{th} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (4.32)$$

Si l'eau produite par la PàC est sous forme liquide alors dans ce cas là, le rendement théorique de la pile est donné par l'équation 4.33

$$\eta_{th} = \frac{237.3}{286} = 0.83 \quad (4.33)$$

Comme pour les moteurs à combustion interne, le rendement est généralement calculé par rapport au pouvoir calorifique inférieur du carburant (LHV) [32], pour les PàC, leurs rendement théorique peut être calculé en utilisant le pouvoir calorifique inférieur de l'hydrogène. L'équation 4.33 devient :

$$\eta_{th} = \frac{228.7}{242} = 0.94 \quad (4.34)$$

Ce dernier calcul est justifié par le fait que les moteurs à combustion interne et les PàC produisent de l'eau sous forme de vapeur. Toutefois, étant donné que certains dispositifs de récupération de la chaleur de l'évaporation pourraient être adoptés dans la conception des systèmes de PàC, et en tenant compte du fait que la valeur le pouvoir calorifique supérieur (HHV) de l'hydrogène représente toute l'énergie disponible à l'entrée du convertisseur électrochimique, l'utilisation de HHV peut être considéré comme le plus approprié pour le calcul du rendement théorique maximal d'une PàC. De l'équation 4.14, il est possible de calculer le potentiel de cellule correspondant à la totalité de l'énergie entrant dans le convertisseur en fonction de la réaction 4.6 (qui résulte être de 1,48 V). En appliquant l'équation 4.32 :

$$\eta_{th} = \frac{\frac{\Delta G}{nF}}{\frac{\Delta H}{nF}} = \frac{1.23}{1.48} = 0.83 \quad (4.35)$$

- RENDEMENT ÉLECTRIQUE

En pratique, la tension V de la pile est inférieure à la valeur maximale, à cause de l'irréversibilité des réactions, de la chute ohmique et de la diffusion des réactifs jusqu'aux sites catalytiques. Le rendement électrique réel de la PàC peut être exprimé en fonction de la tension V comme suit [22] :

$$\eta_{ele} = -\frac{nFV}{\Delta H} \quad (4.36)$$

Cette expression peut se ramener à un rapport de tension, par exemple, à 25°C :

$$\eta_{ele} = \frac{V}{1.48V} \quad (4.37)$$

Où 1,48 V correspond à la tension qui devrait être obtenue si le système était efficace à 100%. Ainsi, plus la tension de la pile est élevée, meilleur est le rendement

4.3.2/ MODÈLE THERMIQUE DE LA PEMFC

Le modèle thermique en régime permanent s'établit sur la base du bilan de masse des différents fluides intervenant dans la réaction électrochimique. Les bilans énergétiques de la PàC sont effectués pour calculer divers termes d'énergie associée au fonctionnement des PàC :

$$q_{theo} = q_{ele} + q_{sens} + q_{laten} + q_{loss} \quad (4.38)$$

Avec :

- q_{theo} : est l'énergie théorique produite par la réaction.
- q_{ele} : est l'énergie électrique.
- q_{sens} : la chaleur sensible calculée pour chacun des flux (anode, cathode et refroidissement de l'eau)
- q_{laten} : la chaleur latente totale de la vaporisation de l'eau (condensation) pour l'anode et la cathodiques.
- q_{loss} : la chaleur cédée par la pile à l'ambient.

4.3.2.1/ ÉQUATION D'ÉNERGIE

L'énergie théorique produite lors de la réaction électrochimique dans la PàC PEM est calculée par le produit de l'énergie de réaction ΔH et le débit molaire d'hydrogène consommé $NH2_{con}$:

$$q_{theo} = NH2_{con} \Delta H \quad (4.39)$$

L'énergie électrique produite par la PàC PEM est donnée par :

$$q_{ele} = N_{cell} V_{cell} I \quad (4.40)$$

Dans cette étude, on suppose qu'il n'y a pas de changement de phase, ce qui revient à dire que la chaleur latente q_{laten} est nulle.

La chaleur sensible q_{sens} est calculée pour les deux électrodes (l'anode et la cathode). Elle est calculée par le produit des débits molaires N_i , capacité calorifique Cp_i et de la température T avec l'indice i désignant les espèces présentes dans chaque compartiment.

Pour l'anode, la chaleur sensible $q_{sens,an}$ est donnée par :

$$q_{sens,an} = [NH2_{an,s} Cp_{H2,g} + N_{w,v,an,s} Cp_{w,v} + N_{w,l,an,s} Cp_{w,l}] (T_{an,s} - T_0) \\ - [NH2_{an,e} Cp_{H2,g} + N_{w,v,an,e} Cp_{w,v} + N_{w,l,an,e} Cp_{w,l}] (T_{an,e} - T_0) \quad (4.41)$$

Pour la cathode, la chaleur sensible $q_{sens,ca}$ est donnée par :

$$q_{sens,ca} = [NO2_{ca,s} Cp_{O2,g} + NN2_{ca,s} Cp_{N2,g} + N_{w,v,ca,s} Cp_{w,v} + N_{w,l,ca,s} Cp_{w,l}] (T_{ca,s} - T_0) \\ - [NO2_{ca,e} Cp_{O2,g} + NN2_{ca,e} Cp_{N2,g} + N_{w,v,ca,e} Cp_{w,v} + N_{w,l,ca,e} Cp_{w,l}] (T_{ca,e} - T_0) \quad (4.42)$$

Pour le calcul de la chaleur sensible du circuit caloporteur, en supposant que la température de l'eau à la sortie du circuit caloporteur est égale à celle de la PàC, elle est exprimée comme suit :

$$q_{sens,w} = N_{H2O} Cp_{H2O} (T - T_{H2O,in}) \quad (4.43)$$

Le calcul des débits molaires de chaque espèces et des chutes de pression est donnée en annexes B.

Finalement la variation de la température de la PàC est donnée par :

$$m_{stack} C_{p_{stack}} \frac{dT}{dt} = q_{theo} - q_{ele} - q_{sens} - q_{laten} - q_{loss} \quad (4.44)$$

Avec :

- m_{stack} : masse du stack [kg]
- $C_{p_{stack}}$: capacité calorifique [J/kg/K]

Les paramètres de simulation de la pile dans le domaine fluide et électrique sont donnés dans le tableau 4.3 :

Paramètres	symbol	Valeur
Nombre de cellules	N_{cell}	5
Surface active	$A_{cell} [cm^2]$	100
Masse molaire de l'oxygène	$M_{O_2} [kg/mol]$	$32e^{-3}$
Masse molaire de l'hydrogène	$M_{N_2} [kg/mol]$	$28e^{-3}$
Masse molaire de l'hydrogène	$M_{H_2} [kg/mol]$	$2e^{-3}$
Masse molaire de l'eau	$M_{H_2O} [kg/mol]$	$18e^{-3}$
Pression à l'entrée de la cathode	$P_{ca} [bar]$	1.3
Pression à l'entrée de l'anode	$P_{an} [bar]$	1.3
Stœchiométrie de l'oxygène	S_{O_2}	3
Stœchiométrie de l'hydrogène	S_{H_2}	2
La fraction molaire	r_{O_2}	0.21
Humidité relative	Φ_{ca}	75%
Constante de faraday	$F [C/mol]$	96485
Température	$T_c = T_{ca_{in}} = T_{an} - in [^{\circ}C]$	25
Constante des gaz parfait	$R [J/mol/K]$	8.314
Masse molaire de la membrane	$M_m [Kg/mol]$	1.1
Epaisseur de la membrane	$t_m [cm]$	0.0025
Densité de la membrane	$\rho_m [kg/cm^3]$	0.002
Nombre de canaux en parallèle	N_{ch}	10
Largeur des canaux	$w_c [cm]$	0.1
Distance entre deux canaux	$w_l [cm]$	0.1
Profondeur des canaux	$d_c [cm]$	0.1

TABLE 4.3 – Paramètres de la PàC

Le profil du courant de charge utilisé lors de la simulation du modèle énergétique de la PàC est donné sur la figure 4.5.

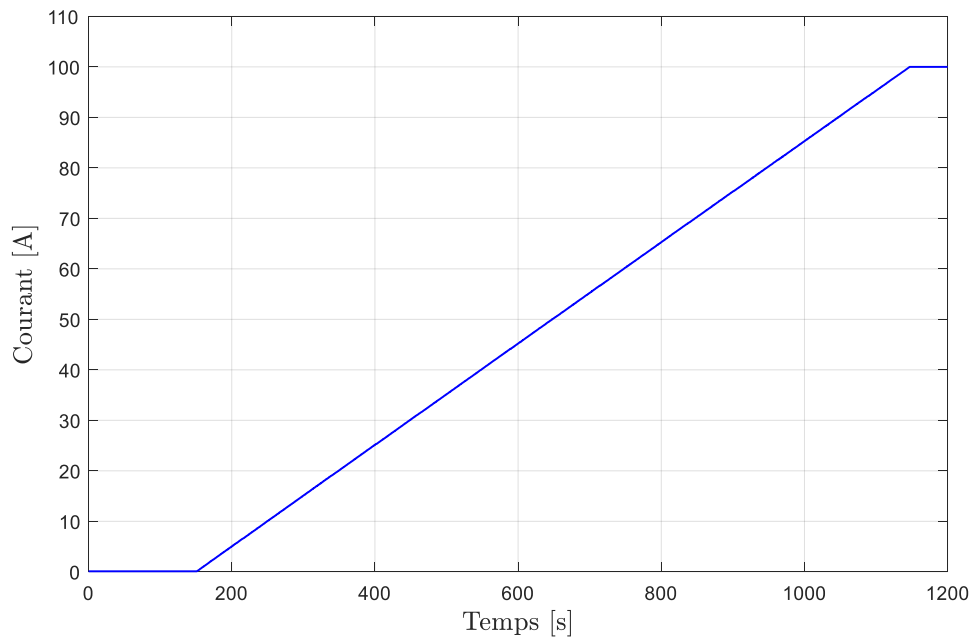


FIGURE 4.5 – Courant de charge

Les résultats de simulation obtenus sont représentés sur la figure 4.6.

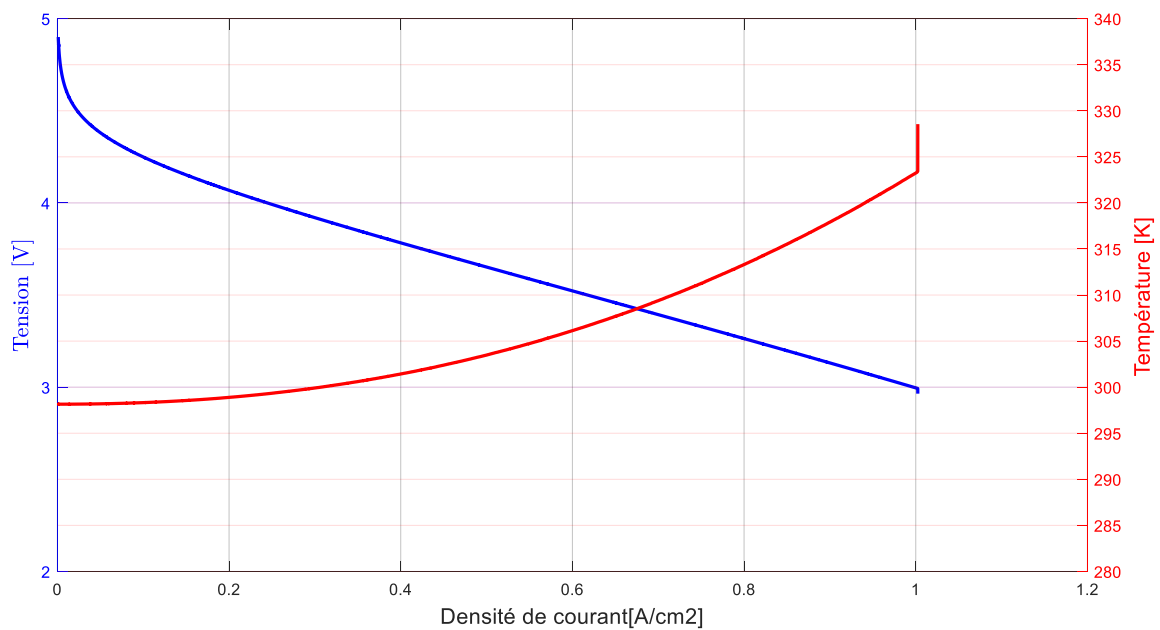


FIGURE 4.6 – Variation de la température en fonction de la densité de courant

La figure 4.6 illustre la variation de la température en fonction de la densité de courant. La température de la pile augmente progressivement avec la densité de courant traduisant l'augmentation des pertes.

4.4/ MODÈLE ÉNERGÉTIQUE DU RÉSERVOIR À HYDRURES MÉTALLIQUES

4.4.1/ ÉQUATIONS DU MODÈLE

Le modèle proposé incorpore les bilans thermiques et massiques qui sont appliqués à la fois à l'hydrure métallique et à l'hydrogène gazeux à l'intérieur du réservoir, comme représenté sur la figure 4.7. Ce modèle considère le transfert de la chaleur à partir d'un canal d'eau de circulation externe avec un coefficient de transfert de chaleur donné. La variation de la pression dans l'hydrure métallique peut être considérée comme suffisamment faible pour ne pas influencer le comportement dynamique du système, comme l'a souligné Jemni et al [33] en décrivant le transfert de chaleur et de masse dans le réacteur de l'hydrure par un modèle simplifié incorporant des bilans de masse et d'énergie avec une cinétique de réaction. Ainsi, l'équation de mouvement est négligée dans ce modèle.

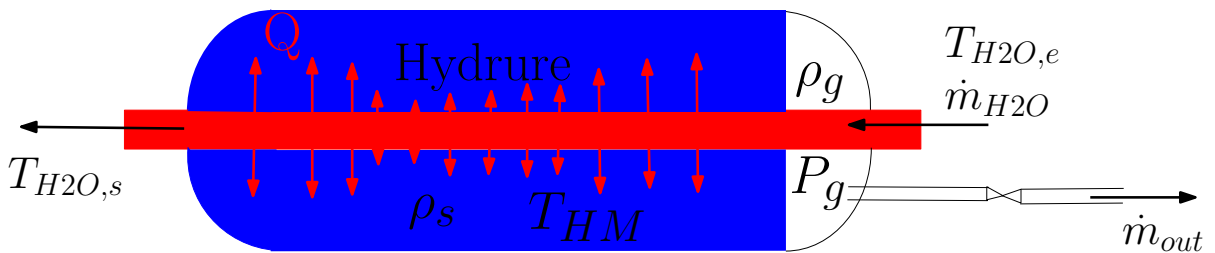


FIGURE 4.7 – Schéma synoptique du réservoir à hydrure étudié

Par ailleurs, l'établissement des équations définissant le transfert de chaleur et de masse au sein du réservoir à hydrure est basé sur les hypothèses suivantes :

- l'intermétallique étudié est l'alliage $FeTi$;
- le réservoir est chauffé (refroidi) durant la désorption (absorption) par un circuit caloporteur interne ;
- la température et la pression sont uniformes dans le réservoir ;
- l'hydrogène est assimilé à un gaz parfait ;
- le milieu poreux est homogène et isotrope ;
- le transfert radiatif est négligé ;
- le volume du réservoir est constant ;
- les propriétés physiques de l'hydrure sont indépendantes de la température et de la pression.

Le modèle développé prend en considération les variations de la température et de la pression au sein d'un milieu poreux en utilisant des équations différentielles. A partir des hypothèses énoncées précédemment, les équations qui gouvernent les différents phénomènes sont établies ci-dessous :

4.4.1.1/ CONSERVATION DE LA MASSE

L'équation de continuité en phase gazeuse à pour expression :

$$\left(\frac{V_{res}}{V_{HM}} - 1 + \epsilon \right) \frac{d\rho_g}{dt} = -\dot{m} - f_s \quad (4.45)$$

V_{res} et V_{HM} représentent respectivement les volumes du réservoir et de l'hydrure. Ce ratio permet de tenir compte du remplissage ou non du réservoir à hydrure. Il représente un volume de contrôle. Le terme droit de l'équation implique que la masse de l'hydrogène gazeux dans le réservoir augmente lorsque l'hydrogène est désorbé à partir de l'hydrure. Cette équation est réduite à sa forme traditionnelle lorsque le réservoir est rempli en hydrure ; $V_{res} = V_{HM}$.

$$(\epsilon) \frac{d\rho_g}{dt} = -\dot{m} - f_s \quad (4.46)$$

L'équation de continuité en phase solide à pour expression :

$$(1 - \epsilon) \frac{d\rho_s}{dt} = \dot{m} \quad (4.47)$$

4.4.1.2/ LA CINÉTIQUE D'ABSORPTION/ DÉSORPTION

La cinétique correspond à la vitesse (taux) d'absorption et de désorption d'hydrogène. Une cinétique plus rapide à des températures et pressions ambiantes correspond par exemple à moins de temps passé au niveau de la station de ravitaillement en combustible.

La cinétique de la réaction des hydrures dépend de plusieurs paramètres : l'aire de la surface du matériau exposée à l'hydrogène, les dimensions et l'homogénéité de la microstructure, les types d'additifs et des catalyseurs. Par exemple, une microstructure fine avec une forte densité des interfaces et des limites de phase fournit de courtes distances de diffusion, des voies de diffusion rapides et un grand nombre de sites de nucléation pour la transformation de phase dans la réaction à l'état solide [26].

Habituellement, l'étape limitant la vitesse est le transfert de chaleur (retrait ou fourniture de chaleur d'hydrogénation) en raison de la faible conductivité des particules métalliques fines et une faible conduction entre les particules et la paroi du réservoir. Par conséquent, il est nécessaire d'améliorer le transfert de chaleur pour augmenter le taux d'hydrogénation/déshydrogénation [34].

La cinétique d'adsorption/désorption d'un gaz par un solide poreux est exprimée en fonction des paramètres thermodynamiques comme suit :

Dans le cas de l'absorption :

$$\dot{m} = C_a \exp\left(-\frac{E_a}{RT_{HM}}\right) \ln\left(\frac{P_g}{P_{eq}}\right) (\rho_{ss} - \rho_s) \quad (4.48)$$

Dans le cas de la désorption :

$$\dot{m} = C_d \exp\left(-\frac{E_d}{RT_{HM}}\right) \left(\frac{P_g - P_{eq}}{P_{eq}}\right) (\rho_s - \rho_{emp}) \quad (4.49)$$

Les indices (a) et (d) correspondent respectivement aux modes de fonctionnement du réservoir (absorption/désorption). Les paramètres C_a et C_d sont des constantes intrinsèques

du matériau. E_a et E_d sont respectivement les énergies d'activation lors de l'absorption et de la désorption. ρ_{ss} et ρ_{emp} correspondent respectivement à la densité du matériau lors de la saturation en hydrogène et sans hydrogène sous forme gazeuse dans le réservoir. P_{eq} est la pression d'équilibre à l'intérieur du réservoir qui est déterminée en utilisant l'équation de Van't Hoff [33] :

$$\ln\left(\frac{P_{eq}}{P_0}\right) = \frac{\Delta H}{RT_{HM}} - \frac{\Delta S}{R} \quad (4.50)$$

ΔH et ΔS sont les variations de l'enthalpie et l'entropie de la réaction de l'hydrure. Cette relation signifie que la pression d'équilibre à l'intérieur du réservoir est uniquement fonction du champ de température. L'évolution de la pression d'équilibre dans le réservoir est donnée en fonction de la température et du ratio atomique $[H/M]$ qui est défini comme suit :

$$P_{eq} = f\left(\frac{H}{M}\right) \exp\left(\pm \frac{|\Delta H|}{R} \left(\frac{1}{T_{HM}} - \frac{1}{T_{erf}}\right)\right) \quad (4.51)$$

Où

$$(H/M) = 2 \frac{(\rho_s - \rho_0)M_{hy}}{\rho_0 M_{H2}} \quad (4.52)$$

$f(H/M)$ est la pression d'équilibre à la température de référence ($T_{ref} = 294K$) dans notre cas d'étude. Cette fonction est obtenue en ajustant la courbe expérimentale de l'évolution de la pression d'équilibre en utilisant le procédé détaillé dans le chapitre 2 pour l'hydrure de type AB (*FeTi*) (cf. figure 2.19). Le meilleur ajustement est obtenu avec une fonction polynomiale d'ordre 9, dont les coefficients, pour les cas de désorption, sont donnés dans le tableau 4.4.

$$f\left(\frac{H}{M}\right) = \sum_{i=0}^9 a_i \left(\frac{H}{M}\right)^i \quad (4.53)$$

a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	a_7	a_8	a_9
1.619	0.3534	-0.841	-0.8679	2.363	2.257	-1.243	-1247	0.1959	0.2065

TABLE 4.4 – Coefficients de la courbe PCT de l'intermétallique "FeTi"

4.4.1.3/ EQUATIONS D'ÉNERGIE

Nombreux sont les travaux [35, 36], intégrant des approches en vue d'assurer une compréhension fine des échanges thermiques au sein du réservoir de stockage et d'être à même de concevoir des échangeurs thermiques intégrés au système et garantissant le contrôle des cinétiques. Il s'agit là d'ailleurs d'une donnée essentielle à la modélisation d'une telle réaction chimique ; elle est directement corrélée au différentiel de pression, pression d'hydrogène et pression d'équilibre du système, ainsi qu'à la température. Généralement, la dépendance à la température est introduite selon la loi d'Arrhenius.

L'une des suppositions les plus utilisées dans la littérature est la considération que le milieu solide et gazeux forme un milieu continu. Dans ce cas, le transport de l'énergie est énoncé comme suit :

-pour l'absorption :

$$(\epsilon \rho_g C p_s + (1 - \epsilon) \rho_s C p_s) \frac{dT_{HM}}{dt} = k_e \nabla^2 T_{MH} + Q - S_{ch} \quad (4.54)$$

- pour la désorption :

$$(\epsilon \rho_g C p_s + (1 - \epsilon) \rho_s C p_s) \frac{dT_{HM}}{dt} = k_e \nabla^2 T_{HM} + Q + S_{ch} \quad (4.55)$$

Où le Laplacien de température sera négligé par l'hypothèse d'une répartition uniforme de la température dans le réservoir. Bien que l'hypothèse de température uniforme ne permet pas de décrire précisément les phénomènes réels, la difficulté d'estimer la valeur exacte du coefficient de transfert de chaleur se pose également dans la modélisation numérique multidimensionnelle. Le premier terme à droite des équations ci-dessus représente la quantité de chaleur fournie (extraite) par le circuit caloporteur pour réchauffer (refroidir) l'hydruire et de le ramener à sa température d'équilibre. Le second terme traduit la source de chaleur interne qui est due à la réaction exothermique ou endothermique :

$$S_{ch} = \pm \dot{m} \frac{\Delta H}{M_{H_2}} \quad (4.56)$$

4.4.1.4/ ETUDE DE L'ÉCHANGE DE CHALEUR INTERNE

Le flux thermique total échangé entre le réservoir d'hydruire et le circuit caloporteur à travers l'élément de surface d'échange dS , comme illustré sur la figure 4.7, peut être estimé par le modèle de bilan thermique suivant :

$$dQ = U dS (T - T_{HM}) = -\dot{m}_{H_2O} C p_{H_2O} dT \quad (4.57)$$

En intégrant cette équation avec l'hypothèse de l'uniformité de la température du réservoir, la température à la sortie du circuit caloporteur sera donnée par la formule suivante :

$$T_{H_2O,s} = T_{HM} + (T_{H_2O,e} - T_{HM}) e^{-\alpha} \quad (4.58)$$

Où

$$\alpha = \frac{U \pi D L}{\dot{m}_{H_2O} C p_{H_2O}} \quad (4.59)$$

La quantité de chaleur par unité de volume cédée du circuit caloporteur au réservoir peut être exprimée comme suit :

$$Q' = \frac{\dot{m}_{H_2O} C p_{H_2O}}{V_{HM}} (T_{H_2O,e} - T_{HM}) (1 - e^{-\alpha}) \quad (4.60)$$

La puissance thermique est :

$$Q = Q' V_{HM} \quad (4.61)$$

Avec :

- C_a et C_d sont les constantes de la vitesse de la réaction respectivement lors de l'absorption / désorption ;
- E_a et E_d sont respectivement les énergies d'activation (J/mol) lors de l'absorption et la désorption ;
- R est la constante universelle des gaz $=8.314 [J/mol/K]$;
- T_{HM} est la température $[K]$ à l'intérieur du réservoir ;
- P_g est la pression d'hydrogène $[bar]$;
- P_{eq} est la pression d'équilibre $[bar]$ à l'intérieur du réservoir ;
- ρ est la masse volumique $[kg/m^3]$ de l'hydrure ;
- ϵ est la porosité du l'hydrure ;
- C_p est la chaleur spécifique $[J/kg/K]$;
- ΔH est l'enthalpie massique de réaction dans les conditions réelle $s[J/Kg]$;
- U est le coefficient d'échange global $[W/m^2/K]$;
- A_{th} est la surface d'échange thermique $[m^2]$;
- Q est la source de chaleur externe $[Watt]$.

4.4.2/ SIMULATION ÉNERGÉTIQUE SUR LE PROFIL DE CONSOMMATION H_2

Le modèle du réservoir développé dans la section précédente est incorporé dans l'environnement Matlab/Simulink (Figure 4.8). Le débit à la sortie du réservoir est modélisé comme étant une entrée du modèle. Le profil du débit est issu de l'expérimentation ainsi que la variation de la pression d'équilibre en fonction de la concentration de l'hydrogène (PCT). La température du circuit caloporteur est supposée constante à l'entrée du réservoir (fixée à $21^\circ C$ dans notre étude).

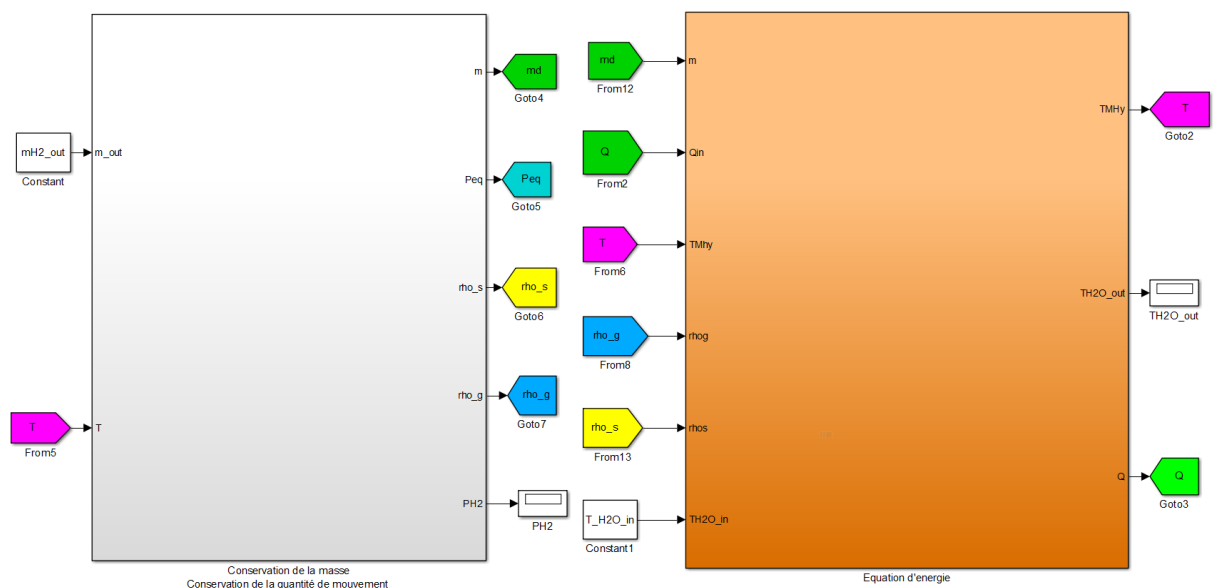


FIGURE 4.8 – Modèle Simulink du réservoir

Les paramètres du réservoir sont résumés dans le tableau 4.5

Paramètres	Symbole	Valeurs
Diamètre de l'échangeur	d_e	$12e - 3 [m]$
Diamètre du réservoir	D	$13e - 2 [m]$
Longueur du réservoir	L	$60e - 2 [m]$
Volume du réservoir	V_{tank}	$0.0066[m^3]$
Volume de l'hydrure	V_{MH}	$0.7V_{tank} [m^3]$
Capacité calorifique de H_2	Cp_g	$14.89 [kJ/kg/K]$
Capacité calorifique de $FeTi$	Cp_s	$468 [J/kg/K]$
Capacité calorifique de H_2O	Cp_{H_2O}	$4180 [J/kg/K]$
Énergie d'activation	E_d	$19.87 [kJ/mol]$
Enthalpie de réaction	ΔH	$27.6 [kJ/mol]$
Porosité	ϵ	0.5
Rapport des capacités calorifiques	γ	1.409
Débit de H_2O	$\dot{m}_{H_2O}$	1 [Nl/min]
Masse molaire de l'hydrogène	M_{H_2}	2 [g/mol]
Masse molaire de l'hydrure	M_{hy}	103.7123 [g/mol]
Densité du réservoir vide	ρ_{emp}	6530 [kg/m ³]
Constante des gaz parfaits	R	8.314 [J/mol/K]
Coefficient d'échange	U	600 [W/m ² /K]
Pression à la sortie	P_{ex}	1 [bar]
Température d'entrée d'eau	$T_{H_2O,e}$	294 [K]

TABLE 4.5 – Paramètres du modèle (réservoir à hydrure)

Le profil du débit d'hydrogène requis par une PàC de 500 *Watt* est indiqué sur la figure 4.9 (a).

Les résultats de simulation sont représentés sur la figure 4.9 (b),(c)-(f)

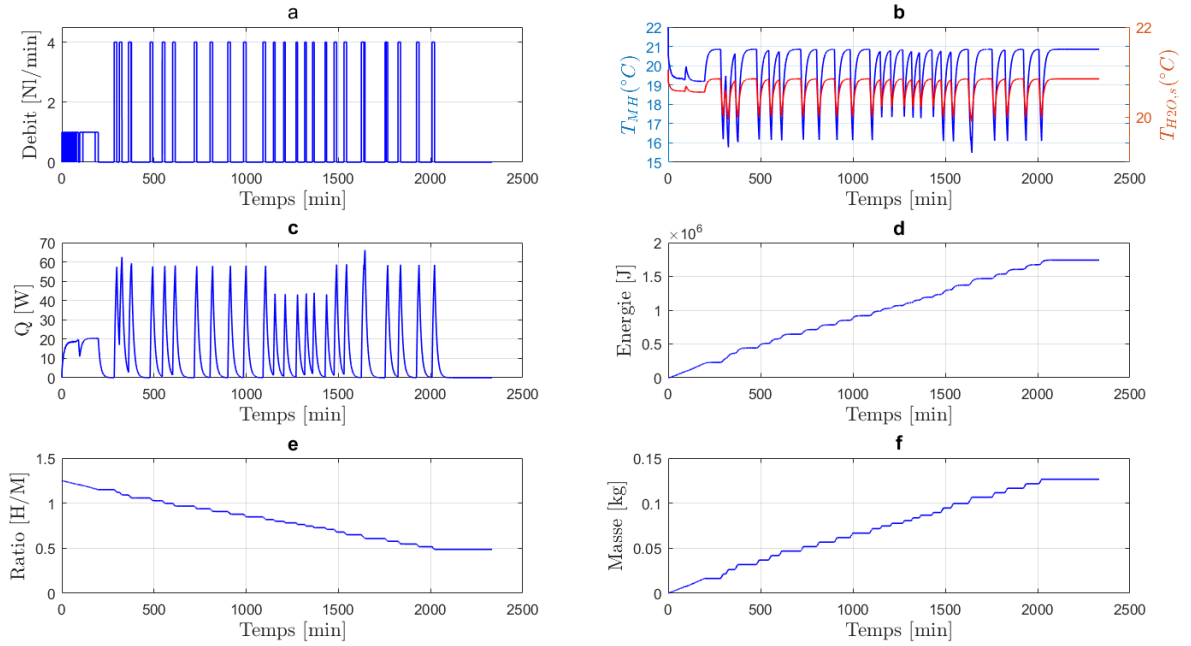
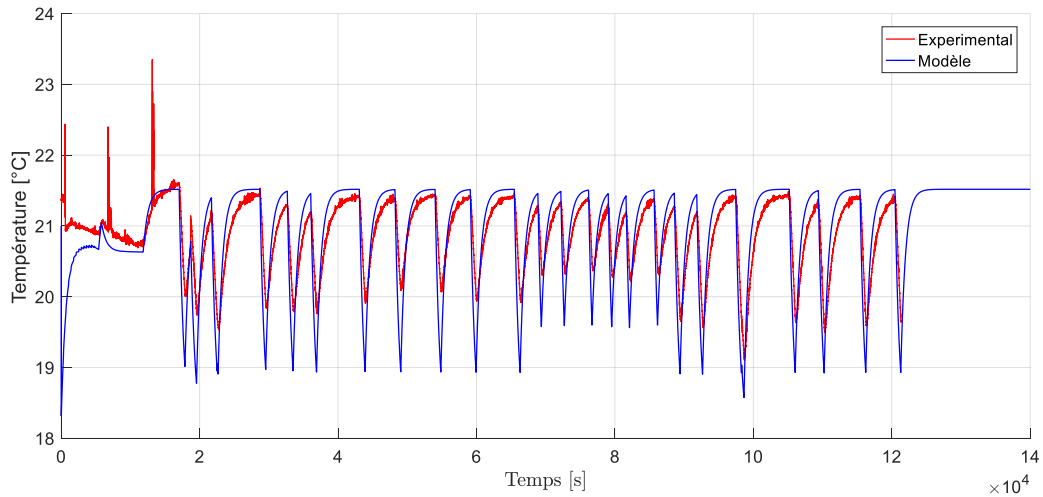


FIGURE 4.9 – Résultats de la simulation

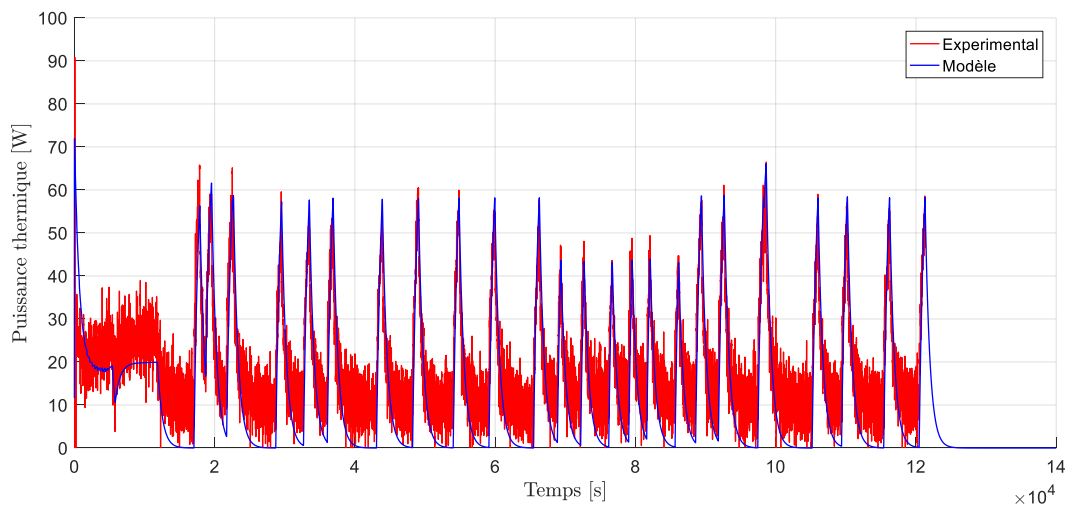
4.4.3/ SYNTHÈSE

Les figures 4.10(a) et (b) montrent la comparaison des résultats expérimentaux (couleur bleue) et ceux obtenus avec le modèle développé (couleur rouge). Les résultats concernant la température montrent une concordance qualitative entre la théorie et la pratique. En effet la forme d'onde de la température théorique présente un taux de variation compris entre 20.9 et 18.9 °C tandis que celle qui est mesurée varie entre 21.4 et 19.2 °C. Cette différence est due d'une part, à l'imposition d'une température constante du circuit caloporteur à l'entrée du réservoir. Et d'autre part, à la non connaissance exacte de la composition de l'hydrure, ainsi que la composition de la coque qui engendre des retards au niveau de la dynamique de transfert du flux thermique qui ne sont pas pris en compte dans ce modèle. La température du modèle représente celle de l'hydrure, tandis que lors des expérimentations la température de l'hydrure est assimilée à une mesure de température localisée sur la coque du réservoir (absence de point de mesure interne).

En ce qui concerne la puissance thermique (figure 4.10(b)), on observe que le modèle présente une bonne concordance avec les données expérimentales.



(a)



(b)

FIGURE 4.10 – Validation du modèle

calcul d'erreur

4.5/ COUPLAGE ÉNERGÉTIQUE RÉSERVOIR/PÀC

4.5.1/ CIRCUIT D'HYDROGÈNE

Le circuit d'hydrogène est représenté sur la figure 4.11, il est composé d'une vanne de régulation.

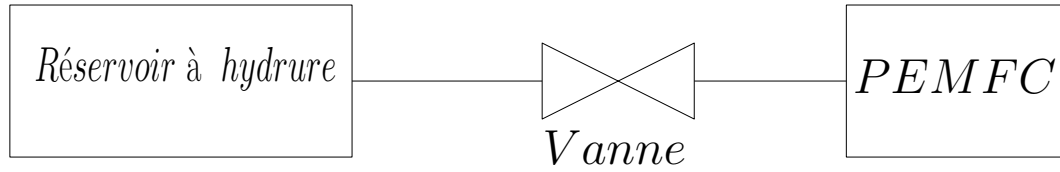


FIGURE 4.11 – Circuit d'hydrogène

Le débit à la sortie de la vanne (débit requis par la PEMFC) est calculé en fonction de la section d'ouverture de la vanne A_{vanne} et de la pression en amont et en aval de cette dernière

$$\dot{m}_{vanne} = \begin{cases} \frac{C_D A_{vanne} P_{amont}}{\sqrt{RT_{tank}}} \left(\frac{P_{aval}}{P_{amont}} \right)^{1/\gamma} \left[\frac{2\gamma}{\gamma-1} \left(1 - \left(\frac{P_{aval}}{P_{amont}} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right) \right]^{1/2} & \text{si } \left(\frac{P_{aval}}{P_{amont}} \right) > \left(\frac{2}{\gamma+1} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \\ \frac{C_D A_{vanne} P_{amont}}{\sqrt{RT_{tank}}} \gamma^{1/2} \left(\frac{2}{\gamma+1} \right)^{\frac{\gamma+1}{2(\gamma-1)}}, & \text{si } \left(\frac{P_{aval}}{P_{amont}} \right) < \left(\frac{2}{\gamma+1} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \end{cases} \quad (4.62)$$

L'extraction des molécules d'hydrogène des sites interstitiels nécessite un apport de chaleur (la désorption est une réaction endothermique) pour répondre aux besoins en hydrogène de la pile. La puissance thermique produite par la pile peut être utilisée pour maintenir les équilibres thermiques et la pression suffisante pour extraire l'hydrogène du réservoir à hydrure. Le transport de cette énergie est alors assurée idéalement par un échangeur de chaleur dont le rôle dans le cas du couplage pile/réservoir à hydrure va être de satisfaire les deux critères de régulation température de l'hydrure et température de la pile..

4.5.2/ ÉCHANGEUR DE CHALEUR

4.5.2.1/ ECHANGEURS DE CHALEUR

Les échangeurs sont des dispositifs qui permettent de transférer de la chaleur entre deux ou plusieurs fluides à des températures différentes. Dans la plupart des cas, les deux fluides ne sont pas en contact, et le transfert s'effectue à travers une surface d'échange. Au sein de la paroi séparatrice, le mécanisme de transmission de la chaleur est la conduction, et, sur chacune des deux surfaces de contact avec les fluides, ce sont presque toujours les phénomènes de convection qui prédominent.

Il existe de nombreuses technologies d'échangeurs de chaleur (Tableau 4.6), mais tous fonctionnent suivant les mêmes processus physiques d'échanges, c'est-à-dire : la conduction qui représente les échanges à travers les parois (le plus souvent métalliques), la convection qui représente les échanges entre les fluides et les parois, le rayonnement qui représente les échanges radiatifs entre les fluides et les parois (principalement infra rouge) bien que ce dernier soit souvent négligeable (car pris en compte uniquement pour un fonctionnement à haute température).

On distingue également trois modes d'écoulement différents :

- co-courants : écoulements parallèles des fluides et dans la même direction.
- contre-courants : écoulements parallèles des fluides, mais dans des directions inverses.
- courants croisés : écoulements perpendiculaires entre les deux fluides.

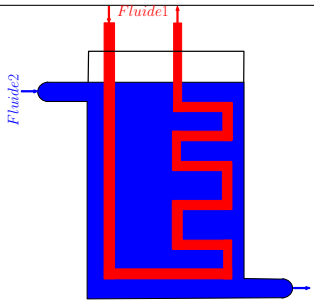
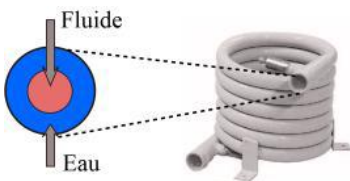
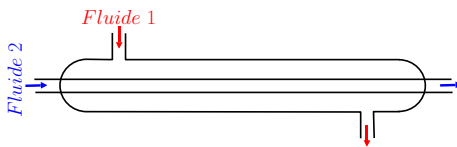
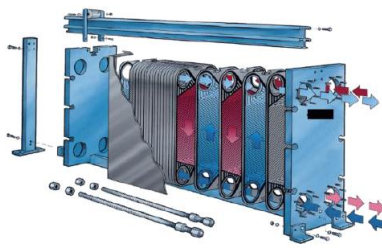
type d'échangeur	Description
 Échangeur serpentin	Principales utilisations : — Évaporateurs de machines frigorifiques. — Distillation. — Agroalimentaire.
 Échangeur coaxial	— Composé de deux tubes enroulés en spirale le fluide frigorigène circule dans le tube central tandis que l'eau circule dans l'espace entre le tube intérieur et extérieur. Principales utilisations : — Évaporateurs . — Condenseurs pour pompes à chaleur — Conditionnement d'air et réfrigération.
 Échangeur tubulaire	— Consiste en deux tubes concentriques. Un fluide circule dans le tube interne tandis que le second passe dans l'espace entre les deux tubes. — Sert à travailler avec des liquides à hautes pressions. Principales utilisations : — Réseaux de chaleur à eau surchauffée ou vapeur. — Réchauffage d'eau de piscine, etc.
 Échangeur à plaques	Principales utilisations : — chauffage. — Réfrigération. — Récupération de chaleur dans de nombreux secteurs d'activité (chimie, pâte à papier, agro-alimentaire, chauffage urbain, etc...). Avantages : — Compacité : grande surface d'échange dans un petit volume.

TABLE 4.6 – Types d'échangeurs

Dans le cadre de nos travaux, le choix de la technologie de l'échangeur utilisé pour réaliser le couplage thermique entre la pile et le réservoir à hydrure sera considéré de type contre courant. Ce choix est justifié comme suit :

- les écarts de température pour cette technologie sont pratiquement constants (uniformes) le long de l'échangeur.
- le coefficient d'échange est sensiblement supérieur à celui d'un échangeur co-courant, ce qui favorise les échanges thermiques.

4.5.2.2/ MODÉLISATION STATIQUE ET DYNAMIQUE DE L'ÉCHANGEUR DE CHALEUR

Nous considérerons que, la chaleur nécessaire à l'extraction de l'hydrogène du réservoir à hydrure est fournie par l'intermédiaire d'un échangeur de chaleur tubulaire simple (figure 4.12), qui est composé de deux tubes cylindriques coaxiaux. Un fluide chaud circule dans le tube intérieur. Un fluide froid circule dans l'espace compris entre les deux tubes. Le transfert de chaleur du fluide chaud au fluide froid s'effectue à travers la paroi que constitue le tube intérieur.

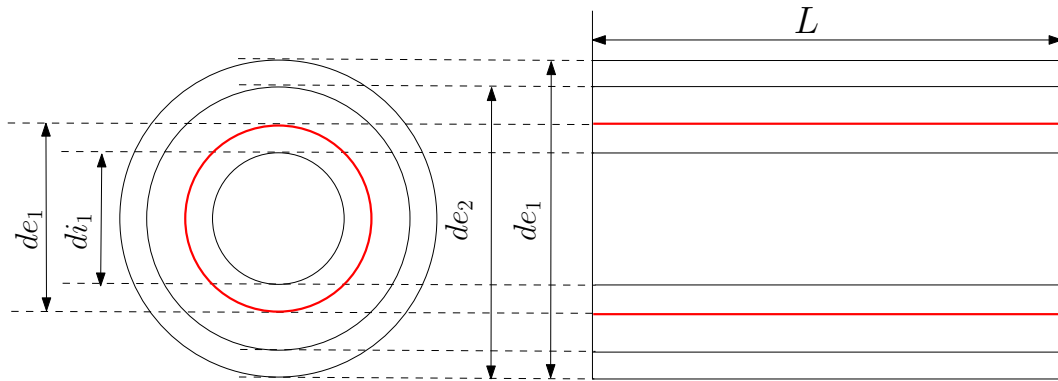


FIGURE 4.12 – schéma de l'échangeur de chaleur

Afin de modéliser l'échangeur de chaleur, nous avons considéré les hypothèses suivantes :

- pas de pertes thermiques, la surface de séparation est la seule surface d'échange ;
- les propriétés physiques des deux fluides sont constantes ;
- le coefficient de transfert h est constant dans l'échangeur ;
- pas de changement de phase au cours du transfert de chaleur.
- les deux fluides caloporteurs sont de même nature.

En effectuant un bilan thermique, on détermine le flux de chaleur échangé entre les fluides chaud et froid et les températures à la sortie de l'échangeur :

$$\begin{cases} m_f C_{p_f} \frac{dT_f}{dt} = \dot{m}_f C_{p_f} (T_{fe} - T_f) + hA (T_c - T_f) \\ m_c C_{p_c} \frac{dT_c}{dt} = \dot{m}_c C_{p_c} (T_{ce} - T_c) - hA (T_c - T_f) \end{cases} \quad (4.63)$$

Où :

- m_f , m_c sont respectivement, les masses du fluide froid et du fluide chaud $[kg]$;

- C_{p_f} , C_{p_c} sont respectivement les capacités calorifiques des fluides froid et chaud [$J/kg/K$];
- T_{fe} , T_{ce} sont respectivement les températures d'entrées des circuits froid et chaud [K];
- T_f , T_c sont respectivement les températures de sorties des circuits froid et chaud [K];
- $\dot{m}_f$, $\dot{m}_c$ sont respectivement les débits massiques des circuits froid et chaud [kg/s];
- A est la surface d'échange thermique [m^2];
- h est le coefficient de transfert thermique [$W/m^2/K$].

Dans l'échangeur de chaleur, le transfert de chaleur s'effectue par conduction et par convection. Le flux de chaleur échangé entre les fluides chaud et froid à travers la paroi séparatrice est exprimé en fonction des propriétés des fluides, des propriétés composant la paroi et des propriétés géométriques de l'échangeur [37] :

$$\varphi = \frac{\Delta T}{\frac{1}{h_c \pi d_i L} + \frac{1}{2\pi \lambda L} \ln \frac{d_e}{d_i} + \frac{1}{h_f \pi d_e L}} \quad (4.64)$$

En choisissant la surface externe de la paroi (A_2) comme surface d'échange, le flux de chaleur échangé peut s'exprimer par la relation suivante :

$$\varphi = h A_2 \Delta T \quad (4.65)$$

Dans ce cas, le coefficient d'échange globale "h" est égal à :

$$h = \frac{\varphi}{\pi d_e L \Delta T} \quad (4.66)$$

$$= \frac{1}{\frac{d_e}{h_c d_i} + \frac{d_e}{\lambda} \ln \frac{d_e}{d_i} + \frac{1}{h_f}} \quad (4.67)$$

Le paramètre λ est la conductivité thermique de paroi. Comme le montre l'équation 4.67, le coefficient global de transfert de chaleur est calculé en déterminant les coefficients de convection des deux fluides. La détermination de ces deux coefficients est réalisée en utilisant les nombres adimensionnels qui sont : le nombre de Reynolds, le nombre de Prandtl, et le nombre de Nusselt qui sont exprimés pour chaque fluide comme suit [37] :

- pour le fluide chaud :

Nombre de Reynolds :

$$Re_c = \frac{v_c \rho_c d_{i1}}{\mu_c} \quad (4.68)$$

Nombre de Prandtl :

$$Pr_c = \frac{C_{p_c} \mu_c}{\lambda_c} \quad (4.69)$$

Le calcul des critères de Nusselt est donné pour trois régimes d'écoulement du fluide : laminaire, intermédiaire ou turbulent. Le critère de Nusselt est calculé pour les deux fluides comme suit :

$$Nu_c = \begin{cases} 1.86 \left(Re_c Pr_c \frac{di_1}{L} \right)^{1/3}, & \text{si } Re_c < 2300. \\ 0.023 Re_c^{0.8} Pr_c^{0.4} \left(1 - \frac{6e^5}{Re_c^{1.8}} \right), & \text{si } 2300 < Re_c < 10^4 \\ 0.023 Re_c^{0.8} Pr_c^{0.4}, & \text{si } Re_c \geq 10^4 \end{cases} \quad (4.70)$$

-pour le fluide froid :

$$Re_f = \frac{v_f \rho_f de_h}{\mu_f} \quad (4.71)$$

Avec :

$$de_f = di_2 - de_1 \quad (4.72)$$

Nombre de Prandtl :

$$Pr_f = \frac{Cp_f \mu_f}{\lambda_f} \quad (4.73)$$

Nombre de Nusselt :

$$Nu_f = \begin{cases} 4.05 Re_f^{0.17} Pr_f^{1/3}, & \text{si } Re_f < 2300. \\ 1.86 \left(Re_f Pr_f \frac{de_f}{L} \right)^{1/3} \left(1 - \frac{6e^5}{Re_f^{1.8}} \right), & \text{si } 2300 < Re_f < 10^4 \\ 0.023 Re_f^{0.8} Pr_f^{0.4}, & \text{si } Re_f \geq 10^4 \end{cases} \quad (4.74)$$

Où :

v_c, v_f sont respectivement les vitesses des fluides chaud et froid $[m/s]$;
 ρ_c, ρ_f sont respectivement les masses volumiques des fluides chaud et froid $[kg/m^3]$;
 μ_c, μ_f sont respectivement les viscosités dynamiques des fluides chaud et froid $[kg/ms]$;
 Cp_c, Cp_f sont respectivement les capacités calorifiques des fluides chaud et froid $[J/kgK]$;
 λ_c, λ_f sont respectivement les conductivités thermiques des fluides chaud et froid $[W/m/K]$.

Finalement les coefficients de convection sont exprimés comme suit :

$$h_c = \frac{Nu_c \lambda_c}{di_1} \quad (4.75)$$

$$h_f = \frac{Nu_f \lambda_f}{de_f} \quad (4.76)$$

Les propriétés physiques des deux fluides sont approchées par des fonctions polynômiales d'ordre 4 [38] qui sont en fonction de la température du fluide :

$$X = a_{0,i} + a_{1,i}T + a_{2,i}T^2 + a_{3,i}T^3 + a_{4,i}T^4 \quad (4.77)$$

Les coefficients des polynômes calculés empiriquement, sont illustrés sur le tableau 4.7 :

X	index i	$a_{0,i}$	$a_{1,i}$	$a_{2,i}$	$a_{3,i}$	$a_{4,i}$
ρ	1	999.9	0.044	-0.007	$4e^{-5}$	$-1e^{-7}$
Cp	2	4209.8	-2.2041	0.0328	$-1e^{-4}$	-1
μ	3	17.831	-0.5622	0.0103	$-e^{-4}$	$4e^{-7}$
λ	4	0.5507	0.0027	$-1e^{-5}$	$5e^{-9}$	$9e^{-11}$

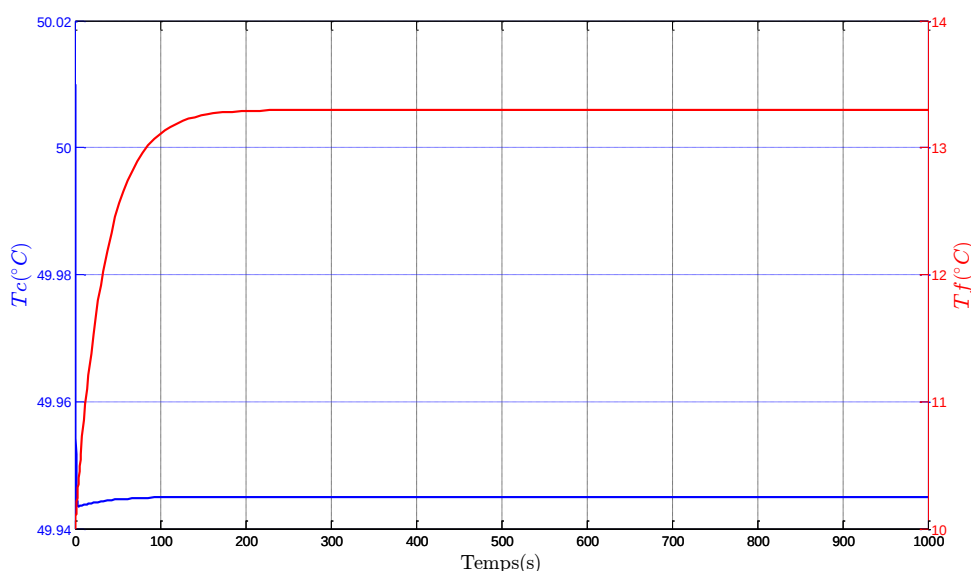
TABLE 4.7 – Paramètres du modèle

les paramètres de simulation sont donnée dans le tableau 4.8 suivant :

Diamètre intérieur du circuit chaud	di_c [m]	0.01
Diamètre extérieur du circuit chaud	de_c [m]	0.012
Diamètre intérieur du circuit froid	di_f [m]	0.020
Diamètre extérieur du circuit froid	de_f [m]	0.022
Longueur de l'échangeur	L [m]	0.75
Débit du fluide chaud	$\dot{m}_c$ [NL/min]	5
Débit du fluide froid	$\dot{m}_f$ [NL/min]	5
Température à l'entrée du circuit chaud	T_{ce} [$^{\circ}C$]	50
Température à l'entrée du circuit froid	T_{fe} [$^{\circ}C$]	10

TABLE 4.8 – Paramètres de simulation de l'échangeur

Le comportement de la température dans l'échangeur tubulaire contrecourant est représenté par la figure 4.13. On observe qu'en fonction du temps, la température du fluide chaud T_c dans le tube 1 diminue tandis que la température du fluide froid T_f augmente. Ce phénomène traduit le transfert thermique dans l'échangeur entre les deux fluides. Après une certaine durée de transfert thermique, les températures aux sorties d'échangeur T_c et T_f passent au régime de saturation où le phénomène de transfert thermique n'existe plus.



(a)

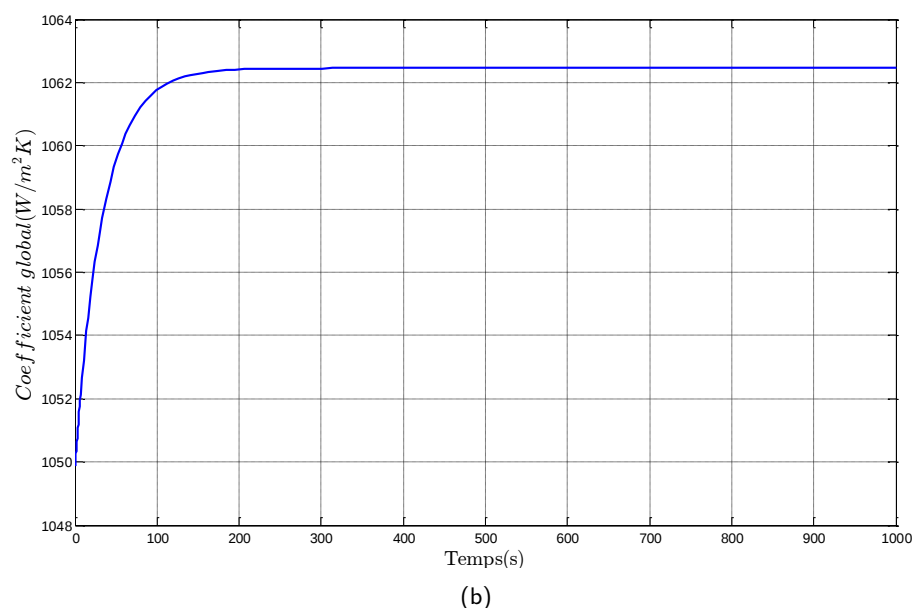


FIGURE 4.13 – Modèle dynamique de l'échangeur de chaleur

4.6/ CONCLUSION

Dans ce chapitre, une description globale des composants d'un système regroupant une PàC de type PEMFC, un réservoir à hydrure et un échangeur de chaleur a été réalisée. Une attention particulière a été portée sur l'étude énergétique de ce système en considérant l'échange de chaleur de la PàC et l'apport énergétique requis par le réservoir pour la désorption de son hydrogène. Un modèle énergétique du réservoir à hydrure a été réalisé dans l'environnement Matlab simulink puis validé expérimentalement. Les résultats de simulation de ce modèle permettent d'observer et de contrôler les grandeurs énergétiques du système Réservoir – PàC – échangeur.

Les processus de modélisation et de simulation numérique de chacun des composants (PàC, réservoir, échangeur) ont été détaillés. Enfin, le modèle du réservoir a été validé expérimentalement à l'aide d'un banc de test conçu à cet effet. Les résultats obtenus montrent la pertinence du modèle proposé et sa validité pour la gestion énergétique.

La superposition des résultats de simulation à ceux obtenus expérimentalement 4.10(a) et (b) montrent une bonne concordance. Les résultats concernant la température présentent un bon accord qualitatif entre la théorie et la pratique. L'évolution de la température théorique de l'hydrure indique un taux de variation compris entre 20.9 et 15.9 °C alors que celle qui est mesurée varie entre 21.4 et 19.2 °C. Cette différence est due d'une part, à l'imposition d'une température constante à l'entrée du circuit caloporteur du réservoir et d'autre part, la caractérisations du réservoir a été effectuée selon une approche de type "boîte noire". C'est à dire, sans la connaissance de la composition de l'hydrure, de son traitement spécifique et des caractéristiques internes du réservoir (échangeur thermique, composition, etc...). La valorisation de cette énergie pour extraire l'hydrogène du réservoir ne peut se faire sans la mise en place d'une gestion énergétique appropriée. Cette problématique sera traitée le dans le chapitre suivant.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Jörg Weiss-Ungethüm, Inga Bürger, Niko Schmidt, Marc Linder, and Josef Kallo. Experimental investigation of a liquid cooled high temperature proton exchange membrane (HT-PEM) fuel cell coupled to a sodium alanate tank. *Int. J. Hydrogen Energy*, 39(11) :5931–5941, 2014.
- [2] C. Bossi, A. Del Corno, M. Scagliotti, and C. Valli. Characterisation of a 3kW PEFC power system coupled with a metal hydride H₂ storage. *J. Power Sources*, 171(1) :122–129, 2007.
- [3] T. Forde, J. Eriksen, A.G. Pettersen, P.J.S. Vie, and . Ulleberg. Thermal integration of a metal hydride storage unit and a PEM fuel cell stack. *Int. J. Hydrogen Energy*, 34(16) :6730–6739, 2009.
- [4] P Rizzi, E Pinatel, C Luetto, P Florian, A Graizzaro, S Gagliano, and M Baricco. Integration of a PEM fuel cell with a metal hydride tank for stationary applications. *J. Alloys Compd.*, 645 :S338–S342, 2015.
- [5] Mandhapati Raju, Jerome P. Ortmann, and Sudarshan Kumar. System simulation model for high-pressure metal hydride hydrogen storage systems. *Int. J. Hydrogen Energy*, 35(16) :8742–8754, 2010.
- [6] Z. Jiang, R.A. Dougal, S. Liu, S.A. Gadre, A.D. Ebner, and J.A. Ritter. Simulation of a thermally coupled metal-hydride hydrogen storage and fuel cell system. *J. Power Sources*, 142(1) :92–102, 2005.
- [7] Anggito P Tetuko, Bahman Shabani, and John Andrews. Thermal coupling of PEM fuel cell and metal hydride hydrogen storage using heat pipes. 2016.
- [8] Sylvain Garrier. *Conception et simulation d'un réservoir d'hydrure de magnésium avec récupération de la chaleur de réaction à l'aide d'un matériau à changement de phase*. PhD thesis, NASA, 2011.
- [9] Brendan D. MacDonald and Andrew M. Rowe. A thermally coupled metal hydride hydrogen storage and fuel cell system. *J. Power Sources*, 161(1) :346–355, 2006.
- [10] E Harikishan Reddy and S Jayanti. Thermal coupling studies of a high temperature proton exchange membrane fuel cell stack and a metal hydride hydrogen storage system. *Energy Procedia*, 29 :254–264, 2012.
- [11] Baptiste Delhomme, Andrea Lanzini, Gustavo A. Ortigoza-Villalba, Simeon Nachev, Patricia de Rango, Massimo Santarelli, Philippe Marty, and Pierluigi Leone. Coupling and thermal integration of a solid oxide fuel cell with a magnesium hydride tank. *Int. J. Hydrogen Energy*, 38(11) :4740–4747, 2013.
- [12] Zhixiang Liu, Yan Li, Qingyuan Bu, Christopher J. Guzy, Qi Li, Weirong Chen, and Cheng Wang. Novel fuel cell stack with coupled metal hydride containers. *J. Power Sources*, 328 :329–335, 2016.
- [13] Jean-Marie Tarascon. Chaire Développement durable Environnement, Énergie et Société Piles à combustible et les différentes filières. 2010.
- [14] D. Hart. Sustainable energy conversion : fuel cells — the competitive option ? *J. Power Sources*, 86(1) :23–27, 2000.

- [15] A. Bauen and D. Hart. Assessment of the environmental benefits of transport and stationary fuel cells. *J. Power Sources*, 86(1) :482–494, 2000.
- [16] L. Carrette, K. A. Friedrich, and U. Stimming. Fuel Cells - Fundamentals and Applications. *Fuel Cells*, 1(1) :5–39, may 2001.
- [17] F. Barbir and S. Yazici. Status and development of PEM fuel cell technology. *Int. J. Energy Res.*, 32(5) :369–378, apr 2008.
- [18] Théophile Hordé. Étude de systèmes pile à combustible hybridés embarqués pour l'aéronautique, nov 2012.
- [19] G. Weaver. World Fuel Cells An Industry Profile with Market Prospects to 2010. *Elsevier Adv. Technol. Kidlington, Oxford*, 2002.
- [20] NETL. Seventh Edition Fuel Cell Handbook. Technical report, National Energy Technology Laboratory, Pittsburgh, PA, and Morgantown, WV, nov 2004.
- [21] Ram B. Gupta. *Hydrogen fuel : production, transport, and storage*. CRC Press, NASA, 2009.
- [22] James. Larminie and Andrew. Dicks. *Fuel cell systems explained*. J. Wiley, NASA, 2003.
- [23] J.H. Lee, T.R. Lalk, and A.J. Appleby. Modeling electrochemical performance in large scale proton exchange membrane fuel cell stacks. *J. Power Sources*, 70(2) :258–268, 1998.
- [24] JT Pukrushpan and H Peng. Simulation and analysis of transient fuel cell system performance based on a dynamic reactant flow model. *ASME 2002*, 2002.
- [25] Hyun Seok Lee, Kwi Seong Jeong, and Byeong Soo Oh. An experimental study of controlling strategies and drive forces for hydrogen fuel cell hybrid vehicles. *Int. J. Hydrogen Energy*, 28(2) :215–222, 2003.
- [26] Aline Leon. *Hydrogen technology : mobile and portable applications*. Springer, NASA, 2008.
- [27] F. Laurencelle, R. Chahine, J. Hamelin, K. Agbossou, M. Fournier, T. K. Bose, and A. Laperrière. Characterization of a Ballard MK5-E Proton Exchange Membrane Fuel Cell Stack. *Fuel Cells*, 1(1) :66–71, may 2001.
- [28] J.C. Amphlett, R.M. Baumert, R.F. Mann, B.A. Peppley, P.R. Roberge, and A. Rodrigues. Parametric modelling of the performance of a 5-kW proton-exchange membrane fuel cell stack. *J. Power Sources*, 49(1-3) :349–356, apr 1994.
- [29] T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, and S. Gottesfeld. Polymer Electrolyte Fuel Cell Model. *J. Electrochem. Soc.*, 138(8) :2334, 1991.
- [30] Trung V. Nguyen and Ralph E. White. A Water and Heat Management Model for Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc.*, 140(8) :2178, 1993.
- [31] Kyojiro Kawaguchi, Yasushi Onoe, Makoto Nakaya, Gentaro Fukano, Kenji Watanabe, Tatenobu Seki, and Tetsuya Ohtani. An Application of On-Line Tracking Simulator to a PEMFC. In *2006 SICE-ICASE Int. Jt. Conf.*, pages 1876–1881, NASA, 2006. IEEE.
- [32] P Corbo, F Migliardini, and O Veneri. *Hydrogen fuel cells for road vehicles*. NASA, 2011.

- [33] Abdelmajid Jemni, Sassi Ben Nasrallah, and Jilani Lamloumi. Experimental and theoretical study of ametal–hydrogen reactor. *Int. J. Hydrogen Energy*, 24(7) :631–644, 1999.
- [34] Sudhakar V. Alapati, J. Karl Johnson, and David S. Sholl. Identification of Destabilized Metal Hydrides for Hydrogen Storage Using First Principles Calculations. *J. Phys. Chem. B*, 110(17) :8769–8776, may 2006.
- [35] Maxime Botzung, Serge Chaudourne, Olivier Gillia, Christian Perret, Michel Latroche, Annick Percheron-Guegan, and Philippe Marty. Simulation and experimental validation of a hydrogen storage tank with metal hydrides. *Int. J. Hydrogen Energy*, 33(1) :98–104, 2008.
- [36] G. Momen, G. Hermosilla, A. Michau, M. Pons, M. Firdaous, Ph Marty, and K. Hassouni. Experimental and numerical investigation of the thermal effects during hydrogen charging in packed bed storage tank. *Int. J. Heat Mass Transf.*, 52(5-6) :1495–1503, 2009.
- [37] Cristian Patrascioiu and Sinziana Radulescu. Modeling and Simulation of the Double Tube Heat Exchangers. Case Studies.
- [38] Bjørn Glemmestad. Optimal operation of integrated processes studies on heat recovery systems.

GESTION ÉNERGÉTIQUE DE L'ENSEMBLE RÉSERVOIR / PÀC

5.1/ INTRODUCTION

Dans le chapitre précédent, nous avons détaillé le référentiel de modélisation des différents constituants du système. L'étude s'est ensuite orientée vers la présentation énergétique du réservoir à hydrure qui a fait l'objet d'une validation expérimentale. L'objectif de ce chapitre est de présenter la commande retenue pour réaliser la gestion des échanges thermiques entre la PàC et le réservoir à hydrure métallique via un échangeur de chaleur.

Comme cela avait été montré dans le chapitre précédant, la puissance thermique produite par la PàC satisfait largement celle requise par le réservoir pour la désorption de l'hydrogène. L'utilisation de cette énergie ne peut se faire néanmoins sans la mise en place d'une commande appropriée.

Ce chapitre propose l'étude de deux topologies pour la gestion des échanges thermiques entre la PàC et le réservoir à hydrure de type *AB* : topologie série et topologie parallèle. Dans la topologie série, le même fluide caloporteur circule dans le réservoir et dans la PàC. Cela signifie que la température de fonctionnement de la PàC est conditionnée par celle du circuit caloporteur à la sortie du réservoir. Ceci peut causer des difficultés opératoires de la PàC dont le fonctionnement nécessite généralement des températures plus élevées que celles utilisées pour la caractérisation de ce type d'hydrure. La topologie parallèle, apporte la solution à ce problème en offrant la possibilité de deux températures distinctes de fonctionnement pour la PàC et le réservoir.

5.2/ ÉTUDE DU COUPLAGE THERMIQUE ENTRE UNE PEMFC ET UN RÉSERVOIR À HYDRURE

L'exploitation de la chaleur produite par la PàC pour extraire l'hydrogène à partir d'un réservoir à hydrure a été rapportée dans plusieurs publications [1–8]. Ce couplage est réalisé par différents modes de transfert thermique (direct, air, fluide caloporteur, caloducs...).

Pour les PàCs dites à haute température, le transfert direct est souvent utilisé pour transférer les calories de la PàC vers le réservoir à hydrure [1]. La puissance calorifique de la SOFC est transférée principalement par rayonnement, par convection et par conduction vers le réservoir à hydrure. Pour les PàCs à basse température, le recours à des ponts thermiques passifs

ou actifs est souvent indispensable (transfert indirect) pour le transport des calories de la PàC vers le système de stockage. Pour les systèmes actifs, l'utilisation des échangeurs thermiques sont très répandus pour les applications embarquées et stationnaires [3, 4]. Une autre solution existe permettant d'augmenter l'efficacité des transferts thermiques en minimisant l'énergie thermique dissipée rencontrée dans les méthodes actives de refroidissement. Elle consiste à utiliser des ponts passifs (caloducs) [2]. Pour parvenir à une meilleure intégration de la chaleur, un nouveau système a été proposé par Zhixiang et al [8] dans lequel le stockage de l'hydrogène est directement intégré dans la composition de la pile à combustible. Cette technologie permet un transfert direct de la chaleur de la pile vers le réservoir à hydrure.

5.3/ GESTION DES ÉCHANGES THERMIQUES-TOPOLOGIE EN SÉRIE

5.3.1/ PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DU COUPLAGE

L'utilisation des composants de contrôle est indispensable pour la réalisation d'un couplage thermique entre une PàC PEMFC et un réservoir à hydrure (figure 5.1). Dans un premier temps, un bilan énergétique sur tous les composants de contrôle de ce couplage est réalisé.

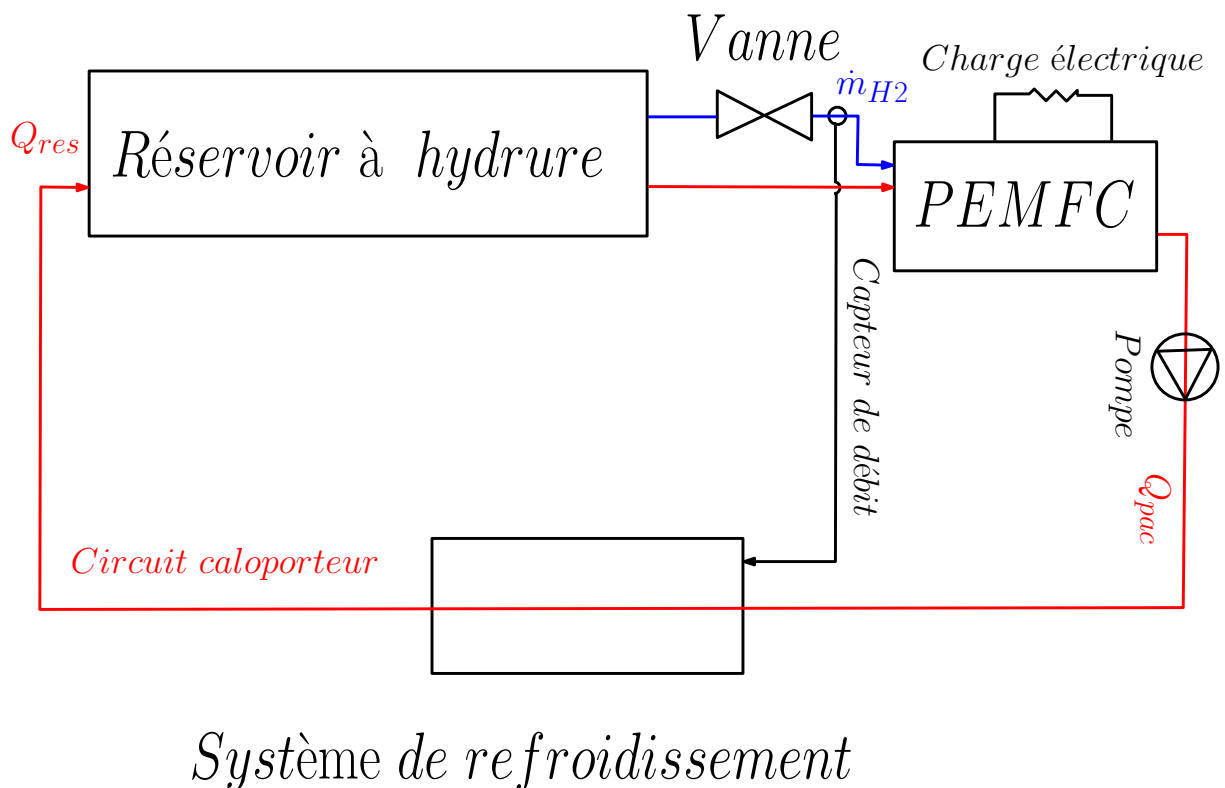


FIGURE 5.1 – Couplage thermique-topologie en série

La puissance thermique qu'il faut fournir au réservoir à hydrure lors de la désorption est proportionnelle au débit d'hydrogène requis par la PàC qui à son tour, dépend du courant de charge électrique. Cette puissance correspond à la puissance maximale, elle est exprimée comme suit :

$$Q = \dot{m}_{H_2} \frac{\Delta H}{M_{H_2}} \quad (5.1)$$

Cette puissance est exprimée en fonction du courant de la PàC comme suit :

$$Q = \frac{N_{cell} I_{pac} * M_{H_2}}{2F} \Delta H \quad (5.2)$$

Où :

$\dot{m}_{H_2}$: est le débit massique d'hydrogène [kg/s] ;

ΔH : est l'enthalpie de formation [J/kg] ;

M_{H_2} : est la masse molaire de l'hydrogène [kg/mol] ;

F : est la constante de Faraday ;

N_{cell} : est le nombre de cellules du stack de la PàC ;

I_{pac} : est le courant électrique de sortie de la PàC (courant de charge).

La puissance thermique produite par la PEMFC est donnée comme suit :

$$Q_{pac} = N_{cell} (1.23 - V_{cell}) I_{pac} \quad (5.3)$$

La puissance échangée entre la pile et le circuit caloporteur est exprimée par l'équation 5.4 :

$$Q_{H_2O} = \dot{m}_{H_2O} C_{pH_2O} (T_{sortie} - T_{entrée}) \quad (5.4)$$

En supposant que toute la chaleur produite par la pile est transmise dans le circuit caloporteur, la température de la pile est donnée comme suit :

$$T_{pac} = T_{pacin} + \frac{Q_{pac}}{\dot{m}_{H_2O} C_p} \quad (5.5)$$

Avec :

$\dot{m}_{H_2O}$: est le débit massique du circuit caloporteur [kg/s] ;

C_{pH_2O} : est la capacité calorifique de l'eau [J/kg/K] ;

T_{sortie} et $T_{entrée}$: sont respectivement les températures d'entrée et de sortie du circuit caloporteur interne de la PàC [K] ;

V_{cell} : est la tension d'une cellule du stack de la PàC.

En effectuant un bilan de puissance entre la puissance produite par la PEMFC et celle demandée lors de la désorption pour un profil de consommation de la pile (figure 5.2), la quantité de chaleur que le système de refroidissement doit évacuer et la température à l'entrée de réservoir sont déterminées comme suit :

$$Q_{ech} = Q_{pac} - Q_{MH} \quad (5.6)$$

$$T_{re_{in}} = T_{pac} - \frac{Q_{ech}}{\dot{m}_{H_2O} C_p} \quad (5.7)$$

Avec les hypothèses suivantes :

- la température de sortie du système de refroidissement est supposée égale à la température d'entrée du réservoir (sans pertes dans la canalisation) ;
- la température de sortie du réservoir est égale à la température d'entrée de la PEMFC.

Il est à noter que le profil de consommation d'hydrogène de la PàC est exactement identique à celui du courant de charge de la PàC (figure 5.2). Le débit massique de l'hydrogène demandé par la PàC est proportionnel à son courant de charge. Ceci facilite le processus de contrôle du débit massique d'hydrogène.

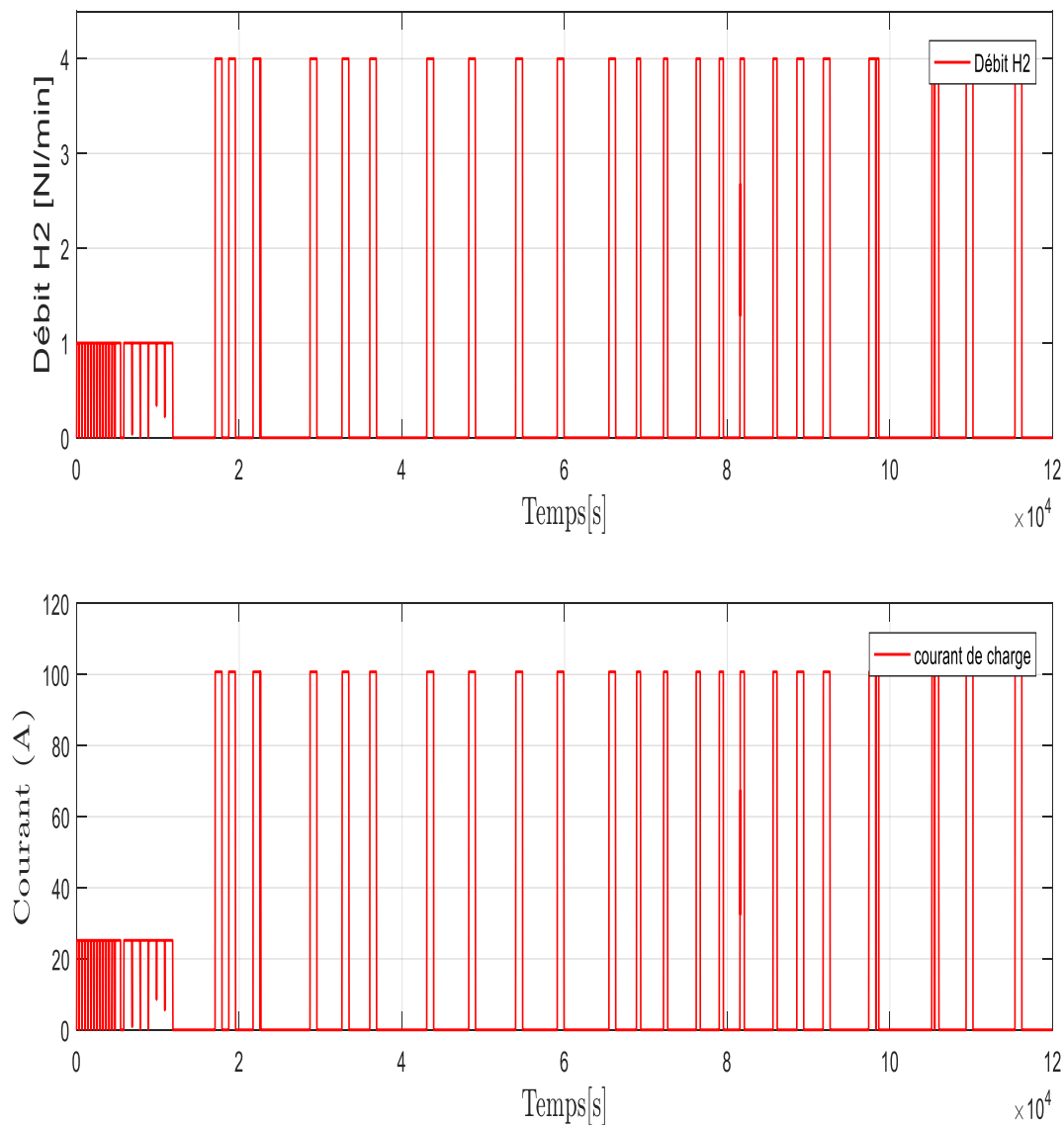


FIGURE 5.2 – Profil du débit demandé par la PEMFC et du courant de charge correspondant

La figure (5.3) illustre les résultats de simulation obtenus pour le même profil de débit d'hydrogène réalisé expérimentalement au chapitre 2. Ce choix a été fait afin de pouvoir comparer les résultats de simulation aux résultats expérimentaux.

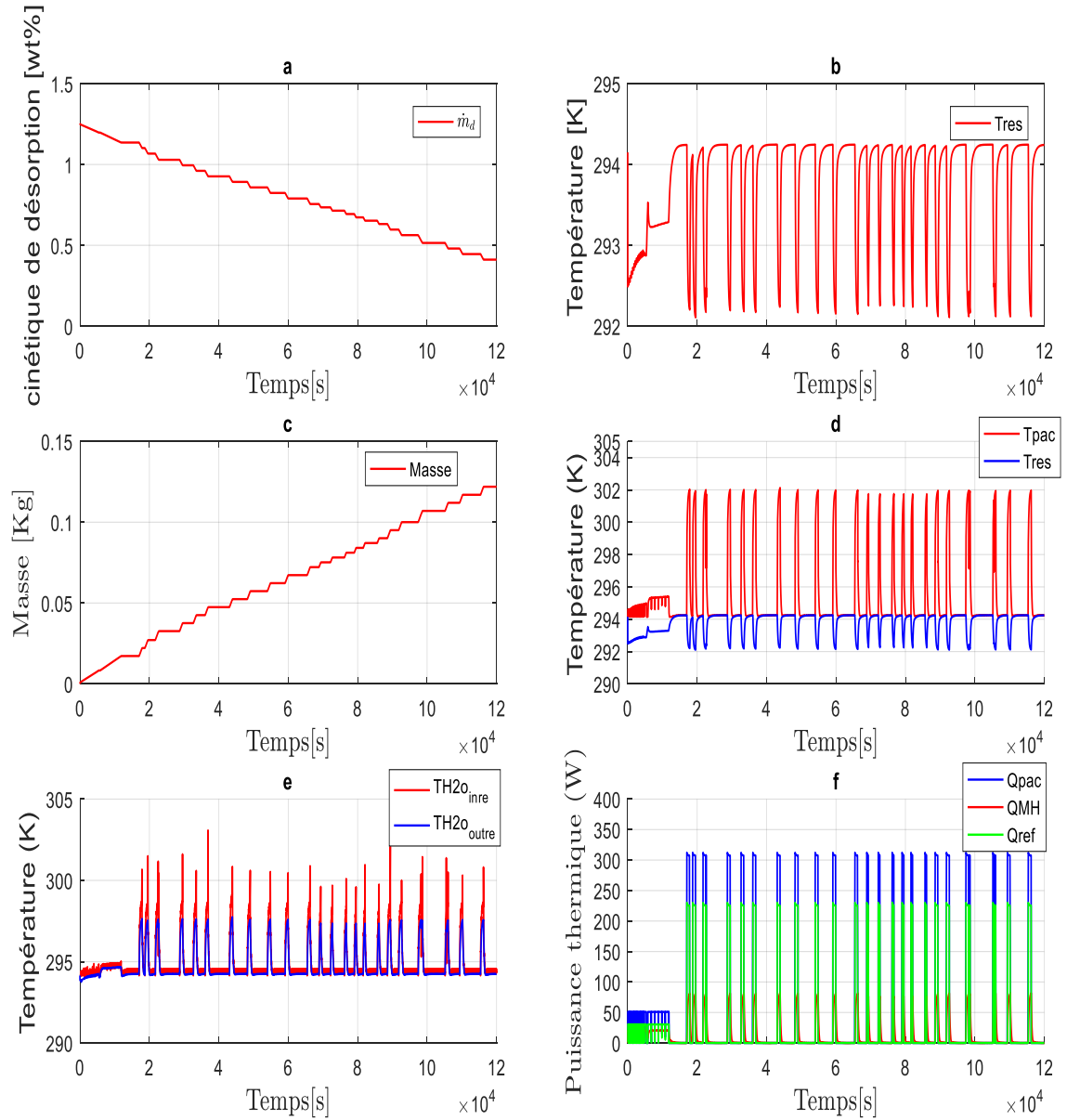


FIGURE 5.3 – Résultats de la simulation

Comme le montre sur la figure 5.3 (a-c), les résultats de simulation sont parfaitement similaires à ceux obtenus expérimentalement dans le chapitre 2. La figure 5.3 (a), illustre la cinétique avec la quelle l'hydrogène est extrait de l'hydruire. La figure 5.3 (c), représente de l'évolution de la masse d'hydrogène extraite du réservoir.

Lors de la désorption, la température dans le réservoir diminue et celle de la pile augmente. Ce comportement traduit les échanges thermiques mis en jeu lors de la demande de la pile en hydrogène. Lors de la désorption, la quantité de chaleur nécessaire est produite par la pile. La pile produit un excès de chaleur qui est évacué par le système de refroidissement. La figure 5.3(f) illustre la superpositions des trois puissance thermique : Q_{pac} est la puissance thermique produite par la PaC, Q_{MH} est la puissance thermique injectée dans le cœur de l'hydruire par

l'intermédiaire de l'échangeur interne du réservoir, Q_{ref} est la puissance thermique calculée par l'équation 5.2. La quantité de chaleur produite par la PàC (Q_{pac}) couvre largement la demande du réservoir (Q_{MH}) pour la libération de l'hydrogène des sites interstitiels. La figure 5.3 (e) représente l'évolution de la température à l'entrée et à la sortie du réservoir à hydrure. On constate que la température n'est pas constante et que son évolution dépend du profil du débit d'hydrogène.

Afin de réguler la température à l'entrée du réservoir, le système de refroidissement est remplacé par un échangeur de chaleur à contre-courant. La section suivante présente une étude détaillée de l'ensemble de ce système.

5.3.2/ ETUDE DÉTAILLÉE DES ÉCHANGES THERMIQUES

Il existe deux grandes catégories de technologies de systèmes de refroidissement :

- Les systèmes de refroidissement actifs sont basés sur le transfert de chaleur par convection forcée et nécessitent l'utilisation d'une pompe pour assurer la circulation du fluide caloporteur ainsi qu'un circuit caloporteur externe afin d'évacuer la chaleur du système vers l'extérieur.
- Les systèmes de refroidissement passifs : ils ne nécessitent pas d'alimentation externe ce qui diminue leur coup énergétique. Un refroidissement passif peut lui-même être classé en deux types : refroidissement passif direct ou refroidissement passif indirect suivant que le fluide caloporteur soit ou ne soit pas en contact avec les composant à refroidir.

Dans le cadre de cette étude un système de refroidissement actif est utilisé pour gérer les échanges thermiques entre la pile et le réservoir à hydrure. La figure 5.4 représente le synoptique de ce système de refroidissement avec ses différents dispositifs de contrôle.

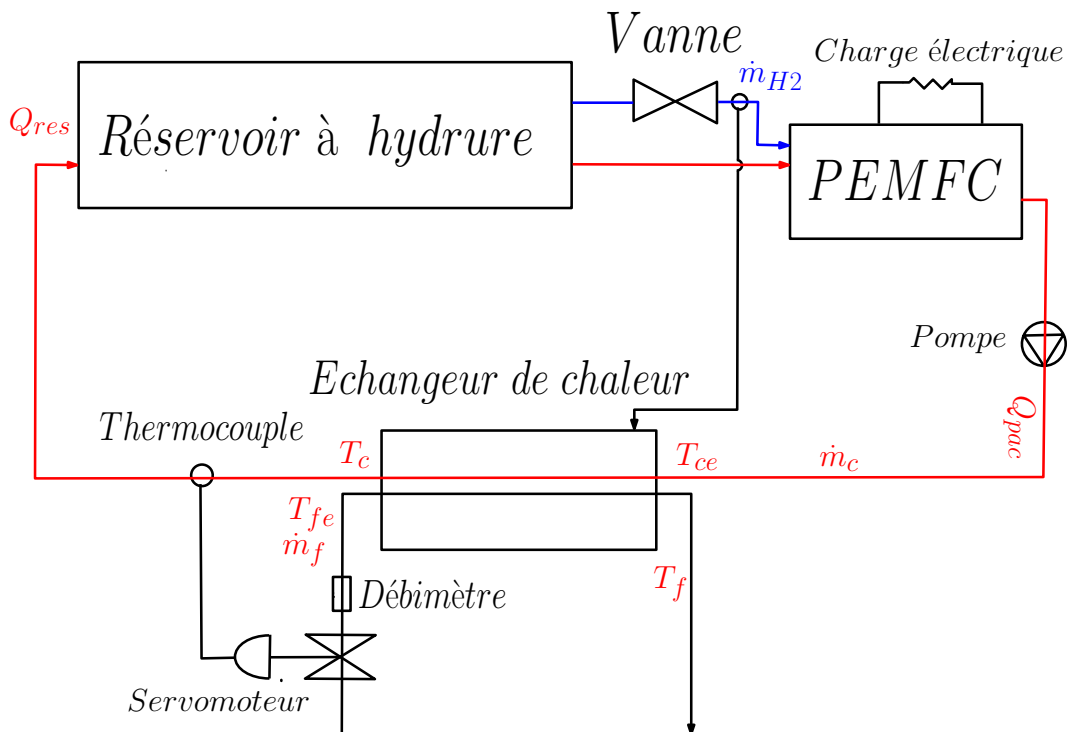


FIGURE 5.4 – Synoptique du système de refroidissement actif adopté

Où :

T_{ce} et T_c : sont respectivement les températures d'entrée et de sortie du fluide chaud [K] ;

T_{fe} et T_f : sont respectivement les température d'entrée et de sortie du fluide froid [K] ;

$\dot{m}_c$: est le débit du fluide chaud, qui est supposé constant dans notre cas [kg/s] ;

$\dot{m}_f$: est le débit du fluide froid [kg/s].

Le principe de fonctionnement de ce schéma consiste à utiliser la puissance thermique produite par la PàC pour satisfaire la demande du réservoir à hydrure en calories et évacuer le surplus des calories à travers l'échangeur de chaleur.

L'échangeur de chaleur est composé de deux circuits appelés primaire et secondaire. Dans le circuit primaire circule un débit d'eau $\dot{m}_c$ constant. Le débit du circuit secondaire $\dot{m}_f$ est commandé grâce à une boucle de régulation, afin de pouvoir contrôler la puissance thermique véhiculée vers le réservoir à hydrure.

5.3.3/ MODÉLISATION DE L'ÉCHANGEUR ADOPTÉ

5.3.3.1/ IDENTIFICATION DU PROCÉDÉ DE L'ÉCHANGEUR ADOPTÉ

L'identification a pour objectif de rechercher la fonction de transfert du procédé à réguler, c'est-à-dire un modèle mathématique représentant le plus fidèlement possible le comportement de ce procédé autour de son régime nominal. Le modèle de l'échangeur de chaleur développé au chapitre 4 (equation ^(4.63)) peut être représenté par le modèle mathématique suivant :

$$\begin{aligned}\dot{x}_1 &= c_1 * T_{ce} - c_1 * x_1 - c_2 * K_e * A * (x_1 - x_2) \\ \dot{x}_2 &= c_3 * T_{fe} * u - c_3 * u * x_2 + c_4 * K_e * A * (x_1 - x_2)\end{aligned}\quad (5.8)$$

x_1 est la température de sortie du circuit chaud (circuit primaire), x_2 est la température de sortie du circuit froid (circuit secondaire). La commande u est le débit de circuit froid et T_{ce} est la température à la sortie de la PEMFC qui est considérée comme étant la perturbation. $c_1...c_4, K_e$ et A sont les paramètres du système définis comme suit :

$$\begin{aligned}c_1 &= \frac{\dot{m}_c}{m_c} & c_2 &= \frac{1}{m_c C_p} \\ c_3 &= \frac{1}{m_f} & c_4 &= \frac{1}{m_f C_p} \\ K_e &= \text{coefficient d'échange global} & A &= \text{surface d'échange [m}^2\text{]}\end{aligned}$$

5.3.3.2/ MODÈLE LINÉAIRE DE D'ÉCHANGEUR DE CHALEUR

Une difficulté majeure dans l'analyse de la réponse dynamique de nombreux processus est qu'ils ne sont pas linéaires. Ils ne peuvent pas être représentés par des équations différentielles linéaires.

Pour déterminer un modèle linéaire global de cet échangeur de chaleur, on doit passer par trois étapes :

- détermination des points de fonctionnement ou l'état d'équilibre (état stationnaire) ;
- définition du modèle d'espace d'état ;
- élaboration du modèle dans le domaine de Laplace (fonction de transfert en boucle ouverte).

DÉTERMINATION DE L'ÉTAT STATIONNAIRE :

Avant de linéariser le modèle pour trouver la forme d'espace d'état, nous avons procédé à la détermination des valeurs des variables d'état à l'état stationnaire. Le point de fonctionnement choisi est le point $T_c = 21^\circ C$. Les valeurs des états stationnaires ont été définies par simulation du fait de la difficulté à trouver une expression analytique annulant les dérivées déterminant les points d'équilibres.

Dans le cas de cette étude, les points d'origines trouvés par simulation sont :

$$x_1 = 294.153 [K]$$

$$x_2 = 286.42 [K]$$

DÉFINITION DU MODÈLE D'ESPACE D'ÉTAT

La linéarisation d'un système non-linéaire autour d'un point de fonctionnement s'obtient en calculant le jacobien du système et en l'estimant aux points d'équilibres. Soit un système non-linéaire s'écrivant sous la forme :

$$\begin{aligned}\dot{x} &= f(x, u) \\ y &= g(x, u)\end{aligned}\tag{5.9}$$

Avec :

$\dot{x}$: représente la variation des deux température à la sortie de l'échangeur ;
 y est la puissance thermique échangé entre les deux circuit caloporteur de l'échangeur de chaleur.

Grâce à la linéarisation du système autour d'un point de repos (point régulier ou point singulier), ou sous certaines hypothèses (approximation de faibles déviations), on peut décrire le système par le modèle mathématique linéaire d'état suivant :

$$\begin{aligned}\dot{x} &= Ax + Bu \\ y &= Cx + Du\end{aligned}\tag{5.10}$$

"A" est la matrice d'état, "B" est la matrice de commande, "C" est la matrice d'observation et "D" est la matrice d'action direct. Les grandeurs "x", "u", et "y" représentent les "n" variables d'état, les m commandes et les "p" sorties respectivement[15].

$$A = \left(\begin{array}{cccc} \frac{\partial f_1}{\partial x_1}(x) & \frac{\partial f_1}{\partial x_2}(x) & \cdots & \frac{\partial f_1}{\partial x_n}(x) \\ \frac{\partial f_2}{\partial x_1}(x) & \ddots & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f_n}{\partial x_1}(x) & \cdots & \cdots & \frac{\partial f_n}{\partial x_n}(x) \end{array} \right)_{|x=x_0}$$

$$B = \left(\begin{array}{cccc} \frac{\partial g_1}{\partial x_1}(x) & \frac{\partial g_1}{\partial x_2}(x) & \cdots & \frac{\partial g_1}{\partial x_m}(x) \\ \frac{\partial g_2}{\partial x_1}(x) & \ddots & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial g_m}{\partial x_1}(x) & \cdots & \cdots & \frac{\partial g_m}{\partial x_m}(x) \end{array} \right)_{|x=x_0}$$

$$C = \left(\begin{array}{c} \frac{\partial g_1}{\partial u}(x) \\ \frac{\partial g_2}{\partial u}(x) \\ \vdots \\ \frac{\partial g_m}{\partial u}(x) \end{array} \right)_{|x=x_0; u=u_0}$$

Où $f(x_0, u_0) = 0$.

Avec n , la dimension du vecteur x et m , la dimension du vecteur y .

Après linéarisation autour de point de fonction et en utilisant les valeurs numériques des paramètres de l'échangeur de chaleur (données en chapitre 4, section 1.6.2.1), les valeurs des différentes matrices s'obtiennent comme suit :

$$A = \begin{bmatrix} -0.008258000848966308 & 0.002702445293410753 \\ 2.152485299411193e-7 & -0.4000002152485299 \end{bmatrix}$$

$$B = \begin{bmatrix} 0 \\ -0.3503333333333387 \end{bmatrix}$$

$$C = \begin{bmatrix} 33.929200658772 & -33.929200658772 \end{bmatrix}$$

$$D = [0]$$

FONCTION DE TRANSFERT EN BOUCLE OUVERTE :

La fonction de transfert en boucle ouverte ($G(s)$) exprimant la relation entre le débit du circuit secondaire de l'échangeur et la quantité des calories échangées pour un débit constant de circuit primaire est obtenue comme suit :

$$G(s) = \frac{20.46s + 0.06818}{s^2 + 0.01411s + 4.0109e^{-5}} \quad (5.11)$$

La stabilité du système est vérifiée en calculant les valeurs propres de la matrice A, on trouve :

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= -0.0083 \\ \lambda_2 &= -0.4 \end{aligned}$$

En étudiant les pôles des différentes fonctions de transfert en boucle ouverte (FTBO) obtenues (les deux valeurs propres de la matrice A), on constate que tous les pôles sont des réels négatifs. De plus, l'ordre du polynôme au numérateur est inférieur à celui du dénominateur dans chaque cas. Par conséquent, le modèle obtenu est dit stable.

5.4/ COMMANDE

5.4.1/ PRINCIPE DE LA RÉGULATION

Toute chaîne de régulation comporte trois maillons indispensables : l'organe de mesure, l'organe de régulation et l'organe de contrôle. Ainsi, il faut commencer par mesurer les principales grandeurs servant à contrôler le processus. Ces grandeurs mesurées sont ensuite récupérées par l'organe de régulation qui les compare aux valeurs souhaitées. Dans notre cas la température de caractérisation de l'hydruire.

Le système étudié est pourvu de deux actionneurs et trois capteurs :

- une vanne pour le circuit secondaire de l'échangeur dont les caractéristiques sont un gain en débit $K_v = 3 [l/s/rad]$ et une constante de temps $\tau_v = 0.5 [s]$.
- un servomoteur destiné à piloter la vanne d'admission d'eau, constitué d'un système électromécanique, dont la fonction de transfert entre la tension de commande et l'angle de sortie a pour caractéristiques, un gain en position $G = \pi/10 [rad/V]$ et une constante de temps $T = 0.2 [s]$.
- un débitmètre pour la mesure du débit d'eau circulant dans le circuit secondaire de l'échangeur.

Les contrôleurs PI (Proportionnel Intégral) sont reconnus pour leur simplicité de conception et d'implémentation. Cependant, en raison du fort caractère non-linéaire du système (échangeur de chaleur), il est nécessaire de linéariser le système autour d'un point de fonctionnement avant d'aboutir au schéma fonctionnel de régulation donné par la figure 5.5.

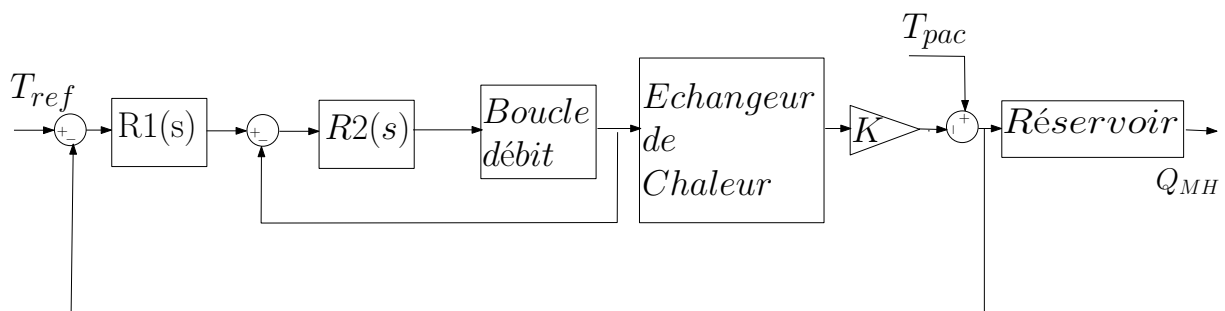


FIGURE 5.5 – Synoptique de la commande

Ce schéma bloc est caractérisé par les grandeurs suivantes :

- T_{ref} est la température de référence du circuit caloporteur à l'entrée du réservoir. Lors de l'expérimentation, cette température été fixée à $21^{\circ}C$. La même valeur est utilisée dans le but de valider cette commande.
- T_{pac} est la température de la PàC, elle est considérée comme une perturbation pour l'échangeur $[K]$.
- Q_{MH} est la puissance thermique fournie à l'hydrure par le circuit caloporteur $[Watt]$.

Le régulateur $R2(s)$ a pour entrée le signal de sortie du régulateur $R1(s)$. Il délivre à sa sortie la grandeur de commande qui agit sur le servomoteur destiné à piloter la vanne d'admission du circuit secondaire de l'échangeur de chaleur en pilotant l'angle d'ouverture de la vanne. La grandeur de sortie de l'échangeur étant le flux de chaleur échangé entre les deux circuits (chaud/froid), cette dernière permet de calculer la température de sortie de l'échangeur (entrée du réservoir à hydrure) en fonction du débit du circuit primaire.

5.4.2/ ETUDE DE LA RÉGULATION DU DÉBIT MASSIQUE DU CIRCUIT CALOPORTEUR

Le principe de contrôle du débit du circuit est représenté par le schéma bloc de la figure 5.6 qui est composé d'un servomoteur, d'une vanne et d'un débitmètre.

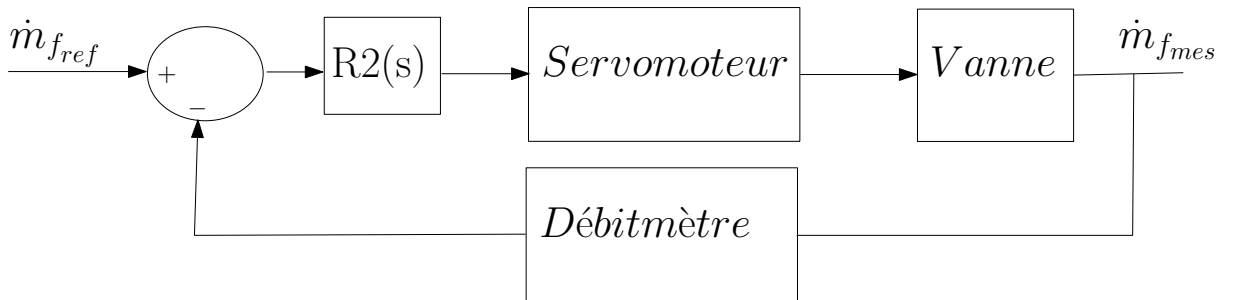


FIGURE 5.6 – Régulation du débit

La fonction de transfert en boucle ouverte ($H(s)$) de la régulation du débit est égale au produit des différentes fonctions de transfert des composants constituant la chaîne directe (servomoteur, vanne et débitmètre).

- pour La vanne :

$$H_v(s) = \frac{3}{0.5s + 1} \quad (5.12)$$

- pour le servomoteur :

$$H_{sm}(s) = \frac{0.314}{(0.2s + 1)^2} \quad (5.13)$$

- pour le débitmètre :

$$H_{deb}(s) = \frac{1}{0.01s^2 + 0.0047s + 1} \quad (5.14)$$

Donc, la fonction de transfert en boucle ouverte de la régulation de débit est :

$$H(s) = \frac{0.942}{0.0002s^5 + 0.002494s^4 + 0.03013s^3 + 0.2542s^2 + 0.9047s + 1} \quad (5.15)$$

5.4.3/ CALCUL DES PARAMÈTRES DES RÉGULATEURS

Les contrôleurs de type PID se révèlent suffisants pour résoudre un grand nombre de problèmes de contrôle et ce, particulièrement pour les systèmes qui sont caractérisés par une dynamique lente. Plusieurs méthodes sont rapportées dans la littérature pour le paramétrage des correcteurs PID (Méthode par Essai-Erreur, Méthode de Ziegler et Nichols, Méthode de Cohen et Coon..) [9–14]. Ces méthodes sont largement utilisées dans l'industrie. Une autre méthode peu utilisée, la technique de l'amplitude optimale (Magnitude optimum (MO)) fournit une réponse non oscillatoire en boucle fermée pour une grande classe de modèles de processus. Cependant, cette technique est basée sur un modèle de fonction de transfert qui nécessite une identification précise des processus et des calculs approfondis.

Supposons que le présent processus peut être décrit par la fonction de transfert rationnelle suivante :

$$G_p(s) = K_{pr} \frac{1 + b_1s + b_2s^2 + \dots + b_ms^m}{1 + a_1s + a_2s^2 + \dots + a_ns^n} e^{-sT_{del}} \quad (5.16)$$

Où K_{pr} est le gain statique, a_i et b_i sont les paramètres de la fonction de transfert ($m \leq n$) et T_{del} est le retard pur du système. Le correcteur PID est décrit par la fonction de transfert suivante :

$$G_c(s) = \frac{K_i}{s} + K + \frac{sK_d}{1 + sT_f} \quad (5.17)$$

Où K_i , K , K_d et T_f représentent le gain intégral, le gain proportionnel, le gain dérivatif et la constante de temps du filtre. L'objectif principal de cette méthode est de trouver les paramètres qui répondent à un critère qui consiste à avoir une réponse en amplitude du système en boucle fermée G_{bf} plus proche de 1 sur une large bande passante. Cette exigence peut être exprimée de la manière suivante :

$$|G_{bf}| = \left| \frac{G_p(s)G_c(s)}{1 + G_p(s)G_c(s)} \right| \approx 1 \quad (5.18)$$

Afin de calculer les paramètres du PID selon le critère MO, Varonique et al [15] proposent de mettre la fonction de transfert en boucle ouverte G_{bo} sous forme d'un polynôme en utilisant le développement de Taylor qui est exprimé comme suit :

$$G_{bo} = A_0 - A_1s + A_2s^2 - A_3s^3 + \dots \quad (5.19)$$

Avec $A_i(1, 2 \dots k)$ sont les intégrales de la réponse impulsionnelle du système qui sont déterminés en utilisant la méthode d'intégration répétitive [15] comme suit :

$$\begin{aligned}
 A_0 &= K_{pr} \\
 A_1 &= K_{pr}(a_1 - b_1 + T_{del}) \\
 A_2 &= K_{pr} \left[b_2 - a_2 - T_{del}b_1 + \frac{T_{del}^2}{2!} \right] + A_1a_1 \\
 &\vdots \\
 A_k &= K_{pr} \left[(-1)^{k+1}(a_k - bk) + \sum_{i=1}^k (-1)^{k+1} \frac{T_{del}^i b_{k-1}}{i!} \right] + \sum_{i=1}^{k-1} (-1)^{k+i-1} A_i a_{k-i}
 \end{aligned} \tag{5.20}$$

$$\begin{bmatrix} K_i \\ K \\ K_d \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -A_1 & A_0 & 0 \\ -A_3 & A_2 & -A_3 - T_f A_0 \\ -A_5 & A_4 & -A_3 - T_f A_2 - T_f^2 A_1 - T_f^3 A_0 \end{bmatrix}^{-1} \times \begin{bmatrix} -0.5 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \tag{5.21}$$

Dans notre cas, il n'y a pas de retard pur, $T_{del} = 0$ et T_f est la constante de temps du filtre qui est exprimée comme suit :

$$T_f = \frac{K_d}{K N} \tag{5.22}$$

La valeur de T_f est déterminée en résolvant l'équation suivante [15] :

$$T_f^4 N A_0 A_3 + T_f^3 N A_1 A_3 + T_f^2 N (A_2 A_3 - A_0 A_5) + T_f N (A_3^2 - A_1 A_5) + A_2 A_5 - A_3 A_4 = 0 \tag{5.23}$$

La valeur de N est typiquement comprise entre [8 – 20] [16].

Cette méthode est utilisée pour la détermination des paramètres des deux régulateurs :

-régulateur de débit :

$$\begin{bmatrix} K_i \\ K \\ K_d \\ T_f \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.347 \\ 0.162 \\ 0.0551 \\ 0.703 \end{bmatrix} \tag{5.24}$$

-régulateur de l'échangeur :

$$\begin{bmatrix} K_i \\ K \\ K_d \\ T_f \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -0.00146 \\ -0.167 \\ 0.0558 \\ 0.369 \end{bmatrix} \tag{5.25}$$

5.4.4/ SIMULATION

La température d'entrée du circuit caloporteur est utilisée comme référence pour le pilotage du débit du circuit froid de l'échangeur. Pilotée par le servomoteur, la vanne va réguler les débits du circuit secondaire de l'échangeur qui a son tour va conditionner les échanges thermiques ainsi la température d'entrée du circuit chaud dans le réservoir.

Le schéma bloc de simulation exécuté dans l'environnement Matlab/Simulink est représenté sur la figure 5.7.

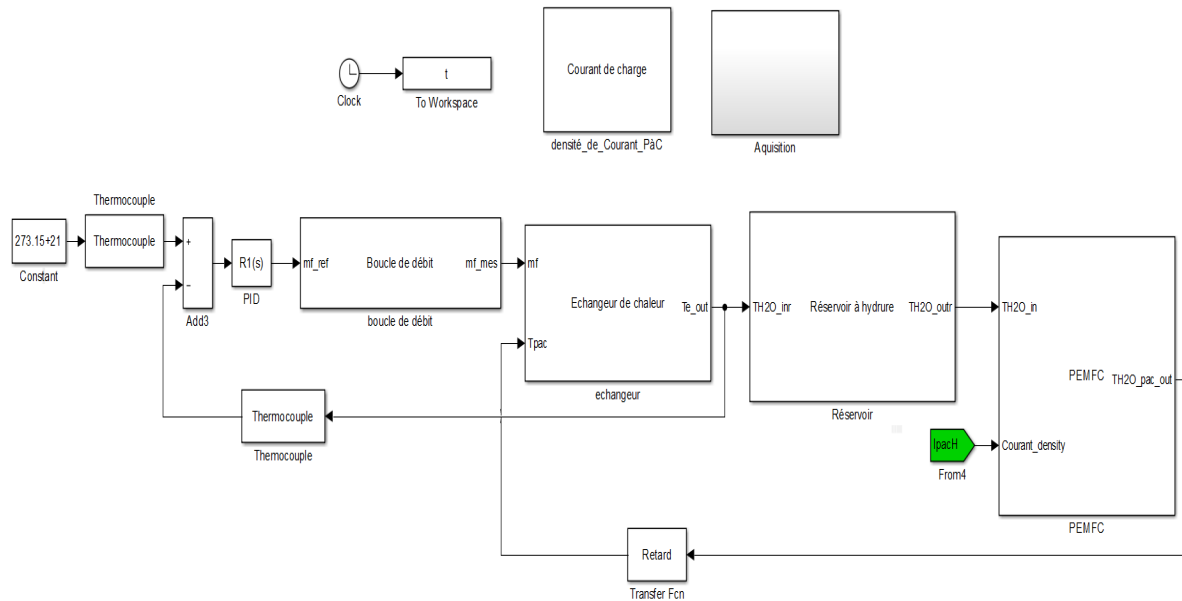


FIGURE 5.7 – Schéma bloc du programme de simulation Matlab/Simulink de la régulation de la température d'entrée du réservoir

La figure 5.8 illustre la demande de la PEMFC en débit d'hydrogène correspondant au profil utilisé au chapitre 2 lors de la caractérisation du réservoir $n^{\circ}3$.

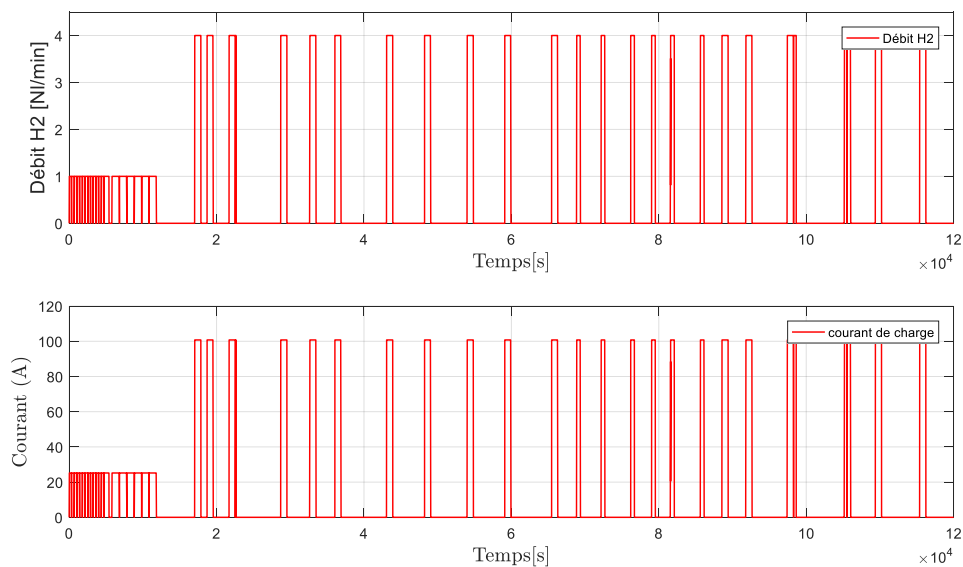


FIGURE 5.8 – Débit massique d'hydrogène de référence et courant de charge de la PàC correspondant

La réponse du système est illustrée sur les figures 5.9 et 5.10.

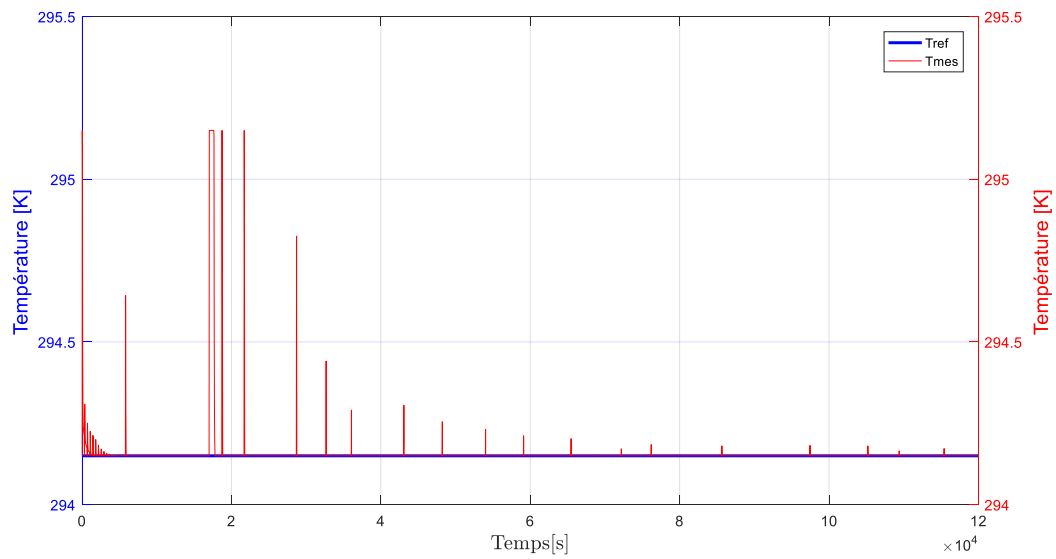


FIGURE 5.9 – Variation de la température du circuit caloporteur

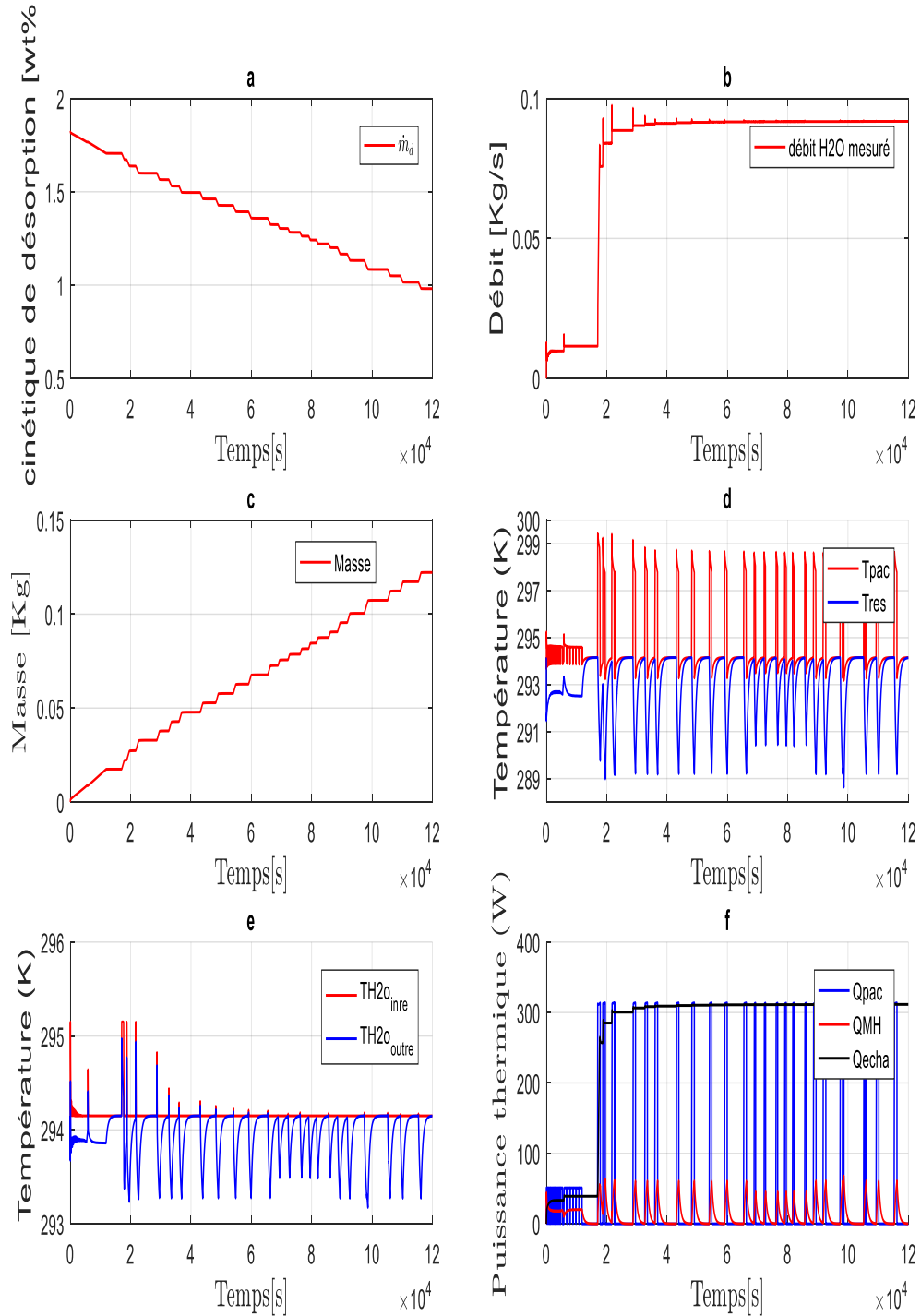


FIGURE 5.10 – Réponse du système

Comme le montre la figure 5.10(d), la température de fonctionnement de la PEMFC n'est jamais atteinte à cause du couplage direct de la pile au réservoir (même circuit caloporteur). On constate que le circuit caloporteur limite l'évolution de la température de la PàC vers sa température de fonctionnement ($65^\circ C$ 338 [K]), car elle est refroidie de manière constante

par la température du circuit caloporteur à la sortie du réservoir. Cette dernière est toujours inférieure à ($21^{\circ}C$) rendant ainsi l'évolution de la température de la pile très limitée. Dans cette topologie, le contrôle réalisé ne permet pas le contrôle de la température de la PàC en affectant ainsi le rendement énergétique des deux sources. Afin d'asservir la température de fonctionnement de la PàC, une autre topologie de la gestion des échanges thermiques est étudiée dans la section suivante.

5.5/ GESTION DES ÉCHANGES THERMIQUES-TOPOLOGIE EN PARALLÈLE

Le principe de cette topologie repose sur la gestion thermique séparée des deux sources à savoir un couplage parallèle entre la PàC et le réservoir (figure 5.11).

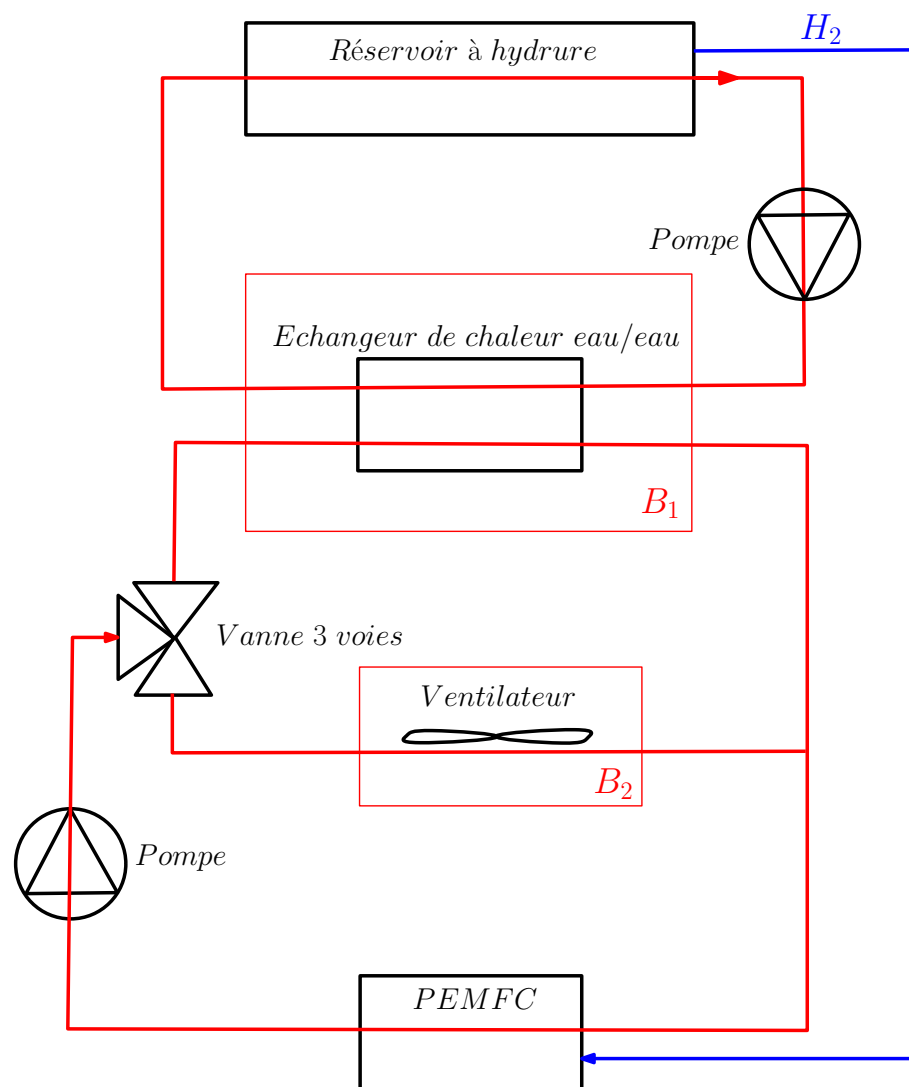


FIGURE 5.11 – Synoptique de la topologie parallèle

La topologie parallèle offre un autre degré de liberté permettant une gestion thermique découplée de la PàC et du réservoir. Cette gestion est réalisée à l'aide de deux échangeurs de

chaleur, la quantité de chaleur nécessaire pour la désorption de l'hydrure est assurée par un échangeur de chaleur eau/eau tandis que la gestion de la chaleur dans la PEMFC est assurée par un échangeur air/eau. Une vanne 3 voies est utilisée pour gérer les flux de chaleur.

Les hypothèses considérées dans le cadre de cette étude sont les suivantes :

- les échangeurs de chaleur sont supposés parfait ;
- les transferts convectifs entre la coque du réservoir et l'air ambiant ne sont pas pris en considération ;
- les pertes de charges dans les conduites sont supposées nulles ;
- les deux débits de fluide caloporteur sont supposés constants.
- la température à l'entrée des deux échangeurs est supposée égale à la température de sortie de la PEMFC ;
- les deux degrés de liberté sont le pourcentage de débit régulé à l'aide de la vanne 3 voies et la vitesse de rotation du ventilateur.

Comme on a pu le constater dans la section précédente, la puissance thermique produite par la PàC couvre largement la demande du réservoir en termes de puissance thermique. La puissance thermique produite par la PàC est répartie entre le circuit 1 et le circuit 3 par la vanne 3 voies. Ces quantités de chaleur sont exprimées comme suit :

$$Q_1 = \alpha Q_{pac} \quad (5.26)$$

$$Q_3 = (1 - \alpha) Q_{pac} \quad (5.27)$$

Avec α est un paramètre compris entre 0 et 1, il traduit le pourcentage du débit dans les deux circuits.

La quantité de chaleur échangée entre le circuit primaire et le circuit secondaire de l'échangeur de chaleur eau/ eau correspond à la quantité de chaleur nécessaire pour désorber le réservoir, elle est exprimée comme suit :

$$Q_1 = Q_{MH} = \alpha Q_{pac} \quad (5.28)$$

Alors, les températures à la sortie du circuit primaire et secondaire de l'échangeur de chaleur eau/eau sont exprimées en fonction de la quantité de chaleur échangée entre les deux circuits comme suit :

$$Ts_1 = T_{pac} - \frac{Q_{MH}}{\alpha \dot{m}_1 C_p} \quad (5.29)$$

$$Ts_2 = T_{res} + \frac{Q_{MH}}{\dot{m}_2 C_p} \quad (5.30)$$

Le même bilan est réalisé sur le circuit du radiateur ; la température à la sortie du radiateur est exprimée en fonction de la quantité de chaleur évacuée vers l'ambiant Q_{air} comme suit :

$$Ts_3 = T_{pac} - \frac{Q_{air}}{(1 - \alpha)\dot{m}_1 C_p} \quad (5.31)$$

La température de fonctionnement de la pile est contrôlée par le ventilateur. Cette température a un impact direct sur la quantité de chaleur évacuée par l'échangeur air/eau Q_{air} .

La quantité de chaleur transportée dans le circuit 3 est exprimée comme suit :

$$Q_3 = Q_{pac} - Q_1 \quad (5.32)$$

Cette puissance est régulée de telle sorte que la température de la PàC converge vers la température de fonctionnement de cette dernière.

La température à l'entrée de la PàC est pondérée par rapport au débit ; elle est exprimée comme suit :

$$T_{pac_{in}} = \frac{(1 - \alpha)\dot{m}_1 C_p T_{s1} + \alpha\dot{m}_1 C_p T_{s3}}{\dot{m}_1 C_p} \quad (5.33)$$

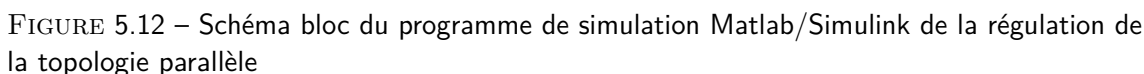
5.5.1/ PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT

En additionnant les bilans thermiques aux modèles du réservoir et de la PàC développés au chapitre 4, le principe de la régulation est élaboré comme suit :

- la température du réservoir (température de caractérisation de l'hydrure) agit sur la vanne trois voies (vanne de dérivation) en contrôlant son angle d'ouverture de telle sorte à réguler le débit en aval dans les deux circuits. La commande du débit permet de contrôler la puissance thermique envoyée vers le réservoir pour désorber l'hydrogène. La température de fonctionnement de la PàC agit sur la vitesse du ventilateur, qui à son tour agit sur la puissance substituée à celle disponible dans le circuit du radiateur.

- deux régulateurs PI sont utilisés pour réguler les température dans les deux sources. Le schéma bloc du programme de simulation de la régulation parallèle développée dans l'environnement Matlab/Simulink est représenté sur la figure 5.12.

- la méthode de Ziegler et Nichols a été utilisée pour déterminer les paramètres de deux régulateurs. Cette méthode est retenue pour la suite de la thèse.



5.5.2/ RÉSULTATS ET DISCUSSION :

Les résultats de simulation obtenus pour un profil de consommation de la pile (figure 5.13) sont donnés sur les Figures 5.14 à 5.17.

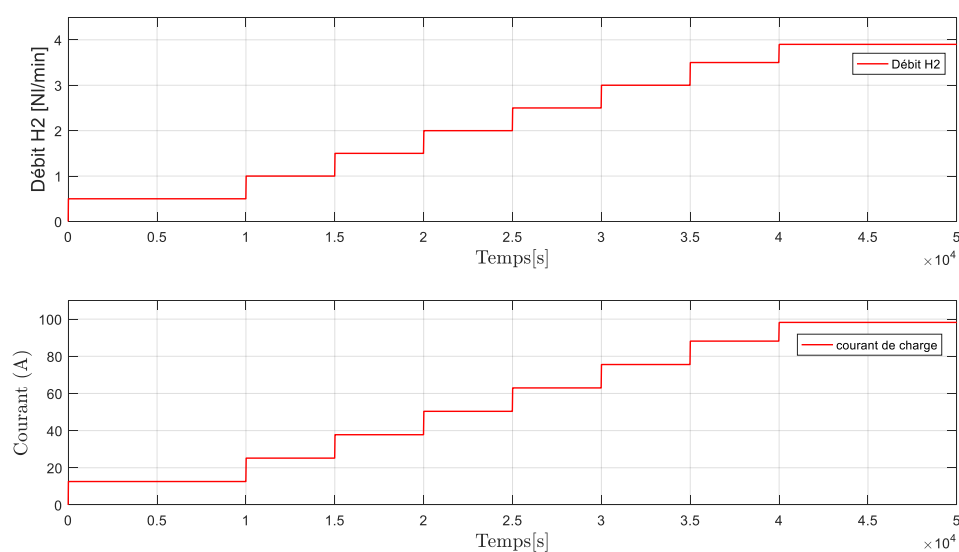


FIGURE 5.13 – Profil de courant de la topologie parallèle

Les températures d'entrée et de sortie de la PàC sont données sur la figure 5.14(b). Les résultats montrent l'existence d'un gradient de température entre l'entrée et la sortie du circuit caloporteur, ce qui traduit la chaleur induite par les réactions électrochimiques.

La figure 5.14(c) illustre la température à l'entrée et à la sortie du réservoir. L'écart de température entre l'entrée et la sortie du circuit caloporteur du réservoir augmente au fur et à mesure que le courant de charge augmente. Cette augmentation traduit la quantité de chaleur transmise au coeur de l'hydrure pour désorber l'hydrogène.

Les températures à la sortie des deux échangeurs sont données sur la figure 5.14(d). Ces deux températures sont fortement impactées par l'évolution de débit dans les deux circuits caloporteurs.

Au début de fonctionnement (5.14(e) et 5.15), toute la puissance thermique produite par la PàC est injectée dans le réservoir à hydrure, afin de satisfaire la demande de la pile en hydrogène. Le débit d'eau diminue en raison de la surproduction de la puissance thermique par la PàC.

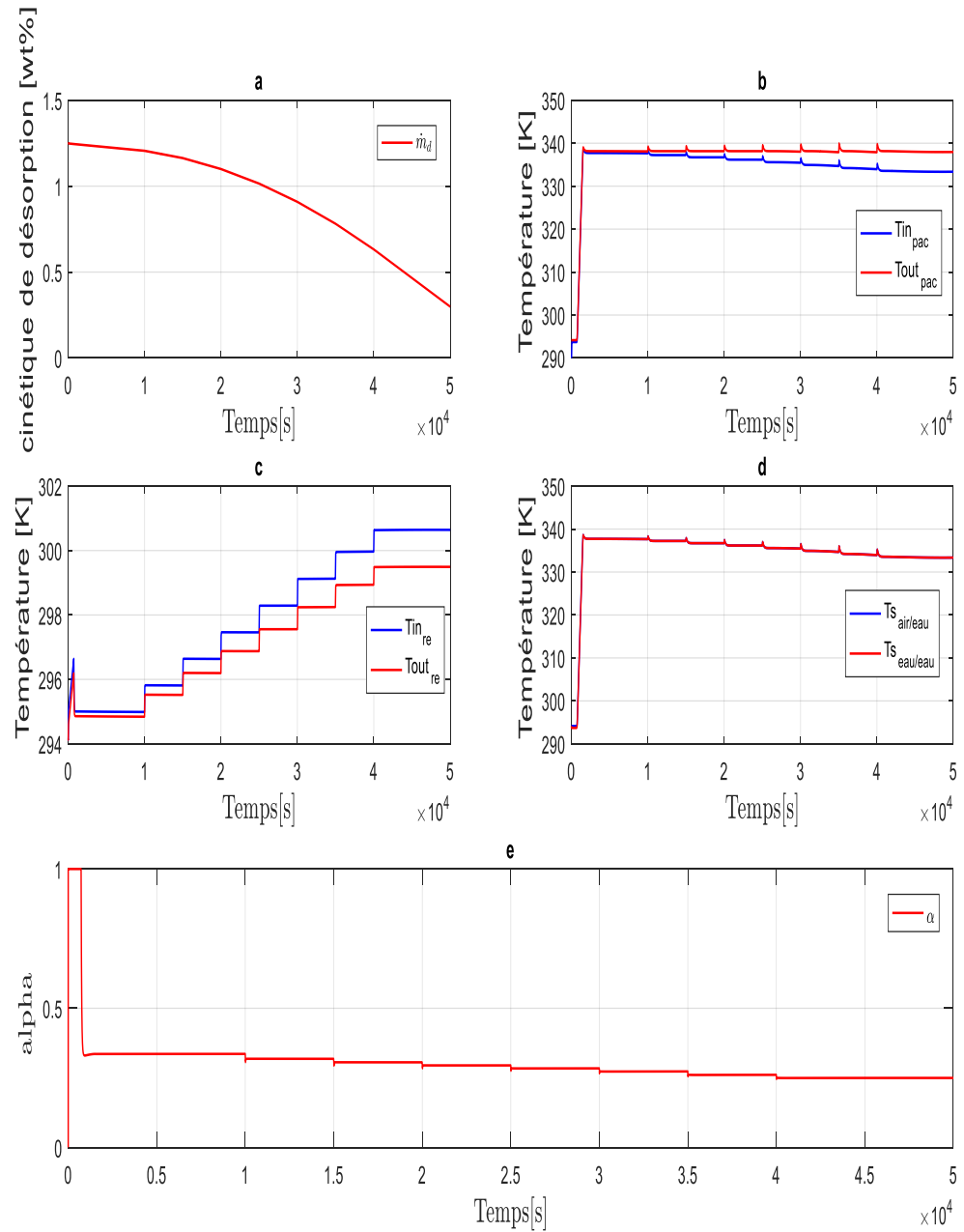


FIGURE 5.14 – Température et cinétique de désorption -résultats de simulation

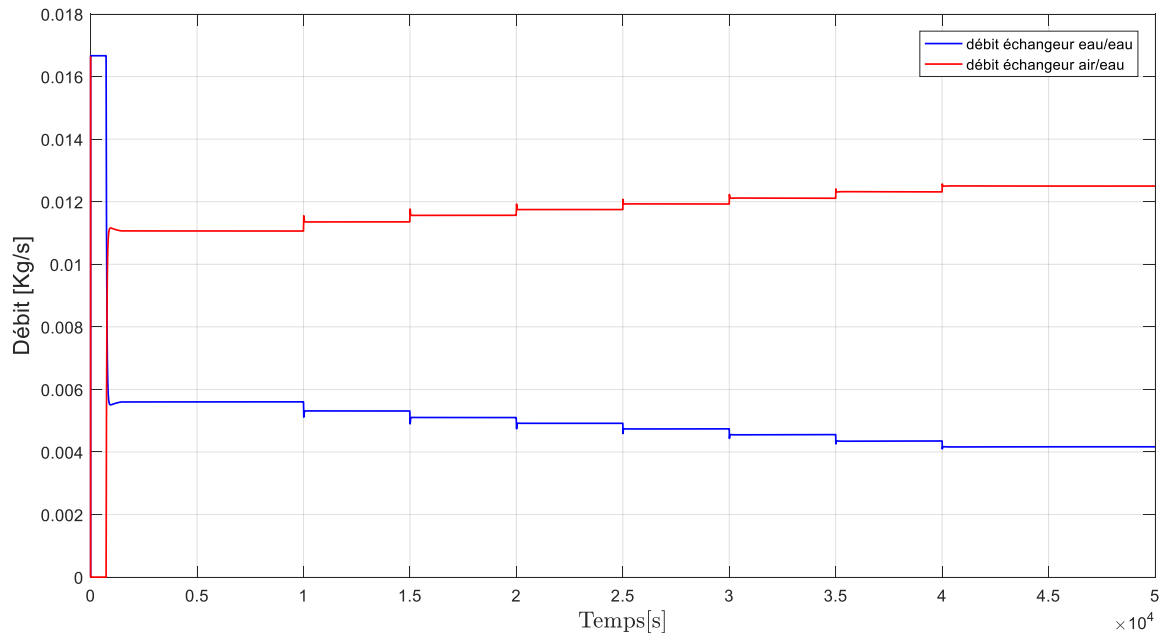


FIGURE 5.15 – Débit dans les deux voies des échangeurs - résultats de simulation

La puissance produite par la pile, la puissance requise par le réservoir, celle évacuée par l'échangeur air/eau et celle de la pile sont représentées sur la figure 5.16. Au début du fonctionnement, toute la puissance thermique est injectée dans le réservoir, la puissance thermique produite par la PàC satisfait la demande du réservoir. Le ventilateur ne commence à dissiper de la chaleur vers l'air ambiant qu'une fois la température de fonctionnement de la PàC est atteinte (voir figure 5.17).

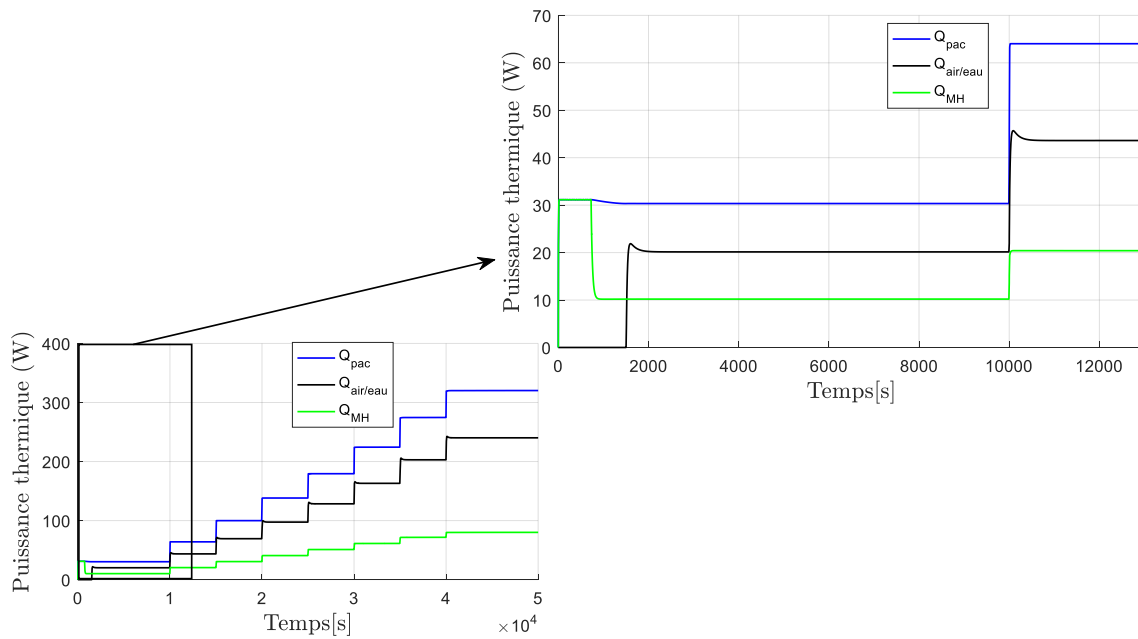


FIGURE 5.16 – Résultats de simulation de la régulation de la topologie parallèle puissance thermique

La figure 5.17 représente la variation de la température de la PàC. On constate la convergence vers la température de fonctionnement ne sera atteint qu'après un certain temps. Cette phase est due au fait qu'au démarrage, toute la puissance thermique générée par la PàC est consommée par l'hydrure pour libérer l'hydrogène nécessaire à la continuité de son fonctionnement. Au cours de cette phase, le ventilateur n'est pas activé. On peut conclure que la régulation de la température de la PàC fonctionne de façon correcte.

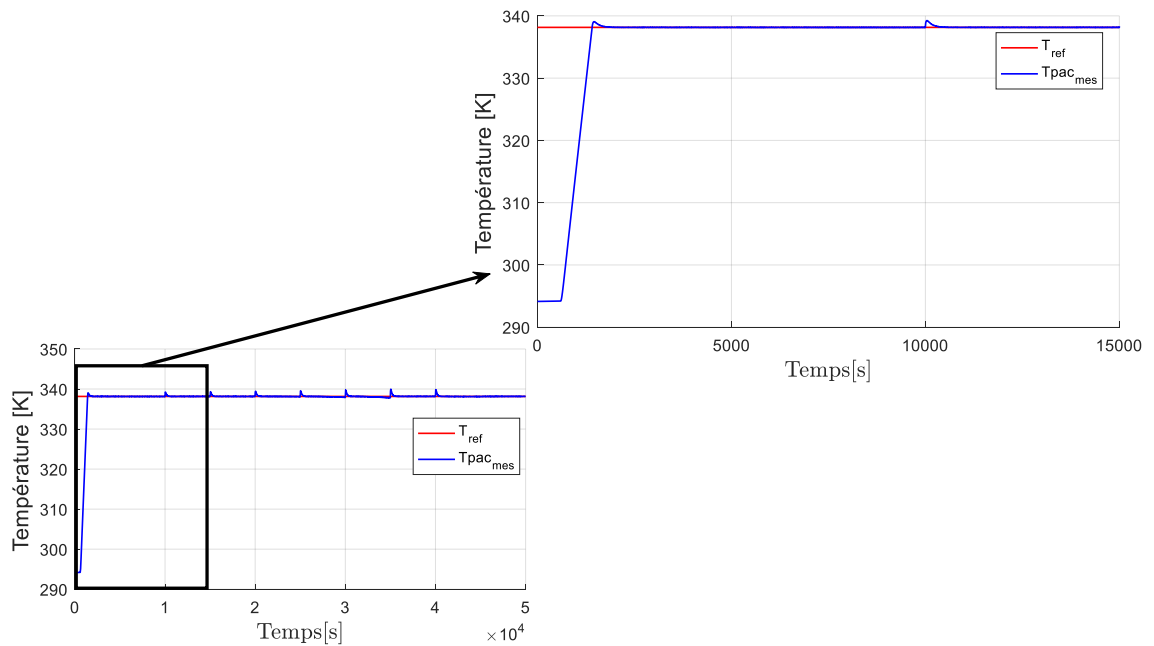


FIGURE 5.17 – Régulation de la température de la PàC

La figure 5.18 illustre la variation de la température dans le réservoir qui présente une chute rapide en raison de la libération de l'hydrogène existant sur forme gazeuse (phase β dans la PCT). Cette phase requière peu de puissance thermique pour la désorption de l'hydrogène. Puis la température converge vers la température de référence qui est dans notre cas égale à 21°C .

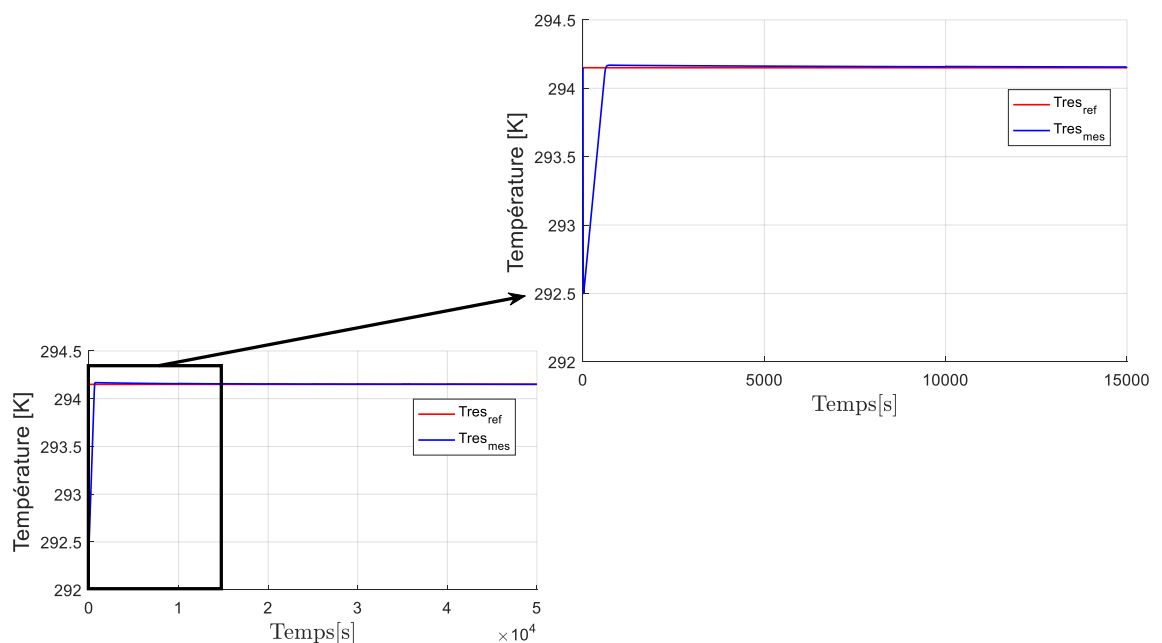


FIGURE 5.18 – Régulation de la température du réservoir

5.5.2.1/ IMPACT DU COEFFICIENT D'ÉCHANGE GLOBAL DE L'ÉCHANGEUR INTERNE DU RÉSERVOIR

Afin de mettre en évidence l'impact de l'échangeur interne du réservoir sur les échanges thermiques, une modélisation de l'influence du coefficient d'échange global sur les transferts thermiques a été réalisée et intégrée dans le programme de simulation. Nous avons fait varier le coefficient d'échange entre 100 à $900 \text{ W/m}^2/\text{K}$. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 5.19. On constate que la température dans le circuit de l'échangeur eau/eau atteint des valeurs élevées pour un coefficient d'échange faible. Pour des valeurs élevées de ce dernier, les températures diminuent avec l'augmentation du coefficient d'échange global. La figure 5.20 indique que la quantité de chaleur requise pour désorber un débit d'hydrogène ne dépend pas du coefficient d'échange global.

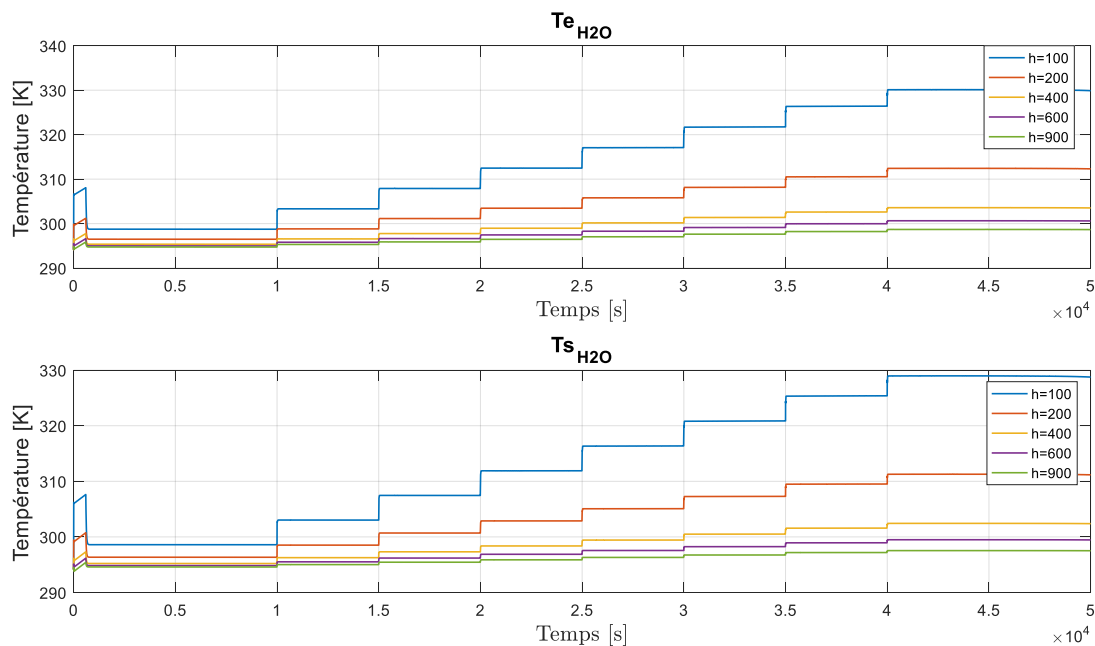


FIGURE 5.19 – Impact du coefficient d'échange global sur les échanges thermiques dans le réservoir

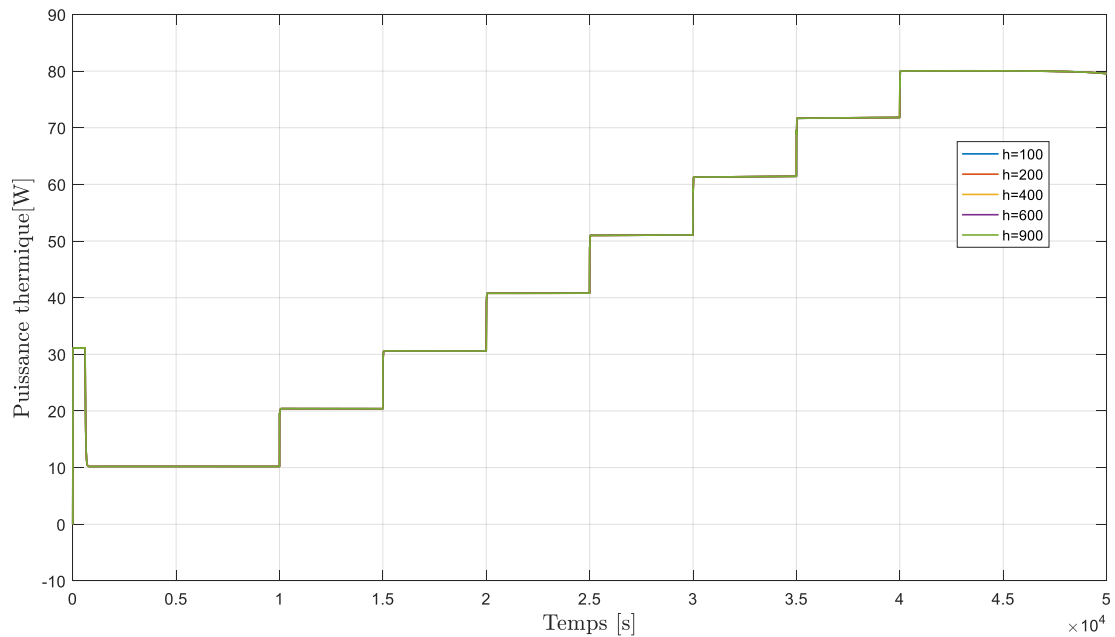


FIGURE 5.20 – Puissance thermique pour différents coefficients

5.5.2.2/ IMPACT DE LA TEMPÉRATURE AMBIANTE SUR LES ÉCHANGES THERMIQUES :

Dans le système étudié, l'apport de calories vers le coeur du réservoir est assuré seulement par l'échangeur interne de ce dernier. Dans le système réel, le réservoir ne représente pas un système parfait. Autrement dit, il y a des échanges thermiques qui se produisent entre la coque du réservoir et l'air ambiant. Dans la section suivante ces échanges thermiques sont pris en compte dans la gestion thermique du système en les représentant par deux résistances thermiques en série qui correspondent à l'échange convectif et à l'échange par conduction (Figure5.21) .

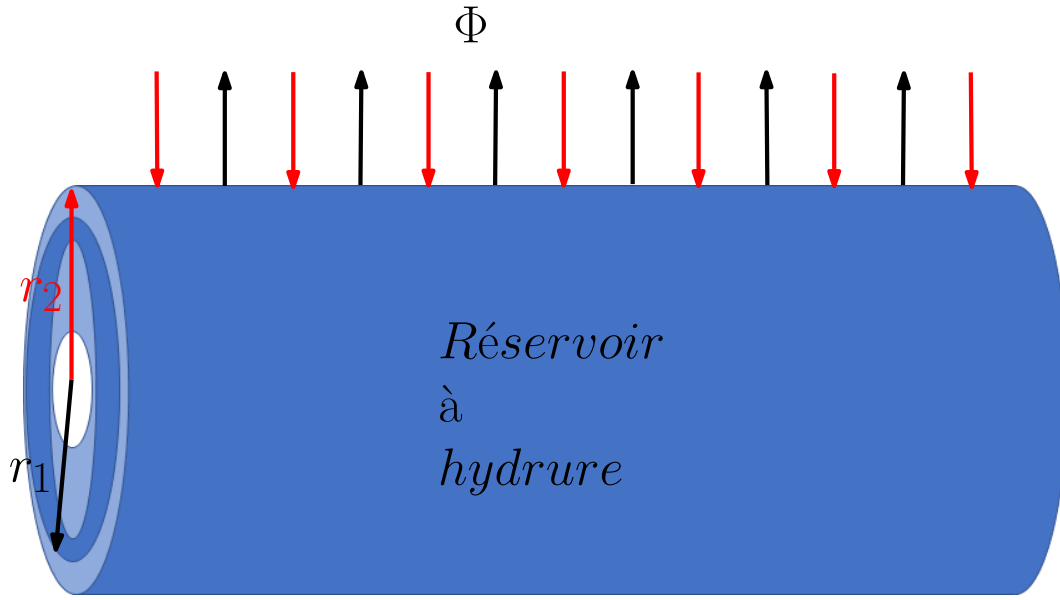


FIGURE 5.21 – Synoptique des échanges thermique réalisés entre le réservoir et l'ambiant

L'échange convectif est donné par :

$$\Phi_{cv} = H_c S_{ech} (T_{amb} - T_p) = \frac{T_{amb} - T_p}{Rth_{cv}} \quad (5.34)$$

L'échange par conduction pour des cordonnées cylindrique est exprimée comme suit :

$$\Phi_{cd} = 2\pi\lambda \frac{T_p - T_{MH}}{\ln \frac{r_2}{r_1}} = \frac{T_p - T_{MH}}{Rth_{cd}} \quad (5.35)$$

La puissance thermique apportée ou échangée avec les milieu ambiant est :

$$\Phi = \frac{T_{amb} - T_{MH}}{\frac{1}{H_c S_{ech}} + \frac{\ln \frac{r_2}{r_1}}{2\pi\lambda}} \quad (5.36)$$

Finalement, la puissance thermique totale fourni par les sources externes au réservoir est exprimée comme suit :

$$Q_{Total} = Q_{MH} + \Phi \quad (5.37)$$

Avec :

- Q_{MH} est la puissance thermique fournis par l'échangeur interne du réservoir [W] ;
- H est le coefficient d'échange convectif [$W/m^2/K$] ;
- S_{ech} est la surface latérale du réservoir qui est exprimée comme suit :

$$S_{ech} = \pi DL \quad (5.38)$$

- D est le diamètre externe du réservoir [m] ;

- L est la longueur du réservoir $[m]$;
- T_{amb} est la température ambiante $295.15 [K]$;
- Φ_{cv} est le flux thermique convectif $[Watt]$;
- Φ_{cd} est le flux thermique de conduction $[Watt]$;
- T_p est la température de la paroi $[K]$;
- Rth_{cv} et Rth_{cd} sont respectivement la résistance thermique de conduction et de convection $[K/Watt]$.

L'évolution de la température dans la PàC et dans le réservoir en fonction du temps est illustrée sur les figures 5.22 et 5.23. Le système prend moins de temps pour converger aux deux températures de référence cela s'explique par l'apport énergétique supplémentaire assuré par l'environnement extérieur.

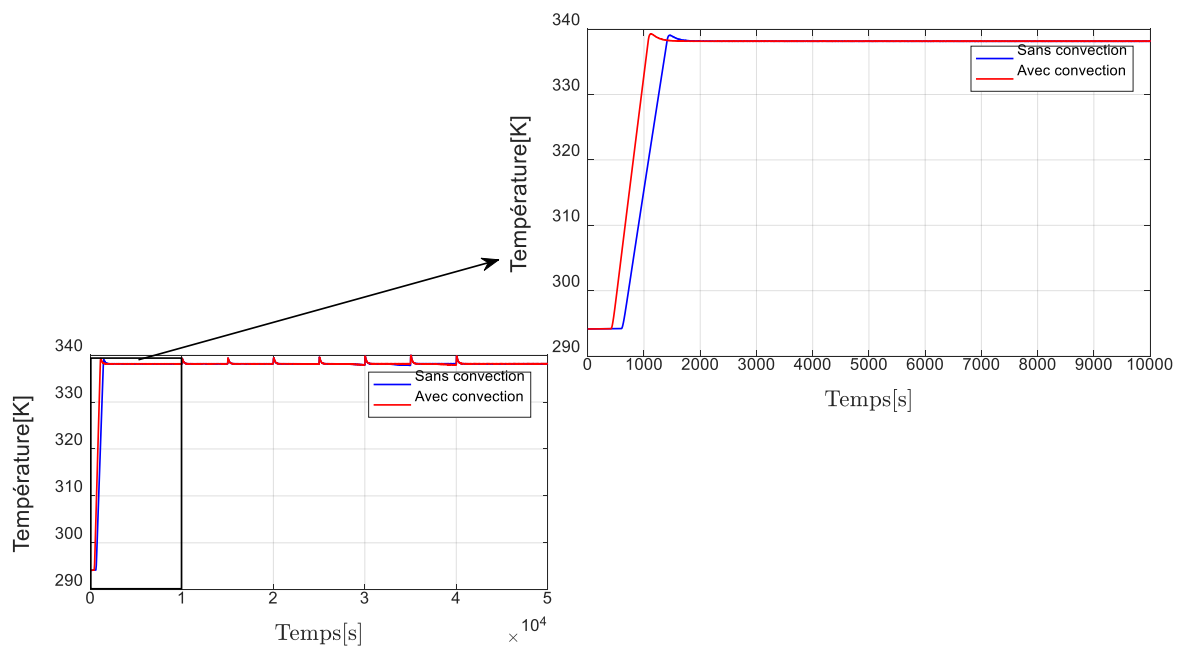


FIGURE 5.22 – Evolution de la température de la PàC dans les deux systèmes

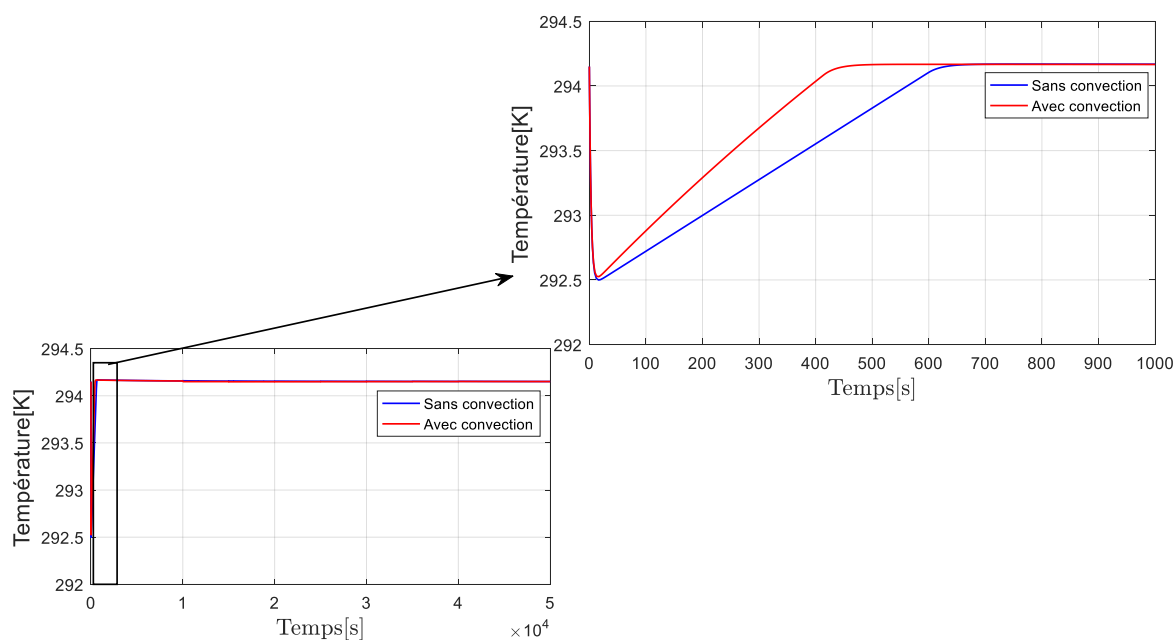


FIGURE 5.23 – Evolution de la température de l'hydrure dans les deux systèmes

La figure 5.24 illustre la puissance thermique échangée avec l'air ambiant à travers la coque du réservoir. Cette puissance thermique augmente pour le deuxième système traduisant ainsi le surplus des calories disponible dans le circuit caloporteur. Ce surplus représentent la puissance thermique fournie par convection naturelle de l'air ambiant vers le réservoir.

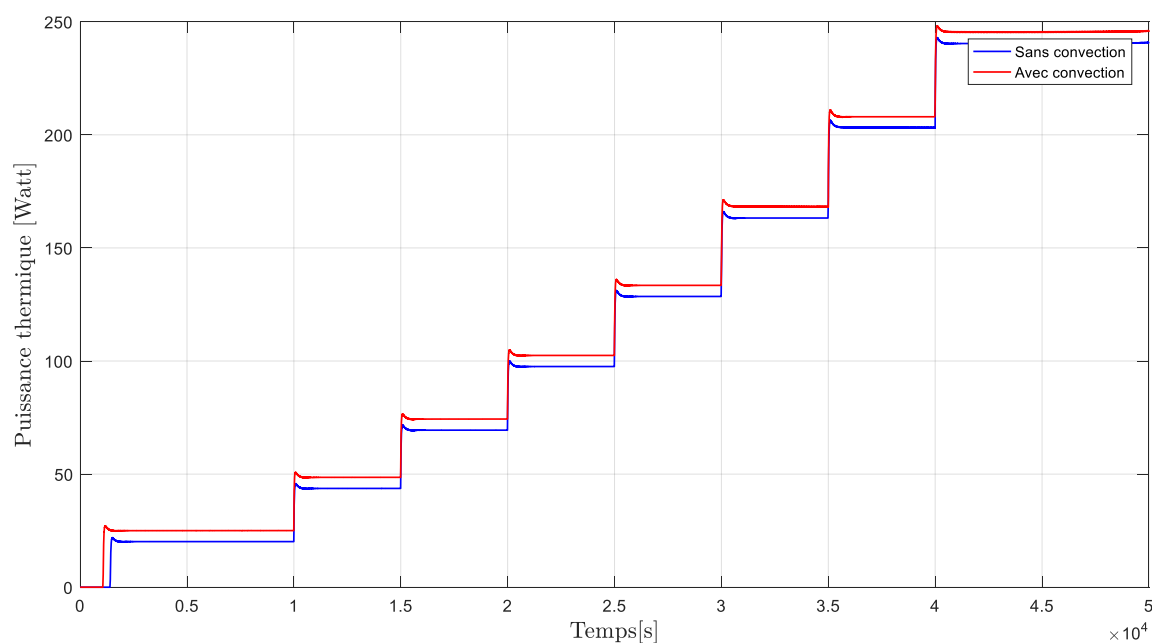
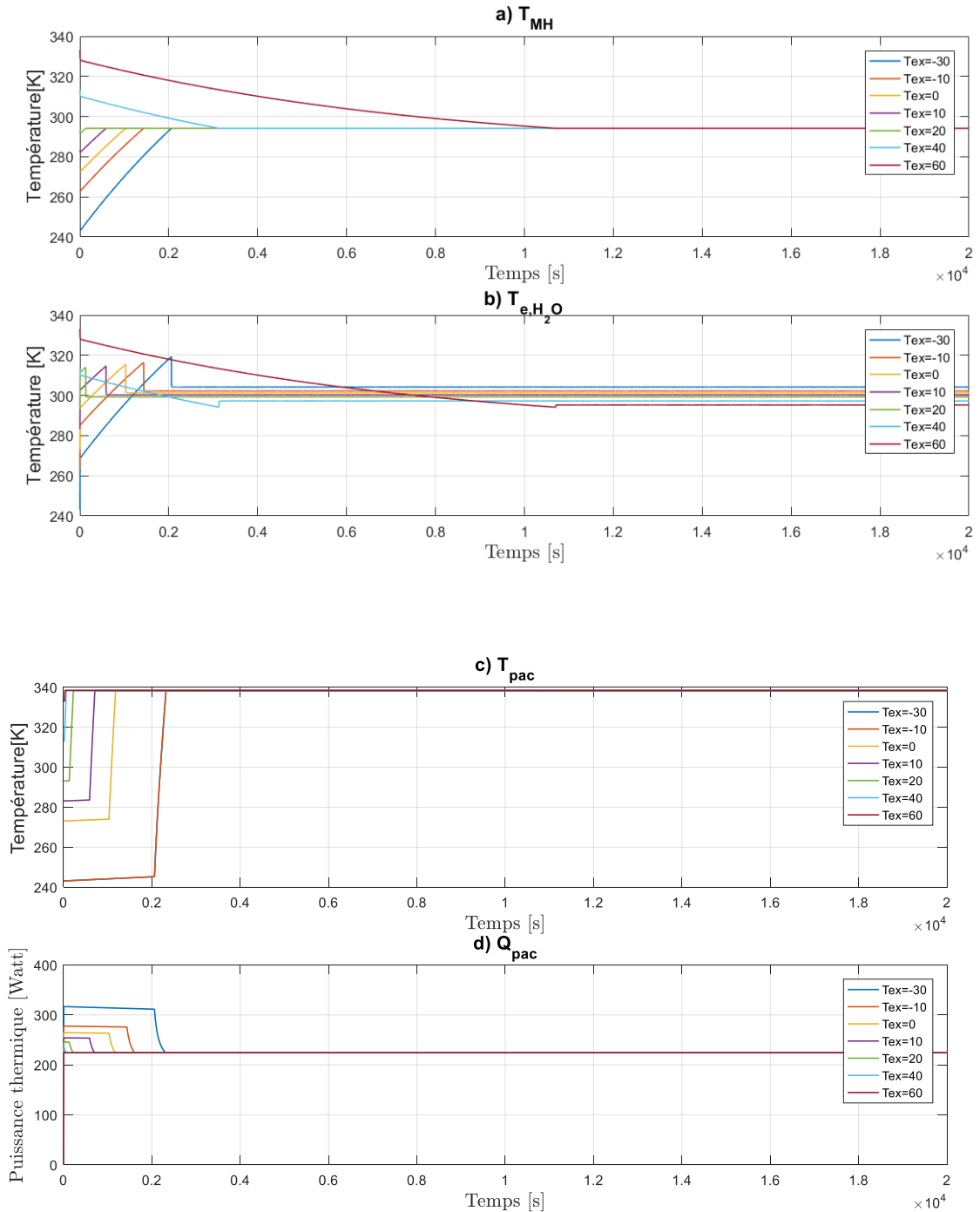


FIGURE 5.24 – Puissance thermique du radiateur

Dans la section précédente, notre étude a été réalisée dans des conditions opératoires favorables où la température ambiante a été fixée à 22°C ainsi que les températures initiales de tout le système(PàC, réservoir, échangeurs). Afin d'étudier l'impact des conditions conditions opératoires (la température ambiante) sur la gestion des échanges thermiques entre la PàC et le réservoir à hydrure, nous avons réalisé une série de simulation pour différentes température de milieu ambiant comprises entre $[-40 \text{ à } 60^{\circ}\text{C}]$. Les résultats de simulation pour un profil de débit constant égal à $[3\text{NL}/\text{min}]$ sont représentés sur la figure 5.26.



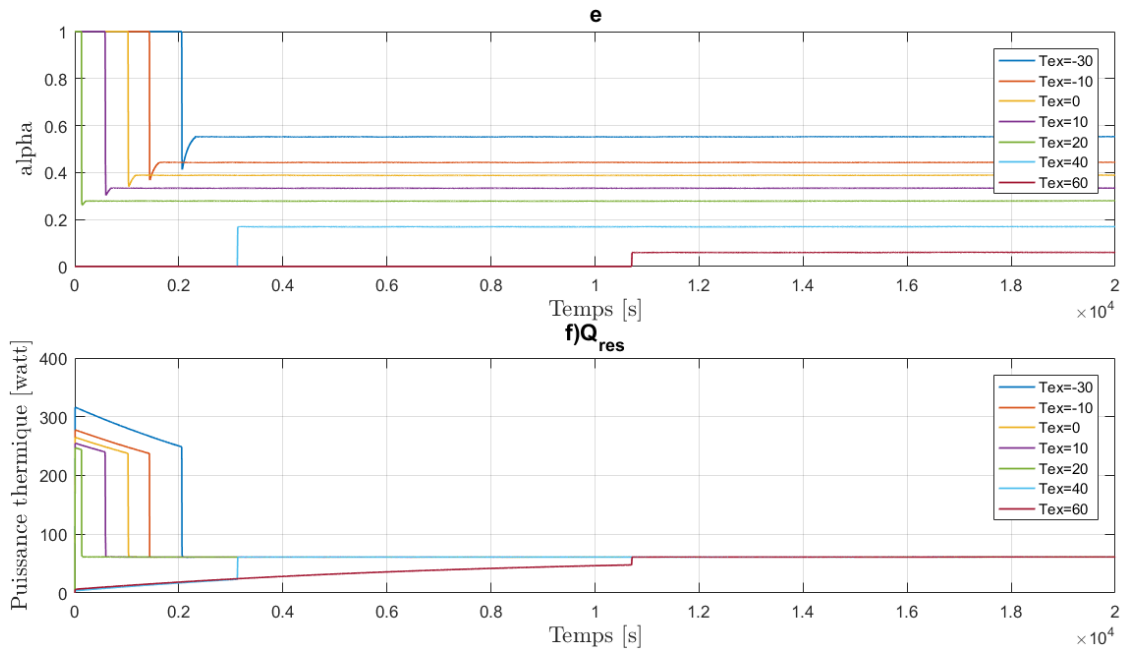


FIGURE 5.25 – Impacte de la température ambiante sur le comportement du système

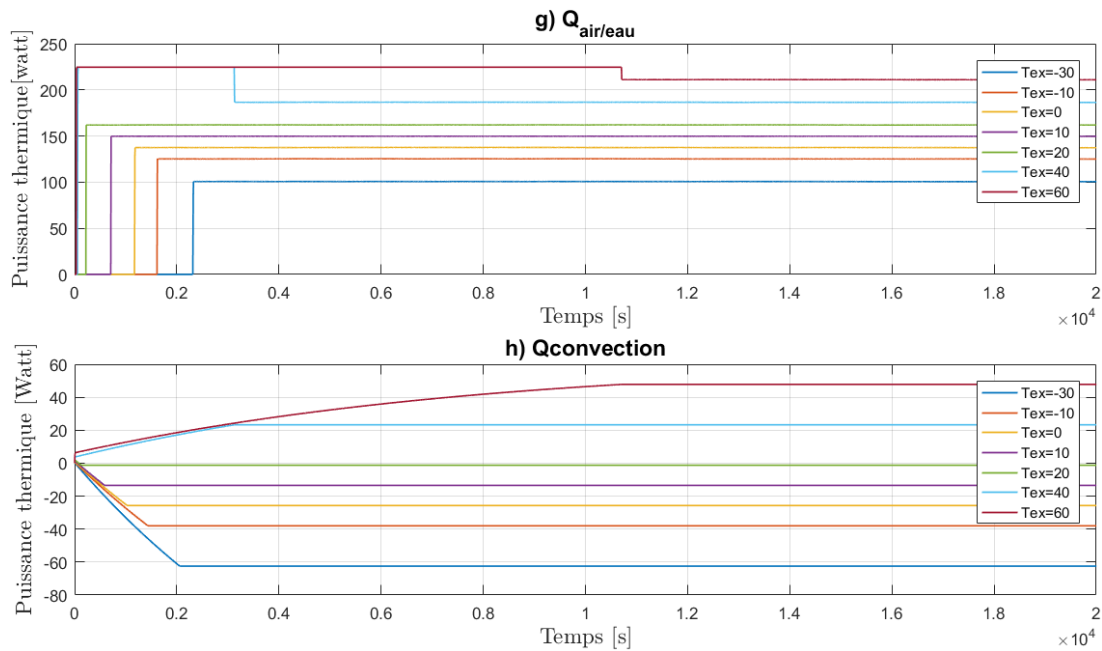


FIGURE 5.26 – Impacte de la température ambiante sur les échanges thermiques

Les figures 5.26(a.b.c) illustrent respectivement la variation de la température de l'hydrure, à l'entrée du circuit caloporteur interne et la température de la PàC. Le temps de convergence vers les températures de référence varie de façon monotone pour les températures inférieures à la température de caractérisation de la PCT dans le réservoir à hydrure et de façon inversement monotone pour les températures supérieures. Cependant, pour la PàC, on constate que plus la

température de l'ambient est élevée plus le temps de réponse du système est rapide. Cela est dû aux apports énergétiques apportés par l'extérieur pour la désorption de l'hydrogène.

Pour de faibles températures, la puissance thermique produite par la PàC (figure 5.26(d)) est quasiment injectée dans le réservoir (figure 5.26(e, f)), afin de désorber l'hydrogène du réservoir pour satisfaire la demande de la PàC. En suite, elle se stabilise lorsqu'on atteint la température de caractérisation de la PCT. Cependant, cette puissance est moins sollicitée lorsque la température de l'ambient devient supérieure à la température de référence. Dans ce cas, la source externe prend le relais pour satisfaire la demande de réservoir en terme de calories (figure 5.26(h)). La puissance produite par la pile est utilisée pour permettre à cette dernière d'atteindre sa température de fonctionnement. Ceci se traduit par l'augmentation de la puissance évacuée par l'échangeur air/eau (figure 5.26(g)). Le signe négatif de la puissance thermique (figure 5.26(h)) signifie qu'une partie de la puissance thermique produite par la PàC est transférée vers l'ambient à travers la coque du réservoir.

5.5.3/ RÉGULATION DE LA PRESSION DU RÉSERVOIR À HYDRURE

Pour qu'une PAC fonctionne, une pression minimale des réactifs est nécessaire à son entrée. Par conséquent, la pression de l'hydrogène à l'intérieur du réservoir ne doit pas dépasser pas une certaine valeur (1.3 bar dans notre cas) lors de la désorption. Pour atteindre cet objectif, une régulation de la pression, basée sur la gestion des échanges thermiques entre la PàC et le réservoir à hydrure est mise en œuvre. Lorsque la pression du réservoir est régulée, la pression requise pour le fonctionnement de la pile le sera assurée par l'intermédiaire d'un détendeur placé en amont de la PàC. Le principe de cette régulation est le même que celui utilisé dans le cas de la régulation de la température (cf. 5.5.1). Le schéma bloc du programme de simulation de la régulation de la pression d'hydrogène du réservoir à hydrure développé dans l'environnement Matlab/Simulink est représenté sur la figure 5.27.

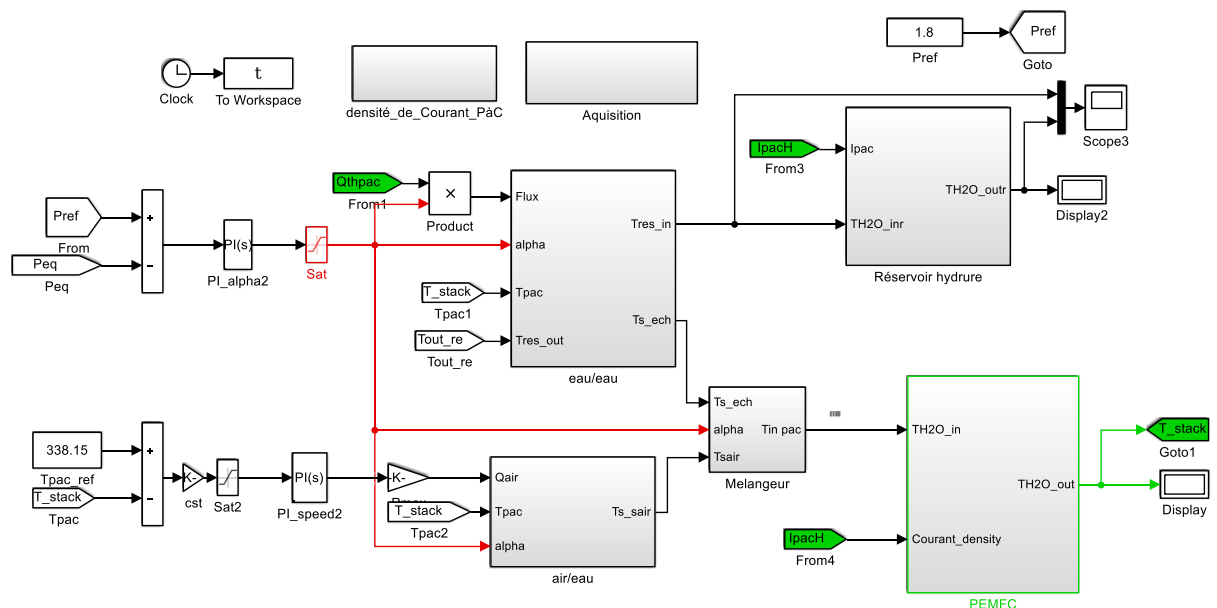


FIGURE 5.27 – Schéma bloc du programme de simulation Matlab/Simulink de la régulation de la topologie parallèle : régulation de la pression de l'hydrogène dans le réservoir à hydrure

La régulation de la pression d'hydrogène dans le réservoir est effectuée avec le même profil de débit d'hydrogène utilisé pour la topologie parallèle lors de la régulation de la température (cf. section 5.5.2). Une température initiale de 25°C est imposée. Le réservoir est initialement chargé à une pression de 15 bar. L'évolution de la pression d'hydrogène dans le réservoir est représentée sur la figure 5.28. Dans un premier temps, la pression d'hydrogène chute rapidement. Cette phase correspond à la saturation de l'hydrure en hydrogène (phase β). Ensuite, cette variation suit l'évolution de la PCT jusqu'à atteindre la pression de référence de 1.8 bar. La chute rapide de la pression induit une chute de la température de l'hydrure (figure 5.29). Puis, la température de l'hydrure augmente de manière à maintenir la pression d'hydrogène à sa consigne. Cet asservissement est assuré par l'augmentation de la quantité de calories fournies par la PàC par l'intermédiaire de l'échangeur de chaleur eau/eau (figure 5.30). Pour un faible débit d'hydrogène, la puissance thermique de l'ambient est suffisante pour réaliser la désorption de l'hydrogène. Ceci, se traduit par une valeur nulle de la puissance thermique fournie par l'échangeur eau/eau durant un laps du temps de $1e4\text{s}$ (figure 5.29). Durant cette phase, la puissance thermique produite par la PàC est utilisée pour réguler sa température de fonctionnement (Figure 5.31). Pour un débit d'hydrogène plus élevé, la puissance thermique fournie par l'ambient devient insuffisante pour continuer à désorber l'hydrogène. Pour assurer la continuité de fonctionnement de la pile, une partie de sa puissance thermique produite est utilisée pour compléter cet apport de chaleur requis par l'hydrure. La figure 5.32 illustre la variation de la température de la PàC qui se superpose parfaitement avec sa température de référence.

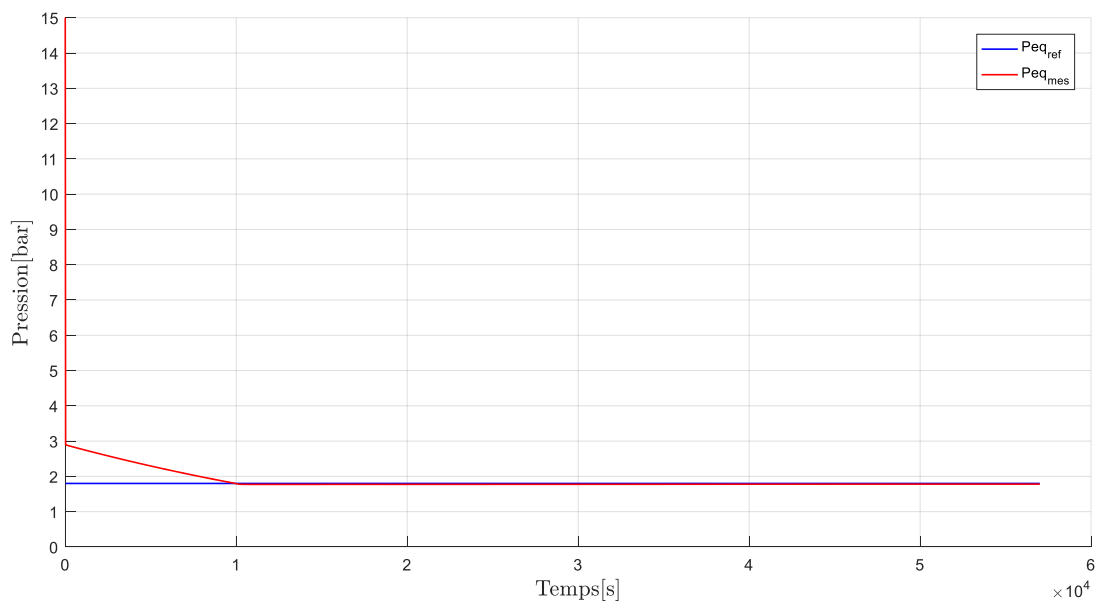


FIGURE 5.28 – Variation de la pression d'hydrogène dans le réservoir à hydrure

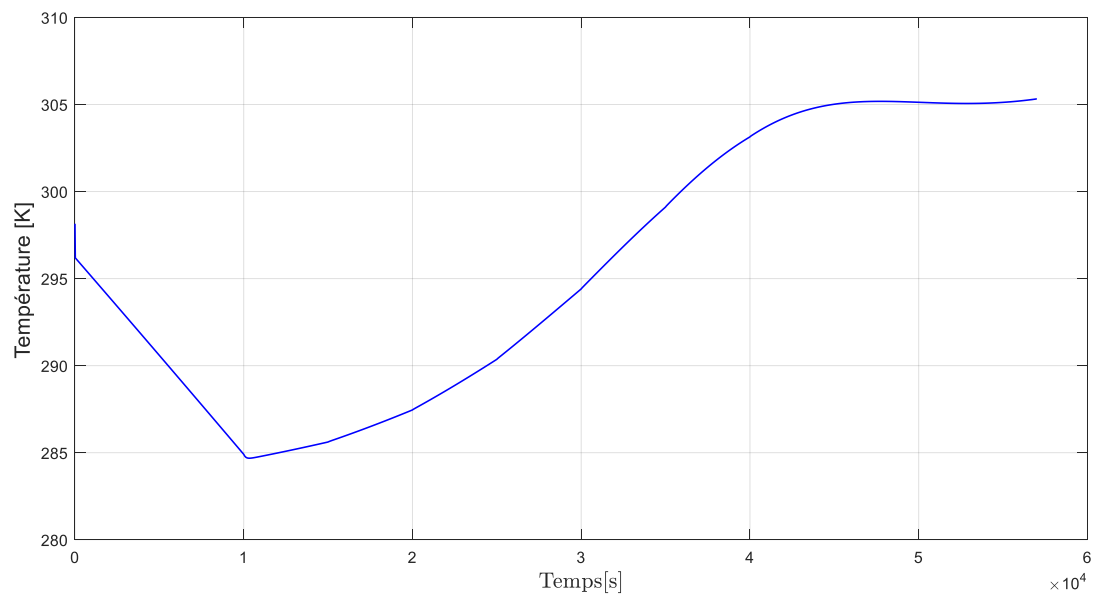


FIGURE 5.29 – Variation de la température de l'hydrure

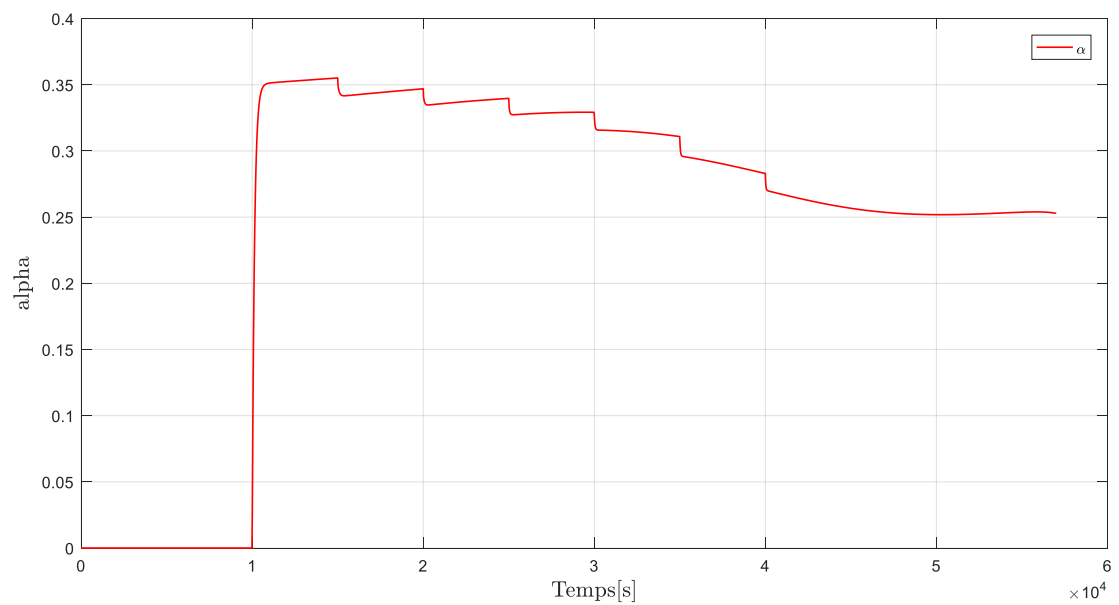


FIGURE 5.30 – Commande de la vanne

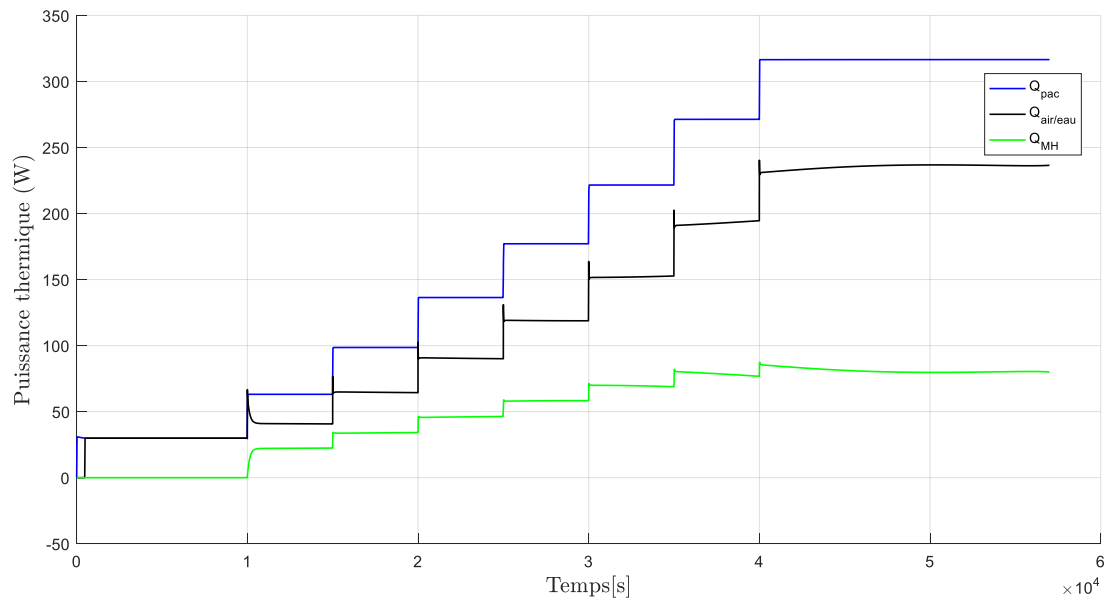


FIGURE 5.31 – Variation des puissances thermiques

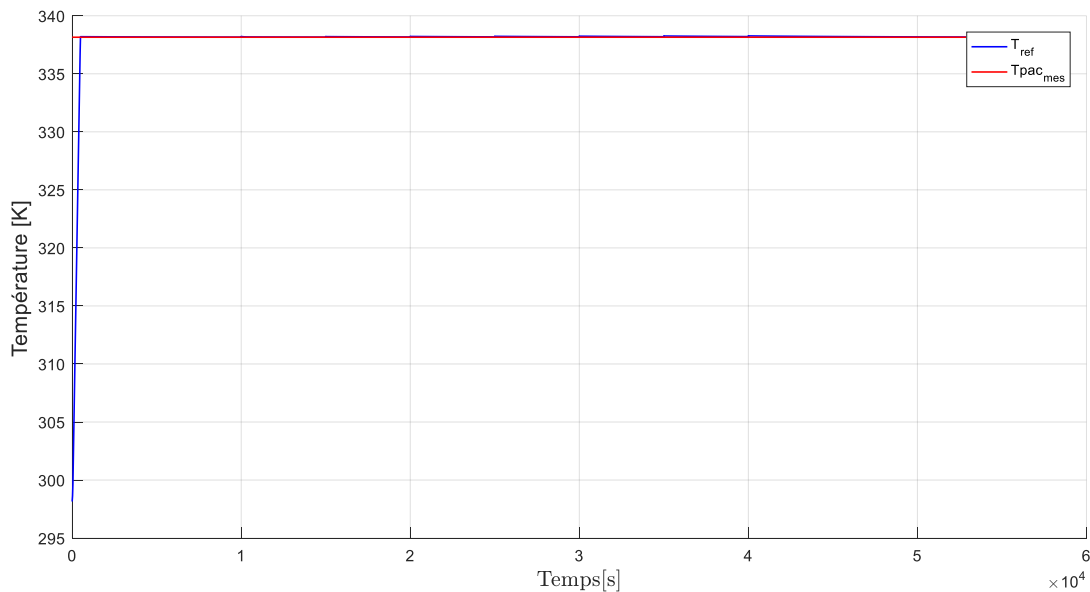


FIGURE 5.32 – Variation de la température de la PàC

5.6/ CONCLUSION

Ce chapitre a été consacré à la gestion énergétique d'un système comportant, une PàC PEMFC, un réservoir contenant l'alliage *FeTi* ainsi que des systèmes de refroidissement pour deux topologies de couplage : série et parallèle. Ces deux topologies ont été modélisées et simulées dans l'environnement Matlab/Simlink. Les résultats de simulation obtenus ont

montré que la PàC satisfait largement la demande du réservoir à hydrure en terme de puissance thermique requise pour la désorption de l'hydrogène. Le couplage en série induit une limitation de l'évolution de la température de la PàC : la température de fonctionnement de la PàC n'est jamais atteinte. Pour ce type de configuration, la température de l'hydrure impose le comportement thermique de la PàC. Afin de remédier à cette contrainte, une autre topologie (parallèle) a été proposée. Cette dernière permet aux deux sources (PàC et réservoir) de fonctionner à des températures distinctes. Cependant, elle induit un coût supplémentaire par l'utilisation d'un autre échangeur (air/eau) pour la gestion de la température de la pile. L'impact de la température ambiante et du coefficient d'échange global sur les échanges thermiques a été étudié. Les résultats montrent que la dégradation du coefficient d'échange de l'échangeur interne du réservoir requiert une élévation très importante de la température du circuit caloporteur (à l'entrée et à la sortie du réservoir). Plus la température ambiante est élevée, moins la pile est sollicitée pour la désorption de l'hydrogène. Finalement, les résultats nous ont permis de mettre en évidence que le couplage parallèle est le mieux adaptée pour la gestion énergétique et que le pilotage de la pression d'hydrogène dans le réservoir à hydrure est mieux adaptée.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Andreas G Yiotis, Michael E Kainourgiakis, Lefteris I Kosmidis, Georgia C Charalambopoulou, and Athanassios K Stubos. Thermal coupling potential of Solid Oxide Fuel Cells with metal hydride tanks : Thermodynamic and design considerations towards integrated systems. *J. Power Sources*, 269 :440–450, 2014.
- [2] Anggito P Tetuko, Bahman Shabani, and John Andrews. Thermal coupling of PEM fuel cell and metal hydride hydrogen storage using heat pipes. 2016.
- [3] E. Harikishan Reddy and S. Jayanti. Thermal Coupling Studies of a High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cell Stack and a Metal Hydride Hydrogen Storage System. *Energy Procedia*, 29 :254–264, 2012.
- [4] P Rizzi, E Pinatel, C Luetto, P Florian, A Graizzaro, S Gagliano, and M Baricco. Integration of a PEM fuel cell with a metal hydride tank for stationary applications. *J. Alloys Compd.*, 645 :S338–S342, 2015.
- [5] Brendan D. MacDonald and Andrew M. Rowe. A thermally coupled metal hydride hydrogen storage and fuel cell system. *J. Power Sources*, 161(1) :346–355, 2006.
- [6] Mandhapati Raju, Jerome P. Ortmann, and Sudarshan Kumar. System simulation model for high-pressure metal hydride hydrogen storage systems. *Int. J. Hydrogen Energy*, 35(16) :8742–8754, 2010.
- [7] Z. Jiang, R.A. Dougal, S. Liu, S.A. Gadre, A.D. Ebner, and J.A. Ritter. Simulation of a thermally coupled metal-hydride hydrogen storage and fuel cell system. *J. Power Sources*, 142(1) :92–102, 2005.
- [8] Zhixiang Liu, Yan Li, Qingyuan Bu, Christopher J. Guzy, Qi Li, Weirong Chen, and Cheng Wang. Novel fuel cell stack with coupled metal hydride containers. *J. Power Sources*, 328 :329–335, 2016.
- [9] Emmanuel De Geest. Méthodes d’optimisation pour le réglage de contrôleurs PID. Technical report, 2001.
- [10] Dušan Fister, Iztok Fister, Iztok Fister, and Riko Šafarič. Parameter tuning of PID controller with reactive nature-inspired algorithms. *Rob. Auton. Syst.*, 84 :64–75, 2016.
- [11] M A Khalfa, R Andoulsi, A Sellami, and R Mhiri. Commande vectorielle indirecte d’une pompe centrifuge photovoltaïque au fil de soleil. pages 163–175, 2008.
- [12] Miroslav B. Milovanović, Dragan S. Antić, Marko T. Milojković, Saša S. Nikolić, Staniša Lj. Perić, and Miodrag D. Spasić. Adaptive PID control based on orthogonal endocrine neural networks. *Neural Networks*, 84 :80–90, 2016.
- [13] Hamed Moradi, Hassan Setayesh, and Aria Alasty. PID-Fuzzy control of air handling units in the presence of uncertainty. 2016.
- [14] Pritesh Shah and Sudhir Agashe. Review of fractional PID controller. *Mechatronics*, 38 :29–41, 2016.
- [15] Damir Vrančić, Stanko Strmčnik, and Đani Juričić. A magnitude optimum multiple integration tuning method for filtered PID controller. 2001.

- [16] Karl J. (Karl Johan) Astroom and Tore. Hagglund. *Advanced PID control*. ISA-The Instrumentation, Systems, and Automation Society, 2006.

CONCLUSION GÉNÉRALE

La recherche de nouvelles sources d'énergie s'est intensifiée au cours de ces dernières années. La pile à combustible alimentée par l'hydrogène est une des solutions par excellence. Cependant, de nombreux aspects scientifiques et technologiques doivent être éclaircis et optimisés. L'utilisation de l'hydrogène comme carburant est confrontée à plusieurs verrous technologiques. L'un des défis de son utilisation comme vecteur énergétique est son stockage.

Les travaux de recherche présentés dans ce mémoire de thèse contribuent à la compréhension et à la maîtrise des phénomènes physiques en jeu dans le couplage entre un système à pile à combustible et un réservoir de stockage de l'hydrogène solide (sous forme d'hydrure métallique) à basse pression.

La première partie de cette thèse est consacrée à la présentation des différents moyens de production de l'hydrogène ainsi qu'aux différentes méthodes de son stockage. Actuellement, trois technologies se partagent le marché de l'automobile. Leur intégration dans les véhicules soulève des interrogations quant au choix de la technologie la plus adaptée aux besoins. La technologie qui a émergé ces dernières années consiste à stocker l'hydrogène sous forme solide par le biais d'hydrures métalliques. Afin de sélectionner l'hydrure le plus adapté à notre cas spécifique, nous avons établi une liste de paramètres les plus pertinents pour deux types de pile à combustible : PEMFC (pile à combustible à membrane échangeuse de protons) et HTPM (pile à combustible à membrane échangeuse de protons Haute température).

Dans le deuxième chapitre, nous avons présenté les différentes techniques de caractérisation des hydrures. Cependant, ces méthodes sont utilisées pour des systèmes dont la connaissance de certaines grandeurs physiques est impérative pour leurs exploitations, elles sont généralement utilisées pour caractériser des échantillons d'hydrures. Dans nos travaux de thèse, nous avons abordé le cas de la caractérisation de matériaux en quantité importante (plusieurs kilogrammes) dans leur environnement réservoir. Ce travail a donc permis le développement d'une nouvelle méthode de caractérisation pour des réservoirs à hydrure. Elle a été mise en œuvre expérimentalement avec des processus de charges et de décharges effectués sur trois réservoirs contenant des hydrures différents. Les résultats obtenus ont montré que la caractérisation de l'hydrure dans un environnement réservoir n'est pas la même que dans le cas d'un échantillon (différence de plateau d'équilibre). Deux hypothèses ont été émises pour expliquer cette différence :

- hypothèse 1 : cette différence est due à la quantité d'hydrure caractérisée mais aussi à l'environnement lui-même (eg : le volume, la composition du réservoir) qui affectent les phénomènes thermiques ;

- hypothèse 2 : même si la comparaison porte sur des familles d'hydrures identiques, le type de procédé utilisé pour leur élaboration et leur activation pourrait expliquer l'écart constaté.

Compte tenu des verrous imposés par le fournisseur du réservoir, plusieurs données n'étaient pas accessibles expérimentalement. C'est pourquoi, le troisième chapitre est consacré au développement, par l'intermédiaire d'un outil numérique, d'un modèle décrivant le processus d'absorption de l'hydrogène. Nous avons d'abord présenté, la théorie et les équations régissant les transferts de masse et de chaleur dans le réservoir. Ensuite, un modèle mathématique bidimensionnel décrivant les différents phénomènes lors de l'absorption de l'hydrogène, implémenté dans le logiciel « comsol multiphysics ». L'ensemble de ces éléments permet la modélisation du fonctionnement du réservoir de stockage à échelle réelle. En effet, le modèle mathématique incluant les équations cinétiques et les équations de transfert ne peut être solutionné qu'avec la connaissance des propriétés du matériau et des conditions aux limites à imposer au système de stockage. Dans un premier temps, l'évacuation des calories produites par la réaction exothermique est effectuée par convection naturelle. Les résultats de simulation présentent un bon accord avec ceux de la littérature. L'influence des différents paramètres tels que la pression, la porosité et le coefficient d'échange ont été étudiés. Les résultats indiquent la nécessité de la prise en compte de ces paramètres lors de la conception d'un réservoir à hydrure. L'augmentation rapide de la température dans le lit d'hydrure pendant l'hydruration nécessite un système de refroidissement plus adapté. Il nous a conduit, dans un deuxième temps, à équiper le système d'un échangeur de chaleur placé au cœur du réservoir. Les résultats de simulation ont permis de mettre en évidence l'influence de la position de l'échangeur (interne ou externe) sur le comportement du réservoir. Nous avons ainsi montré qu'un échangeur interne en convection forcée (en contact direct avec le cœur du réservoir) est plus efficace pour la gestion des échanges thermiques qu'un échangeur externe en convection naturelle. Le comportement thermique du réservoir est fortement influencé par le moyen d'évacuation des calories (convection naturelle ou forcée).

Le quatrième chapitre est consacré à la présentation de la modélisation dans l'environnement Matlab Simulink d'un système comportant une pile à combustible, un réservoir à hydrure et un échangeur de chaleur. Dans un premier temps, nous avons décrit de manière générale une pile à combustible de type PEMFC ainsi que son fonctionnement. Puis, nous avons développé un modèle électrique/thermique de cette dernière. Afin de remonter aux apports énergétiques requis par l'hydrure pour satisfaire la demande de la pile en hydrogène, un modèle énergétique 0 dimension du réservoir a été développé sous l'environnement Matlab/Simulink. Il intègre les résultats du chapitre 2 décrivant le comportement de l'hydrure pour différentes concentrations. Sa validation expérimentale a été réalisée pour une pile PEMFC d'une puissance de 500 Watt. Les résultats obtenus nous ont permis de démontrer que la pile satisfaisait largement les exigences du réservoir en termes de chaleur pour la désorption de l'hydrogène.

Le pilotage d'un système à pile à combustible pour un usage donné fait appel à des lois de gestion de l'énergie dont l'un des objectifs est la consommation minimale du combustible hydrogène. Dans le cas d'une alimentation en hydrogène par le biais d'un réservoir basse pression sous forme d'hydrures, de l'énergie thermique doit être fournie au réservoir pour maintenir les hydrures dans la zone de désorption (la réaction de désorption d'un hydrure est endothermique). Des outils de simulation numériques macroscopiques (Matlab Simulink) sont mis en œuvre pour modéliser le réservoir et la PàC lors d'un fonctionnement couplé. Ils permettent de valoriser la chaleur produite par la pile PEMFC qui est généralement évacuée vers l'extérieur. Pour réaliser l'étude d'un tel couplage, deux topologies ont été proposées et étudiées. Le couplage en série induit une limitation de l'évolution de la température de la PàC : la température de fonctionnement de la PàC n'est jamais atteinte. Pour ce type de configuration, la température de l'hydrure impose le comportement thermique de la PàC. Afin de remédier à cette contrainte, une autre topologie (parallèle) a été proposée. Cette dernière, permet aux deux sources (PàC

et réservoir) de fonctionner à des températures distinctes. Cependant, elle induit un coût supplémentaire par l'utilisation d'un autre échangeur (air/eau) pour la gestion de la température de la pile. L'impact de la température ambiante et du coefficient d'échange global sur les échanges thermiques ont été étudiés. Les résultats montrent que la dégradation du coefficient d'échange de l'échangeur interne du réservoir requiert une élévation très importante de la température du circuit caloporteur (à l'entrée et à la sortie du réservoir). Plus la température ambiante est élevée, moins la pile est sollicitée pour la désorption de l'hydrogène. Finalement, les résultats nous ont permis de mettre en évidence que le couplage parallèle est le mieux adapté pour cette gestion énergétique.

De manière générale, nous visons dans nos futurs travaux à court terme de faire des simulations et des évaluations analytiques supplémentaires afin de perfectionner et de comparer nos approches proposées dans cette thèse avec d'autres approches existantes dans la littérature.

Pour la première approche, nous prévoyons de réaliser une validation expérimentale des hypothèses émises sur la caractérisation des hydrures à l'échelle du réservoir et celle réalisées à l'échelle d'un échantillon pour différents types d'hydrures.

Comme deuxième approche, une étude expérimentale de comportement thermique au sein du lit d'hydrure devrait être mise en œuvre. Elle intégrera des thermocouples dans le cœur du réservoir et valider ainsi le modèle numérique réalisé au chapitre 3. A partir de ces résultats, un modèle électrique reprenant fidèlement les différents phénomènes sera réalisé.

Comme suite logique de ces deux approches et dans le but de consolider nos approches, une conception d'un réservoir est prévue dans le cadre d'une nouvelle thèse. Le dimensionnement de ce dernier est une étape délicate nécessitant un savoir-faire spécifique. La prise en charge du volet sécurité est primordiale.

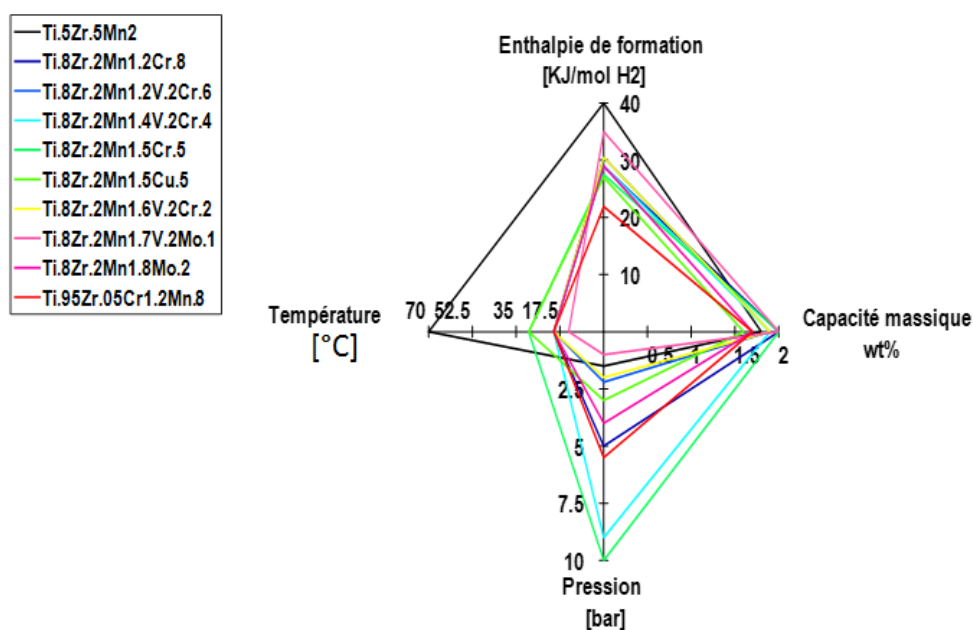
Aujourd'hui le cyclage des hydrures (charge et décharge) est une question largement rapportée dans la littérature. Cependant, leur impact sur les performances d'un système PàC est très peu étudié. Une étude des performances d'un système pile à combustible couplé avec un réservoir à hydrure pourrait être envisagée comme suite de nos travaux.

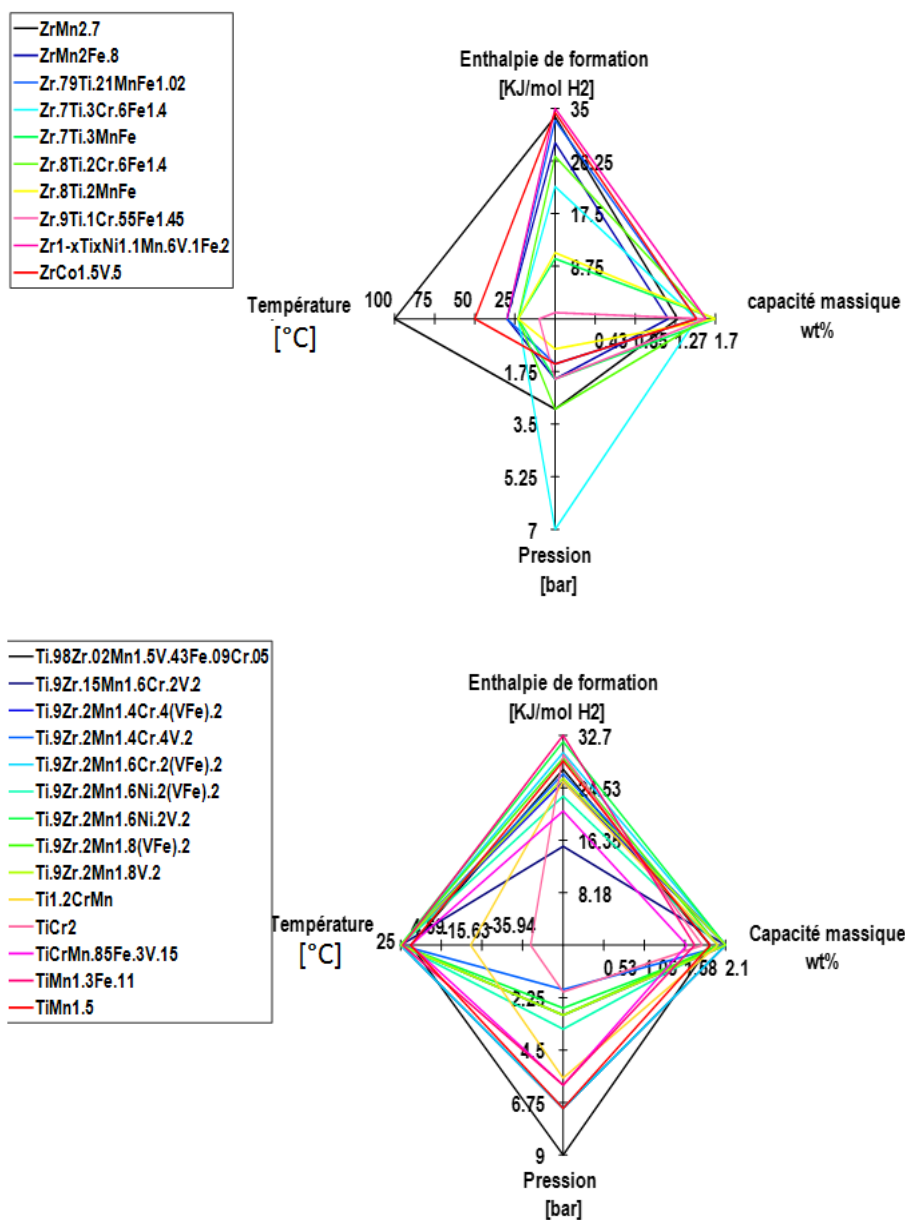
L'augmentation du rendement de stockage constitue la prochaine étape. En effet, l'énergie dissipée lors de l'absorption d'hydrogène n'est pas valorisée. La récupération et le stockage de cette énergie dans un matériau à changement de phase constituerait une source de chaleur supplémentaire pour la désorption de l'hydrogène.

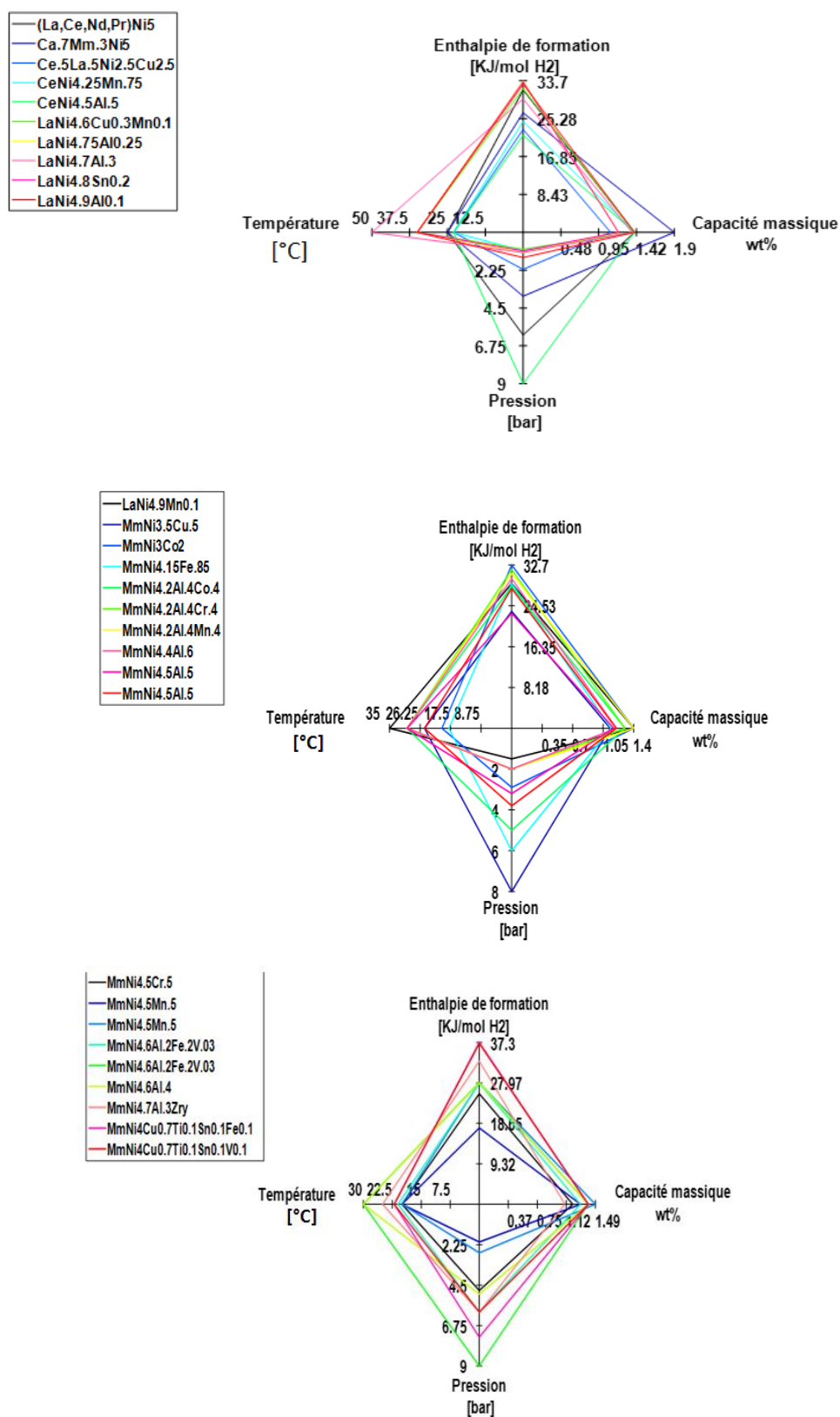
A

MATÉRIAUX POUR LES APPLICATIONS BASSE ET HAUTE PRESSION.

Les différents matériaux susceptibles d'être utilisés pour les applications basse température sont présentés sur les figures (A.1, A.2, A.3)



FIGURE A.1 – La famille AB_2

FIGURE A.2 – La famille AB_5

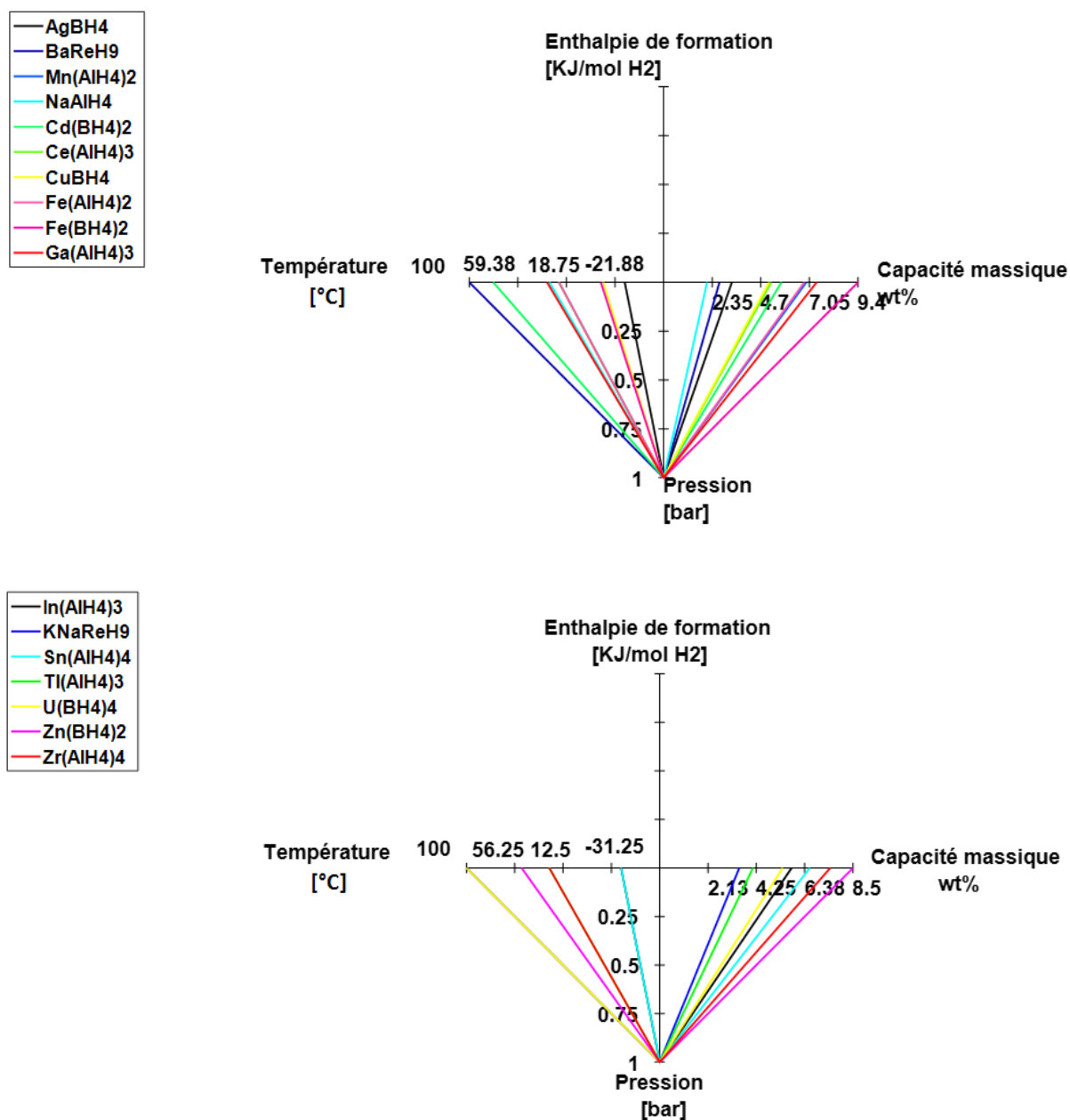


FIGURE A.3 – Hydrures complexes

DIFFÉRENTES PARTIES CONSTITUANT LA PÀC

ASSEMBLAGE MEMBRANE ÉLECTRODE (AME) :

La principale caractéristique d'une pile à combustible PEM réside dans la nature de l'électrolyte, une membrane polymérique dont la température optimale de fonctionnement est actuellement limitée dans la gamme 40-90 °C . Ceci implique que les carburants moins réactifs d'hydrogène ne peuvent pas être utilisés et aussi avec ce carburant l'ajout d'un catalyseur sur les deux électrodes est nécessaire. De plus, la faible température de fonctionnement implique également la nécessité d'utiliser de l'hydrogène très pur, afin d'éviter la contamination des catalyseurs par des impuretés. En particulier, les processus fournissant l'hydrogène à utiliser dans les piles à combustible PEM doit comporter une phase de post-purification du flux riche en hydrogène pour réduire la concentration de monoxyde de carbone (CO) (provenant de l'oxydation incomplète de la charge), parce que le CO peut être facilement adsorbé sur le catalyseur en platine (Pt), à la température de fonctionnement des piles à combustible PEM, ce qui empêche l'adsorption dissociative de l'hydrogène, abaissant ainsi considérablement le potentiel de la cellule.

Le rôle de l'électrolyte est de permettre le transfert des protons produits de la demi-réaction anodique ^(4.5) vers la cathode, où ils réagissent avec l'oxygène réduit pour produire de l'eau. Ce processus est évidemment essentiel pour le fonctionnement de la pile à combustible, car il permet au circuit électrique qu'il soit fermé à l'intérieur de la cellule.

D'autre part, la membrane doit également empêcher le mélange entre le carburant et l'oxydant, et présentent des propriétés mécaniques et chimiques compatibles avec les conditions opératoires de la pile à combustible (température, pression et humidité). Le matériau le plus répandu pour les membranes est basé sur des co-polymères de tétrafluoroéthylène (TFE) avec des monomères perfluorosulfonate. Le co-polymère obtenu est constitué par la chaîne polymère de polytétrafluoroéthylène (PTFE, commercialisé sous le nom de Téflon) dans laquelle certains des atomes de fluor sont substitués par des chaînes latérales sulfonées. L'éther éthyl-propyl-vinyl-perfluoro ulfonylfuoride monomère est utilisé dans les membranes commercialisées par la société Dupont sous la marque enregistrée Nafion TM (figure B.1), qui est le matériau le plus connu utilisé comme électrolyte dans les piles à combustible PEM.

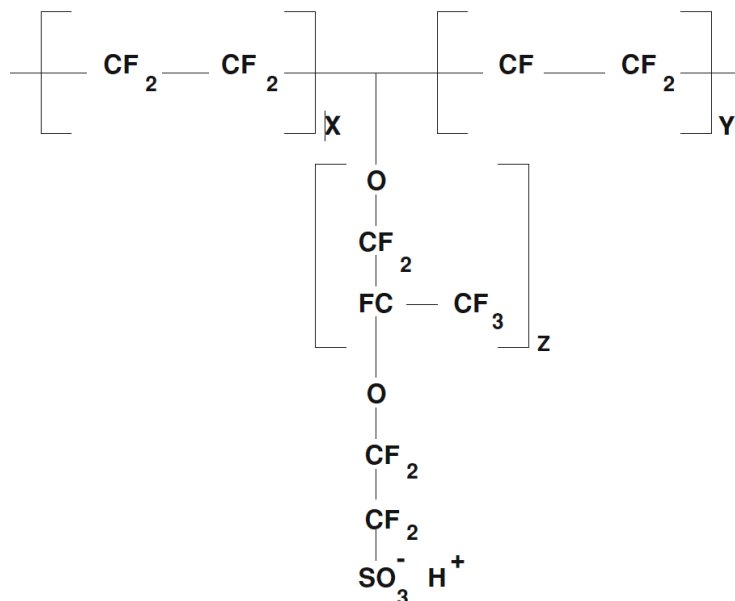


FIGURE B.1 – Structure moléculaire des membranes en Nafion

Les valeurs des coefficient x , y et z varient en fonction du fabricant

Dans ce type de membrane, ainsi que dans des produits similaires fabriqués par d'autres fabricants, l'épine dorsale en Téflon est caractérisée par, une résistance chimique très élevée (en raison de la forte liaison entre le carbone et le fluor), des caractéristiques hydrophobes élevées et de bonnes propriétés mécaniques. La fonctionnalité hydrophobe est utile pour favoriser l'expulsion de l'eau du produit hors de la cellule, afin d'éviter les phénomènes de nouage, alors que la résistance mécanique permettant la production de films très minces (jusqu'à $50 \mu m$).

D'autre part, la liaison ionique entre l'oxygène et de l'hydrogène dans les groupes sulfoniques favorise un mécanisme de regroupement des chaînes latérales dans la structure globale du co-polymère, en raison de l'attraction mutuelle entre les protons et des anions de sulfonate de différentes molécules. En tant que groupes sulfoniques, ils sont hautement hydrophiles, leur regroupement dans un matériau sensiblement hydrophobe génère des nano-domaines d'une forte affinité envers les molécules d'eau, ce qui peut considérablement être absorbée par le co-polymère jusqu'à 50% de son poids net. Une riche collection de molécules d'eau autour des régions hydrophiles crée de grands réservoirs d'eau, où les protons résultent faiblement liés aux anions sulfonate (dissociation du proton de l'acide sulfonique est bien sûr favorisée par l'eau) et capable de se déplacer et de transfert entre les nano-domaines voisins, et puis à travers la longue chaîne polymère de support. Ce mécanisme de conduction protonique est un mélange d'une diffusion à travers le solvant de l'eau et du proton sautant entre les groupes acide sulfonique. Il est le mécanisme le plus favorable pour expliquer le transport des protons dans les membranes Nafion. Afin d'avoir une conductivité protonique satisfaisante (au moins $0,01 S/cm$), le rapport entre le nombre de monomères hydrophobes aux monomères hydrophiles doit être approximativement compris dans la gamme de 3-7. La conductivité des protons dans la membrane dépend fortement des conditions opératoire de la pile à combustible PEM.

La nécessité d'hydratation adéquate de membrane, avec le risque associé de se dessécher,

rend la température de fonctionnement de la pile à combustible PEM limité au-dessous de 100°C . Comme l'eau dans une pile à combustible PEM est initialement produite dans la phase vapeur, l'hydratation de la membrane à partir de cette phase est plus pertinente en ce qui concerne l'absorption d'eau de la phase liquide. En particulier, lorsque l'eau est recueillie en phase vapeur, deux mécanismes distincts peuvent être individualisés : à basse concentration de la vapeur, la dissolution ionique se produit à l'intérieur de la membrane, tandis que dans des conditions de présaturation de la vapeur, un gonflement de la phase polymère est observé avec l'augmentation de la quantité d'eau. À cet égard, une équation polynomiale expérimentale a été proposée en établissant une corrélation entre la teneur en eau de la membrane avec la pression partielle d'eau.

$$\lambda = 0.043 + 17.18 \frac{P}{P_{sat}} - 39.58 \left(\frac{P}{P_{sat}} \right)^2 + 36 \left(\frac{P}{P_{sat}} \right)^3 \quad (\text{B.1})$$

Où λ est le nombre de molécules d'eau par groupe sulfonique présent dans le co-polymère, P est la pression partielle de l'eau et P_{sat} est la pression de saturation.

La quantité maximale d'eau qui peut être prise par la membrane polymère dépend aussi de l'état de l'eau, en particulier une membrane Nafion dans l'eau liquide peut prendre environ 50% de plus d'eau que de phase vapeur. Cependant, un excès d'eau liquide en contact avec la membrane d'une pile à combustible PEM peut entériner les phénomènes d'inondation qui diminuent fortement la conductivité protonique.

ELECTROCATALYSEURS

Les électrodes dans une pile à combustible PEM ont la fonction fondamentale de fournir un support où les réactions électrochimiques se produisent. Comme les deux demi-réactions électrochimiques doivent être catalysées, pour se produire à des températures inférieures à 90°C , les électrodes doivent offrir un support adéquat pour les particules catalytiques très dispersées.

Le catalyseur le plus répandu pour les deux demi-réactions est le platine, qui est supporté sur des poudres de carbone (typiquement 40 nm) afin d'optimiser la dispersion de particules métalliques et la surface active, ainsi augmenter la vitesse de réaction. Le carbone assure la conduction des électrons produits à l'anode et reçus par la cathode. Le rapport Pt/C doit être optimisé, en effet tandis qu'une fine couche de support de carbone (haute Pt/C) peut donner des avantages sur le taux de transfert de protons et de pénétration de gaz dans la couche de catalyseur, un rapport inférieur de Pt/C permet une plus grande surface active. En outre, l'imprégnation des particules catalytiques avec une quantité calibrée d'un conducteur de protons (le même ionomère utilisé pour la membrane) permet à toutes les particules de catalyseur d'être atteintes par les protons et prolonge le contact avec la frontière à trois phases entre le gaz, l'électrolyte et le catalyseur, avec un grand avantage en termes de réduction de la concentration en platine. Les valeurs optimales des rapports de Pt/C pour les réalisations actuelles se sont révélés être compris entre 10 et 40% en poids, avec une charge de platine de $0,4 \text{ mg/cm}^2$, tandis que le contenu optimisé d'un ionomère dans les résultats de la couche de catalyseur soit dans la gamme 20-50% en poids, en fonction du procédé de fabrication et le chargement du platine.

GDL

Deux GDL, dont la tâche principale est de permettre un accès uniforme des réactifs gazeux à la couche de catalyseur, sont situés à la fois sur le côté anodique et de côté cathodique, et peuvent être considérées comme une partie intégrante de la MEA. Ils sont interposés entre la couche de catalyseur et les plaques bipolaires, et sont constitués d'un matériau carboné poreux, tel que du papier ou du tissu, capable de conduire les électrons sortant de l'anode et entrant dans la cathode. La GDL ne participe pas à la réaction électrochimique, mais exerce de nombreuses fonctions importantes, notamment : le transfert d'électrons entre la couche de catalyseur et les plaques bipolaires, la diffusion des réactifs gazeux à partir de plaques bipolaires, le transfert d'eau entre les couches, transférer la chaleur à partir de sites de réaction aux plaques bipolaires, séparation mécanique entre la membrane et les plaques bipolaires. Des valeurs typiques de l'épaisseur de la GDL commerciale sont comprises entre 100 et 400 μm , avec des densités allant de 0,2 à 0,7 g/cm^3 et une porosité comprise entre 70 et 80%.

LES PLAQUE BIPOLAIRES

Dans une seule cellule, les électrons produits au niveau de l'anode sont transférés directement à la cathode par l'intermédiaire du circuit externe, alors que dans une configuration multicellulaire électrodes adjacentes doivent être reliés électriquement entre eux. En principe, cela peut être réalisé par le raccordement direct des électrodes adjacentes, cependant, les valeurs faibles de la conductivité électrique des électrodes et de l'épaisseur de la structure causer une perte non négligeable de la tension, ce qui suggère l'utilisation de composants spécifiques pour le transport des électrons de l'anode d'une cellule à la cathode de la cellule adjacente. Cette tâche fondamentale est réalisée par des plaques bipolaires, qui sont construites dans le but d'accomplir plusieurs fonctions importantes associées à l'ensemble de la pile. Une seule plaque bipolaire unique à l'intérieur de la pile est usinée sur les deux côtés afin de transporter de l'hydrogène gazeux d'un côté et de l'air de l'autre, tandis que les plaques des deux extrémités ont un système de canaux sur un seul côté et sont reliées électriquement par l'intermédiaire du circuit externe. D'autre part, les unités de refroidissement peuvent être insérées à l'intérieur de la plaque bipolaire, séparant les deux champs d'écoulement et fonctionnent comme inactives à travers lequel un fluide de refroidissement (généralement de l'eau déminéralisée) peut circuler et évacuer la chaleur produite par la réaction électrochimique.

Différents concepts ont été étudiés et utilisés pour la configuration du système de canaux, des canaux parallèles simples pour des dispositifs plus complexes, tandis que plusieurs matériaux ont été proposés afin de répondre aux exigences de compatibilité chimique, la résistance à la corrosion, la conductivité électrique et thermique, l'imperméabilité en gaz, la robustesse, la légèreté et le coût. En particulier, l'imperméabilité de gaz est une condition très importante, car il est nécessaire d'éviter l'oxydation directe du carburant qui impliquerait une perte conséquente d'électrons utiles et un échauffement local dangereux pour la MEA.

Un exemple d'un champ d'écoulement de gaz à base de serpentín en acier inoxydable est rapporté sur la figure B.2 pour une PEM de petite taille ($64cm^2$ comme zone active).

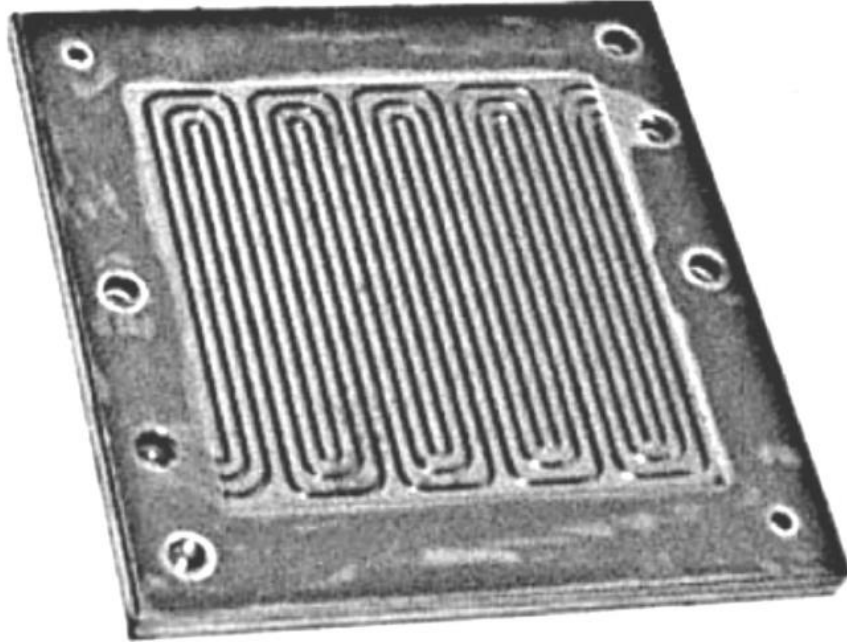


FIGURE B.2 – Exemple de forme des canaux d'une pile PEM simple,

CALCUL DES DÉBITS

Le calcul des débits est obtenu en effectuant un bilan de masse. Les entrées sont les débits de combustible et d'oxydant ainsi que de la vapeur d'eau contenue dans ces gaz. Les sorties sont les flux du combustible et d'oxydant non utilisés par la réaction, plus la vapeur d'eau présente dans ces gaz ainsi que de l'eau liquide présent soit dans le combustible ou l'oxydant à la sortie.

$$\sum (\dot{m}_i)_e = \sum (\dot{m}_i)_s \quad (\text{B.2})$$

Où i désigne les espèces, H_2 , O_2 , N_2 , H_2O liquide ou vapeur.

Tous les débits à l'entrée de la PàC sont proportionnels au courant et au nombre de cellules. La puissance de sortie de la cellule est la suivante :

$$W_{el} = N_{cell} V_{cell} I \quad (\text{B.3})$$

Tous les flux sont également proportionnels à la puissance de sortie et inversement proportionnels à la tension de la cellule :

$$N_{cell} I = \frac{W_{el}}{V_{cell}} \quad (\text{B.4})$$

L'hydrogène utilisé à l'entrée de l'anode est pur à 99.99 %, tandis qu'à l'entrée de la cathode on utilise de l'air humidifié.

LE DÉBIT MASSIQUE DES ESPACES À L'ENTRÉE DU COMPARTIMENT ANODIQUE ET CATHODIQUE :

Le débit massique de l'hydrogène à l'entrée de l'anode est donné par :

$$\dot{m}_{H_2,e} = S_{H_2} \frac{M_{H_2}}{2F} N_{cell} I \quad (B.5)$$

Le débit d'hydrogène consommé est :

$$\dot{m}_{H_2,e} = \frac{M_{H_2}}{2F} N_{cell} I \quad (B.6)$$

Le débit massique de l'air à l'entrée de la cathode est donnée par :

$$\dot{m}_{air,e} = \frac{S_{O_2}}{r_{O_2}} \frac{M_{air}}{4F} N_{cell} I \quad (B.7)$$

Le débit massique d'oxygène est :

$$\dot{m}_{O_2,e} = S_{O_2} \frac{M_{O_2}}{4F} N_{cell} I \quad (B.8)$$

Le débit massique d'azote :

$$\dot{m}_{N_2,e} = S_{O_2} \frac{M_{N_2}}{4F} \frac{1 - r_{O_2}}{r_{O_2}} N_{cell} I \quad (B.9)$$

Le débit de vapeur contenu dans l'oxygène à l'entrée de la cathode :

$$\dot{m}_{H_2O,e} = S_{O_2} \frac{M_{H_2O}}{4F} \frac{\Phi_{ca,e} P_{sat}(T_{ca,e})}{P_{ca} - \Phi_{ca,e} P_{sat}(T_{ca,e})} N_{cell} I \quad (B.10)$$

Le débit de la vapeur contenu dans l'air à l'entrée de la cathode :

$$\dot{m}_{H_2O,e} = \frac{S_{O_2}}{r_{O_2}} \frac{M_{H_2O}}{4F} \frac{\Phi_{ca,e} P_{sat}(T_{ca,e})}{P_{ca} - \Phi_{ca,e} P_{sat}(T_{ca,e})} N_{cell} I \quad (B.11)$$

LE DÉBIT MASSIQUE DES ESPACES À LA SORTIE DU COMPARTIMENT ANODIQUE ET CATHODIQUE :

Les équations pour la sortie des débits massiques doivent tenir compte de la consommation de réactifs, la production d'eau et transport net d'eau à travers la membrane. Elles sont établies comme suit :

Le débit massique d'hydrogène :

$$\dot{m}_{H_2,s} = (S_{H_2} - 1) \frac{M_{H_2}}{2F} N_{cell} I \quad (B.12)$$

Le débit massique d'oxygène :

$$\dot{m}_{O_2,s} = (S_{O_2} - 1) \frac{M_{O_2}}{4F} N_{cell} I \quad (B.13)$$

Le débit massique d'azote à la sortie est le même que le débit à l'entrée, parce que l'azote ne participe pas à la réaction de la PàC ; il s'exprime par :

$$\dot{m}_{N_2,s} = \dot{m}_{N_2,e} = S_{O_2} \frac{M_{N_2}}{4F} \frac{1 - r_{O_2}}{r_{O_2}} N_{cell} I \quad (B.14)$$

Le débit d'air sec à la sortie de la cathode est égal à la somme de débit d'oxygène et de débit d'azote à la sortie.

$$\dot{m}_{air,s} = \left[(S_{O_2} - 1) M_{O_2} + S_{O_2} \frac{1 - r_{O_2}}{r_{O_2}} M_{N_2} \right] \frac{N_{cell} I}{4F} \quad (B.15)$$

La teneur en eau dans l'échappement de la cathode est égale à la quantité d'eau amenée dans la cellule par l'air humide à l'entrée, ainsi que l'eau produite dans la cellule et celle transportée à travers la membrane, qui est, la différence entre la traînée électroosmotique et l'eau de diffusion de retour :

$$\dot{m}_{H_2O,air,s} = \dot{m}_{H_2O,air,e} + \dot{m}_{H_2O,gen} + \dot{m}_{H_2O,mem} \quad (B.16)$$

Le débit massique de l'eau produit (généré) est donné comme suite :

$$\dot{m}_{H_2O,gen} = M_{H_2O} \frac{I}{2F} \quad (B.17)$$

Le transport de l'eau à travers la membrane est réalisé par deux phénomènes distincts [?]. Les molécules d'eau sont entraînées à travers la membrane de l'anode à la cathode par le proton d'hydrogène. Ce phénomène est appelé électroosmotique. La quantité d'eau transportée est représentée par le coefficient de de transport électroosmotique n_d , qui est défini comme étant le nombre de molécules d'eau portées par chacun des protons :

$$\mathbb{N}_{H_2O,ED} = n_d \frac{I}{A_{cell} F} \quad (B.18)$$

Avec :

- A_{cell} surface active de la PàC.
- F : constante de faraday.
- I le courant
- n_d coefficient électro-osmotique.

Le coefficient de transport électro-osmotique (n_d) peut être exprimé en fonction de la teneur en eau dans la membrane comme suit :

$$n_d = 0.0029\lambda^2 + 0.005\lambda - 3.4 \cdot 10^{-19} \quad (B.19)$$

Comme il a été montré ci-dessus, le transport électro-osmotique fait migrer des molécules d'eau de l'anode vers la cathode. De plus, en fonctionnement, les réactions électrochimiques

entraînent une production d'eau à la cathode. Ces phénomènes conduisent donc à la présence de quantités d'eau importantes à la cathode. Les quantités d'eau étant importantes à la cathode et plus faibles à l'anode, il existe un gradient de concentration. Ce gradient de concentration en eau, à son tour, provoque une "récto-diffusion" de l'eau de la cathode vers l'anode qui peut être exprimé comme suit :

$$\mathbb{N}_{H_2O,BD} = D_{H_2O} \frac{dc_{H_2O}}{dy} \quad (B.20)$$

- c_{H_2O} est la concentration de l'eau [mol/cm^3] qui est donnée par l'équation B.21 et B.22 .
- $y[cm]$: distance .
- D_{H_2O} Coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane.

La concentration en eau au niveau des surfaces de la membrane sur les côtés anodique et cathodique est fonction de la teneur en eau de la membrane, qu'est exprimée comme suit :

$$c_{H_2O,an} = \frac{\rho_{m,sec}}{M_{m,sec}} \lambda_{an} \quad (B.21)$$

$$c_{H_2O,ca} = \frac{\rho_{m,sec}}{M_{m,sec}} \lambda_{ca} \quad (B.22)$$

Et le coefficient de diffusion dans la membrane est donné par :

$$D_{H_2O} = D_{\lambda} \exp\left(2416\left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T_{fc}}\right)\right) \quad (B.23)$$

Où :

$$D_{\lambda} = \begin{cases} 3.1 \cdot 10^{-3} \lambda_m (e^{0.28 \lambda_m} - 1), & \text{si } 0 < \lambda_m < 3. \\ 4.17 \cdot 10^{-4} \lambda_m (161e^{-\lambda_m} - 1), & \end{cases} \quad (B.24)$$

La combinaison des deux moyens de transport en eau e dans la membrane est linéaire sur toute l'épaisseur de la membrane, l'écoulement d'eau à travers la membrane peut être écrite comme (en supposant que les valeurs positives dans le sens de l'anode vers la cathode).

$$N_{H_2O,mem} = n_d \frac{I}{A_{cell} F} - D_{H_2O} \rho_m \frac{\lambda_{ca} - \lambda_{an}}{M_m t_m} \quad (B.25)$$

Où t_m (cm) est l'épaisseur de la membrane. Pour une membrane particulière, le coefficient électro-osmotique, n_d , et le coefficient de diffusion, D_{H_2O} , varie avec la teneur en eau dans la membrane, qui dépend de la teneur en eau dans le gaz à côté de la membrane. Le débit de masse totale à travers la membrane, peut être calculée à partir de l'équation B.26 :

$$\dot{m}_{H_2O,mem} = N_{H_2O,mem} M_{H_2O} A_{cell} N_{cell} \quad (B.26)$$

Selon le débit d'air/d'oxygène, qui est, stœchiométrie, et les conditions à la sortie (température et pression), l'eau à la sortie de la cathode peut être présent sous deux formes,

vapeur ou liquide. Le débit d'eau contenu sous forme de vapeur dans l'aire à la sortie de la cathode est donnée par l'équation B.27.

$$\dot{m}_{H_2O;air,s,v} = \min \left[\frac{S_{O_2} - r_{O_2}}{r_{O_2}} \frac{M_{H_2O}}{4F} \frac{P_{sat}(T)}{P_{ca} - \Delta P_{ca} - P_{sat}(T)} N_{cell} I, \dot{m}_{H_2O;air,s} \right] \quad (B.27)$$

Où ΔP_{ca} est la chute de pression dans les canaux coté cathodique.

La quantité d'eau contenue sous forme liquide dans l'air à la sortie de la cathode est donnée par l'équation B.28.

$$\dot{m}_{H_2O;air,s,L} = \dot{m}_{H_2O;air,s} - \dot{m}_{H_2O;air,s,v} \quad (B.28)$$

PERTES DE PRESSION

La chute de pression le long des canaux peut être calculée en utilisant la vitesse moyenne du gaz, ce qui correspond à la valeur moyenne d'entrée et de sortie de vitesse de chaque fluide. Ignorant le volume d'eau liquide, la vitesse V locale ($m s^{-1}$) est déterminée en fonction de débit molaire de gaz ($mol s^{-1}$), la pression locale (bar), la température [K], la section transversale zone du canal Ac , et le nombre de canaux (Nch) :

$$V = \frac{N}{Ach} \frac{22.4 \cdot 10^{-3} P_0 T}{Nch T_0 P} \quad (B.29)$$

Où le débit molaire du gaz pourrait être déterminé pour chaque flux comme suit :

A l'entrée de l'anode :

$$N_{an,e} = NH_{2an,e} \left(1 + \frac{\Phi_{an,e} P_{sat}(T_{an,e})}{P_{an,e} - \Phi_{an,e} P_{sat}(T_{an,e})} \right) \quad (B.30)$$

A la sortie de l'anode :

$$N_{an,s} = NH_{2an,s} \left(1 + \frac{\Phi_{an,e} P_{sat}(T)}{P_{an,s} - \Phi_{an,e} P_{sat}(T)} \right) \quad (B.31)$$

A l'entrée de la cathode :

$$N_{ca,e} = (NO_{2ca,e} + NN_{2ca,e}) \left(1 + \frac{\Phi_{ca,e} P_{sat}(T_{ca,e})}{P_{ca,e} - \Phi_{ca,e} P_{sat}(T_{ca,e})} \right) \quad (B.32)$$

A la sortie de la cathode :

$$N_{ca,s} = (NO_{2ca,s} + NN_{2ca,s}) \left(1 + \frac{\Phi_{ca,e} P_{sat}(T_{ca,s})}{P_{ca,s} - \Phi_{ca,e} P_{sat}(T_{ca,s})} \right) \quad (B.33)$$

$$\Delta P_{an} = f_{an} \frac{L_{an}}{D_{an}} \frac{\rho_{an} V_{an,m}^2}{2} \quad (B.34)$$

$$\Delta P_{ca} = f_{ca} \frac{L_{ca}}{D_{ca}} \frac{\rho_{ca} V_{ca,m}^2}{2} \quad (\text{B.35})$$

Avec :

- f facteur de friction.
- L la longueur des canaux [m].
- D le diamètre hydraulique [m].
- ρ densité de fluide [Kg/m^3].
- $V_{i,m}$ vitesse moyenne [m/s].

Dans le cas des canaux circulaires, le diamètre hydraulique est le diamètre de canaux , dans les cas où les canaux sont de forme rectangulaire, le diamètre hydraulique est donné par :

$$D_i = \frac{2 \, wc_i \, dc_i}{wc_i + dc_i} \quad (\text{B.36})$$

la longueur des canaux :

$$L_i = \frac{A_{cell}}{Nch(wc_i + wl_i)} \quad (\text{B.37})$$

Avec :

- i désigne la cathode ou l'anode.
- A_{cell} la surface active de la pile [cm^2]
- Nch nombre de canaux en parallèle.
- wc la largeur des canaux [cm]
- wl la distance entre deux canaux. [cm]
- dc profondeur des canaux [cm]

Le facteur de friction dépend de la nature de l'écoulement (laminaire ou turbulent). La détermination de la nature de l'écoulement se fait par le calcul du nombre adimensionnelle de Reynolds (Re) qui caractérise la viscosité du flux.

$$Re = \frac{\rho_i V_{i,m} D_i}{\mu} \quad (\text{B.38})$$

Avec μ est la viscosité dynamique, elle dépend très faiblement de la pression mais dépend considérablement de la température, elle est calculée en utilisant la loi de sutherland qui est définie comme suit :

$$\mu = \mu_{(T0)} \left(\frac{T0 + C}{T + C} \right) \left(\frac{T}{T0} \right)^{3/2} \quad (\text{B.39})$$

Où $\mu_{(T0)}$ est la viscosité à $T0$, es C est un coefficient qui dépend de la nature du fluide, ces valeurs sont résumés dans le tableau B.1.

Fluide	Viscosité ($10^{-5} [\text{kg}/(\text{ms})]$)	C
H2	0.92	72
Air	1.81	120
Vapeur d'eau	1.02	660

TABLE B.1 – Viscosité des fluides à 25°C

$$Re_{fi} = \begin{cases} 64 & \text{si les canaux sont de forme cylindrique} \\ 55.41.5 \exp\left(\frac{-3.4}{wc/dc}\right) & \text{si les canaux sont de forme rectangulaire.} \\ 56 & \text{si les canaux sont de forme carré} \end{cases} \quad (\text{B.40})$$

PRODUCTION SCIENTIFIQUE

REVUES INTERNATIONALES

- D. Chabane, F. Harel, A. Djerdir, D. Candusso, O. ElKedim, and N. Fenineche. "A new method for the characterization of hydrides hydrogen tanks dedicated to automotive applications". *Int. J. Hydrogen Energy*, 41(27) :11682–11691, jul 2016.
- D. Chabane, F. Harel, A. Djerdir, M. Ibrahim, D. Candusso, O. Elkedim, and N. Fenineche. "Influence of the key parameters on the dynamic behavior of the hydrogen absorption by LaNi₅". *Int. J. Hydrogen Energy*, 42(2) :1412–1419, jan 2017.

CONFÉRENCES INTERNATIONALES

- D.Chabane, F. Harel, A. Djerdir, N.Fenineche, O.Elkedim, D. Candusso "Hydride Material for optimal hydrogen storage system of fuel cell electrical vehicles" MH 2014 : Fundamentals and applications.Manchester, UK. 20th-25th july 2014.<https://scholar.google.fr/citations?user=A1MxJMCAAAAJ&hl=fr>
- D. Chabane, F. Harel, A. Djerdir, D. Candusso, O. Elkedim, and N. Fenineche, "OenVHy, to study hydride storage and Fuel cell system coupling," FDFC 2015 - 6th International Conference on Fundamentals and Development Fuel Cell. p. 6 p, 03-Feb-2015.<https://scholar.google.fr/citations?user=A1MxJMCAAAAJ&hl=fr>
- D. Chabane, F. Harel, A. Djerdir, D. Candusso, O. Elkedim, N. Fenineche "Dynamic modeling of hydrogen desorption from a metal hydride tank using the electrical fluidic analogy". WHEC 2016, World Hydrogen Energy Conference, Jun 2016, Saragosse, Spain.WHEC 2016, World Hydrogen Energy Conference, 1 p, 2016.<hal-01366243> <https://tel.archives-ouvertes.fr/SATIE/hal-01366243v1>
- D. Chabane, F. Harel, A. Djerdir, M. Ibrahim, D. Candusso, O. Elkedim, and N. Fenineche, "Influence of the key parameters on the dynamic behavior of the hydrogen absorption by LaNi₅," ICREGA'16. 8 th -10 th February,Belfort France <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01359466/>

CONFÉRENCES NATIONALES

- D. Chabane, "Stockage solide de l'hydrogène pour l'optimisation énergétique des sources hybrides à pile à combustible," Journées des Jeunes Chercheurs en Génie Electriques 2015, Cherbourg 10-13 Juin.<https://scholar.google.fr/citations?user=A1MxJMCAAAAJ&hl=fr>
- D. Chabane, "Couplage thermique entre pile à combustible et réservoir à hydrogène basse pression ". GdR HySPàc Poitiers 17-19 Novembre 2014. <https://scholar.google.fr/citations?user=A1MxJMCAAAAJ&hl=fr>

Résumé :

Cette thèse porte sur les phénomènes inhérents au couplage d'un système de stockage d'hydrogène à base d'hydrures métalliques et d'une pile à combustible (PàC). Le but est de développer une loi de gestion optimale des flux (électriques, fluidiques, thermiques). Une étude bibliographique a été réalisée sur les différents moyens de production de l'hydrogène ainsi que les différentes méthodes de son stockage. Une large place est donnée à la caractérisation des hydrures au sein du réservoir. Ce travail a permis le développement d'une nouvelle méthode de caractérisation pour des réservoirs à hydrure. Cette dernière a été mise en œuvre expérimentalement avec des processus de charges et de décharges effectués sur trois réservoirs contenant des hydrures différents. Compte tenu de la confidentialité du fabricant, plusieurs données n'étaient pas accessibles expérimentalement. Un modèle numérique du réservoir à hydrure a été réalisé dans l'environnement Comsol multiphysics. Dans une volonté de modéliser le couplage thermique entre la PàC et le réservoir à hydrure, un modèle 0D dans l'environnement Matlab Simulink d'un système comportant une pile à combustible, un réservoir à hydrure et un échangeur de chaleur a été réalisé. Ces développements ont abouti à la proposition et l'étude de deux topologies pour la gestion des échanges thermiques entre la PàC et le réservoir à hydrure de type AB : topologie série et topologie parallèle. Dans la topologie série le même fluide caloporteur circule dans le réservoir et dans la PàC ce qui veut dire que les deux composants ont les mêmes températures de fonctionnement. Ceci peut causer des difficultés d'opération de la PàC qui nécessite généralement des températures de fonctionnement plus élevées que celles du réservoir. La topologie parallèle, apporte la solution à ce problème en offrant la possibilité de deux températures distinctes de fonctionnement pour la PàC et le réservoir.

Mots-clés : Pile à combustible, Réservoir à hydrure, Gestion d'énergie, Thermique

Abstract:

This thesis deals with the phenomena inherent in the coupling of a hydrogen storage system based on metal hydrides and a fuel cell. The aim is to develop an optimal flow management law (electrical, fluidic, thermal). A detailed study was carried out on the various means of hydrogen production and the different methods of its storage. A large place is given to the characterization of the hydrides within the reservoir. This work allowed the development of a new characterization method for hydride tanks. The latter was experimentally carried out with charge and discharge processes carried out on three reservoirs containing different hydrides. Given the manufacturer's confidentiality, several data were not accessible experimentally. Thus, a numerical model of the hydride tank was carried out in the multiphysics Comsol environment. In order to model the thermal coupling between the fuel cell and the hydride tank, an OD model in the Matlab Simulink environment of a fuel cell, hydride tank and heat exchanger system was realized. These developments resulted in the proposal and study of two topologies for the management of heat exchanges between the fuel cell and the type AB hydride tank: series topology and parallel topology. In the series topology, the same heat transfer fluid circulates in the reservoir and in the fuel cell, which means that the two components have the same operating temperatures. This can cause difficulties in the operation of the POC which generally requires higher operating temperatures than those of the tank. The parallel topology provides the solution to this problem by offering the possibility of two distinct operating temperatures for the PàC and the tank.

Keywords: Fuel cells, Hydride, Energie management, thermal