

Pour le stockage de l'hydrogène : Analyse thermodynamique de la formation d'hydrures métalliques et optimisation du remplissage d'un réservoir.

Germain Gondor

▶ **To cite this version:**

Germain Gondor. Pour le stockage de l'hydrogène : Analyse thermodynamique de la formation d'hydrures métalliques et optimisation du remplissage d'un réservoir.. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Université de Franche-Comté, 2008. Français. NNT : . tel-00782271

HAL Id: tel-00782271

https://theses.hal.science/tel-00782271

Submitted on 29 Jan 2013

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.

Année 2008

THÈSE

présentée à

L'UFR DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE L'UNIVERSITÉ DE FRANCHE-COMTÉ

pour obtenir le

GRADE DE DOCTEUR
DE L'UNIVERSITÉ DE FRANCHE-COMTÉ
spécialité Sciences Pour l'Ingénieur

POUR LE STOCKAGE DE L'HYDROGÈNE : ANALYSE THERMODYNAMIQUE DE LA FORMATION D'HYDRURES MÉTALLIQUES ET OPTIMISATION DU REMPLISSAGE D'UN RÉSERVOIR

par

Germain GONDOR

soutenue le 16 Octobre 2008 devant la commission d'examen :

Rapporteur	O. COUSSY	Directeur de recherche CNRS, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées
Rapporteur	M. LATROCHE	Directeur de recherche CNRS, Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est
Président du jury	L. BOUBAKAR	Professeur des Universités, Université de Franche-Comté
Examinateur	F. LAMARI	Chargée de recherche CNRS, Université Paris 13
Examinateur	I. PENTCHEV	Professeur des Universités, Université Paris 13
Directeur de thèse	Ch. LEXCELLENT	Professeur des Universités, ENSMM Besançon

REMERCIEMENTS

Merci à Michel Latroche
- de m'avoir accueilli à l'ICMPE pour faire les expériences
- de m'avoir consacré pas mal de temps pour me présenter le laboratoire.
- Merci enfin, d'avoir été rapporteur de cette thèse.

Merci à Christian Lexcellent sans qui cette thèse n'aurait pu se faire. Merci pour sa disponibilité et pour toutes les discussions que nous avons eues.

Un grand MERCI à Tous !

Merci aux thésards pour la bonne ambiance à la traditionnelle pause-café d'après-repas

Merci à mes parents pour tout ce qu'ils ont semé et m'ont permis d'accomplir

A mes beaux parents. Merci pour leur énorme soutien logistique !

A ma femme Claire et à mes deux filles Mariélle et Valentine pour mes trois années de thèse et pendant mes premières

Merci à Olivier Coussy d'avoir été rapporteur de cette thèse. Merci particulièrement pour son analyse autour du potentiel thermodynamique Q_{coh}.

Merci à Mme Farida Lamari et Ivan Pentchev d'avoir accepté d'être membres du jury de cette thèse et à Lamine Boubaka pour l'avoir présidée

Merci à la communauté de développeurs de logiciels libres. Merci particulièrement pour LaTeX et Scilab.

TABLE DES MATIÈRES

NOMENCLATURE 10

INTRODUCTION 13

PARTIE I STOCKAGE D'HYDROGÈNE 17

1. L'HYDROGÈNE, VECTEUR D'ÉNERGIE 18
   1.1 Le contexte énergétique 18
      1.1.1 L'hydrogène : vecteur d'énergie 18
      1.1.2 La production d'hydrogène 19
      1.1.3 Transformer l'hydrogène en énergie 20
   1.2 les principales formes de stockage 21
      1.2.1 Stockage gazeux 23
      1.2.2 Stockage liquide 24
      1.2.3 Stockage solide 25
      1.2.4 Stockage hybride 26
      1.2.5 Comparaison des modes de stockage 29

2. LES COMPOSÉS INTERMÉTALLIQUES 30
   2.1 Les systèmes Métal/hydrogène 30
      2.1.1 Eléments simples - Hydrogène 30
      2.1.2 Les composés intermétalliques 30
      2.1.3 Comparaison des familles 34
   2.2 Propriétés des composés intermétalliques 36
      2.2.1 Influence des substitutions ou de la préparation 36
      2.2.2 Activation, dilatation volumique et effet cyclique 37
      2.2.3 Tenue mécanique des réservoirs 40
   2.3 Exemple d'utilisation des composés intermétalliques 43

PARTIE II COURBES D'ÉQUILIBRE *Pression - Composition - Isotherme* 45

3. DESCRIPTION DES DIAGRAMMES PCI-PCT 46
   3.1 Équilibre thermodynamique 46
      3.1.1 De l'hydrogène gazeux à la formation d'hydrures métalliques 46
      3.1.2 Équilibre entre pression, température et concentration 47
   3.2 Allure générale des courbes PCI 47
      3.2.1 Description isotherme 47

3.2.2 Évolution des courbes avec la température . . . 48
3.3 Les différents types de courbes PCI . . . 50

4. APPROCHE EXPÉRIMENTALE . . . 52
4.1 Méthode volumétrique de Sievert . . . 53
4.1.1 Principe de la méthode . . . 53
4.1.2 Mise en œuvre de la méthode de Sievert . . . 54
4.1.3 Loi de comportement des gaz . . . 55
4.1.4 Calcul pour atteindre le point d'équilibre suivant . . . 58
4.2 Courbes Pression-Composition-Isothermes expérimentales d'un $LaNi_5$ . . . 58
4.2.1 Activation . . . 58
4.2.2 Résultats . . . 61

5. MODÈLES DE COURBES PCI DÉJÀ EXISTANTS . . . 62
5.1 Modèle de Lacher (1937) et ses modèles dérivés . . . 62
5.1.1 Modèle de Lacher . . . 62
5.1.2 Modification de Lototsky . . . 63
5.1.3 Autres extensions . . . 64
5.2 Modèles sans transition de phase . . . 65
5.2.1 Modèle de Bjurström et Suda . . . 65
5.2.2 Modèle de Pons . . . 66
5.2.3 Courbes PCI polynomiales . . . 67
5.3 Modèles avec transition de phase . . . 68
5.3.1 Droite avec pente . . . 68
5.3.2 Modèle de Zhou . . . 68

6. THERMODYNAMIQUE D'UN SYSTÈME OUVERT BIPHASÉ . . . 69
6.1 Énergie de déformation . . . 70
6.2 Système ouvert biphasé . . . 72
6.3 Inégalité de Clausius-Duhem . . . 72
6.4 Minimisation de Ω_{coh} . . . 74
6.5 Relation entre la pression d'équilibre et la concentration . . . 76
6.5.1 Cas du domaine biphasé . . . 76
6.5.2 Cas des domaines monophasés α et β . . . 77
6.6 Modèle à trois segments . . . 78
6.7 Dépendance du modèle vis-à-vis de la température . . . 79
6.7.1 Loi de Van't Hoff . . . 79
6.7.2 Courbes limites du domaine de phase . . . 79
6.8 Simulation et résultats . . . 80
6.8.1 Recalage du modèle . . . 80
6.8.2 Simulations . . . 80
6.9 Conclusion . . . 84

PARTIE III CINÉTIQUES ET SIMULATIONS DE REMPLISSAGE D'UN RÉSERVOIR 87

7. CINÉTIQUES DE RÉACTIONS . . . 89
7.1 Etude d'une particule ou "single particle analysis" (SPA) . . . 89

7.1.1 Modèle de l'enveloppe contractante . . . 90
7.1.2 Modèle de croissance et germination . . . 90
7.2 Étapes cinématiquement limitantes . . . 91
7.2.1 Processus d'absorption et désorption . . . 91
7.2.2 Influence des paramètres sur les réactions . . . 93
7.3 Cinétiques d'hydruration régies par un seul mécanisme . . . 95
7.3.1 Modèle diffusif 3D de Jander . . . 95
7.3.2 Modèle de croissance et germination . . . 96
7.3.3 Autres modèles et remarques . . . 96
7.4 Cinétiques d'hydruration régies par plusieurs mécanismes . . . 97
7.4.1 Équations bilans et vitesses de réaction . . . 97
7.4.2 Cinétiques d'hydruration basées sur plusieurs mécanismes (SPA) . . . 97
7.5 Simulation des expériences réalisées au LCMTR - Recalage de modèle . . . 100
7.5.1 Modèle d'absorption/désorption dans un appareil expérimental de Sievert 100
7.5.2 Simulations et résultats . . . 104

8. TRANSPORT D'HYDROGÈNE ET TRANSFERT D'ÉNERGIE . . . 105
8.1 Porosité et grandeurs moyennes . . . 105
8.1.1 Porosité . . . 106
8.1.2 Grandeurs moyennes . . . 106
8.1.3 Cas de la masse volumique . . . 107
8.2 Dilatation du réseau cristallin . . . 108
8.3 Conservation de la masse . . . 109
8.3.1 Équation de continuité . . . 109
8.4 Conservation de la quantité de mouvement et loi de Darcy . . . 111
8.4.1 Loi de Darcy . . . 111
8.4.2 Nombre de Knudsen . . . 111
8.4.3 Perméabilité . . . 112
8.4.4 Viscosité dynamique . . . 113
8.5 Transferts thermiques . . . 114
8.5.1 Équations de conservation de l'énergie . . . 114
8.5.2 Transfert thermique . . . 115
8.6 Cinétiques d'absorption/désorption . . . 115

9. ÉTUDE DU REMPLISSAGE D'UN RÉSERVOIR : SIMULATIONS ET RÉSULTATS . . . 118
9.1 Réservoir et conditions aux limites . . . 118
9.1.1 Géométries . . . 118
9.1.2 Conditions initiales et aux limites . . . 119
9.2 Équations du modèle . . . 120
9.2.1 Calcul de $p_{eq}(T, c)$ . . . 120
9.2.2 Dilatation volumique . . . 120
9.2.3 Loi de Darcy et dépendant vis-à-vis de c et T . . . 121
9.2.4 Équations de conservation . . . 121
9.2.5 Cinétiques d'absortion/désorption . . . 122
9.2.6 Réduction du nombre d'équations . . . 122
9.3 Méthode numérique de résolution . . . 122
9.3.1 Méthode des volumes finis . . . 122

9.3.2 Discrétisation temporelle . . . 125
9.3.3 Schéma itératif de Newton Raphson . . . 126
9.3.4 Optimisation du pas de temps . . . 127
9.4 Valeurs numériques de l'étude . . . 131
9.5 Influence des paramètres extérieurs (Pression-Température) . . . 131
9.5.1 Influence de la pression d'hydrogène appliquée p_{app} . . . 131
9.5.2 Influence de la de la température aux parois et de l'hydrogène introduit 134
9.6 Étude paramétrique . . . 135
9.6.1 Influence du coefficient d'échange thermique pariétal (CETP) . . . 135
9.6.2 Influence des conductivités thermiques λ_g et λ_s . . . 135
9.6.3 Influence de la porosité . . . 136
9.6.4 Influence des constantes de vitesse . . . 136
9.6.5 Influence de la viscosité . . . 139

BIBLIOGRAPHIE . . . 150

ANNEXES 151

A. L'HYDROGÈNE COMME VECTEUR D'ÉNERGIE . . . 155
A.1 Classification périodique . . . 156
A.2 Les différentes piles à combustible . . . 157
A.3 Programme prévisionnel du (US DoE) [1] . . . 158
A.4 Propriétés thermodynamiques des familles AB_x . . . 159
A.4.1 AB_5 . . . 159
A.4.2 AB_2 . . . 160
A.4.3 AB . . . 161

B. COURBE PCI . . . 162
B.1 Modèle du NIST [2, 3] : . . . 162
B.2 Calcul pour le passage de A^{k-1} à A^k . . . 163
B.3 Transformations de Legendre . . . 164
B.4 Système ouvert biphasé . . . 165
B.4.1 Détails du calcul de c(1-c) . . . 165
B.4.2 Coefficients du modèle thermodynamique en trois segments . . . 165

C. CINÉTIQUES . . . 166
C.1 Équations de cinétiques . . . 166
C.1.1 Détails d'intégration du modèle 3D de Jander . . . 166
C.1.2 Mécanismes les plus courants de réactions à l'état solide . . . 167
C.1.3 Cinétiques d'absorption à volume puis à pression constants . . . 168
C.1.4 Petite table bibliographique des étapes cinématiquement limitantes . . . 169
C.2 Transport et transfert de masse et de chaleur . . . 170
C.2.1 Dérivée particulaire et valeurs moyennes . . . 170
C.2.2 Opération sur les grandeurs moyennes . . . 170
C.3 Sphéricité . . . 172
C.4 Méthode volumes finis . . . 173
C.5 Matrices des inconnues et matrice Jacobienne . . . 174

C.5.1 Écriture matricielle des inconnues 174
C.5.2 Écriture vectorielle des inconnues 174

D. MÉTHODES NUMÉRIQUES 177
D.1 Différences finies régressives 177
D.2 Méthode BDF (Backward Difference Formula) 178

NOMENCLATURE PRINCIPALE

Caractères latins

A : paramètre d'interaction de phase
$a_{\alpha\alpha}$, $a_{\alpha\beta}$, $a_{\beta\beta}$: paramètres des courbes *PCI*
$b_{\alpha\alpha}$, $b_{\alpha\beta}$, $b_{\beta\beta}$: paramètres des courbes *PCI*
c : concentration d'hydrogène
$c_{H/M}$: ratio atome d'hydrogène par atome de métal
$c_{u.f.}$: ratio atome d'hydrogène par unité formulaire
c_0 : concentration initiale d'hydrogène
c_{max} : concentration maximale
c_α :concentration d'hydrogène dans la phase α
c_β :concentration d'hydrogène dans la phase β
$c^*_\alpha(T)$:concentration d'hydrogène en début de transition de phase
$c^*_\beta(T)$: concentration d'hydrogène en fin de transition de phase
c_{mid} : concentration d'hydrogène en milieu de plateau
C_a : paramètre de cinétique
C_{ps} : capacité calorifique spécifique de la phase solide
C_{pg} : capacité calorifique spécifique de la phase gazeuse
C_{pe} : capacité calorifique spécifique équivalente
D : diamètre des grains
D_0 : diamètre initial des grains
dD : incrément de dissipation
E_a : énergie d'activation
F : énergie libre de Helmholtz
F_α, F_β : fonctions auxiliaires
g_α, g_β : énergies libres des domaines monophasé α et β en l'absence de contraintes externes
G_{coh} : énergie libre de Gibbs du domaine biphasé (phase $\alpha + \beta$)
G_S : module de cisaillement
h : coefficient de transfert thermique à la paroi
H_r : hauteur du réservoir
K : perméabilité
k_α, k_β, c'_α, c'_β : constantes de vitesse
K_n : nombre de Knudsen
k_x : constante de vitesse
L_c : longueur caractéristique
L_g : libre parcours moyen
m : nombre de pas pour discrétiser la hauteur du réservoir
M_{H_2} : masse molaire de H_2
M_{me} : masse molaire du métal
$\dot{m}$: taux d'absorption d'hydrogène
m :nombre de pas pour discrétiser le rayon du réservoir
n_H : nombre d'atomes d'hydrogène dans le composé intermétallique
n_g : densité de moles d'hydrogène
n_{Me} : nombre d'atomes métalliques
n_{me} : nombre de moles de métal
N_T : nombre total de sites interstitiels
N_α : nombre de sites en phase α
N_β : nombre de sites en phase β
N_g : nombre de grains
p : pression de l'hydrogène gazeux
p° : pression dans les conditions standards
$p^{\alpha\to\beta}$: pression d'hydruration
$p^{\beta\to\alpha}$: pression de déhydruration
p_{eq} : pression d'équilibre
p_{mid} :pression d'équilibre en milieu de plateau
p_{app} : pression appliquée
p_{min} : pression minimale
p_{max} : pression maximale
Q : Quantité d'hydrogène absorbé
Q_{max} : Quantité maximale d'hydrogène absorbé
R : Rayon du réservoir
R_r : constante universelle des gaz parfaits
S_p : surface d'un grain
S_{th} : source de chaleur
T : température
T_c : température critique
T_0 : température initiale dans le réservoir
T_{app} : température de l'hydrogène appliqué
T_{wall} : température aux parois
T_{min} : température minimale
T_{max} : température maximale
$\vec{v_g}$ vélocité de l'hydrogène
V : volume de la phase mère
V_m : volume de la maille élémentaire

V_{m_0} : volume de la maille élémentaire sans hydrogène
δV_m : incrément de volume de la maille élémentaire par atome d'hydrogène
V_{tot} : volume total
V_g : volume de la phase gazeuse
V_s : volume de la phase solide
V_{s_0} : volume initial de la phase solide
V_{s_max} : volume maximal de la phase solide
V_p : volume d'un grain
x% : pourcentage d'accroissement maximum d'une variable
z_M : nombre de sites interstitiels accessibles à l'hydrogène par atome métallique.

Caractères grecs

δ_{ij} : symbole de Kronecker
δ_t : incrément temporel
$(\delta_t)_{min}$: incrément temporel minimal
$(\delta_t)_{max}$: incrément temporel maximal
δ_r : pas/élément du rayon
δ_z : pas/élément de la hauteur
ΔH^f : enthalpie de formation de l'hydrure
ΔS^f : entropie de formation de l'hydrure
ε : porosité
ε_{ij} : tenseur des déformations
ζ : coefficient de couplage
θ : c/c_{max}
$\lambda_\alpha, \lambda_\beta, e_\alpha \ e_\beta$: coefficient pour la dépendance thermique de $c^*_\alpha(T)$ et $c^*_\beta(T)$
λ_s : conductivité thermique de la phase solide
λ_g : conductivité thermique de la phase gazeuse
λ_e : conductivité thermique équivalente
μ_{H} : potentiel chimique de l'hydrogène interstitiel
$\mu_{\mathrm{H_2}}$: potentiel chimique de l'hydrogène gazeux
μ_g : $\frac{1}{2}\mu_{\mathrm{H_2}}$
μ°_g : potentiel chimique standard de l'hydrogène gazeux
μ_{H2} : viscosité de l'hydrogène
ν : coefficient de Poisson
Π_c : force thermodynamique d'absorption
Π^f : force thermodynamique associée à l'avancement de la transformation de phase
Π_ω : force thermodynamique de changement de phase
ρ_g : masse volumique de la phase gazeuse
ρ_s : masse volumique de la phase solide
ρ_{s_0} : masse volumique initiale de la phase solide
ρ_{s_max} : masse volumique maximale de la phase solide
σ_{ij} : tenseur des contraintes
ϕ_{H_2} : flux molaire de gaz
Φ_s : sphéricité des grains
ω : fraction atomique de phase β
$(1-\omega)$: fraction atomique de phase α
ω_{vol} : fraction volumique de phase β
$(1-\omega_{vol})$: fraction volumique de phase α
Ω : Énergie libre du système ouvert biphasé

Abréviations :

BDF : (Backward Difference Formula)
CETP : coefficient d'échange thermique pariétal
CIM : composé inter-métallique
CTE : conductivité thermique effective
FC : (FuelCell) Pile à combustible
GIEC : groupe des experts sur le changement du Climat
HHV : (High Heat Value) forte valeur de chaleur
ICE : (Internal Combustion Engine) moteur à combustion interne
LHV : (Low Heat Value) faible valeur de chaleur
Mm : mischmétal
mélange de métaux des terres rares
PCI : Pression - Composition - Isotherme
PCT : Pression - Composition - Température

INTRODUCTION

Pour les applications mobiles (voitures, camions, avions, bateaux), la source principale d'énergie actuelle est le pétrole. Le cours du baril de pétrole était d'environ 70 $, lorsque mes travaux de thèse ont débuté (officiellement le 1^{er} septembre 2005). Aujourd'hui, la cote a doublé comme le montre la Fig. 0.1.

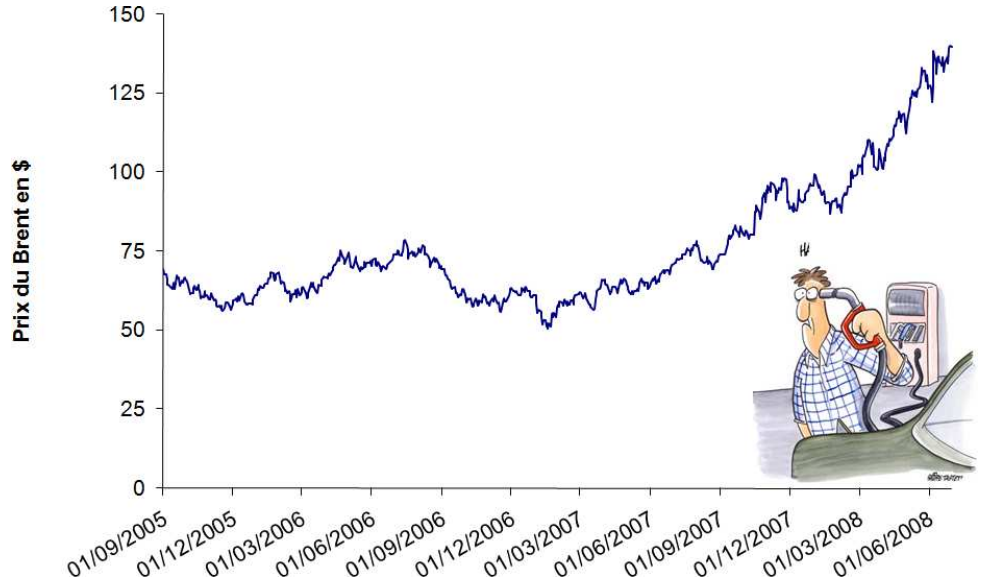


Fig. 0.1: *Évolution des cours du pétrole durant la période de thèse*

En plus de son coût, plusieurs problèmes se dégagent quant à l'utilisation du pétrole : la dépendance vis-à-vis des pays producteurs de pétrole et aussi l'environnement :

- Si en 2003, $\approx$ 40% de la production de pétrole provient du Moyen Orient et d'Indonésie, cette proportion devrait passer à 60 % dans un futur proche Fig. 0.2. Diversifier les sources d'énergie devient alors un enjeu stratégique pour l'autonomie des pays.
- Sur le volet de l'environnement, le groupe des experts sur le changement du climat (GIEC) pointe depuis de nombreuses années le réchauffement climatique notamment dû au rejet de CO_2. Les effets possibles de ce réchauffement pourraient devenir perceptibles dans un avenir proche. Chaque partie du monde aurait alors son lot de contraintes liées au rejet de $C0_2$ Fig. 0.3. Des taxes se mettent alors en place pour donner un coût au rejet de dioxyde de carbone.

Dans ce contexte et suite au Grenelle de l'environnement, un système de bonus/malus est mis en place pour réduire le rejet de $C0_2$ et la consommation de pétrole (Tab. 0.1). Depuis l'instauration de la taxe et jusqu'à début Juin 2008, les ventes de véhicules neufs enregistrent une hausse de

Émissions de CO_2	A payer ou à recevoir		Exemple d'automobiles correspondantes
60 g/km ou moins	BONUS	5000 €	Pas de voiture disponible
De 61 g/km à 100g/km	BONUS	1000 €	Seat Ibiza Ecomotive, Smart Fortwo CDI, Volkswagen Polo Blue Motion
De 101 g/km à 120g/km	BONUS	700 €	Citroën C1, C2, C3 ; Honda Civic hybirde ; Peugeot 107, 1007, 207 ; Renault Twingo, Clio ; Toyota Prius
De 121 g/km à 130g/km	BONUS	700 €	Citroën C4, Peugeot 308 ; Renault Modus, Mégane
De 131 g/km à 160g/km	Ni bonus ni malus	0 €	Citroën C5 ; Peugeot 407 ; Renault Laguna
De 161 g/km à 165g/km	MALUS	200 €	Citroën C2 VTS ; Renault Mégane break 1.6 16v
De 166 g/km à 200g/km	MALUS	750 €	Citroën C4 Picasso ; Peugeot 807 ; Renault Scenic
De 201 g/km à 250g/km	MALUS	1600 €	Citroën C6 ; Peugeot 607 ; Renault Vel Satis
251 g/km ou plus	MALUS	2600 €	Citroën C6 V6 essence ; Ferrari ; Mercedes CL ; Porsche Cayenne

Tab. 0.1: *Taxe $C0_2$*

45% de véhicules bénificiant d'un bonus et une diminution de 40% de ceux soumis à un malus. Pour bénéficier du bonus 5000€, le rejet de CO_2 doit être inférieur à 60g/km. Connaissant la dépendance énergétique du pays vis-à-vis du pétrole, l'hydrogène semble être un candidat prometteur pour l'avenir.

L'hydrogène, vecteur d'énergie de demain ? La densité énergétique massique de l'hydrogène est supérieure à celles de tous les autres vecteurs (méthane, essence, gasoil...). L'abondance de l'élément sur Terre, en fait une source inépuisable. Cependant le gaz hydrogène H_2 n'existe pas à l'état naturel. Il convient donc de construire une infrastructure de l'hydrogène (Fig. 0.4(b)) comprenant la production, le transport, le stockage et son mode d'utilisation.

Le travaux rapportés dans ce mémoire de thèse portent sur un mode particulier de stockage de l'hydrogène, le stockage solide dans des composés intermétalliques, pour des applications aussi bien mobiles que stationnaires. Ainsi, nous replacerons d'abord ce mode de stockage dans le cadre général de l'hydrogène en tant que vecteur d'énergie, de la production à son utilisation. Après cela, notre attention sera retenue par la modélisation thermodynamique des courbes d'équilibre Pression d'hydrogène, composition (quantité stockée) et température. Finalement, une étude dynamique du remplissage de réservoir viendra clore ce mémoire.

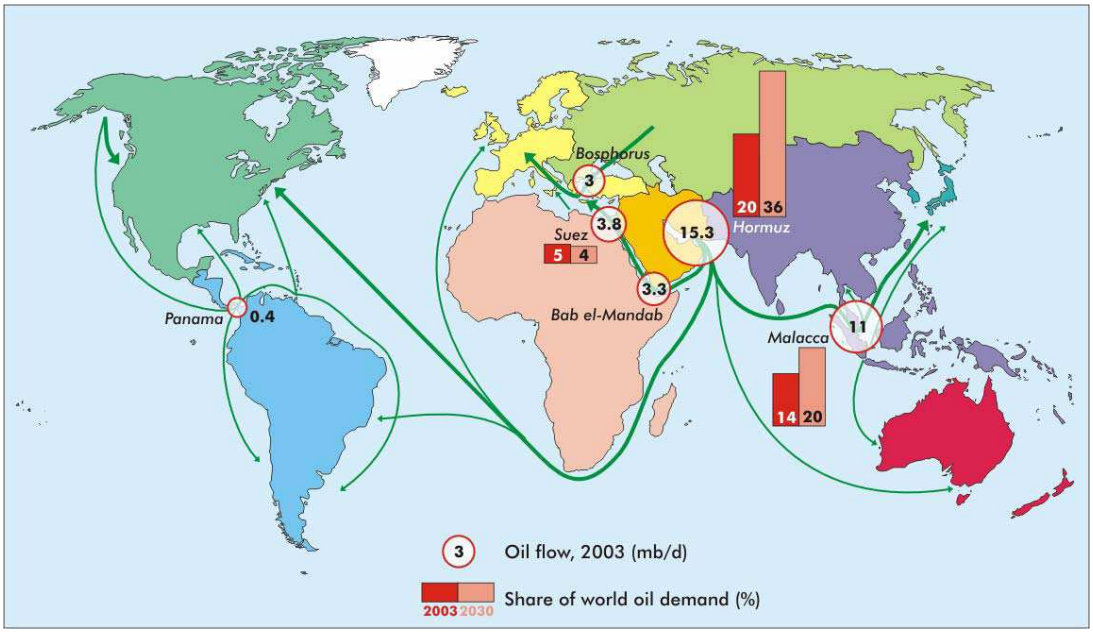


Fig. 0.2: *Partage de la demande mondiale en pétrole en 2003 et prévision pour 2030*

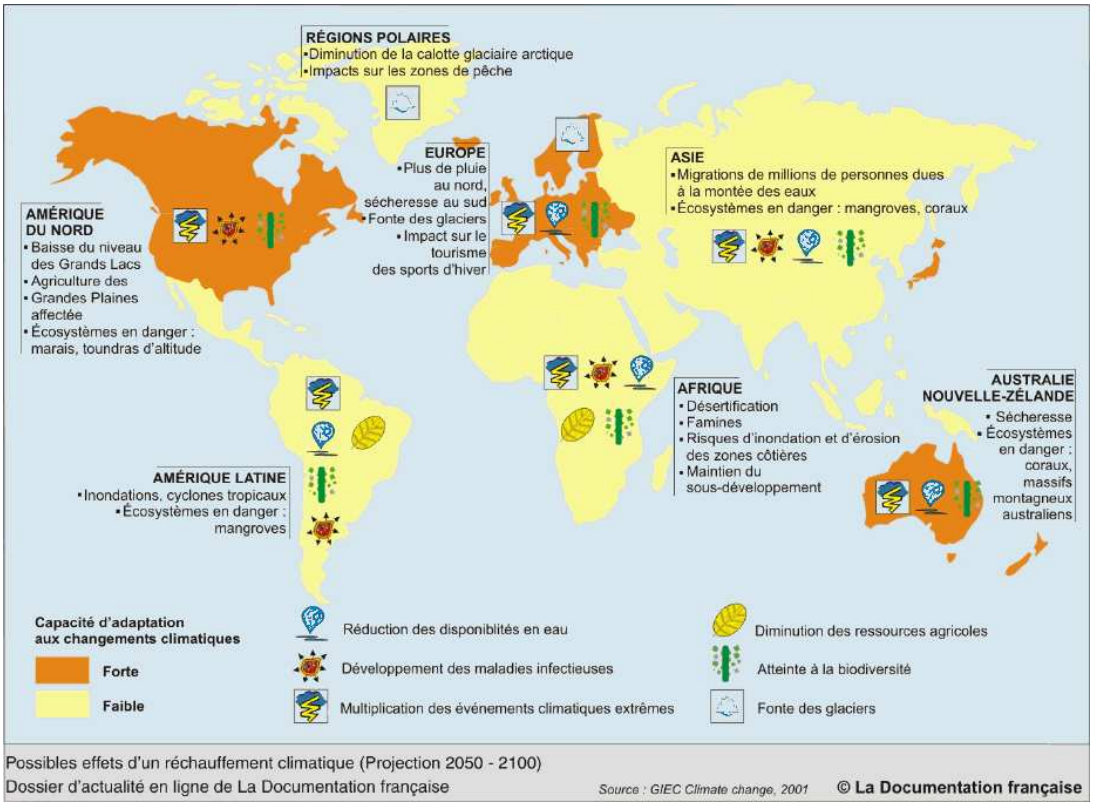
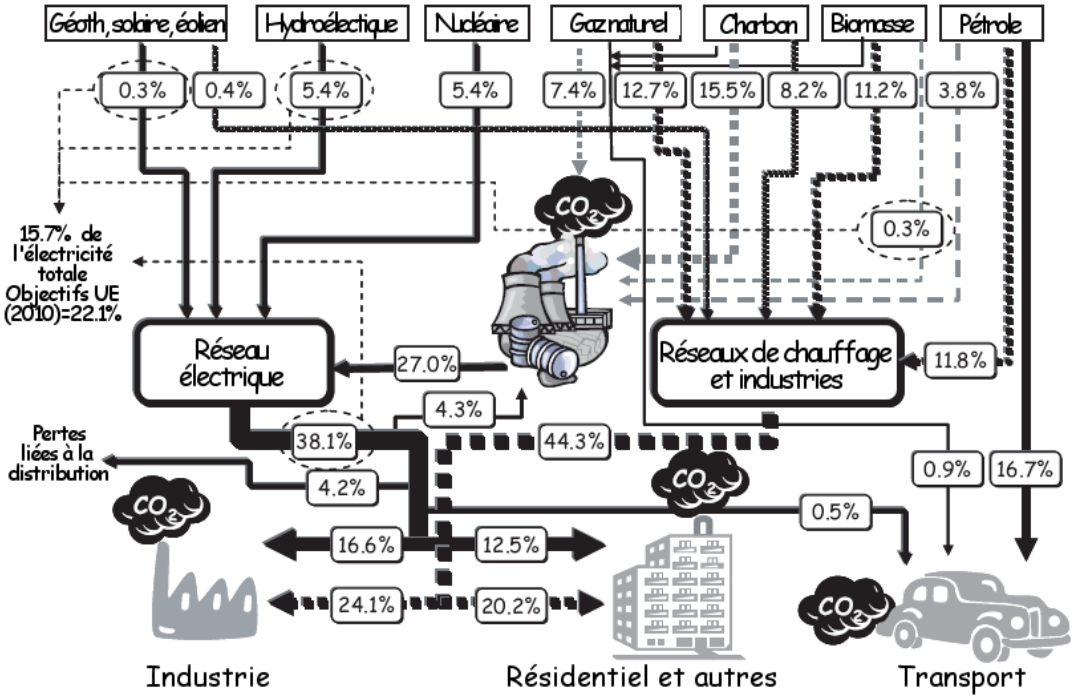
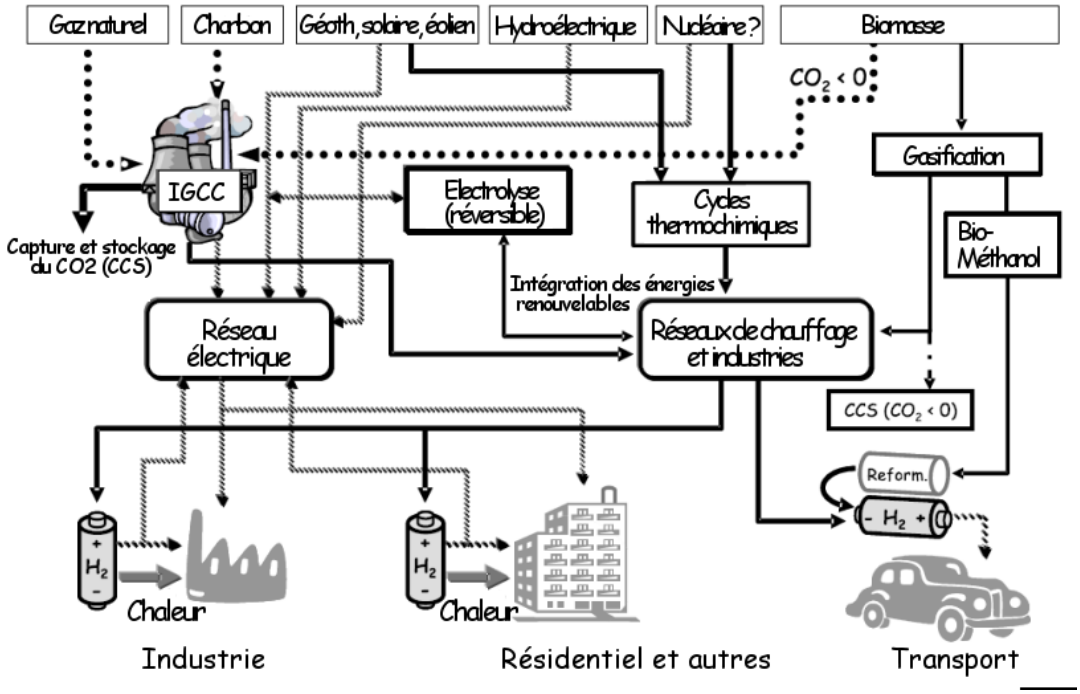


Fig. 0.3: *Possibles effets d'un réchauffement climatique (Projection 2050-2100)*



(a) Utilisation actuelle des énergies



(b) Prévision pour une société à l'hydrogène dans un futur lointain

Fig. 0.4: *Évolution de la production et de la consommation énergétique [4]*

Première partie

STOCKAGE D’HYDROGÈNE

1. L'HYDROGÈNE, VECTEUR D'ÉNERGIE

1.1 LE CONTEXTE ÉNERGÉTIQUE

1.1.1 L'HYDROGÈNE : VECTEUR D'ÉNERGIE

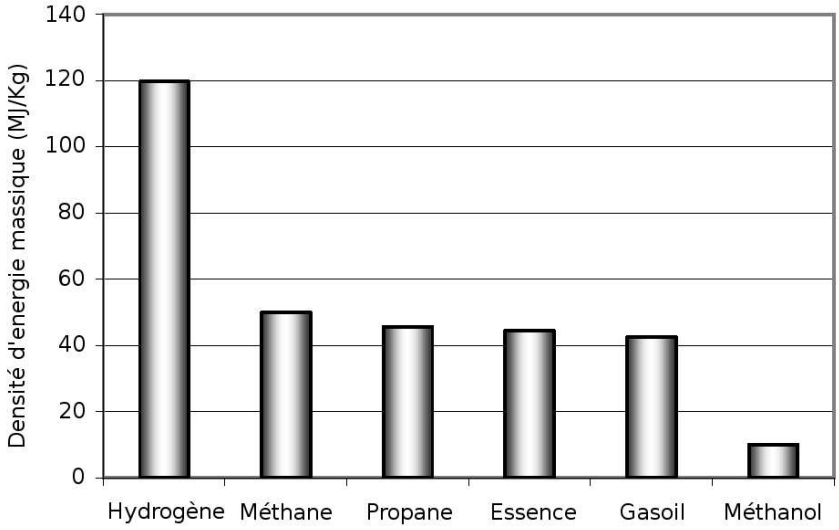


Fig. 1.1: *Densité d'énergie massique pour différents vecteurs d'énergie*

L'hydrogène est le plus petit des éléments (cf classification périodique portée en page 156). C'est l'élément le plus abondant de l'univers, le 9^{me} sur la Terre et le 2^{me} dans les océans [5]. Son nom proposé en 1787 entre autres par Lavoisier [6] et venant du Grec, signifie qui génère l'eau. Ainsi l'hydrogène réagit avec l'oxygène pour former de l'eau :

$$\mathrm{H}_2(g) + \frac{1}{2}\mathrm{O}_2(g) \quad \rightleftarrows \quad \mathrm{H}_2O(g) + \text{Énergie (LHV)} \tag{1.1}$$

$$\mathrm{H}_2(g) + \frac{1}{2}\mathrm{O}_2(g) \quad \rightleftarrows \quad \mathrm{H}_2O(l) + \text{Énergie (HHV)} \tag{1.2}$$

La quantité d'énergie produite par la combustion d'hydrogène est plus élevée que pour tout autre carburant (Fig. 1.1). En comparant les pouvoirs calorifiques (LHV), celui de l'hydrogène est respectivement 2,4, 2,8 et 4 fois plus élevé que celui du méthane, de l'essence et du charbon [4]. Consommer ainsi de l'hydrogène présente l'avantage de ne pas dégager de $C0_2$. Reste qu'aujourd'hui, 98% de l'hydrogène est produit par réformage du pétrole ou du gaz naturel, ce qui libère alors de grande quantité de dioxyde. Nous verrons par la suite que des méthodes existent pour résoudre ce problème.

1.1.2 La production d'hydrogène

L'hydrogène est aujourd'hui principalement produit par réformage des énergies fossiles. Dans le but de développer l'hydrogène en tant qu'énergie propre d'autres modes de production industrielle doivent être développés. La Fig. 1.2 nous présente différents modes de production de l'hydrogène. Regroupons ces méthodes en plusieurs catégories [7] :

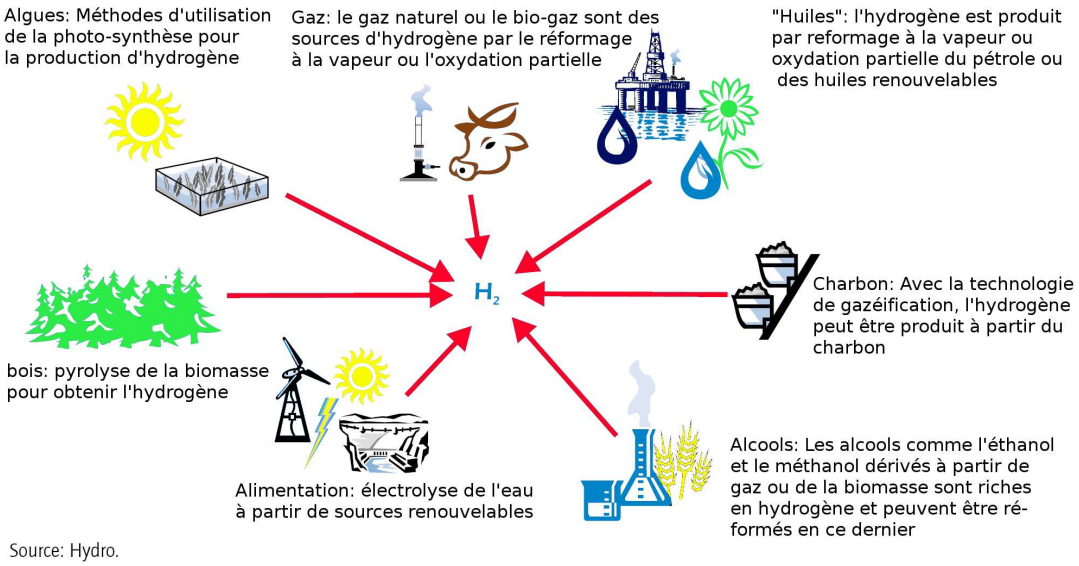


Fig. 1.2: *Les différents modes de production de l'hydrogène [8]*

1.1.2.1 Transformation d'énergie fossile

Pétrole et charbon libèrent de grandes quantités de CO_2 pour la production d'hydrogène. Le piégeage du dioxyde de carbone est possible dans les raffineries contrairement aux cas des applications mobiles avec réformage embarqué. Cependant, la capture possible de CO_2 ne règle pas le problème de la dépendance énergétique vis-à-vis des pays producteurs de pétrole et la fin programmée des énergies fossiles.

1.1.2.2 Électrolyse de l'eau

Classons encore ces énergies en deux catégories du fait qu'elles peuvent être adaptées ou non à "la consommation en temps réel" :

- **Éolien, solaire**
  Dans les milieux isolés (notamment les îles), les énergies renouvelables éolienne et solaire souffrent du problème d'intermittence de leur production (phases jour/nuit, absence de vent…). Pour pallier ce problème, l'hydrogène se présente comme une solution. En effet, lorsque la consommation est inférieure à la production, l'énergie supplémentaire créée sert à produire l'hydrogène. Dans le cas contraire, l'hydrogène est consommé. Les courbes production/demande d'énergie sont alors lissées.

- **Hydraulique** L'hydraulique souffre moins du problème précédent de fluctuation de la production car le surplus d'énergie de production sert à remonter l'eau en amont du barrage. L'hydraulique peut également être envisagé pour la production d'hydrogène dans des zones difficiles d'accès (chalet de haute-montagne au bord d'un ruisseau...)
- **Nucléaire** Le réseau électrique (à 80%) d'énergie nucléaire permet de fournir de l'hydrogène par électrolyse de l'eau basse température. A 850°C, le nucléaire de 4ème génération permettra d'obtenir de l'hydrogène par thermochimie ou électrolyse à haute température.

1.1.2.3 BIOMASSE

Les récentes polémiques sur les biocarburants posent le problème de l'occupation de sols pour la production d'énergie au détriment de l'alimentation. Toutefois, il est possible d'utiliser les parties non comestibles des végétaux pour les transformer en énergie. De plus des progrès sont faits pour améliorer les rendements.

La valorisation d'ordures ménagères permet la fabrication de méthane. Son réformage, couplé au piégeage du CO_2 permet une production propre de l'hydrogène.

Notons aussi que l'hydrogène peut être produit à partir d'algues vertes, grandes consommatrices de CO_2.

1.1.3 TRANSFORMER L'HYDROGÈNE EN ÉNERGIE

Pour les applications mobiles, deux voies se présentent principalement pour l'utilisation de l'hydrogène comme vecteur d'énergie : moteur à combustion interne et pile à combustible.

1.1.3.1 COMBUSTION INTERNE (ICE)



(a) Ingolstadt, StorHy, Sep. 2006

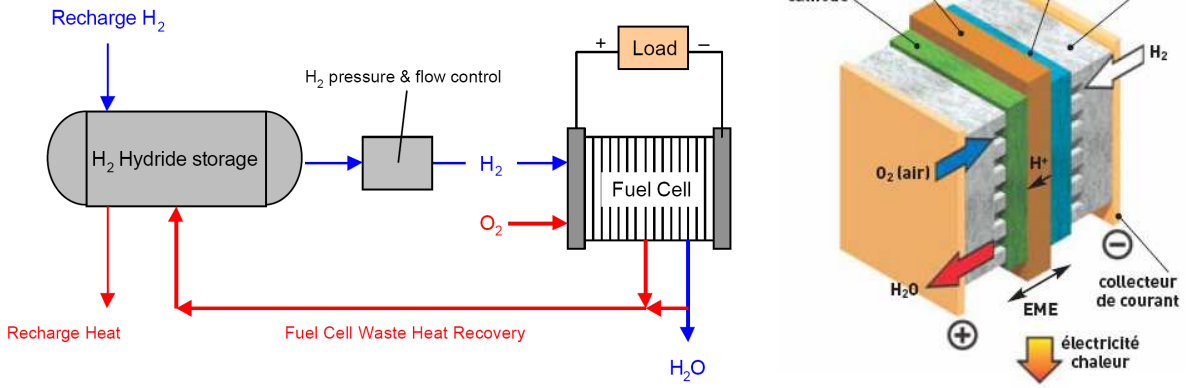
(b) Implantation d'un stockage cryogénique couplé à un moteur à combustion interne [7]

Fig. 1.3: *BMW, moteur à combustion interne et stockage cryogénique*

BMW propose une berline avec un moteur à combustion interne d'hydrogène, couplé à un stockage cryogénique. Pouvoir "brûler" l'hydrogène dans des moteurs à explosion permet de proposer des véhicules hybrides. Les inconvénients de la combustion interne se trouvent dans

le rendement, limité par le cycle de Carnot (30 -35 %) et la formation d'oxydes d'azote non désirables [7].

1.1.3.2 PILE À COMBUSTIBLE



(a) Couplage thermique entre la pile à combustible et le réservoir [8] (b) Pile à combustible [9]

Fig. 1.4: *Pile à combustible : Schémas de principe [9]*

La pile à combustible utilise l'hydrogène et l'oxygène comme couple électrochimique d'oxydo-réduction. La réaction se produit au sein d'une structure composée de l'anode (qui reçoit l'hydrogène), de la cathode (recevant l'oxygène de l'air) qui sont séparées par un électrolyte (matériau qui permet le passage des ions). Le rendement est compris entre 50 - 60 % Fig. 1.4(b) en ne prenant en compte que l'énergie électrique dégagée.

Cependant, une grande partie de l'énergie se dégage sous forme de chaleur qui peut être réutilisée (cf Fig. 1.4) pour libérer l'hydrogène du réservoir (désorption par élévation de la température dans les CIMs) ou pour participer à un phénomène de co-génération : production conjointe d'électricité et de chaleur portant le rendement global d'une installation à 80 - 90 %.

1.2 LES PRINCIPALES FORMES DE STOCKAGE

Trois grandes familles se distinguent pour le stockage de l'hydrogène : les voies solide, liquide et gazeuse. Züttel [10] présente un tableau (Fig. 1.5) plaçant quelques solutions technologiques en fonction de leurs capacités volumique et gravimétrique. La couleur bleu clair est utilisée pour le stockage gazeux et la rouge pour le stockage liquide (cryogénique). Plusieurs couleurs sont utilisées pour le stockage solide afin de distinguer en vert les hydrures conventionnels, en orange les hydrures complexes . Le but est d'obtenir à court et long terme, des moyens performants de stockage mobile ou stationnaire. Le problème s'avère complexe par le nombre de contraintes à respecter : capacité gravimétrique, capacité volumétrique, coût, cycle de vie, maximum/minimum de la pression délivrée, temps de remplissage, température de fonctionnement, fuites,...

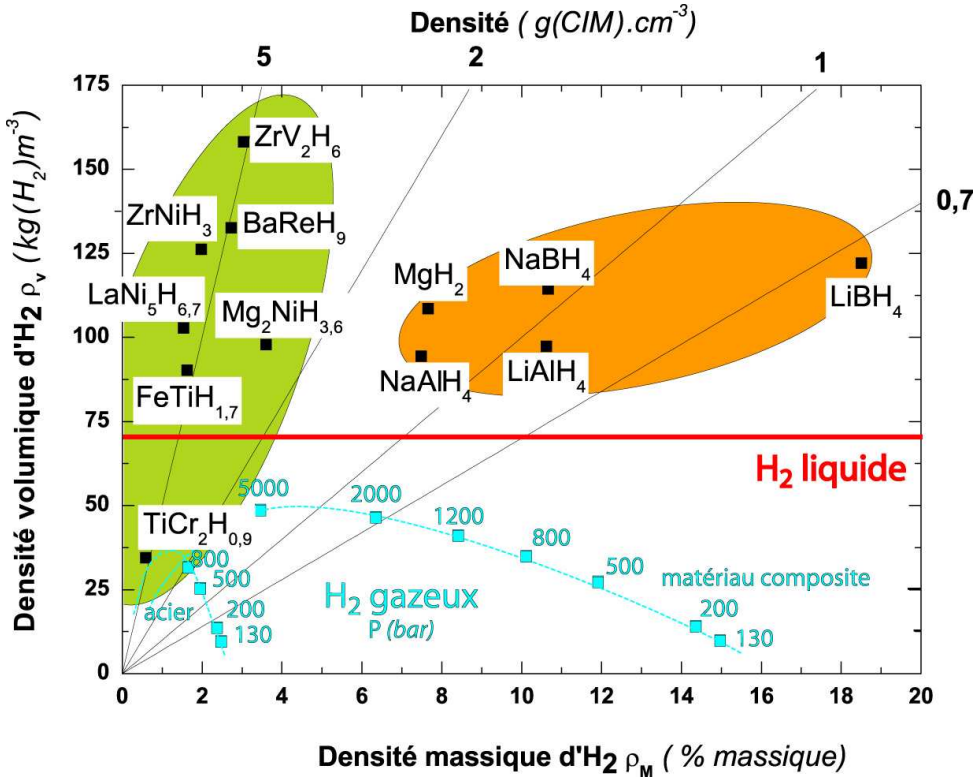


Fig. 1.5: *Capacités volumique et gravimétrique de candidat réel ou potentiel au stockage de l'hydrogène [11], d'après Züttel [10]*

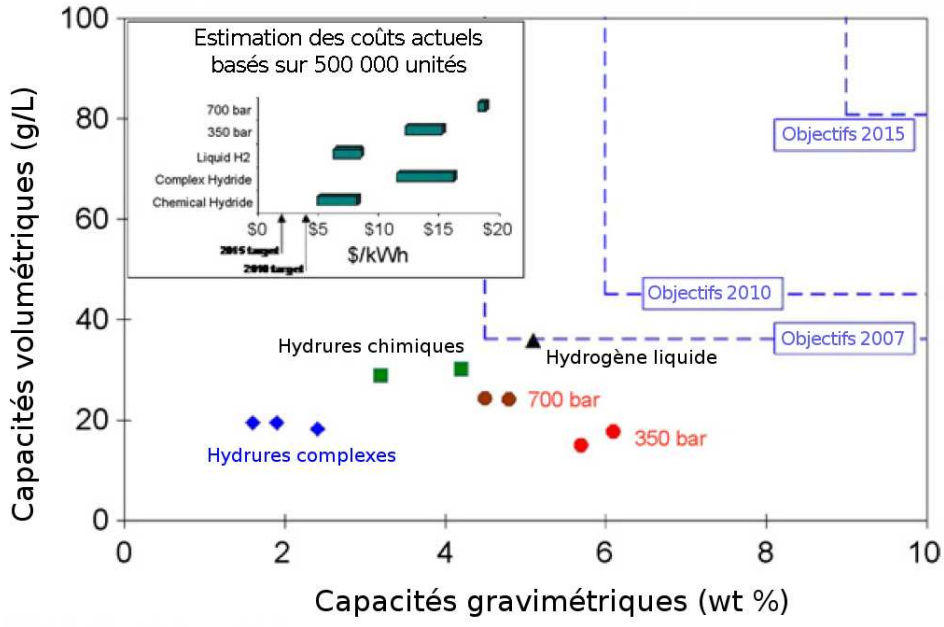


Fig. 1.6: *Objectif du Département de l'énergie des États Unis (US-DoE) [1]*

A ces critères, le département de l'énergie des Etats-Unis (US DoE) attribue des valeurs regroupées en annexe A.3. Les objectifs portent sur 2007, 2010 et 2015. Pour les atteindre, diverses solutions, que nous détaillerons, sont développées au sein de chaque famille (stockage solide, liquide et gazeux). Des solutions hybrides (mélangeant deux types de stockage) sont aussi employées pour bénéficier des avantages d'une famille afin de pallier les lacunes de l'autre.

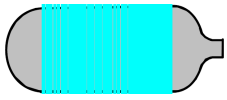
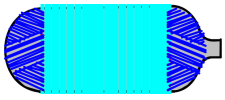
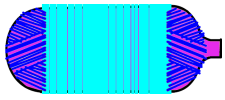
La Fig. 1.6 met en relation, du point de vue gravimétrique et volumétrique, les technologies actuelles et les objectifs de l'US DoE. Il apparaît clairement que d'énormes progrès doivent être accomplis pour satisfaire ces objectifs à court et moyen terme. Détaillons maintenant les familles de stockage.

1.2.1 Stockage gazeux

La voie gazeuse est la plus simple et la plus répandue des technologies de stockage. L'hydrogène est contenu dans des réservoirs sous pression. Plus la pression est élevée, plus la quantité d'hydrogène stocké est grande. Les réservoirs actuellement développés fonctionnent avec des pressions maximales aux alentours de 300-350 bar (30-35 MPa) voir 480 bar. Le travail actuel consiste à créer des réservoirs gazeux sous 700 bar afin d'améliorer la capacité volumique, principal défaut de cette technologie.

Pour leur conception, les réservoirs gazeux sont regroupés sous 4 types :

Type	**I**	réservoir cylindrique en métal
Type	**II**	réservoir contenant une enveloppe de métal pour la tenue mécanique, frettée par des fibres continues imprégnées de résine.
Type	**III**	réservoir constitué d'une enveloppe de métal pour contenir l'hydrogène et d'une enveloppe de fibres continues imprégnées de résine pour la tenue mécanique.
Type	**IV**	réservoir constitué d'une enveloppe non métallique pour contenir l'hydrogène et d'une enveloppe de fibres continues imprégnées de résine pour la tenue mécanique.

Type	I	II	III	IV
Schéma				
Réalisation				

Tab. 1.1: *Les différents types de réservoirs gazeux [12, 13]*

Pour chaque type de réservoir, le choix de l'enveloppe (liner) en contact avec l'hydrogène est de première importance. Dans le cas du Type I, les contraintes mécaniques sont directement

reprises par le liner ; un matériau à grande limite élastique sera donc privilégié (Acier). En revanche, dans le cas des réservoirs de type III et IV, le liner sert de barrière à hydrogène . Un matériau peu perméable à l'hydrogène sera alors préféré (Aluminium dans le cas de type III).

Largeur des fibres, motifs, angles d'enroulement et nombre de passes font partie des critères à optimiser pour l'enroulement filamentaire.

1.2.2 STOCKAGE LIQUIDE



Fig. 1.7: *Station service cryogénique Linde*



Fig. 1.8: *Ariane 5, étage cryogénique [14]*

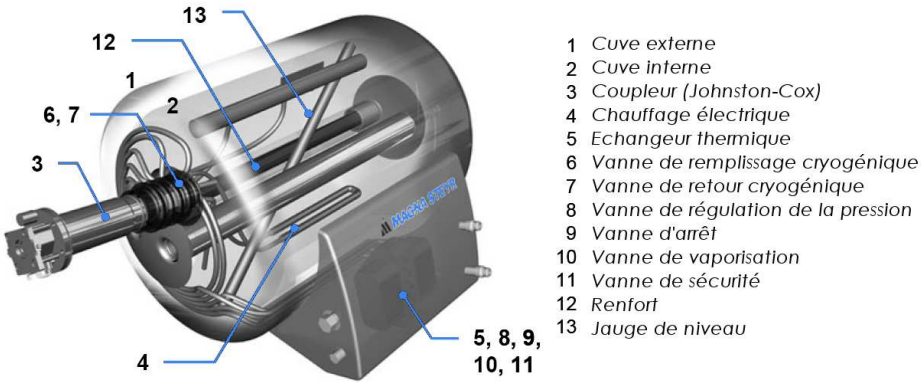


Fig. 1.9: *Réservoir cryogénique (ou cryostat) développé par Magna Steyr*

Pour stocker l'hydrogène à l'état liquide, on le refroidit jusqu'à 20 K (-253 °C). La technologie est maîtrisée, notamment pour des applications spatiales (Fig. 1.8) ou de stockage stationnaire (hôpitaux, station service). La capacité volumique est certes importante mais la très faible température reste le problème majeur de cette technologie. De plus, l'énergie de liquéfaction est élevée.

Cette technologie se prête plus au stockage stationnaire pour lequel de grands moyens d'isolation thermique peuvent être mis en oeuvre (Station services Air_Liquide, Linde cf Fig. 1.7). En revanche, dans le cas des applications mobiles où l'isolation thermique est limitée, le réchauffement du réservoir conduit à l'évaporation de l'hydrogène qui doit alors être libéré afin de limiter

la pression interne dans le réservoir. L'utilisation d'un véhicule hybride (essence/hydrogène) permet alors d'aller faire le plein d'hydrogène pour un long trajet.

1.2.3 STOCKAGE SOLIDE

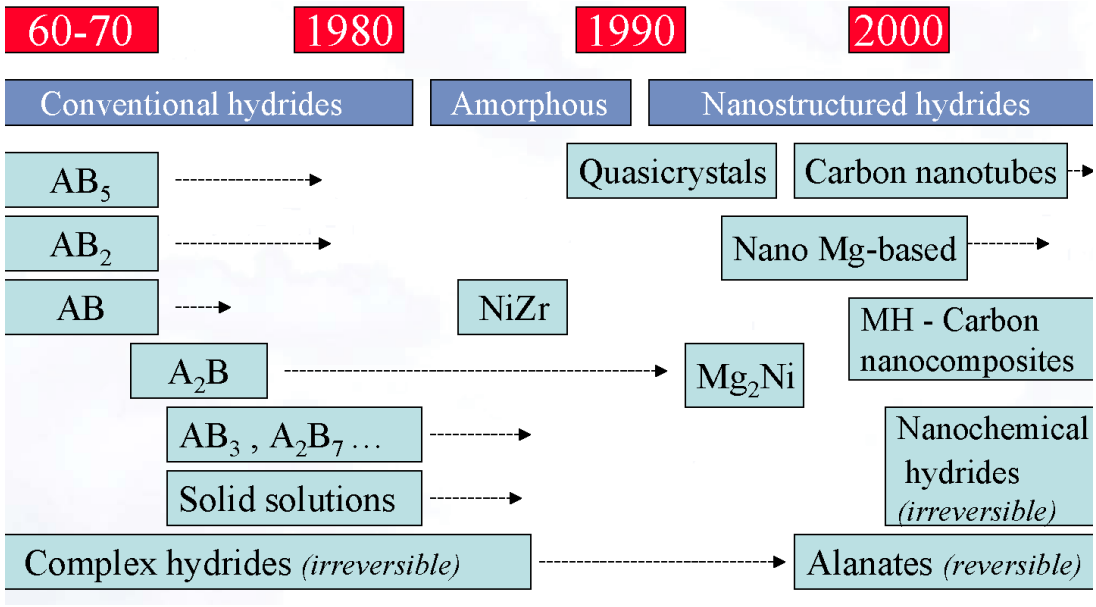


Fig. 1.10: *Développement du stockage solide depuis 50 ans [15]*

Depuis les études sur le stockage solide de l'hydrogène dans le palladium, diverses familles de matériaux ont requis l'attention des scientifiques pour trouver le support le plus adapté au stockage d'hydrogène Fig. 1.10.

Stockage par adsorption	**Hydrures chimiques (réactif avec l'eau)**
- charbon actif	- NaH encapsulé
- nanotubes	- LiH et MgH_2
- nanofibre de graphite	- CaH_2, $LiAlH_4$,…
- MOFs, Zéolites,…	
Hydrures reversibles	**Hydrures chimiques (thermique)**
- Alliages et composés intermétalliques	- Borozane d'ammoniac
- Nanocristaux	- Hydrure d'aluminium
- Hydrures complexes	

Tab. 1.2: *Les différents groupes de stockage solide [16]*

Le stockage solide semble être la voie la plus prometteuse pour l'avenir. Les capacités volumiques sont très intéressantes puisque supérieures à celles du stockage liquide. Certaines formes

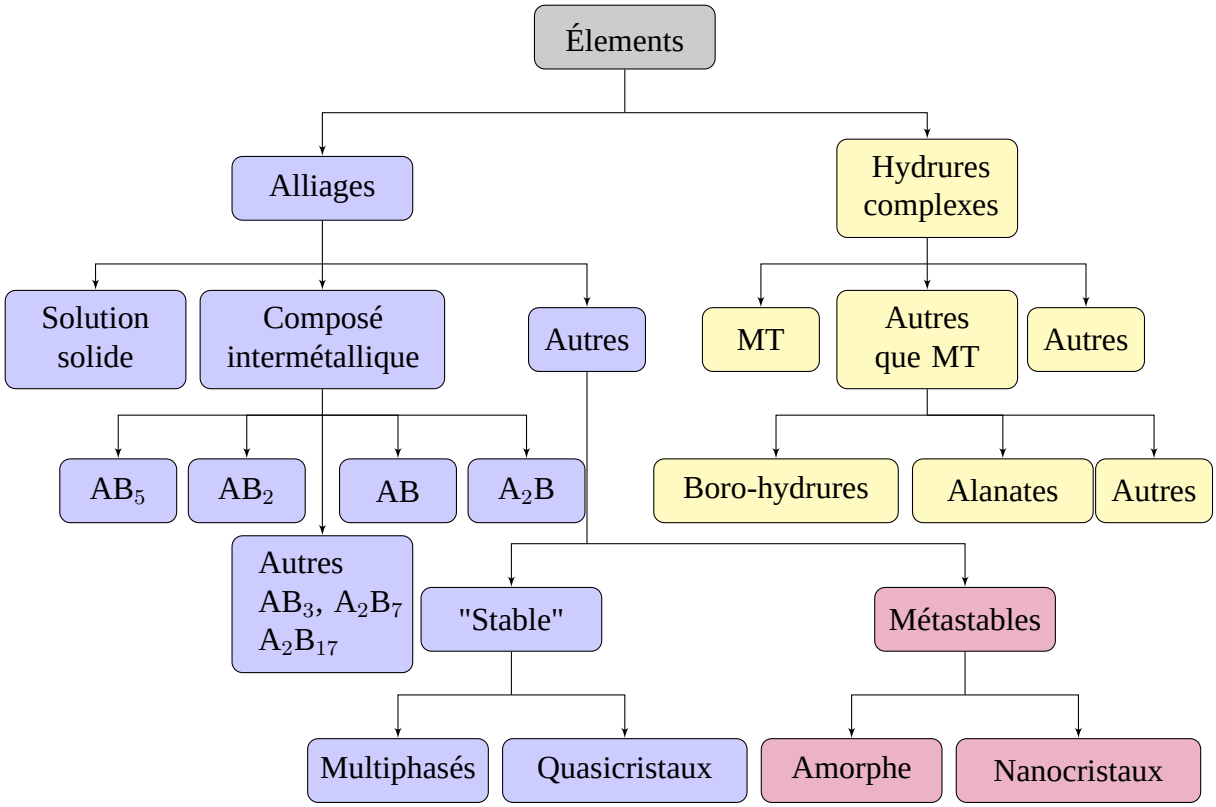


Fig. 1.11: *Famille pour le stockage solide [17]. MT= métaux de transition*

de stockage solide fonctionnent dans les conditions standard de température et de pression. Le stockage solide se présente sous plusieurs formes. La Fig. 1.11 les classe sous forme d'organigramme. Le tableau Tab. 1.2 présente 4 grandes classes. Les composés intermétalliques, objets de l'étude (part ie 2), figurent dans la partie hydrures réversibles. Sandrock [17] donne un organigramme Fig. 1.11 pour représenter la famille de matériaux hydrurables.

1.2.4 Stockage hybride

1.2.4.1 Projet Solhy

Regroupant 3 laboratoires, (FEMTO-ST DMA [1], ICMPE [2], LEMTA [3]), l'idée du projet Solhy est d'associer une couche de composé intermétallique à un réservoir de stockage gazeux de type III (Fig. 1.12). Ce composé joue alors le double rôle de capteur d'hydrogène aux sens de la détection et de l'emprisonnement. En cas de fuite ou d'amorce de fissure du liner métallique (ou polymère), l'hydrogène libéré serait capté par un composé intermétallique qui absorbe facilement l'hydrogène mais le désorbe difficilement (Fig. 1.13).

L'absorption étant liée à une transformation de phase exothermique, de la chaleur serait alors dégagée en cas de fuite. Placer des capteurs de température sur la surface du réservoir permet-

1. Institut FEMTO-ST, Département de Mécanique Appliquée,24 rue de l'Épitaphe 25000 BESANÇON
2. Institut de Chimie et des Matériaux de Paris Est,Bât. F , 2-8, rue Henri Dunant, 94320 THIAIS
3. Laboratoire d'Énergétique et de Mécanique Théorique et Appliquée, 2 avenue de la Forêt de Haye, 54504 VANDOEUVRE LÉS NANCY

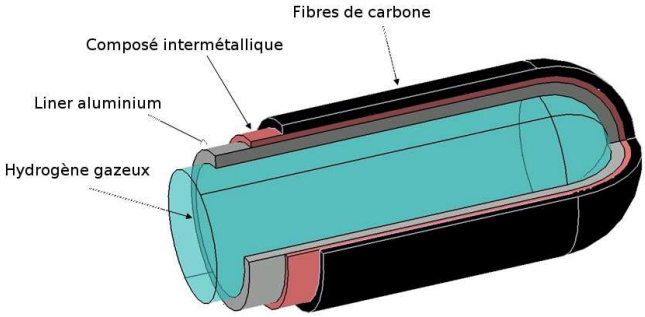


Fig. 1.12: *Projet Solhy : schéma de principe*

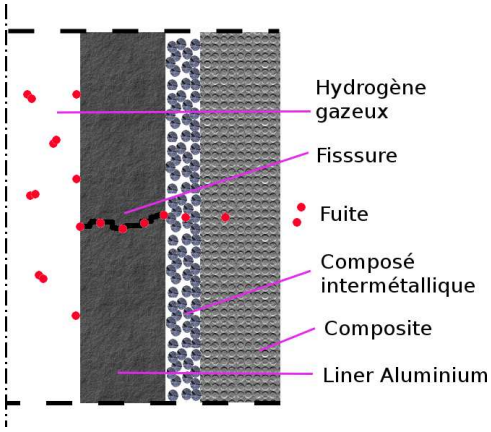


Fig. 1.13: *Compétition entre absorption par le composé intermétallique et la diffusion*

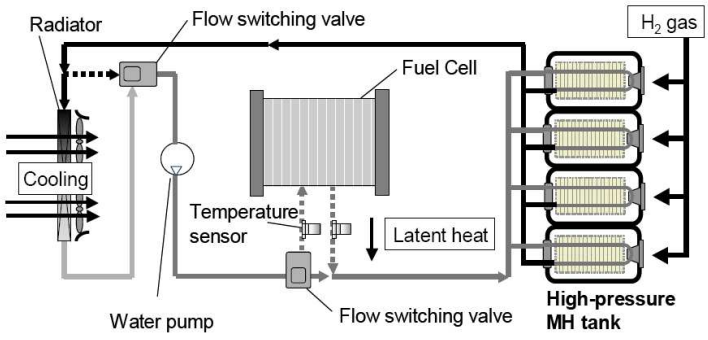
trait ainsi de prévenir l'utilisateur de l'altération du réservoir. De plus, la dilatation volumique associée à la transformation de phase pourrait permettre de refermer la fissure.

Cependant, les limites du système sont imposées par la capacité de l'intermétallique à absorber l'hydrogène avant que ce dernier l'ait traversé totalement par diffusion.

1.2.4.2 Stockage hydrures sous haute pression gazeuse

Déjà fort du succès de la Prius, Toyota mise à long terme sur un réservoir hybride alliant stockage solide dans des composés intermétalliques et stockage gazeux avec forte pression d'hydrogène (Fig. 1.14).

La Tab. 1.3 présente les avantages de la solution hybride par rapport aux technologies simplement gazeuse ou simplement solide. Cependant, la solution hybride cumule les inconvénients des deux technologies : problème de sécurité lié à la pression élevée et problème drastique de poids. Les avantages de légèreté de la solution gazeuse et de sécurité de la solution solide ont alors disparu.



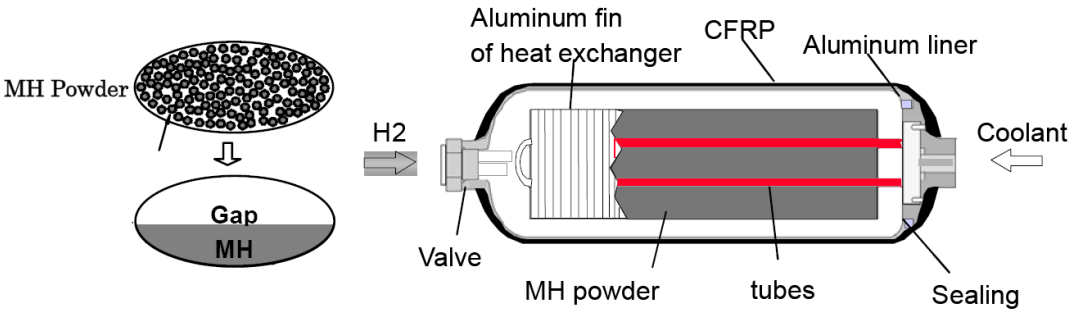
(a) Schéma d'implantation d'un réservoir d'hydrures métalliques sous haute pression



(b) Réservoir d'hydrures métalliques sous haute pression

Réservoir	**MH Basse Pression**	**Haute Pression**	**MH Haute Pression**
Capacité de stockage d'hydrogène	3.5 Kg/120 L	3Kg/180 L	7.3 Kg/180 L
Poids du réservoir	300 Kg	<100 Kg	420 Kg
Rapport massique	1.16 %	<3 %	1.74 %
Temps de remplissage	30 min-1 h avec un système de refroidissement externe	5-10 min	5 min/ 80% Egale au réservoir haute pression sans système de refroidissement
Restitution de l'hydrogène à basse température	Impossible à basse température	Possible	Possible même à 243 K
Régulation	Difficulté en accélaration	Bonne	Bonne Égale au réservoir haute pression
Sécurité	Basse pression (<10 bar)	Haute pression (350 bar)	Haute pression (350 bar)

Tab. 1.3: *Comparaisons entre stockage solide, stockage gazeux et stockage hybride solide/gazeux [12]*



(c) Schéma du réservoir d'hydrures métalliques sous haute pression

Fig. 1.14: *Solution hybride développée par Toyota ® [12]*

1.2.5 COMPARAISON DES MODES DE STOCKAGE

Un tableau comparatif des modes de stockage est dressé (Tab. 1.4).

L'ère de l'hydrogène a commencé. Des bus en service régulier (MAN, DaimlerChrysler) sont d'ores et déjà équipés de réservoir gazeux [7]. Cette technologie crée un marché permettant le développement d'une infrastructure. Depuis les années 70, BMW imagine l'hydrogène comme futur pour l'automobile. Aujourd'hui BMW utilise le stockage cryogénique pour ses véhicules à combustion interne hybride essence/hydrogène. Cependant, pour améliorer l'autonomie (5 kg d'hydrogène pour 500 km pour un véhicule standard, 8 kg pour 200 km pour la BMW Hydrogen 7), le stockage solide doit jouer un rôle soit en s'alliant au stockage gazeux (projet Solhy, MHHP de Toyota) soit en améliorant principalement les performances gravimétriques.

Technologie de stockage d'hydrogène	**Avantages**	**Limites**
Hydrogène gazeux compressé	Technologie maîtrisée jusqu'à 350 bar Possibilité de faible coût	densités faibles. Même comprimé à 700 bar, les densités de stockage sont inférieures à celle du stockage l'hydrogène liquide. Coût de compression élevé.
Hydrogène cryogénique	Technologie maîtrisée Bonnes densités de stockage	Évaporation Difficulté d'isolation Grande consommation d'énergie pour la liquéfaction
Hydrures métalliques	Quelques technologies disponibles Température et pression de fonctionnement proches de l'état standard Possibilité de formes complexes	Lourds Cyclage Coût actuel Gestion des flux de chaleurs
Structures de carbone	Bon marché Légers	Grandes capacités de stockage à démontrer.

Tab. 1.4: *Comparatif des technologies de stockage [16]*

2. LES COMPOSÉS INTERMÉTALLIQUES

2.1 LES SYSTÈMES MÉTAL/HYDROGÈNE

2.1.1 ELÉMENTS SIMPLES - HYDROGÈNE

Les plupart des éléments peuvent former des hydrures dans des conditions de pression et de température adaptées [17]. En revanche, ces conditions sont rarement proches des conditions ambiantes comme le montre la Fig. 2.1(a), page 31. Seul le vanadium se situe dans un domaine pression/température proche de l'ambiante (1-10 atm et 0 à 100° C).

Pour pallier ce problème, le recours aux composés intermétalliques se révèle nécessaire.

2.1.2 LES COMPOSÉS INTERMÉTALLIQUES

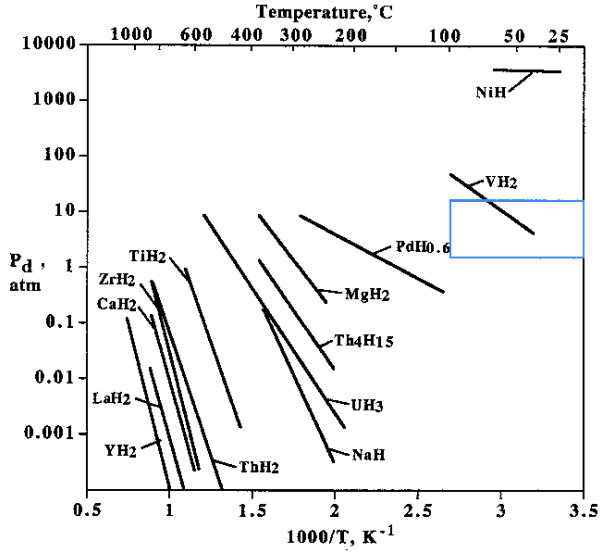
Si les hydrures binaires s'avèrent de piètres candidats pour le stockage de l'hydrogène, les alliages de type $AB_x,\ x \in \{0.5, 1, 2, 5\}$ présentent de bien meilleures perspectives [18]. Les éléments A forment des hydrures fortement stables avec de grandes chaleurs de réaction alors que les éléments B forment des éléments faiblement stables avec de faibles enthalpies de formation, comme dans le cas du $LaNi_5$ [17].

Hydrure	Température °C	Pression de désorption bar	Enthalpie de formation KJ/mole
$La \rightarrow LaH_2$	25	3.E-29	-208
$Ni \rightarrow NiH$	25	3400	-8.8
$LaNi_5 \rightarrow La\ Ni_5H_6$	25	1.6	-30.9

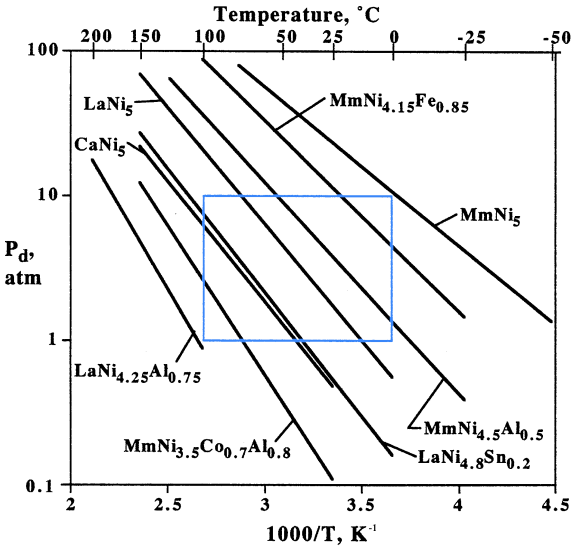
Chaque partie (A ou B) peut être constituée de plusieurs éléments de la même famille qui se complètent pour obtenir la stoechiométrie de l'alliage AB_x (par exemple $La_{0.6}Y_{0.4}Ni_{4.8}Mn_{0.2}$ [19] est un AB_5). Les substitutions permettent de changer les propriétés, comme nous le verrons dans la partie 2.2.1.

Pour des applications mobiles ou stationnaires, Guo et al. [20] proposent une liste de critères à optimiser, pour développer le stockage d'hydrogène sous forme solide Fig. 2.2 : capacité, propriétés thermodynamiques, cinétiques, réversibilité, conductivité thermique, coût. A cette liste nous pouvons ajouter les conditions d'utilisation ainsi que d'autres critères donnés par Sandrock [17] : versatilité, activation, sensibilité aux impuretés, stabilité cyclique, facilité de fabrication, pyrophoricité.

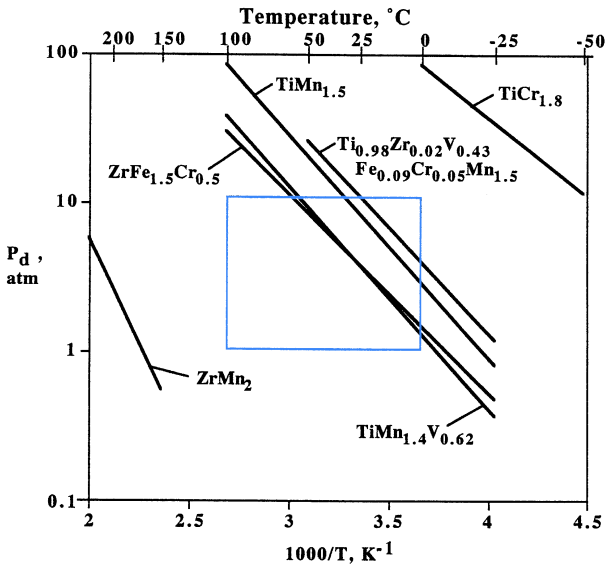
- **capacité :**
  Les capacités volumiques des composés intermétalliques rendent ce mode de stockage



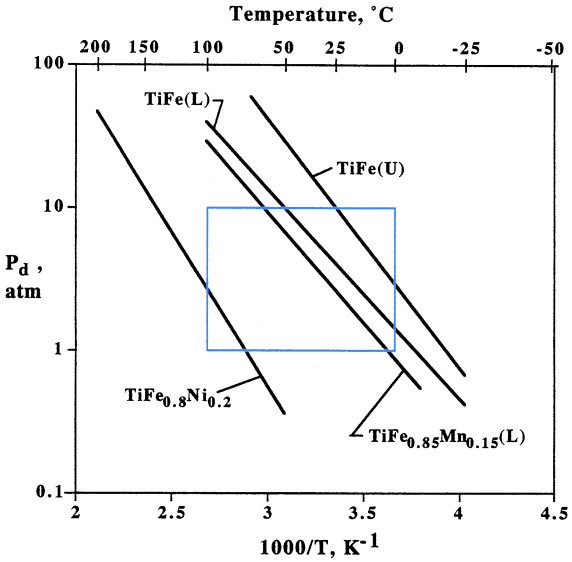
(a) Droites de Van't Hoff pour une sélection d'éléments



(b) Droites de Van't Hoff pour une sélection de AB_5



(c) Droites de Van't Hoff pour une sélection de AB_2



(d) Droites de Van't Hoff pour des alliages de type TiFe

Fig. 2.1: *Droites de Van't Hoff pour différentes familles d'hydrures métalliques [17]*

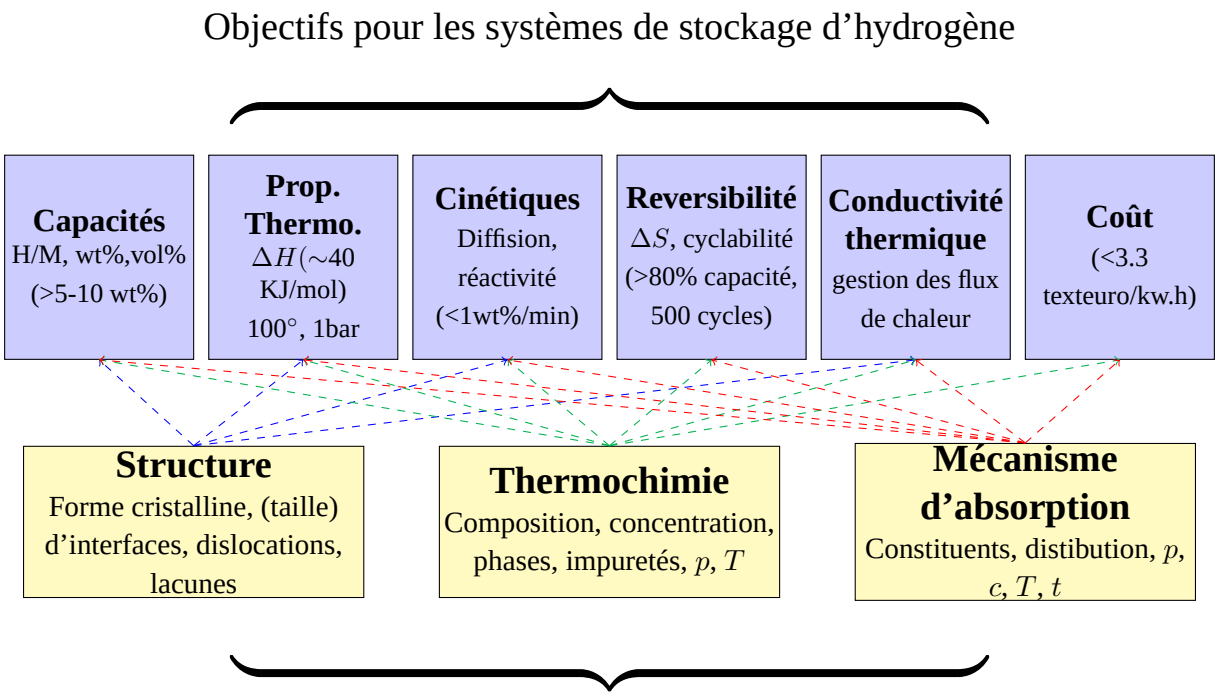


Fig. 2.2: *Critères de stockage [20]*

très compétitif par rapport aux modes gazeux et liquide. En revanche, la matrice métallique pèse considérablement dans les faibles performances gravimétriques. Il faut trouver le bon rapport entre poids des éléments et capacité maximale H/M

- **propriétés thermodynamiques :**
  Une enthalpie de formation trop élevée nuit au temps de remplissage des réservoirs. Nous verrons dans la partie 9.6 que la chaleur dégagée par l'hydruration est un obstacle à l'absorption. Quant à la désorption, plus les enthalpies de formation sont élevées, plus l'énergie nécessaire à la désorption est importante.

  L'hystérésis du cycle d'absorption/désorption doit également être pris en compte. L'hystérésis est lié à une dissipation d'énergie. Des composés intermétalliques à faible hystérésis seront donc préférés pour les applications de stockage réversible.
- **cinétiques :**
  Avec sa capacité maximale d'environ 8%, le magnésium serait un très bon candidat si ses cinétiques d'absorption/désorption étaient plus élevées. Pour permettre une restistution rapide de l'hydrogène notamment pour les applications mobiles, le composé intermétallique doit posséder de bonnes cinétiques. L'utilisation d'un accumulateur s'avère cependant inévitable.
- **réversibilité - propriétés de cyclage :**
  La tenue cyclique doit être suffisante pour limiter le remplacement trop fréquent des réservoirs. Nous verrons aussi par la suite, que la tenue mécanique du réservoir est mise à rude épreuve à cause de la dilatation volumique liée à l'absorption. La matrice métallique se présentant sous forme de poudre, la gravitation et les absorptions/désorptions successives

conduisent à un tassement de la poudre qui génère alors des contraintes sur les parois (cf partie 2.2.3).

- **conductivité thermique :**
  Comme mentionné précédemment, la chaleur dégagée par la transformation de phase limite cinématiquement le processus d'absorption. Ceci est notamment dû à la faible conductivité thermique de la poudre. Des techniques consistant à introduire du graphite ou du cuivre dans le composé intermétallique tendent à diminuer ce problème.
- **coût :**
  Pour développer le stockage solide à grande échelle, les problèmes de coût et d'approvisionnement des matières premières sont incontournables et devront être réglés.
- **conditions d'utilisation :**
  On se fixe une fenêtre d'utilisation dans l'espace pression d'équilibre/température (Fig. 2.1) pour choisir les composés intermétalliques.
- **souplesse d'utilisation (versatilité) :**
  Parmi les critères de souplesse d'utilisation, notons le côté pratique d'un large plateau pour la transformation de phase. Ce dernier permet d'échanger de l'hydrogène, en grande quantité sans changement important de la pression.
- **activation :**
  Pour obtenir un alliage susceptible de stocker de l'hydrogène, il faut procéder à une étape d'activation. On va donc s'intéresser à la facilité de la première absorption de H_2 qui dépend de la structure en surface (dislocations, oxydes). La seconde implique les fissures qui vont augmenter l'aire de surface de réaction.
- **décrépitation :**
  Il s'agit de la réduction en poudre du métal liée au changement de volume et aux fissurations. De faibles tailles de grain augmentent la surface d'échange améliorant ainsi les temps de remplissage/vidage de réservoirs.

  Les inconvénients se trouvent dans les filtres à mettre en place pour maintenir les CIMs dans le réservoirs et les contraintes appliquées aux parois par compactage de la poudre.
- **sensibilité aux impuretés :**
  Résistance aux impuretés contenues dans les gaz : empoisonnement, retard, réaction de corrosion ou obstruction
- **facilité de fabrication :**
  La technique d'obtention de l'intermétallique doit permettre une fabrication à grande échelle à moindre coût et rapide.
- **pyrophoricité :**
  Sécurité vis-à-vis de la pyrophoricité. Il s'agit de l'auto inflammation des hydrures avec l'air. Ceci peut être très dangereux en cas de rupture du réservoir.

Un grand travail a ainsi été effectué ces 50 dernières années pour synthétiser et caractériser de nouveaux composés intermétalliques (Fig. 2.3). Sous la direction de Gary Sandrock, une gigantesque base de données internationales des publications sur le système métal-hydrogène est mise en ligne [1] (Sandia National laboratories). L'ensemble est regroupé dans 8 catégories :

1. http://hydpark.ca.sandia.gov/DBFrame.html

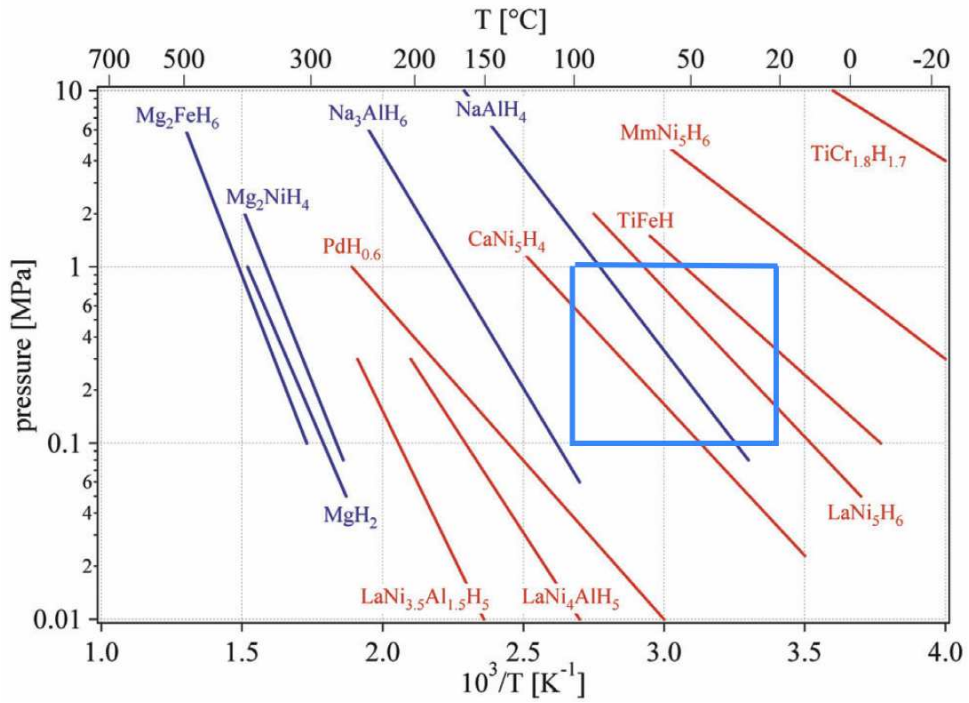


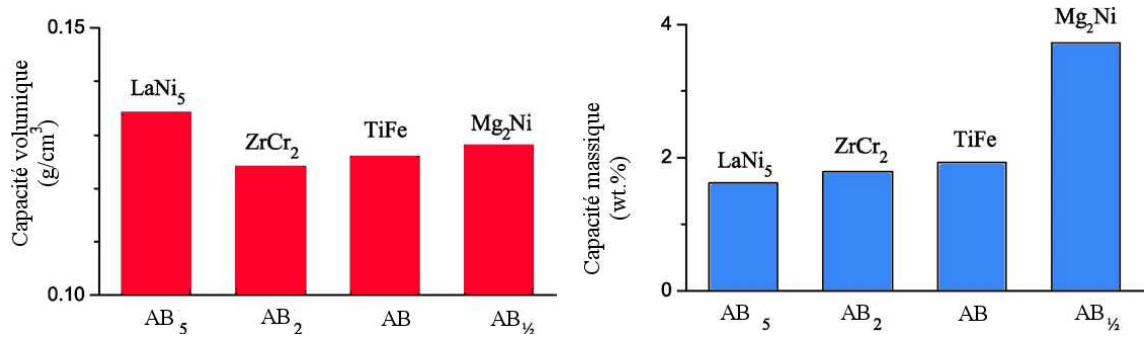
Fig. 2.3: *Évolution de la pression d'équilibre en fonction de l'inverse de la température pour divers composés intermétalliques [10]*

Catégorie de matériaux	Prototype	Hydrure
AB5	$LaNi_5$	$LaNi_5H_6$
AB2	ZrV_2	$ZrV_2H_{5.5}$
AB	TiFe	$TiFeH_2$
A2B	Ti_2Ni	Ti_2NiH_4
Alliages de magnésium	Mg	MgH_2
Misch métal autres que (CIM)	-	-
Solutions solides	-	-

Pour déterminer les matériaux pouvant fonctionner dans un domaine de pression/température ambiante, la Fig. 2.1 donne les droites de Van't Hoff (i.e l'évolution de la pression d'équilibre en fonction de la température) pour 4 sélections de matériaux. Les propriétés thermodynamiques et leurs coûts pour des éléments AB_5, AB_2 et de type TiFe sont regroupés dans la partie A.4.

2.1.3 Comparaison des familles

Grâce à la Tab. 2.1, Sandrock résume les avantages et inconvénients des différentes familles. La famille AB_5 présente le plus d'avantages. L'intermétallique de référence utilisé dans la suite de ce mémoire est le $LaNi_5$, car de nombreuses publications portent sur son sujet et permettent ainsi d'obtenir les valeurs de référence et courbes expérimentales.



(a) Capacités volumiques (b) Capacités massiques

Fig. 2.4: *Comparaison entre éléments des familles AB_x ($x \in 0.5, 1, 2, 5$), d'après [18]*

Propriétés	AB_5	AB_2	AB	A_2B	V-SS*
Versatilité	+	+	+	-/0	0
Capacité de stockage	0	0/+	0/+	+	+
P-C-T	+	+	+	-	+
Activation	+	0	-/0	0	0
Effets des impuretés	+	0	-	0	-/?
Stabilité cyclique	-/0/+	-/0/?	-/0	0/?	?
Facilité de fabrication	+	0	+	0	?
Pyrophoricité	0	-	+	+	+/0
coût	0	+	+	+	-/0

Tab. 2.1: *Comparaison entre différentes familles de composés intermétalliques [17]. - = problématique ; 0 = neutre ; + =intéressant ; ? = incertain ; * = Vanadium ou solution solide*

2.2 PROPRIÉTÉS DES COMPOSÉS INTERMÉTALLIQUES

2.2.1 INFLUENCE DES SUBSTITUTIONS OU DE LA PRÉPARATION

Nous venons de constater qu'il existait différentes familles de composés intermétalliques avec des propriétés différentes. Or au sein même d'une famille, la substitution d'éléments change également les caractéristiques du CIM de départ. Prenons par exemple l'influence de la substitution de Ni par Sn dans $LaNi_5$. La Fig. 2.5 présente l'évolution de la courbe PCI à 25°C pour

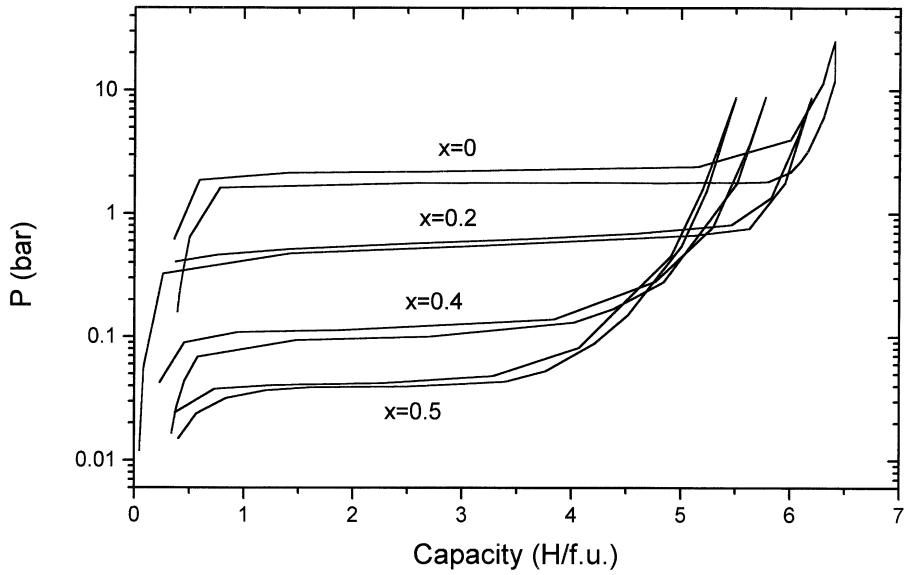


Fig. 2.5: *Évolution de la courbe PCI à 25°C pour les composés $LaNi_{5-x}Sn_x$ [21]*

les composés $LaNi_{5-x}Sn_x$ [21]. On constate alors très nettement une diminution de la pression d'équilibre, passant de 2 bar pour $LaNi_5$ à 0.03 bar pour $LaNi_{4.5}Sn_{0.5}$ mais également une réduction des capacités de stockage.

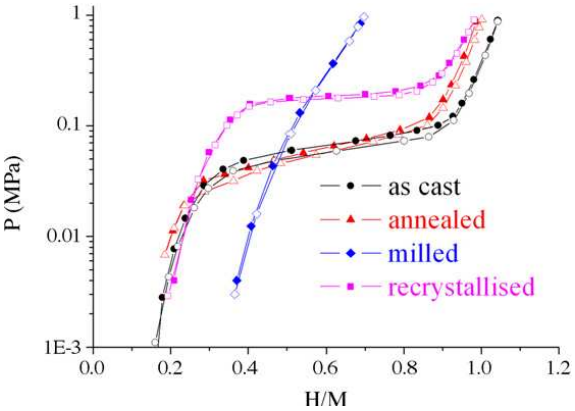


Fig. 2.6: *Influence de la préparation du CIM sur les courbes PCI [22]*

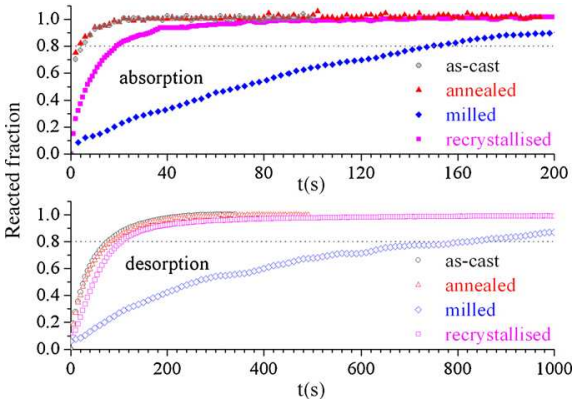


Fig. 2.7: *Influence de la préparation des CIM sur les cinétiques [22]*

Sans avoir à recourir aux substitutions, selon le procédé d'obtention, un CIM peut présenter des courbes PCI complètement différentes comme le montre Cuevas et al. [22]. La Fig. 2.6 présente

des courbes PCI très différentes pour différents modes de préparation. La Fig. 2.7 traduit l'influence de la préparation sur les cinétiques.

2.2.2 ACTIVATION, DILATATION VOLUMIQUE ET EFFET CYCLIQUE

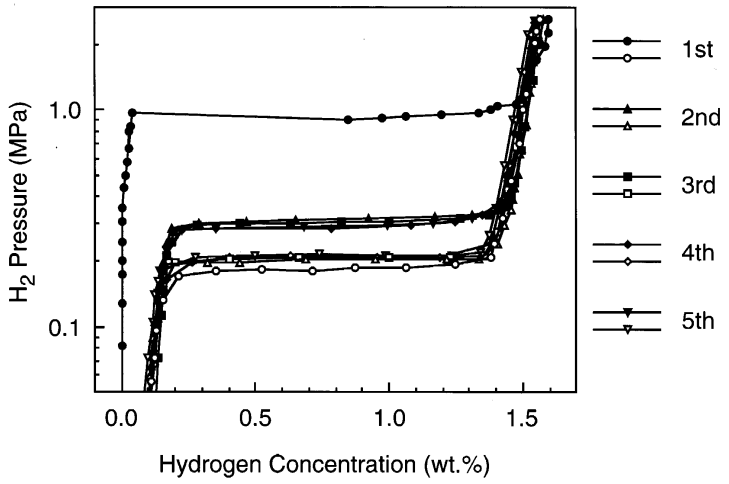


Fig. 2.8: *Courbe PCI pour les 5 premiers cycles du $LaNi_5$ [23]*

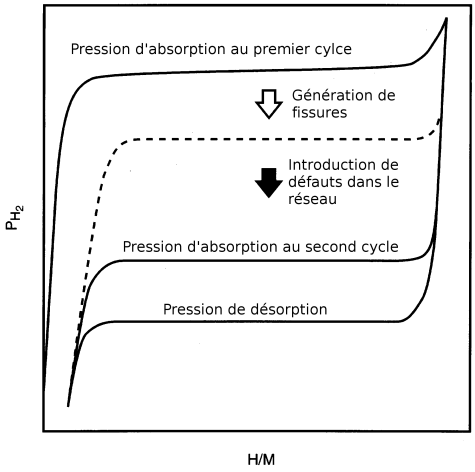


Fig. 2.9: *Schéma de l'évolution cyclique des courbes PCI [23]*

A l'influence de substitution ou du mode de préparation s'ajoute aussi la période d'activation. Les courbes expérimentales d'équilibre isothermes au premier cycle sont très différentes de celles suivant la période d'activation. Ainsi la Fig. 2.8 montre l'évolution des courbes PCI du $LaNi_5$ pour les 5 premiers cycles d'absorption/désorption d'hydrogène (vraisemblablement à 25°C) avec une taille initiale de grain comprise entre 150 et 300 μm.

La Fig. 2.9 propose une illustration schématique des courbes PCI de $LaNi_5$ montrant le surplus de pression nécessaire pour générer des défauts cristallins et des fissures afin de permettre une hydrogénation du CIM. En effet, la transformation de phase liée à l'absorption d'hydrogène génère une forte augmentation du réseau cristallin ($\approx$ 20% dans le cas du $LaNi_5$). Joubert et al. [26] donnent les paramètres de maille de la phase α vide d'hydrogène et de la phase β sous saturée pour différents CIMS. Concernant $LaNi_5$, les valeurs sont regroupées Tab. 2.2.

Lors de l'absorption, la transformation de phase commence à la surface des grains, là où la concentration en hydrogène est la plus importante. Pour Bloch [25], la dilatation volumique en surface et les contraintes en résultant, provoquent un pelage des grains (Fig. 2.12) qui réduit

Dilation du réseau	a (Å)	c (Å)	V (Å)
Composé intermétallique	5.018	3.982	86.82
Phase α saturée	5.025	3.996	87.38
Phase β non saturée	5.393	4.248	107.00

Tab. 2.2: *Paramètres de la maille hexagonale du $LaNi_5$ donnés Joubert et al. [26]*

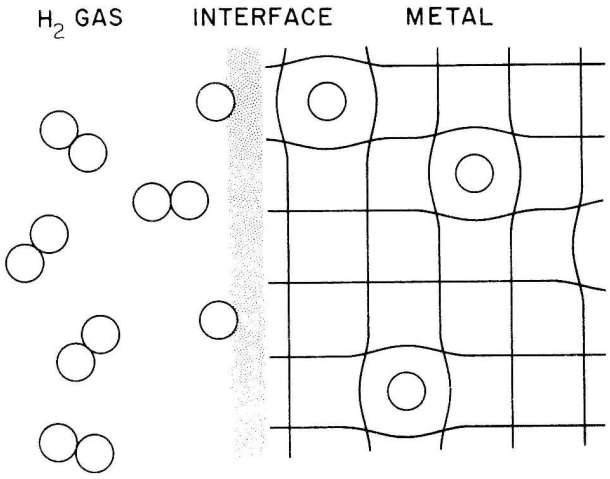


Fig. 2.10: *Déformation du réseau cristallin par pénétration des atomes d'hydrogène et changement de phase [24]*

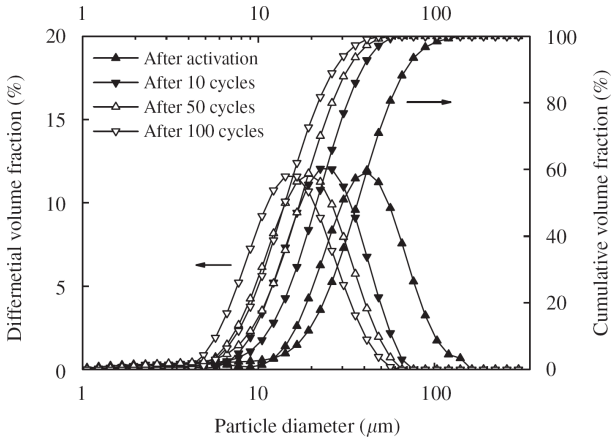


Fig. 2.11: *Évolution dans la distribution de la taille des grains [19]*

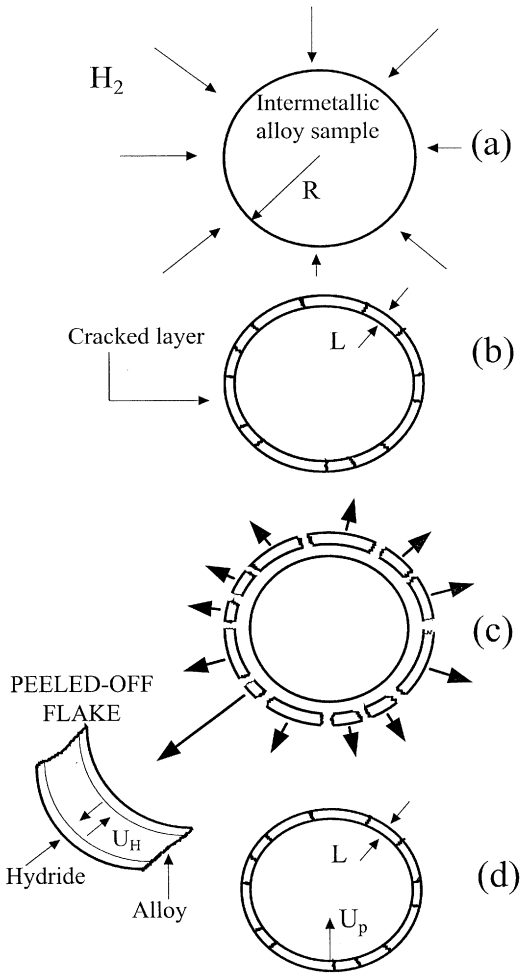


Fig. 2.12: *Modèle de pelage des grains [25]*

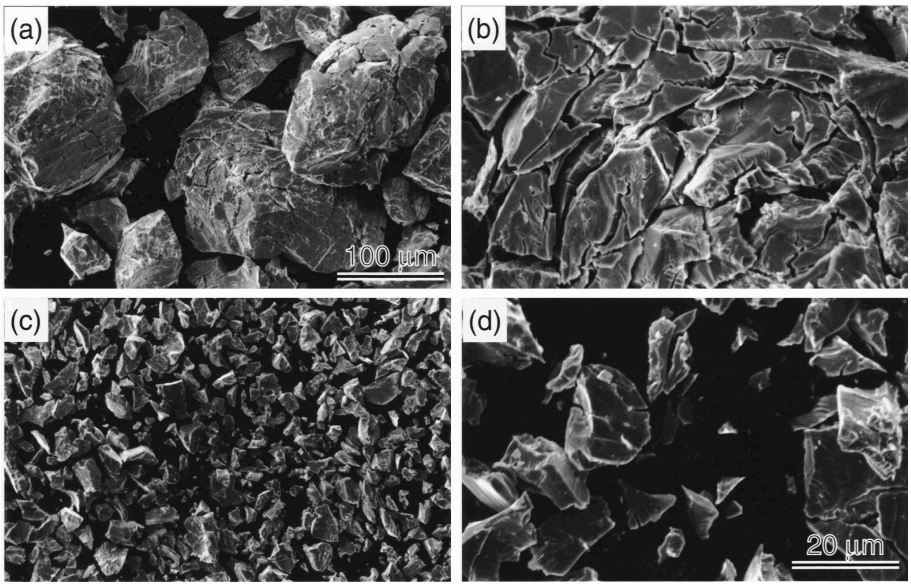


Fig. 2.13: *Images du $LaNi_5$ obtenues au microscope électronique à balayage après (a),(b) un cycle puis (c), (d) cinq cycles [23]*

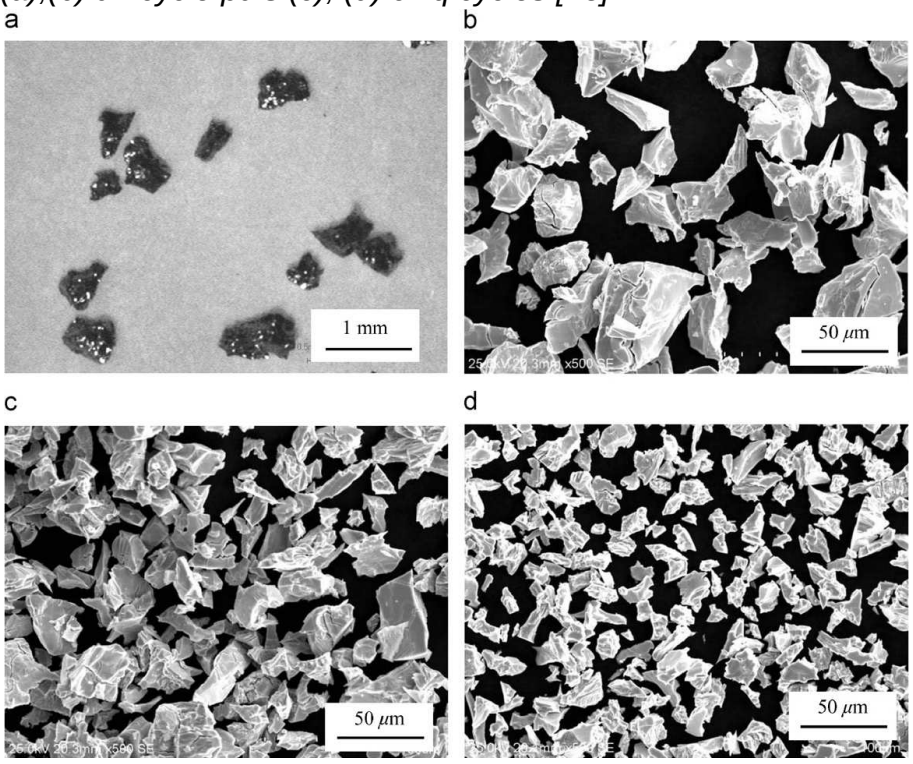
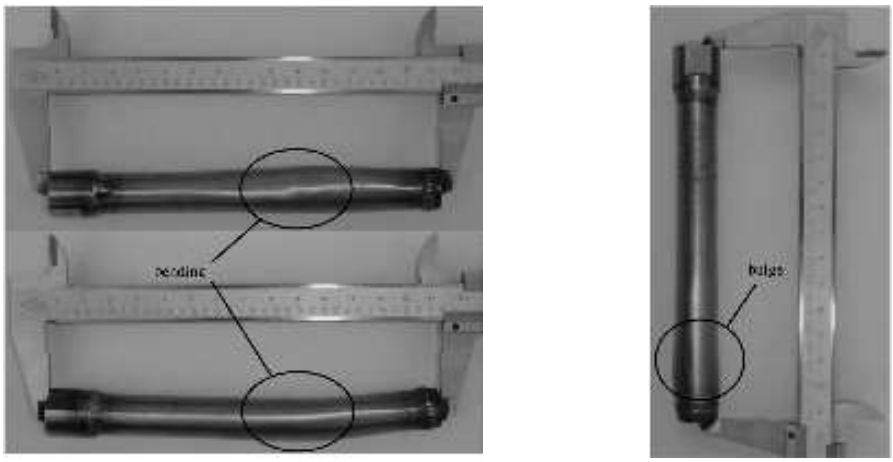


Fig. 2.14: *Images du $La_{0.6}Y_{0.4}Ni_{4.8}Mn_{0.2}$ obtenues aux microscopes optique et électronique à balayage : a) avant activation, b) après le premier cycle, c) après 10 cycles et d) après 100 cycles [19]*

ainsi la taille des grains. Après les premiers cycles d'absorption/désorption, la taille des grains perd un ordre de grandeur, passant du dixième de millimètre à 10 - 30 μm Fig. 2.11. La Fig. 2.13 présente la différence de taille de grains entre le premier et le cinquième cycle du $LaNi_5$. La Fig. 2.14 montre l'évolution de la taille des grains avant le premier cycle puis après le premier, le dixième et le centième pour le $La_{0.6}Y_{0.4}Ni_{4.8}Mn_{0.2}$.

2.2.3 TENUE MÉCANIQUE DES RÉSERVOIRS



(a) Déformations du réservoir horizontal [19]

(b) Déformations du réservoir vertical [19]

Fig. 2.15: *Déformation des réservoirs [19]*

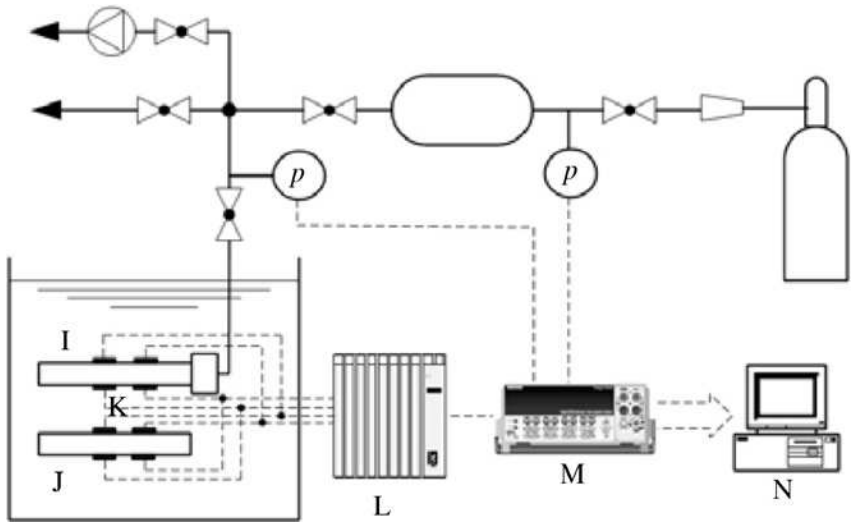
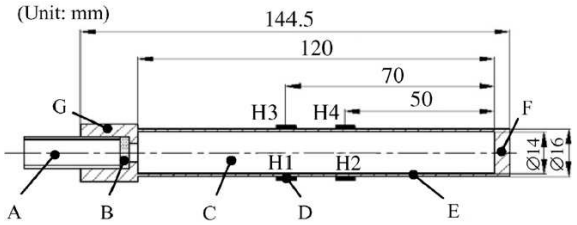
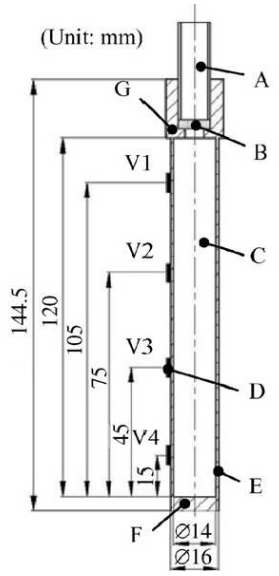


Fig. 2.16: *Schéma du montage pour la mesure des déformations [19]. I : réacteur à paroi mince, J : réservoir de compensation, K : rosette de déformation, L : pont d'extensométrie, M : système d'acquisition ; N : ordinateur*

L'importante dilatation volumique liée à la transformation de phase n'est pas sans conséquence sur la tenue mécanique des réservoirs. Au fur et à mesure des gonflements successifs, le CIM



(a) Réservoir horizontal [19]



(b) Réservoir vertical [19]

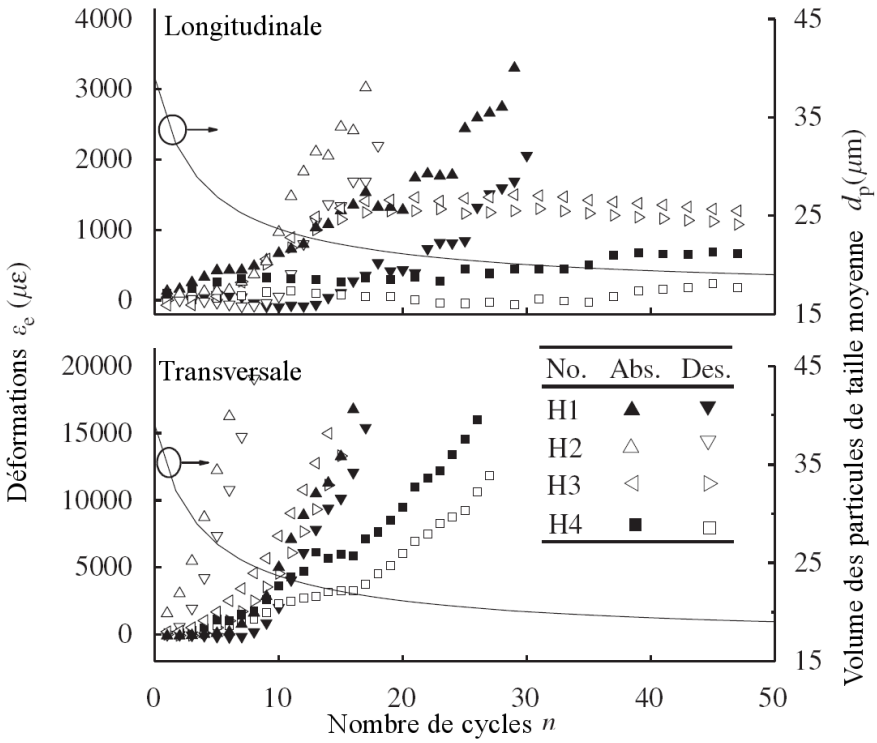
Fig. 2.17: *Instrumentation pour la mesure des déformations des réservoirs [19]. A : arrivée d'hydrogène, B : filtre fritté en acier inoxydable, C : CIM, D : rosette biaxiale à 90°, E : cylindre en acier inoxydable, F : embout , G : support de joint.*

se réduit en poudre, et vient se compacter par gravitation. Les plus petits grains tombent au fond du réservoir diminuant ainsi la porosité. Lors de la transformation, les grains de surface peuvent se dilater librement. En revanche, les grains les plus profonds ne peuvent se dilater librement vers le haut du fait de la couche d'hydrure. La porosité étant réduite, le CIM exerce alors des pressions sur les bords du réservoirs, particulièrement sur la partie basse (Fig. 2.15(b)).

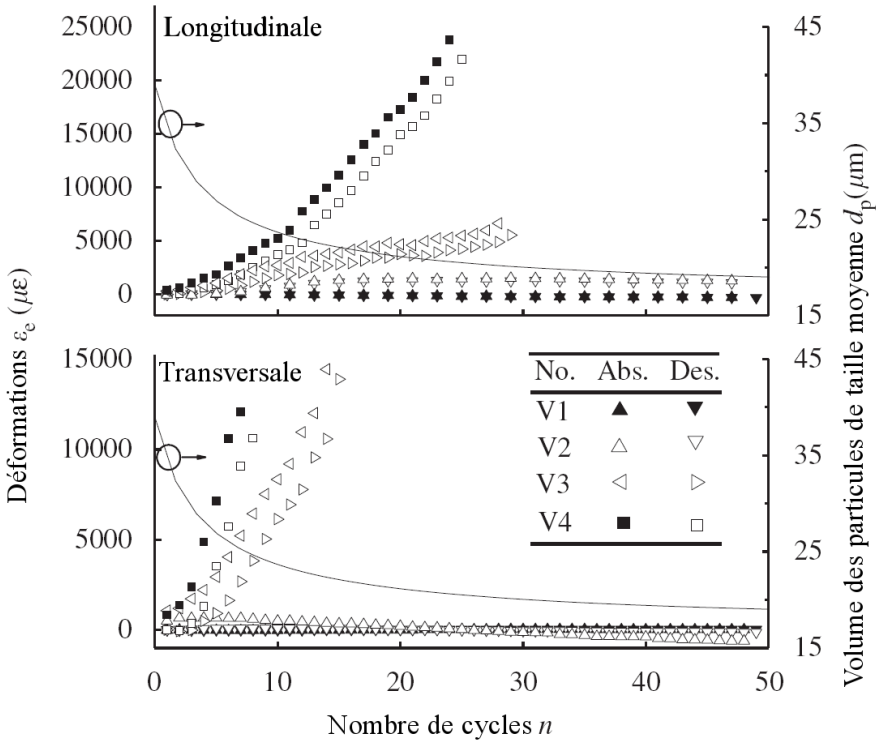
Qin et al. [19] ont instrumenté des réservoirs avec des jauges de déformations pour mesurer les déformations subies (Fig. 2.16). Une étude comparative vient prendre en compte la gravitation, en plaçant les réservoirs horizontalement dans un cas (Fig. 2.17(a)), verticalement dans l'autre (Fig. 2.17(b)).

La Fig. 2.17 présente les déformations en fonction du nombre de cycles en différents emplacements du réservoir. Pour le réservoir vertical, plus les éprouvettes se rapprochent du fond du réservoir, plus les déformations sont importantes et augmentent avec le nombre de cycles. En revanche, le haut du réservoir semble peu déformé au cours du temps (réservoir rempli à 51.5%). L'étude des déformations sur le réservoir horizontal montre que les déformations transversales vers l'arrivée d'hydrogène sont plus importantes que vers le fond du réservoir, à nombre de cycles équivalent.

D'autres expériences de Qin et al. [19], montrent l'influence du taux de remplissage sur la durée de vie des réservoirs. Des études portent sur la forme des réservoirs à composés intermétalliques afin d'optimiser le taux de remplissage sans pénaliser la durée de vie.



(a) réacteur horizontal



(b) réacteur vertical

Fig. 2.17: *Effets du nombre de cycles, de l'emplacement des rosettes et du positionnement du réacteur sur les déformations du réservoir [19]*

2.3 Exemple d'utilisation des composés intermétalliques

Stockage d'hydrogène	Électrochimie
• stationnaire • mobile	• Batteries • catalyse
Traitement de l'hydrogène	**Applications thermiques**
• Séparation • Purification • Absorption • Séparation des isotopes • Compression	• Stockage de chaleur • Pompe à chaleur • Réfrigérateur • Moteur à chaleur/Actionneur thermique

Tab. 2.3: *Classification des applications des hydrures [27]*

En dehors des applications de stockage stationnaire ou mobile, de nombreuse applications des hydrures existent. La Tab. 2.3 présente la classification des applications d'hydrures retenue par les *Sandia National Laboratories* [27] : Stockage, électrochimie, traitement de l'hydrogène et applications thermiques. Les Fig. 2.18 et Fig. 2.19 présentent les cycles thermodynamiques d'un compresseur et d'un climatiseur multi-étagé à base de plusieurs composés intermétalliques.

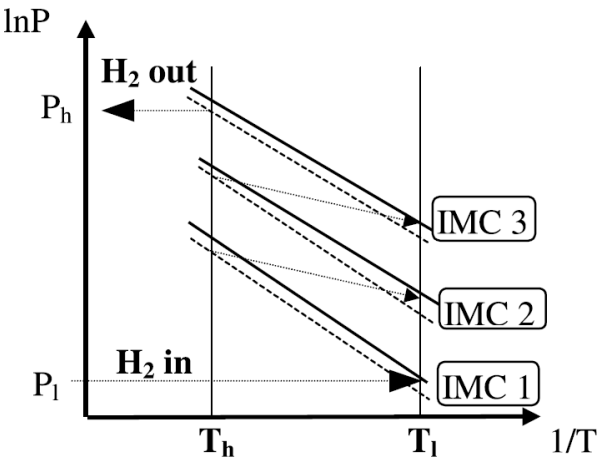


Fig. 2.18: *Compresseur à 3 étages [28]*

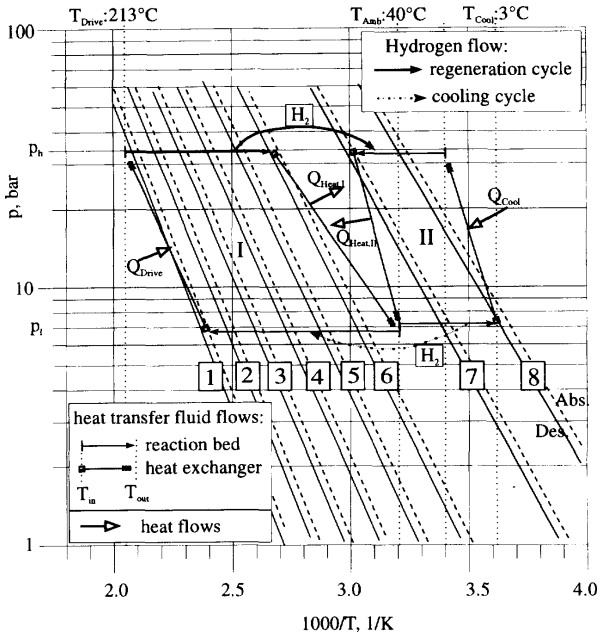
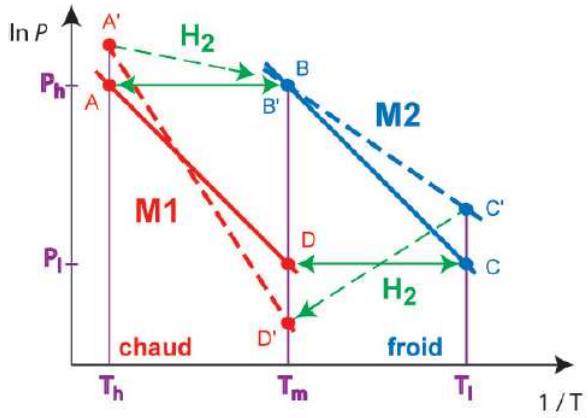
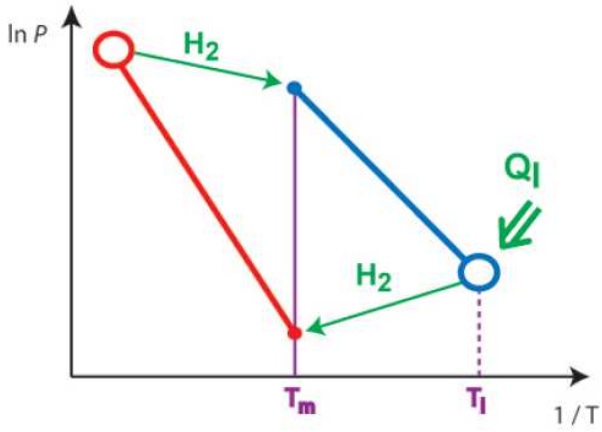


Fig. 2.19: *Climatiseur multi-étagé [29]*

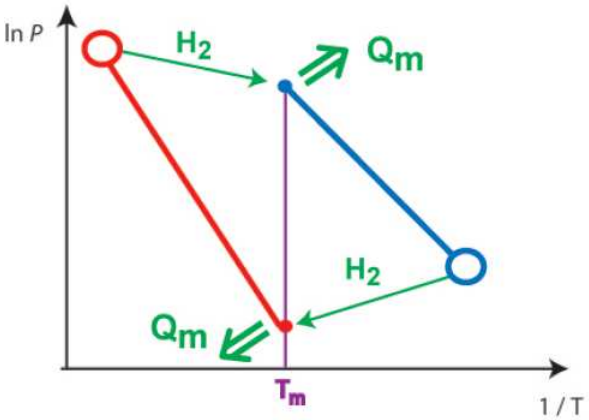
A travers les Fig. 2.20, Crivello [11] présente les cycles thermodynamiques pour des systèmes utilisant les intermétalliques : réfrigérateur, pompe à chaleur. Le cycle idéal est celui où deux intermétalliques peuvent échanger de la chaleur à pression constante Fig. 2.20(a).



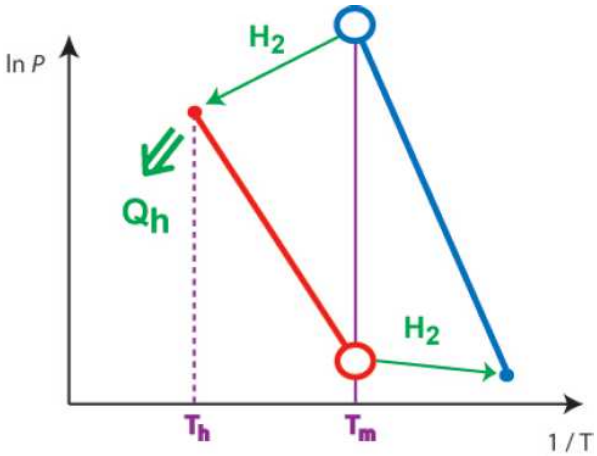
(a) – Cycle idéal pour un couple A/B, - - cycle réel avec Δp



(b) Réfrigérateur, climatiseur



(c) Pompe à chaleur



(d) Convertisseur de chaleur

Fig. 2.20: *Cycles thermodynamiques pour des applications thermiques des hydrures [11, 28]*

Deuxième partie

COURBES D’ÉQUILIBRE *PRESSION - COMPOSITION - ISOTHERME*

3. DESCRIPTION DES DIAGRAMMES PCI-PCT

3.1 ÉQUILIBRE THERMODYNAMIQUE

3.1.1 DE L'HYDROGÈNE GAZEUX À LA FORMATION D'HYDRURES MÉTALLIQUES

L'hydrogène est le plus petit des éléments de la classification périodique (rayon atomique de 37.3 pm [30]). Sa taille lui permet de s'insérer dans les réseaux métalliques. Dans la partie 2.1.2, nous avons vu que regroupées sous le terme AB_x, il existe différentes familles de composés intermétalliques capables d'absorber, de façon réversible, de grandes quantités d'hydrogène dans des sites interstitiels. Cette grande capacité de stockage passe par la formation d'hydrures métalliques réversibles.

Le stockage d'hydrogène sous la forme d'hydrure est un processus complexe qui résulte d'une succession de phénomènes élémentaires [31–33] :

- physisorption
- chimisorption
- pénétration de surface
- diffusion dans la solution solide α
- transformation de phase $\alpha \rightleftarrows \beta$
- diffusion dans la phase hydrure β

Ces différentes étapes pour passer de l'hydrogène gazeux aux hydrures métalliques seront plus détaillées dans leur aspect cinétique de réaction dans la partie (7.4.1). Ainsi, les molécules de H_2 gazeux approchent la surface des grains de composés intermétalliques (CIMs) lors de la physisorption. Les molécules se scindent alors pour libérer deux atomes d'hydrogène (chimisortion). Ces atomes vont pouvoir pénétrer la surface du grain avec lequel ils sont en contact (pénétration de surface). Ces atomes vont alors migrer de façon aléatoire de sites interstiels en sites interstiels (diffusion dans la solution solide α) jusqu'à atteindre une concentration limite $c = c^*_\alpha$ (c^*_α est la concentration de saturation de la phase α). La phase va alors précipiter pour former une nouvelle phase β, la phase hydrure (transformation de phase). Après la transformation complète de la solution solide en hydrure ($c = c^*_\beta$), les atomes d'hydrogène gardent la possibilité de diffuser à travers cette phase (diffusion à travers la phase β).

3.1.2 ÉQUILIBRE ENTRE PRESSION, TEMPÉRATURE ET CONCENTRATION

L'étude de l'équilibre thermodynamique de l'absorption (ou de la désorption) fait appel à plusieurs paramètres :

- la température T
- la pression de l'hydrogène gazeux p
- la concentration d'hydrogène c en (H/M) ce qui signifie nombre d'atomes d'hydrogène par nombre d'atomes de métal
- l'hystérésis Fig. 3.1
- le nombre de cycles (2.2.2)
- l'alliage, sa composition, sa stoechiométrie, ses éléments de substitution (cf 2.2.1)
- la pureté du gaz [34]...

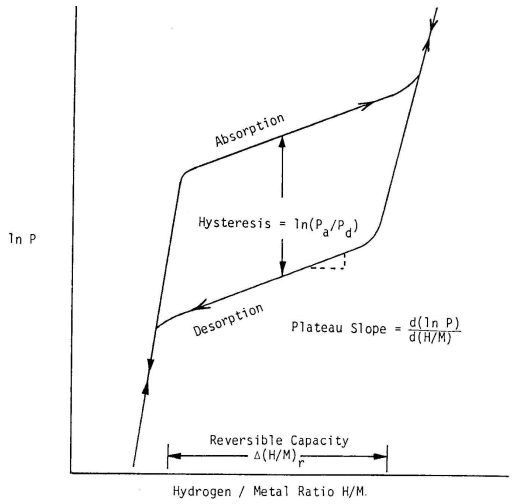


Fig. 3.1: *Boucle pression-concentration isotherme avec hystérésis [35]*

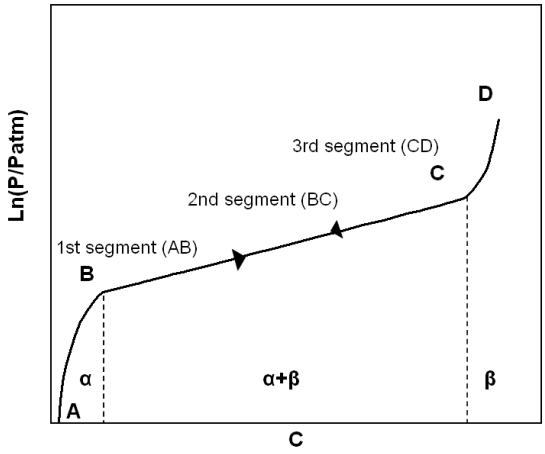


Fig. 3.2: *Représentation schématique d'une courbe PCI et son état de phase [36]*

Après activation de l'alliage (cf partie 2.2.2), avec une grande pureté d'hydrogène, il est possible de prévoir les conditions d'équilibre thermodynamique en tenant compte de la température, de la pression, de la concentration ainsi que de l'hystérésis [37] car le chemin d'équilibre lors d'absorptions successives n'est pas toujours le même que celui de désorptions successives. Ces chemins sont représentés par les courbes PCI (Pression - Compostion - Isothermes ou *Pressure-Composition- Isotherms*) et sont des courbes isothermes où la pression d'équilibre est reportée en fonction de la concentration d'hydrogène absorbée.

3.2 ALLURE GÉNÉRALE DES COURBES PCI

3.2.1 DESCRIPTION ISOTHERME

Nous venons de voir que l'hydrogène est d'abord absorbé sous la forme de solution solide α. Cette solution solide précipite pour se transformer en hydrure (phase β) jusqu'à disparition

complète de la phase α. Ces domaines sont visibles sur les courbes PCI Fig. 3.2. En effet, ces courbes peuvent être décomposées en trois parties :

1. Domaine I : $0 \leq c \leq c^*_\alpha$ 

   La pression d'équilibre augmente fortement avec la concentration. Seule la solution solide (phase α) existe

   $$\mathrm{MH}_c + \delta c\ \mathrm{H} \rightleftarrows \mathrm{MH}_{c+\delta c} \quad \left| \begin{array}{l} 0 \leq c \leq c^*_\alpha \\ et \\ 0 \leq c + \delta c \leq c^*_\alpha \end{array} \right. \tag{3.1}$$

   Les atomes d'hydrogène sont répartis de façon aléatoire dans les sites interstitiels disponibles

2. Domaine II : $c^*_\alpha \leq c \leq c^*_\beta$ 

   La pression d'équilibre présente un plateau dans le cas idéal ($LaNi_5$) ou croît de façon linéaire avec la concentration ($LaNi_5Sn$). Les phases α et β coexistent. Dans ce domaine, les droites d'absorption et de désorption sont très souvent parallèles.

   $$\mathrm{MH}_{c^*_\alpha} + (c^*_\beta - c^*_\alpha)\ \mathrm{H} \rightleftarrows \mathrm{MH}_{c^*_\beta} \tag{3.2}$$

3. Domaine III : $c \geq c^*_\beta$ 

   La pression d'équilibre augmente fortement avec la concentration. Seule la solution solide d'hydrure (phase β) existe .

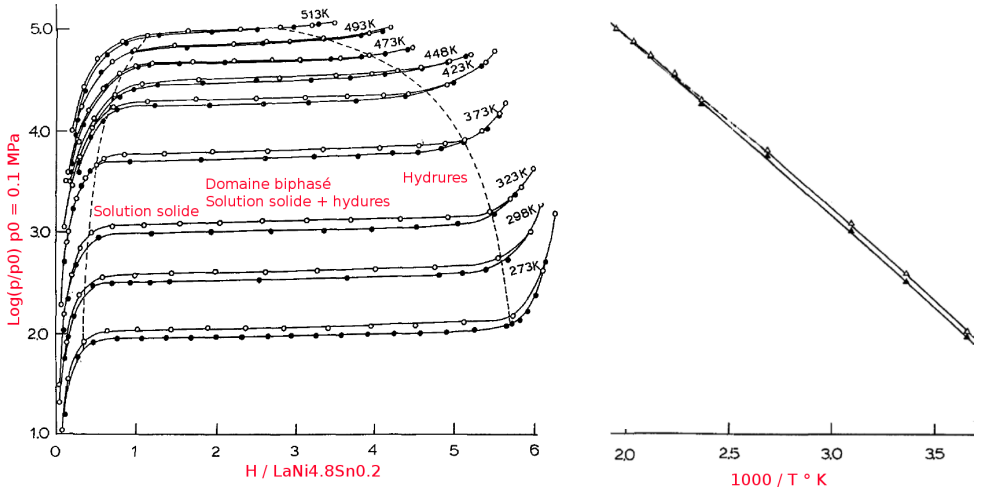
   $$\mathrm{MH}_c + \delta c\ \mathrm{H} \rightleftarrows \mathrm{MH}_{c+\delta c} \quad \left| \begin{array}{l} c \geq c^*_\beta \\ et \\ c + \delta c \geq c^*_\beta \end{array} \right. \tag{3.3}$$

   L'hydrure présente des paramètres de maille différents de la phase initiale de solution solide α.

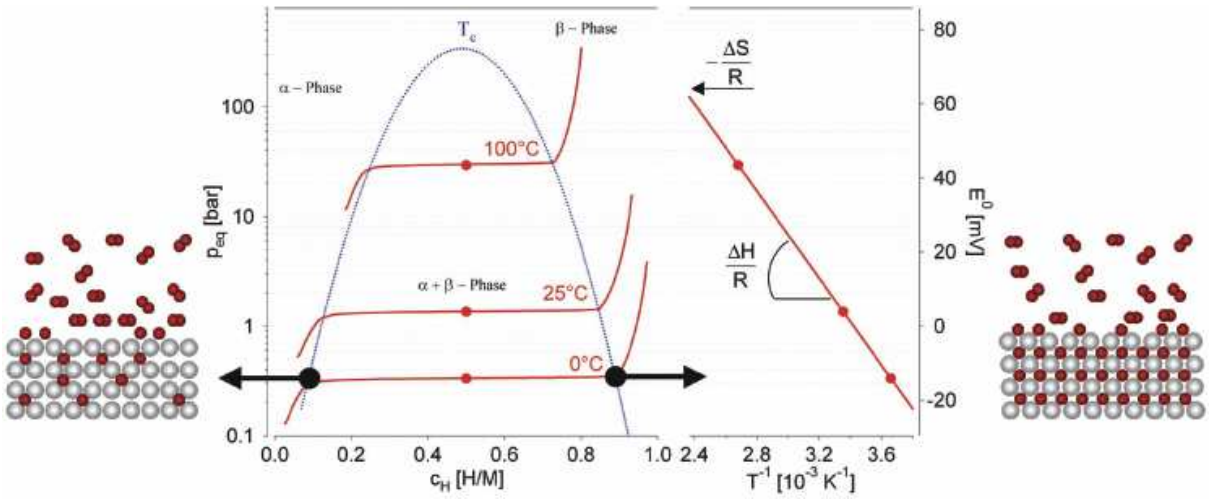
Dans les cas présentant de l'hystérésis, la courbe de désorption se situe toujours sous la courbe d'absorption. Les tensions mises en jeu lors de l'hydruration par l'augmentation du volume du solide, jouent un rôle dans l'hystérésis [38]. L'état entropique d'un monocristal à moitié hydruré diffère selon que la phase hydrure dilatée est plutôt à l'extérieur (cas de l'absorption) ou plutôt à l'intérieur (cas de la désorption) du monocristal [37].

3.2.2 Évolution des courbes avec la température

Avec l'augmentation de la température, la largeur du domaine biphasé diminue. La concentration de début de transformation de phase $c^*_\alpha(T)$ augmente et celle de fin de transformation de phase $c^*_\beta(T)$ diminue lorsque la température croît. A une concentration donnée, si la température augmente, la pression d'équilibre augmente aussi. Ceci est lié à la loi de Van't Hoff. En



(a) Diagramme de phase du $LaNi_{4.8}Sn_{0.2}$. Dépendance de la pression plateau, des concentrations de début et de fin de transformation de phase vis-à-vis de la température. Points expérimentaux extraits de Luo et al. [39]



(b) Diagramme de phase schématique présenté par Züttel [10]

Fig. 3.3: *Diagrammes de phases schématique et expérimental*

appelant p_{mil} la pression d'équilibre au milieu du domaine de transformation de phase, la loi de Van't Hoff conduit à :

$$\ln\left(\frac{p_{mil}}{p^\circ}\right) = \frac{\Delta H^f}{RT} - \frac{\Delta S^f}{R} \tag{3.4}$$

où p° est la pression d'hydrogène gazeux dans l'état standard de référence, ΔH^f et ΔS^f respectivement l'enthalpie et l'entropie de formation de l'hydrure et R, la constante des gaz parfaits. La représentation des pressions d'équilibre en milieu de plateau p_{mil} en fonction de l'inverse de la température $1/T$ permet d'obtenir l'enthalpie et l'entropie de formation de l'hydrure. On construit alors un diagramme PCT, où les pressions d'équilibre des plateaux des courbes PCI sont reportées sur le diagramme $\left(\ln\left(\frac{p_{mil}}{p^\circ}\right); 1/T\right)$ (Fig. 3.3)

Ce qui résulte de la dépendance de la pression d'équilibre vis-à-vis de la température est, que pour un système à l'équilibre, il existe deux voies possibles pour désorber l'hydrogène contenu dans le CIM :

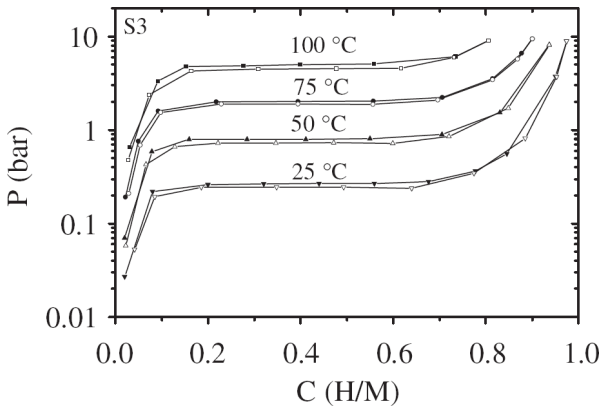
- soit diminuer la pression d'hydrogène gazeux.
- soit augmenter la température, conduisant ainsi à élever la pression d'équilibre.

3.3 LES DIFFÉRENTS TYPES DE COURBES PCI

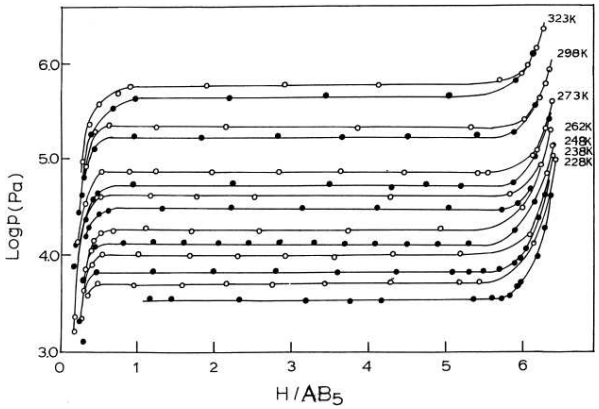
Suivant l'évolution de la pression d'équilibre dans le domaine biphasé, on peut regrouper les courbes PCI en quatre catégories :

1. Comportement réversible avec plateau (Fig. 3.4(a)) : La transformation de phase s'effectue à la même pression d'équilibre p_{plat} pour la formation et la décomposition des hydrures. Le cycle d'absorption désorption est donc anhystérétique. C'est le cas idéal présenté par Schlapbach [24].
2. Comportement hystérétique avec plateaux (Fig. 3.4(b)) : La transformation de phase α en phase β s'effectue à pression constante $p_{\alpha\to\beta}$. La transformation réciproque (décomposition de l'hydrure) s'effectue quant à elle à la pression constante $p_{\beta\to\alpha}$ telle que $\frac{p_{\alpha\to\beta}}{p_{\beta\to\alpha}} > 1$.
3. Comportement réversible avec pente (Fig. 3.4(c)) : Dans ce cas, la pression d'équilibre augmente de façon linéaire avec la concentration à l'absorption et inversement à la désorption. Certains alliages présentent cette caractéristique avec un hystérésis tellement faible qu'il peut être négligé.
4. Comportement hystérétique avec pente (Fig. 3.4(d)) : la pression d'équilibre augmente de façon linéaire avec la concentration pour la transformation directe phase α en phase β. La désorption s'effectue parallèlement mais à concentration égale avec une pression d'équilibre inférieure à l'absorption .

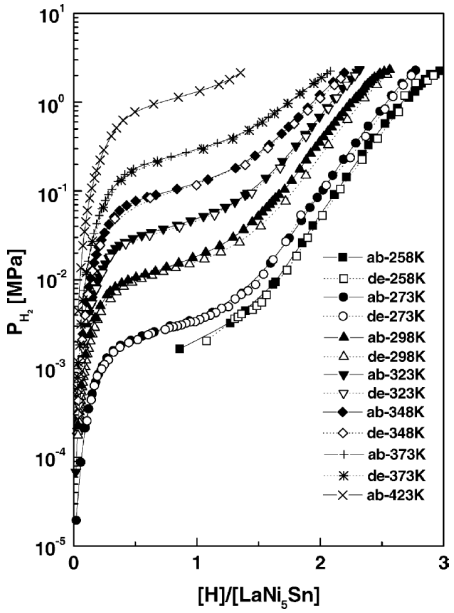
Au delà de ces comportements, des composés intermétalliques ($TiCr_{1.8}$ [44] ou $TiCr_{1.9}$ [45]) peuvent présenter deux transformations de phases.



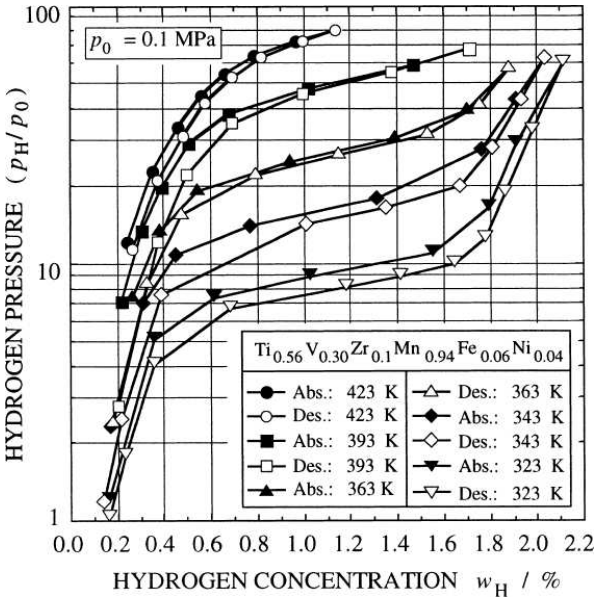
(a) Cas idéal "plateau" [40]



(c) Cas hystérétique à "plateau" [41]



(b) Cas pente anistérétique [42]



(d) Cas hystérétique à "pente" [43]

Fig. 3.4: *Courbes expérimentales présentant les 4 comportements*

4. APPROCHE EXPÉRIMENTALE : MESURE D'UNE COURBE D'ABSORPTION - DÉSORPTION D'HYDROGÈNE DANS UN AB_5 À 25° C (COURBES PCI)

INTRODUCTION

Les composés intermétalliques (CIMs) capables d'absorber de grandes quantités d'hydrogène de façon réversible, sont caractérisés du point de vue de l'équilibre thermodynamique, par les courbes PCI (cf partie 3). La littérature regorge de courbes PCI. En effet, la substitution d'éléments A ou B dans les familles AB_x modifie les propriétés de l'alliage de base. Les courbes PCI expérimentales permettent d'obtenir de nombreuses informations sur le CIM :

- capacité maximale de stockage. Le rapport entre la masse d'hydrogène absorbé et la masse de CIM nécessaire à cette absorption doit être maximisé. La quantité d'hydrogène stocké peut alors être exprimée en wt% (ou en français % poids)
- pression d'équilibre au niveau de la formation $p_{\alpha\rightarrow\beta}$ ou de la décomposition $p_{\beta\rightarrow\alpha}$ d'hydrure pour une température T donnée
- réciproquement, température d'absorption ou de désorption de l'alliage pour une pression donnée
- longueur du plateau de transformation de phase $(c^*_\beta(T) - c^*_\alpha(T))$, en fonction de la température T
- enthalpie et entropie de formation. L'enthalpie permet de calculer la stabilité de l'hydrure mais aussi la chaleur de réaction dégagée lors de la transformation de phase.
- l'hystérésis peut être mesuré par le rapport des pressions d'absorption et de désorption $\ln\left(\frac{p_{\alpha\rightarrow\beta}}{p_{\beta\rightarrow\alpha}}\right)$

Il convient donc de s'intéresser à au moins une des méthodes d'obtention de ces courbes, la méthode volumétrique dite de Sievert. Cette partie est donc consacrée à la description de l'expérience menée à l'Institut de Chimie et des Matériaux Paris Est (ICMPE) : mesure sur du $LaNi_5$ de l'isotherme à 25°, sous la direction de M. Michel Latroche [1].

1. Institut de Chimie et des Matériaux Paris Est
Unité Propre de Recherche CNRS - UPR 209
Institut des Sciences Chimiques Seine-Amont
Bât. F , 2-8, rue Henri Dunant, 94320 THIAIS
Tel : +33 (0)1 49 78 12 01 ; Fax : +33 (0)1 49 78 12 03
Directeur : Michel Latroche
http ://www.glvt-cnrs.fr/lcmtr/

Les bonnes cinétiques de $LaNi_5$ ont permis de réaliser l'absorption et la désorption de $LaNi_5$ à $25°$ C en une semaine avec un nombre significatif de points. De plus, le jeu (pression, température) étant proche des conditions ambiantes, l'expérience aura été plus simple qu'avec des pressions plus élevées (10 MPa), des températures plus basses (utilisation d'azote liquide pour le refroidissement) ou au contraire, beaucoup plus élevées (banc d'expérience placé dans un four).

4.1 MÉTHODE VOLUMÉTRIQUE DE SIEVERT

Pour mesurer l'absorption dans les intermétalliques, nous pouvons utiliser différentes méthodes [46] :

– **méthode gravimétrique :** Technique de mesure de la quantité d'hydrogène absorbé/désorbé par suivi des variations de masse de l'échantillon.

– **méthode de volumétrique (dite de Sievert) :** Technique de mesure à volume constant de la quantité d'hydrogène absorbé/désorbé par variation de la pression gazeuse.

– **méthode thermique :** Deux techniques, température de désorption programmée (TPD, temperature-programed desorption) et spectroscopie de désorption thermique (TDS, thermal desorption spectroscopy), peuvent également être effectuées. Le principe est que l'échantillon est chauffé de façon contrôlée ; la quantité d'hydrogène libéré est alors mesurée par méthode gravimétrique ou volumétrique. Dans ces techniques, un spectromètre de masse peut également être utilisé pour connaître la quantité d'hydrogène libéré (ou absorbé).

Pour les mesures de la courbe d'équilibre Pression/composition du $LaNi_5$ à $25°$ C j'ai utilisé la méthode volumétrique de Sievert, employée au LCMTR.

4.1.1 PRINCIPE DE LA MÉTHODE

Construire expérimentalement les courbes PCI revient à trouver la correspondance entre pression d'équilibre p_{eq} et quantité d'hydrogène absorbé c pour une température donnée T. Comme chaque point de la courbe correspond à un équilibre thermodynamique, l'expérience ne donne qu'une forme discrétisée de la courbe. Les mesures se font de point d'équilibre en point d'équilibre.

Dans la méthode volumétrique de Sievert, deux volumes calibrés sont utilisés, le réservoir et le porte-échantillon. Le réservoir contient de l'hydrogène gazeux à une pression et à une température déterminées, le porte-échantillon contient l'échantillon absorbant, également à pression et température déterminées. L'ouverture d'un robinet met en relation les deux chambres. Après détente du gaz, la pression dans le porte-échantillon varie, ce qui place l'échantillon en dehors de son état d'équilibre. Lorsque le nouvel équilibre est atteint, le calcul de la différence entre la pression obtenue par simple détente des gaz et la pression gazeuse du nouvel équilibre permet d'obtenir la quantité d'hydrogène absorbée ou désorbée [47]. Comme l'expérience se déroule à volume constant, on parle alors de méthode manométrique.

Pour obtenir la quantité d'hydrogène absorbé (désorbé), une équation d'état du gaz reliant la pression p, la température T, le volume de l'enceinte V et le nombre de moles n est utilisée (voir partie 4.1.3). La différence entre le nombre de moles d'hydrogène gazeux calculée par simple détente des gaz et le nombre de moles réellement présentes dans le nouvel état d'équilibre correspond au nombre de moles absorbées.

4.1.2 Mise en œuvre de la méthode de Sievert

4.1.2.1 Dispositif expérimental

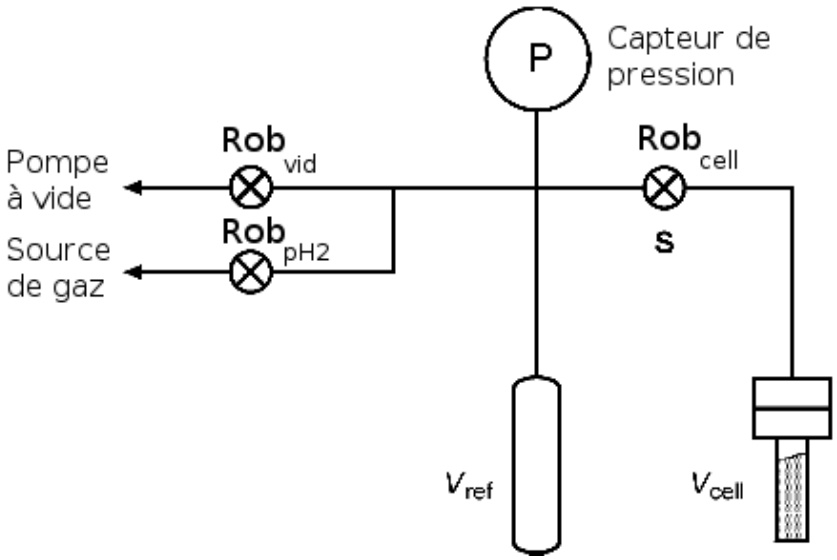


Fig. 4.1: *Configuration minimale pour déterminer l'absorption/désorption d'hydrogène par la méthode de Sievert, d'après [47].*

Un schéma présentant une configuration minimale pour utiliser la méthode de Sievert est donné par Blatch et Gray [47]. Ce dispositif comprend :

- un volume de référence V_{ref}.
- un réacteur (ou porte-échantillon) V_{cell}
- un capteur de pression
- une arrivée d'hydrogène
- une pompe à vide
- 3 robinets

Le schéma (Fig. 4.1) met en évidence la présence d'un noeud au dispositif qu'on appelle croix. Elle permet de mesurer en permanence la pression dans le volume de référence. Par l'intermédiaire des robinets, le volume de référence est tantôt en relation avec la source d'hydrogène (Rob_{pH_2}), tantôt avec la pompe à vide (Rob_{vid}) ou encore le porte-échantillon (Rob_{cell}).

Dans le cas réel, le volume de référence peut être composé de plusieurs volumes de tailles différentes pour une plus grande précision. En effet, si le volume est trop important par rapport à la quantité d'hydrogène absorbé, la chute de pression sera faible et la mesure peu précise.

Pour assurer le caractère isotherme de la courbe d'équilibre, le porte-échantillon est plongé dans un bain thermostaté. Le volume de référence l'est également pour limiter les gradients de température. Le bain est maintenu en température par asservissement d'une source chaude (résistance électrique) et d'une source froide (boucle d'eau glacée).

Les expériences pouvant être conduites sous de fortes pressions, sans apport d'énergie, la mise en relation avec l'air ambiant permet de réduire les pressions initialement supérieures à 0.1 MPa. On note alors la présence d'un robinet lié à cet effet. A cela s'ajoutent deux robinets donnant accès à des pompes à vide fonctionnant dans deux domaines différents. L'une permet de réaliser un vide primaire (jusqu'à 10 mTorr $\simeq 1.3$ Pa). L'autre permet d'aller au-delà.

4.1.2.2 PRÉPARATION D'UN NOUVEAU POINT DE MESURE

Lorsque l'équilibre est obtenu pour le point (c^k, p^k_{eq}), le robinet de communication entre la croix et le réacteur (Rob_{cell}) est maintenu fermé pour ne pas modifier l'état de cet équilibre. Pour passer au point d'équilibre suivant, le réservoir doit être porté à la pression désirée (voir 4.1.2.3) en jouant notamment sur les différents robinets Rob_{pH_2} et/ou Rob_{vid}. Lorsque cette opération est effectuée, le réacteur est dans les conditions (c^k, p^k_{eq}) et le réservoir à la pression p_{ref}.

4.1.2.3 ABSORPTION : PASSAGE DU POINT k AU POINT $k+1$

Lorsqu'on ouvre la vanne d'accès au porte-échantillon (Rob_{cell}), le gaz sous pression se détend dans le volume de plus basse pression (i.e dans le cas d'absorption, du réservoir vers le porte-échantillon). La pression théoriquement atteinte en absence du matériau absorbant p_{det} est atteinte puis dépassée du fait de l'absorption ou de la désorption jusqu'à atteindre la pression d'équilibre p^{k+1}_{eq}.

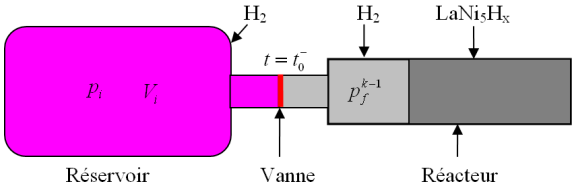
En calculant la différence entre le nombre de moles avec p_{det} et le nombre de moles avec p^{k+1}_{eq}, on détermine alors le nombre de moles absorbées. Dans tous les cas, le passage entre la pression et le nombre de moles doit tenir compte du champ de température dans l'ensemble du réservoir.

Ceci est illustré par la Fig. 4.2 avec l'état initial avant ouverture du robinet, l'état juste après la détente des gaz puis l'état final après absorption.

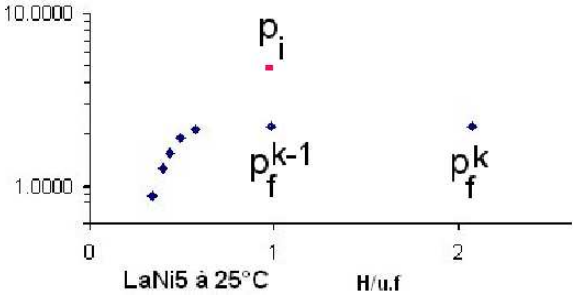
4.1.3 LOI DE COMPORTEMENT DES GAZ

Nous venons de voir précédemment que le suivi de l'absorption par la méthode de Sievert se faisait par mesure de pression. Durant l'absorption ou la désorption, le système global est clos. Par conservation de la matière, un transfert d'atomes d'hydrogène s'opère de la phase gazeuse à la phase solide ou inversement selon que l'on désorbe ou absorbe.

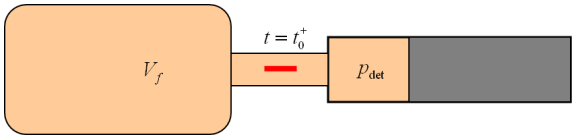
Connaître le nombre de moles absorbées revient à connaître la variation du nombre de moles d'hydrogène gazeux. Or nous venons de voir précédemment que le suivi de l'absorption par la méthode de Sievert se faisait par mesure de pression. Pour connaître la variation du nombre de moles d'hydrogène gazeux, on utilise des lois de comportement des gaz, donnant une relation explicite ou implicite du nombre de moles n en fonction de la pression p, du volume gazeux V



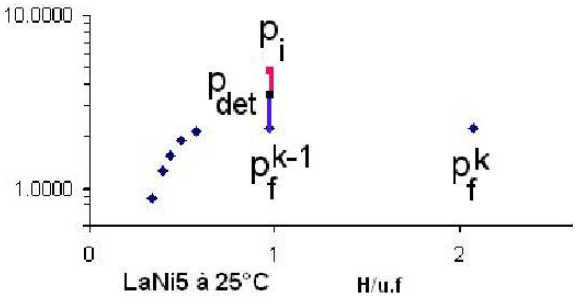
(a) Réservoir et réacteur avant ouverture du robinet Rob_{cell}



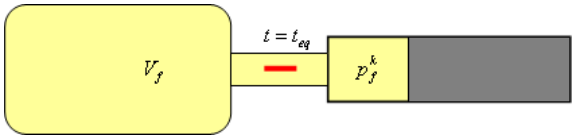
(b) Pression dans le réservoir p_i ● et le réacteur p_f^{k-1} ● avant ouverture du robinet Rob_{cell}



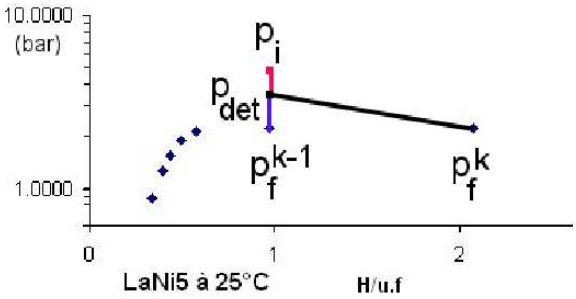
(c) Réservoir et réacteur juste après la détente des gaz



(d) Pression p_{det} dans le réservoir et le réacteur ● juste après la détente des gaz



(e) Réservoir et réacteur en fin d'absorption.



(f) Pression p_f^k dans le réservoir et le réacteur en fin d'absorption.

Fig. 4.2: *Méthode volumétrique de Sievert. Passage d'un point d'équilibre au suivant*

et de la température T. Citons principalement quatre lois de comportement :

1. **Loi des gaz parfaits :**
   C'est le plus simple des modèles reliant n, p, T et V. Cette loi est relativement bien adaptée à pression et température ambiantes. Elle est basée sur l'hypothèse qu'il n'y a pas d'interaction atomique entre les molécules de gaz. Sous 1 bar et à 298°K, deux molécules gazeuses sont distantes d'environ 30 Å ce qui justifie cette hypothèse. On a alors :

   $$pV = nRT \tag{4.1}$$

   La relation étant explicite pour toutes les variables, elle est alors simple à utiliser pour obtenir une estimation de quantité de moles absorbées.

2. **Modèle des gaz parfaits et facteur correctif de compressibilité :**
   Une première modification de la loi des gaz parfaits peut être faite en ajoutant un terme $Z(T)$ tenant compte du coefficient de compressibilité [43, 48, 49] :

   $$n = \frac{pV}{RT}\frac{1}{Z(p,T)} \tag{4.2}$$

   avec

   $$Z = 1 + \left[aT^2 + bT + c\right]\frac{pV}{RT} \tag{4.3}$$
   $$a = -17.13642 \times 10^{-12}\ \text{m}^3/\text{K}^2 \tag{4.4}$$
   $$b = 23.38904 \times 10^{-9}\ \text{m}^3/\text{K} \tag{4.5}$$
   $$c = 8.95336 \times 10^{-6} \tag{4.6}$$

   Il existe aussi d'autres modifications du modèle des gaz parfaits avec pour facteur $Z = Z(p,T)$ [50].

3. **Loi de Van der Waals :**
   Cette loi est plus élaborée que le modèle des gaz parfaits car deux hypothèses viennent s'ajouter au cadre précédent : les interactions de Van der Waals entre les électrons appartenant à deux atomes différents sont prises en compte (par le terme a) et les molécules sont dorénavant considérées comme des sphères et non plus des points (terme b) [51, 52] :

   $$(p + a\frac{n^2}{V^2})(V - nb) = nRT \tag{4.7}$$

   Cette relation polynomiale vis-à-vis de n, ne permet pas d'obtenir de façon explicite le nombre de moles en fonction des autres variables. Cependant, le modèle de Van der Waals est réputé donner de bons résultats pour des températures de gaz légèrement supérieures à la température critique (Tc=33 K pour H2) ce qui le rend peu applicable pour des mesures proches de la température ambiante selon [3].

4. **Modèle de Hemmes [53] :**
   Dérivé du modèle de Van der Waals, Hemmes rend les coefficients a et b dépendants de la pression p et remplace la puissance 2 du rapport n/V par une puissance α dépendante de la température afin d'améliorer la précision :

$$
\begin{aligned}
nRT &= \left(p + a(p)\frac{n^{\alpha(T)}}{V^{\alpha(T)}}\right)(V - nb(p)) \quad \text{avec} \\
a(p) &= \exp\left[a_1 + a_2\ln(p) - \exp\left(a_3 + a_4\ln(p)\right)\right] \quad \text{pour} \quad p > 1\ bar \\
b(p) &= \sum_{i=0}^{8} b_i(\ln(p))^i \quad \text{pour} \quad p > 100\ bar \\
\alpha(T) &= \alpha_0 + \alpha_1 T + \alpha_2 T^2
\end{aligned}
$$

D'après Hemmes et al. [53], les valeurs calculées reproduisent à 0,5 % près, la plupart des valeurs expérimentales ([3]).

C'est ce modèle que nous avons utilisé pour obtenir une courbe d'absorption/désorption de qualité. La recherche de n en fonction de p, V et T se fait à l'aide d'un simple schéma itératif de Newton ce qui est bien plus simple que dans le cas du modèle du NIST.

5. **Modèle du NIST (*National Institute of Standards and Technology*) [2, 3] :**
   Ce modèle est beaucoup plus complexe que les trois modèles précédents mais offre de plus grandes précisions. La description de ce modèle est donnée en annexe (partie B.1).

4.1.4 Calcul pour atteindre le point d'équilibre suivant

Ne pas connaître la pression plateau, ainsi que les concentrations en début (c^*_α) et fin (c^*_β) de transition de phase (par exemple dans le cas d'un nouveau composé intermétallique M) est handicapant pour la mesure des courbes PCI. Il convient alors de procéder par petits incréments ce qui accroît la durée de l'expérience. Le choix d'un pression trop éloignée de la pression d'équilibre, ou un volume de réservoir trop grand peut faire passer d'un point d'équilibre à un autre très éloigné (voir Fig. 4.2).

En revanche, lorsque ces données sont connues, on peut prévoir la pression à imposer dans le réservoir V_{ref} pour atteindre le point d'équilibre (c^k, p^k_{eq}). L'expérience peut alors être optimisée par rapport au critère temps d'expérience/qualité. Soient p^k_{eq} la pression d'équilibre et $c^k_{H/u.f}$ le nombre de moles d'hydrogène par moles d'unité formulaire au point A^k. La connaissance préalable de la courbe PCI permet alors de calculer la pression initiale p_i à imposer dans le réservoir pour passer du point A^{k-1} au point A^k. Ces calculs sont développés dans la partie annexe B.2.

4.2 Courbes Pression-Composition-Isothermes expérimentales d'un $LaNi_5$

4.2.1 Activation

Dans la partie 2.2.2, nous avons vu qu'une période était nécessaire pour activer l'intermétallique. Après activation, l'intermétallique est laissé au repos, une couche d'oxyde ou d'impure-

tés peut se déposer en surface. Il devient alors nécessaire de le réactiver. L'échantillon que nous avons utilisé pour effectuer les mesures avait déjà été activé mais laissé au repos. Nous l'avons donc activé à nouveau avant de procéder à la mesure des courbes PCI.

4.2.1.1 PRÉPARATION DE L'ÉCHANTILLON

Lors de la première phase expérimentale, nous avons utilisé l'alliage $LaNi_5$ référencé 89R 10H <36μm au LCMTR, ce qui signifie :

- c'est un Lanthane-Nickel avec 5 atomes de Nickel pour 1 atome de Lanthane
- 89R, c'est son identité car chaque alliage est suivi au cours du temps
- il a subi 10 cycles d'hydruration. 5 cycles suffisent pour activer le $LaNi_5$ [54].
- la taille des grains est inférieure à 36μm.

Une masse de $0.5255\ g$ a été placée dans le porte-échantillon. Le reste est replacé sous vide dans une éprouvette afin de pouvoir conduire d'autres expériences sur le même matériau.

4.2.1.2 CALCUL POUR L'ACTIVATION

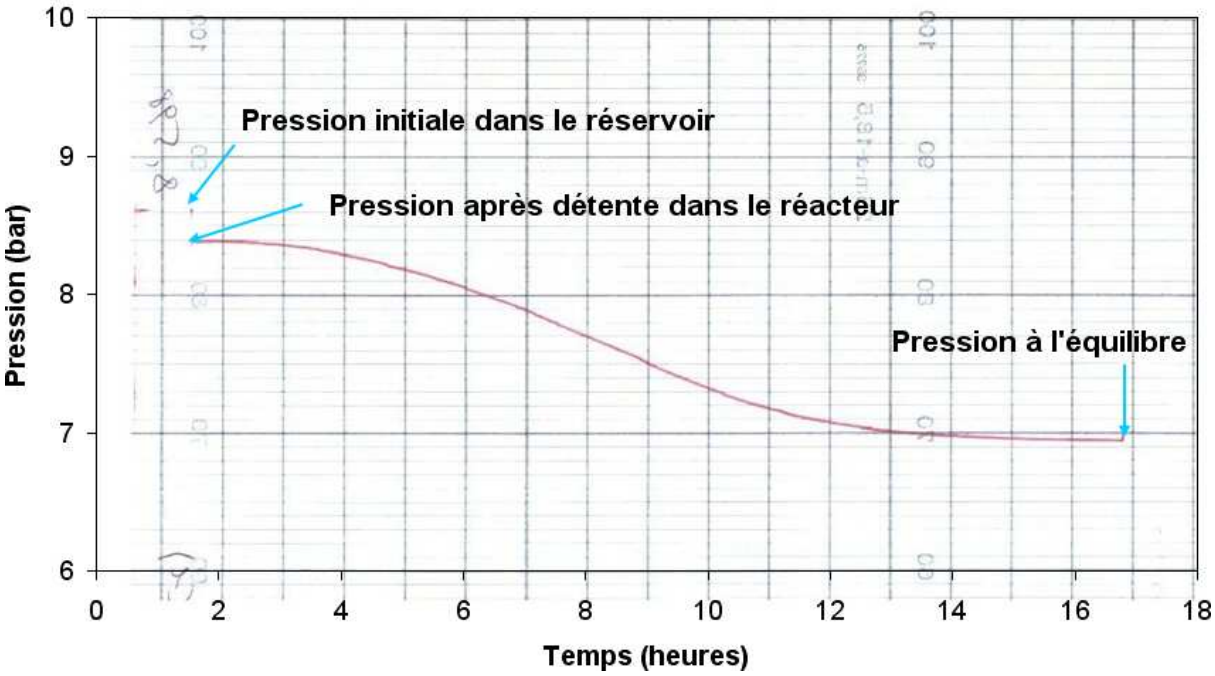


Fig. 4.3: *Evolution de la pression gazeuse au cours du temps lors de la phase d'activation*

Pour son activation, le matériau a été placé à une pression finale d'équilibre supérieure à la pression de transformation de phase afin de procéder à une transformation complète . Les étapes suivantes permettent de connaître la pression d'hydrogène à introduire dans le volume V_{ref} pour obtenir un $LaNi_5H_6$ sous 7 bar :

1. La masse de $LaNi_5$ introduite est : m_{LaNi_5}=0.5255 g

2. La masse molaire de $\mathrm{LaNi_5}$ est calculée à partir des masses molaires du Lanthane et du Nickel :

$$\begin{aligned} \mathrm{M_{LaNi_5}} &= \mathrm{M_{La}} + 5\mathrm{M_{Ni}} && (4.8)\\ &= 138.91 + 5 * 58.71 && (4.9)\\ &= 432.46 \text{ g/mol} && (4.10) \end{aligned}$$

3. La concentration en unité formulaire recherchée est $c_{H/u.f.} = 6$. Ainsi le nombre de moles d'hydrogène (n_{H}^{hyd}) sera 6 fois plus grand que le nombre de moles de $\mathrm{LaNi_5}$ ($n_{\mathrm{LaNi_5}}$)

$$2n_{\mathrm{H_2}}^{hyd} = n_{\mathrm{H}}^{hyd} = 6n_{\mathrm{LaNi_5}} = 6\frac{m_{\mathrm{LaNi_5}}}{\mathrm{M_{LaNi_5}}} \quad (4.11)$$

4. En utilisant la conservation du nombre de moles d'hydrogène dans l'ensemble E={réservoir + réacteur} (le porte-échantillon est supposé vide d'hydrogène initialement) et en appelant les n_i^g et n_f^g respectivement les nombre de moles de gaz H_2 initial et final dans E :

$$\begin{aligned} n_i^g &= n_f^g + n_{\mathrm{H_2}}^{hyd} && (4.12)\\ & && (4.13) \end{aligned}$$

5. Le modèle des gaz parfaits suffit pour l'estimation des pressions. La pression initiale p_i à installer dans le réservoir est alors :

$$\begin{aligned} \frac{p_i V_{ref}}{RT} &= \frac{p_{eq}(V_{cell} + V_{ref})}{RT} + 3\frac{m_{\mathrm{LaNi_5}}}{\mathrm{M_{LaNi_5}}} && (4.14)\\ \Rightarrow \qquad p_i &= \frac{p_{eq}(V_{cell} + V_{ref}) + 3\frac{m_{\mathrm{LaNi_5}}}{\mathrm{M_{LaNi_5}}}RT}{V_{ref}} && (4.15) \end{aligned}$$

6. La pression limite du banc est déterminée par la source d'hydrogène (1 Mpa). Comme V_{cell}, $m_{\mathrm{LaNi_5}}$ et T sont fixés, la seule variable d'ajustement pour la pression p_i est V_{ref}. La combinaison de réservoir la plus adaptée est adoptée.

Le volume choisi, la pression p_i à installer dans le réservoir est calculée pour obtenir un $\mathrm{LaNi_5H_6}$ sous 0.7 MPa. Cette procédure est automatisée par un logiciel interne au laboratoire et prend en considération le champ de température ainsi que les volumes réels et calibrés des différents constituants du banc.

4.2.1.3 Expérience : première activation

Avec ce logiciel la pression initiale était de 8.598 bar. Après ouverture, la pression théorique de détente des gaz p_{det} était de 8.381 bar. Lors de la manipulation, la pression est restée au début au niveau de $p = 8.377\ bar$, ce qui fait que l'alliage n'avait quasiment pas absorbé d'hydrogène (0.3 % de la quantité prévue). Après une nuit sous pression d'hydrogène, à l'équilibre, la pression p_{eq} valait 6.943 bar. La Fig. 4.3 présente l'évolution de la pression gazeuse dans le réservoir au cours de la formation de l'hydrure $\mathrm{LaNi_5H_6}$. La concentration finale atteinte fut de 6.1757 H/u.f.

Après cette phase d'activation, le matériau est maintenu sous vide pendant 4 heures à 40$^\circ C$ pour assurer une bonne désorption.

4.2.2 RÉSULTATS

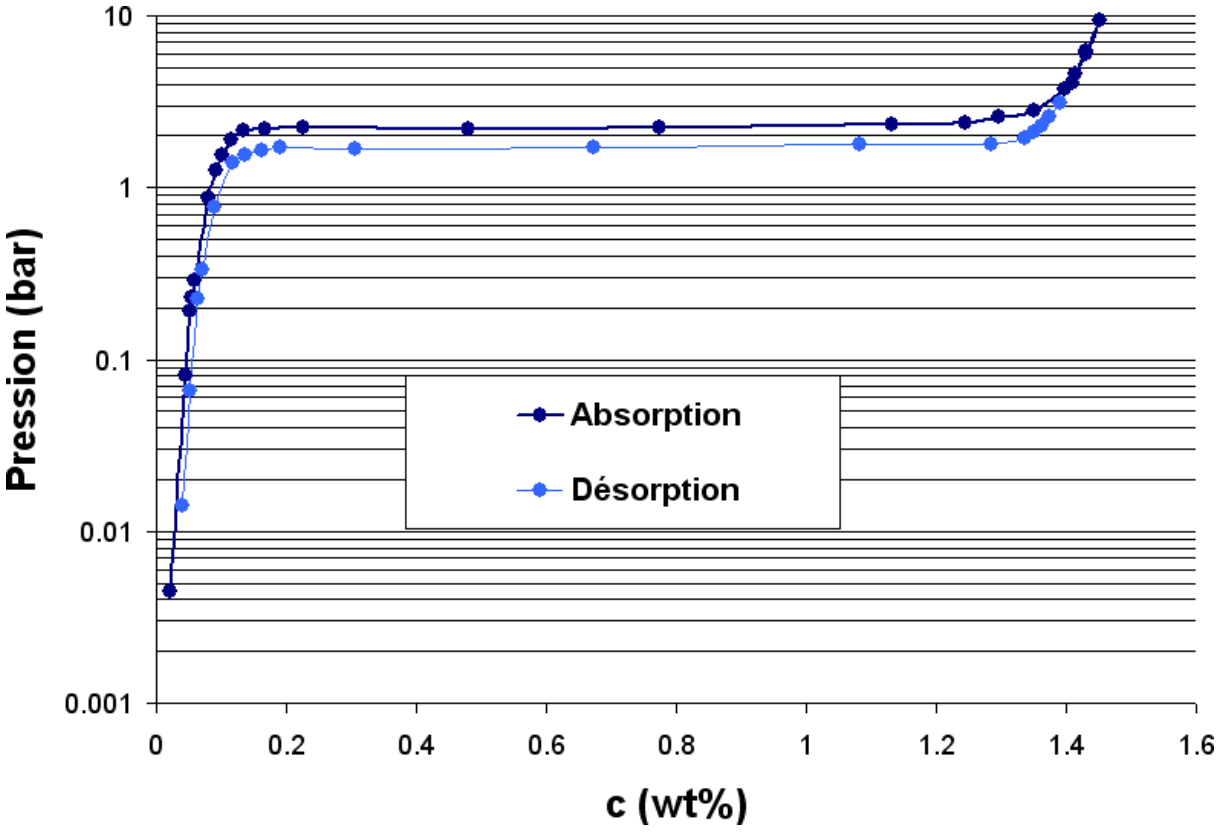


Fig. 4.4: *Courbe PCI expérimentale du $LaNi_5$ à 25° C*

La Fig. 4.4 présente la courbe expérimentale obtenue au ICMTE. Elle permet de mettre clairement en évidence la présence de 3 domaines : les deux domaines monophasés (≤ 0.1 wt% puis ≥ 1.3 wt%) et le domaine biphasé (entre 0.1 et 1.3 wt%).

L'observation de cette courbe permet de constater que les plateaux sont quasiment plats avec un faible hystérésis. La pression du plateau d'absorption est $p^{\alpha\rightarrow\beta} \simeq 2.2$ bar et celle de désorption $p^{\beta\rightarrow\alpha} \simeq 1.7$ bar.

5. MODÈLES DE COURBES PCI DÉJÀ EXISTANTS

Pour les besoins de simulation et de prévision, la connaissance de l'état d'équilibre en fonction de la pression p, de la température T et de la composition c est primordiale. Les diagrammes PCI-PCT précédemment décrits, donnent une forme discrétisée des états d'équilibre dans l'espace (Pression-Composition). Basés sur des mesures expérimentales, des modèles sont élaborés et permettent de prédire ces états d'équilibre par l'intermédiaire d'une formule analytique.

Aujourd'hui, la littérature regorge de ces modèles. Nous pouvons les classer en différentes parties ; modèles basés sur l'équation statistique de Lacher [55] ou prenant en compte les états monophasés (phase α et phase β seules) et biphasés (transformation $\alpha \rightarrow \beta$ et$\beta \rightarrow \alpha$).

Le plus simple de ces modèles réduit les diagrammes PCT à la simple loi de Van't Hoff. La pression d'équilibre est alors supposée constante tout au long de l'absorption ou de la désorption [56, 57] :

$$\ln\left(\frac{p_{eq}}{p^0}\right) = A + \frac{B}{T} = \frac{\Delta H^f}{R_u T} - \frac{\Delta S^f}{R} \tag{5.1}$$

avec ΔH^f et ΔS^f respectivement les enthalpie et entropie de formation de l'hydrure. Fukada et al. [58] proposent une amélioration du modèle précédent en tenant compte des variations de l'enthalpie de formation avec la concentration :

$$\ln\left(\frac{p_{eq}}{p^0}\right) = \frac{\Delta H(_{H/M})}{R_u T} - \frac{\Delta S}{R} \tag{5.2}$$

avec

$$\Delta H(_{H/M}) = \sum_{i=0}^{3} a_i c^i_{(H/M)} \tag{5.3}$$

Les a_i sont des coefficients obtenus par lissage des courbes expérimentales.

a_i	0	1	2	3
$(H/M)^i$	-127.7	45.96	10.28	-5.708

5.1 MODÈLE DE LACHER (1937) ET SES MODÈLES DÉRIVÉS

5.1.1 MODÈLE DE LACHER

Depuis la fin du XIX^{ème} siècle, le palladium est connu pour absorber de grandes quantités d'hydrogène. En 1937, Lacher propose un modèle d'équilibre liant la concentration d'hydrogène à

la pression appliquée d'hydrogène [55]. Le modèle est basé sur l'égalité entre le potentiel chimique des atomes d'hydrogène en phase gazeuse $\mu_{\frac{1}{2}H_2}$ et des atomes d'hydrogène en phase solide μ_H.

- en phase gazeuse :

$$\mu_{\frac{1}{2}H_2} = \frac{1}{2}\mu_{H_2} = \frac{1}{2}\mu^{\circ}_{H_2} + \frac{1}{2}RT\ln\left(\frac{p_{H_2}}{p^{\circ}}\right) \tag{5.4}$$

- en phase solide :
  On considère un système où n_H atomes d'hydrogène sont indiscernables et peuvent occuper N_T sites interstitiels [59], soit une distribution statistique de Fermi-Dirac. En appelant c la concentration définie par le rapport entre n_H et N_T, l'entropie molaire partielle s'exprime :

$$S_H = R\ln\left(\frac{1-c}{c}\right) \tag{5.5}$$

  Pour introduire une interaction attractive à longue portée, l'enthalpie molaire partielle est écrite sous la forme :

$$H_H = a - bc \tag{5.6}$$

  Ainsi pour une température donnée :

$$\mu_H = a' - bc + RT\ln\left(\frac{c}{1-c}\right) \tag{5.7}$$

  La température critique est obtenue pour :

$$\frac{\partial\mu_H}{\partial c} = 0 \qquad \text{et} \qquad \frac{\partial^2\mu_H}{\partial c^2} = 0 \tag{5.8}$$

  Ainsi le point critique est obtenu pour $c_c = 1/2$ et $T_c = b/(4R)$

Dans [45], Lototsky et al. énoncent l'équation de Lacher [55] suivante :

$$\ln\left(\frac{p_{eq}}{p^{\circ}}\right) = \frac{\Delta H_0}{RT} - \frac{\Delta S_0}{R} + 2\ln\left(\frac{c}{1-c}\right) - 8\frac{T_c}{T}c \tag{5.9}$$

5.1.2 Modification de Lototsky

Le modèle de Lacher tient compte des interactions H-H attractives et indirectes. Dans le cas des hydrures métalliques, les répulsions H-H doivent aussi être prises en compte, ce qui peut se faire en considérant les phases condensées comme des gaz de Van der Waals [45]. Ceci conduit Lototsky et al. [45] à proposer l'équation 5.10 en appliquant le modèle de Hill de Boer :

$$\ln\left(\frac{p_{eq}}{p^{\circ}}\right) = \frac{\Delta H^0}{RT} - \frac{\Delta S^0}{R} + 2\ln\left(\frac{c}{1-c}\right) - \frac{27}{2}\frac{T_c}{T}c + 2\left(\frac{c}{1-c}\right) \tag{5.10}$$

Cette expression permet de prendre en compte le caractère asymétrique des courbes PCI avec comme valeurs de ΔH^0 et ΔS^0 :

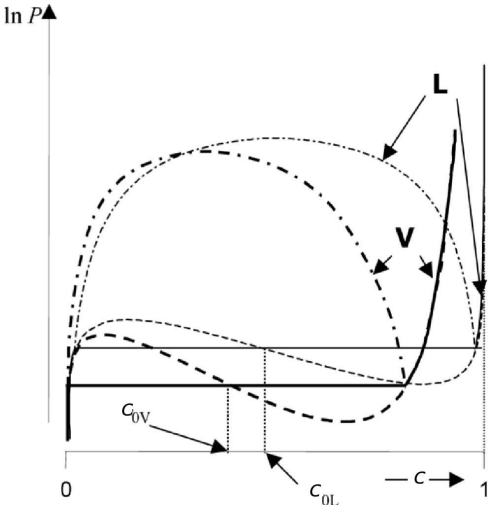


Fig. 5.1: *Modèle de Larcher (**L**) et modèle de Van der Waals (**V**) des phases condensées*

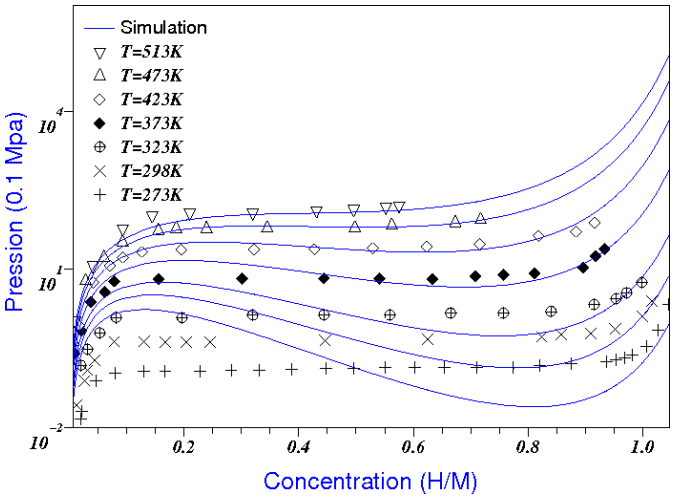


Fig. 5.2: *— simulations de (5.10) avec les valeurs et points expérimentaux donnés par [45]*

$$\Delta H^0 = \Delta H_0 - \frac{27}{2} R T_c c_{0v} \tag{5.11a}$$

$$\Delta S^0 = \Delta S_0 - 2R \left[\ln\left(\frac{c_{0v}}{1-c_{0v}}\right) + \frac{c_{0v}}{1-c_{0v}} \right] \tag{5.11b}$$

avec c_{0v}, la concentration à mi-plateau et dépendant de la température. La Fig. 5.1 présente un schéma du modèle de Lacher et de sa modification par Lototsky (modèle de Van der Waals). Ces deux modèles ne présentent pas une évolution monotone de la pression d'équilibre en fonction de la concentration (cf courbes en pointillés). Une droite est alors ajoutée pour décrire la pression d'équilibre dans le domaine biphasé. Les simulations de (5.10) sont présentées sur la Fig. 5.2 et exposent cette même caractéristique. Seule l'isotherme à $T = T_c$ présente une évolution monotone de la pression vis-à-vis de la concentration. Cette expression de Lototsky est notamment reprise par Sato et Yartys [42] pour la modélisation des courbes PCI du CIM $LaNi_5Sn$.

Ce modèle permet de décrire des courbes PCI à deux domaines de transformation de phase [44, 45].

5.1.3 Autres extensions

Suivant d'autres approximations, Beeri et al. [50] proposent deux autres formulations du modèle de Lacher

1. Suivant l'approximation de Bragg-Williams B.W. :

$$\ln\left(\frac{p_{eq}}{p^\circ}\right) = \frac{\Delta H_0}{RT} - \frac{\Delta S_0}{R} \ldots + 2\ln\left(\frac{c}{1-c}\right) + \frac{2z\eta}{kT}\left(c - \frac{1}{2}\right) \tag{5.12}$$

avec z, le nombre de sites H les plus proches autour d'un site H du réseau interstitiel, η, un terme d'énergie d'interaction atomique H-H et k, la constante de Boltzmann ($R = kN_A$, $N_A = 6.022\ 10^{23}$ étant le nombre d'Avogadro)

2. suivant l'approximation "Quasi Chimique Q.C." :

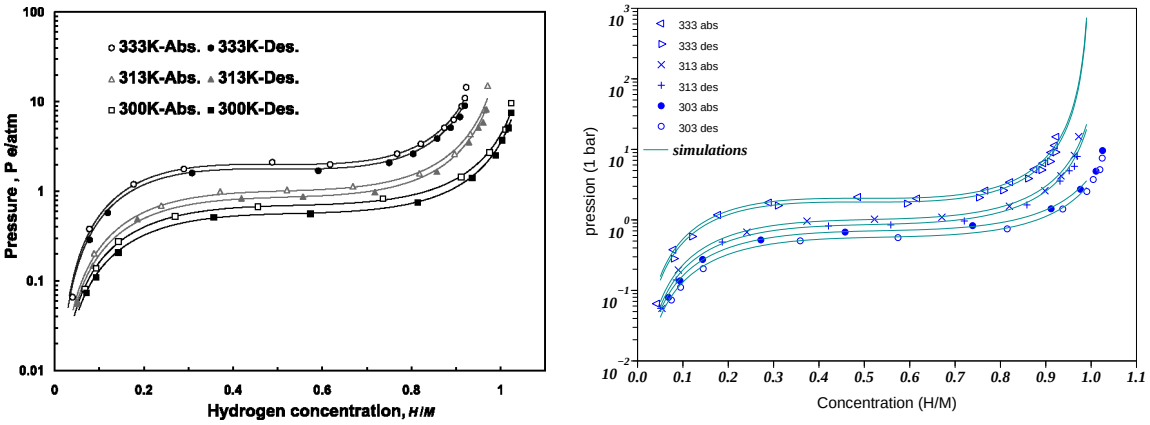
$$\ln\left(\frac{p_{eq}}{p^\circ}\right) = \frac{\Delta H_0}{RT} - \frac{\Delta S_0}{R} \ldots \\ \ldots + \frac{z\eta}{kT} + 2(1-z)\ln\left(\frac{c}{1-c}\right) + 2z\ln\left(\frac{2Kc-1+\beta}{1-\beta}\right) \quad (5.13)$$

où K est une constante liée à l'énergie :

$$K = 1 - \exp\left(-\frac{\eta}{kT}\right) \quad (5.14)$$

et

$$\beta = \sqrt{1-4c(1-c)K} \quad (5.15)$$



(a) Simulations présentées par Feng et al. [60]

(b) Simulations réalisées sous Scilab

Fig. 5.3: *Simulation du modèle présenté par Feng et al. [60] et appliquée au* $\mathrm{LaNi_{4.7}Al_{0.3}}$

De même, Feng et al. proposent un modèle similaire à celui de Lacher dont la formulation peut être résumée par l'équation suivante :

$$\ln(p_{eq}) = \frac{2}{c_\beta - c_\alpha}\left[\frac{A_0 + A_1 T}{RT} + \ln\left(\frac{c}{c_m - c}\right) + \frac{\gamma}{RT}\frac{c}{c_m}\right] \quad (5.16)$$

Les simulations effectuées avec les valeurs données par les auteurs donnent des résultats très satisfaisants Fig. 5.3.

5.2 Modèles sans transition de phase

5.2.1 Modèle de Bjurström et Suda

Dans son étude des modèles PCI-PCT [37], Pons présente le modèle développé par Bjurström et Suda [61]. La concentration en ratio atome d'hydrogène par unité formulaire de métal $c_{(H/M)}$

s'écrit :

$$c_{(H/M)} = \frac{a_1 a_2 \exp\left(\frac{RT\ln\left(\frac{p}{p^0}\right)}{a_3}\right)}{1+a_2\exp\left(\frac{RT\ln\left(\frac{p}{p^0}\right)}{a_3}\right)} + \frac{a_4 a_5 \exp\left(\frac{RT\ln\left(\frac{p}{p^0}\right)}{a_6}\right)}{1+a_5\exp\left(\frac{RT\ln\left(\frac{p}{p^0}\right)}{a_6}\right)} \tag{5.17}$$

où p_0 la pression à mi-plateau est donnée par la relation de Van't Hoff :

$$\ln(p_0) = A_{a/d} - \frac{B}{T} \tag{5.18}$$

L'indice "$_a$" signifie absorption et "$_d$" désorption.

5.2.2 Modèle de Pons

5.2.2.1 Introduction au modèle de Pons

Afin de modéliser les diagrammes PCI-PCT, les modèles suivants sont basés sur un terme de dépendance thermique (la loi de Van't Hoff) et d'un autre terme dépendant de la concentration pour l'expression de p_{eq} :

$$\ln\left(\frac{p_{eq}}{p^0}\right) = g(T) + f(c_{(H/M)}) \tag{5.19}$$

avec :

$$g(T) = A_{a/d} - \frac{B}{T} \tag{5.20}$$

Nishizaki et al. [62] proposent en 1983 un modèle repris par Sun et Deng [63, 64] avec pour expression de $f(c_{(H/M)})$:

$$f(c_{(H/M)}) = F_{a/d}\tan\left[\pi\frac{c_{(H/M)} - c^0_{(H/M)}}{c^{max}_{(H/M)}}\right] \tag{5.21}$$

$$\Rightarrow \ln\left(\frac{p_{eq}}{p^0}\right) = A_{a/d} - \frac{B}{T} + F_{a/d}\tan\left[\pi\frac{c_{(H/M)} - c^0_{(H/M)}}{c^{max}_{(H/M)}}\right] \tag{5.22}$$

Récemment, Muthukumar et al. [65] utilisent une expression dérivée de l'équation précédente afin de prendre en compte l'hystérésis :

$$\ln\left(\frac{p_{eq}}{p^0}\right) = \frac{\Delta H^f}{RT} - \frac{\Delta S^f}{R} + (\phi_s \pm \phi_0)\tan\left[\pi\left(\frac{x}{x_f} - \frac{1}{2}\right)\right] \pm \frac{\phi}{2} \tag{5.23}$$

avec x la fraction massique d'hydrogène absorbé et x_f correspondant à son état final.

5.2.2.2 MODÈLE DE PONS

$$\ln\left(\frac{p_{eq}}{p^0}\right) =) \quad = \quad A'_{a/d} - \frac{B}{T} + C_{a/d}c'_{(H/M)} \cdots \\ \cdots + D_{a/d}\left\{\tan\left[\frac{\pi}{2}\frac{c'_{(H/M)}}{c^{max}_{(H/M)}}\right]\right\}^{n} + E_{a/d}\left\{\tan\left[\frac{\pi}{2}\frac{c'_{(H/M)}}{c^{max}_{(H/M)}}\right]\right\}^{-n} \quad (5.24)$$

Pour ce qui est des coefficients :

$$c'_{(H/M)} = c_{(H/M)} - c_{(h/m)} \quad (5.25)$$

$$A_{a/d} = A'_{a/d} + C_{a/d} + D_{a/d} + E_{a/d} \quad (5.26)$$

5.2.2.3 ÉVOLUTION DU MODÈLE DE PONS

Dans son rapport de DRT, Roskwas [66] utilise le modèle de Pons avec notamment quelques modifications. Le modèle original présente deux fonctions $\tan$ élevées à la puissance n et $-n$, installant une symétrie dans la courbe PCI. Cependant, pour rendre mieux compte des courbes expérimentales, Roskwas introduit un nouveau coefficient $-m$ pour la puissance du deuxième terme en $\tan$:

$$\ln\left(\frac{p_{eq}}{p^0}\right) = \quad = \quad A'_{a/d} - \frac{B}{T} + C_{a/d}c'_{(H/M)} \cdots \\ \cdots + D_{a/d}\left\{\tan\left[\frac{\pi}{2}\frac{c'_{(H/M)}}{c^{max}_{(H/M)}}\right]\right\}^{n} + E_{a/d}\left\{\tan\left[\frac{\pi}{2}\frac{c'_{(H/M)}}{c^{max}_{(H/M)}}\right]\right\}^{-m} \quad (5.27)$$

Sous cette forme, le modèle est également utilisé par Botzung et al. [67] pour la modélisation des courbes PCI dans le cadre de simulation de validation du stockage d'hydrogène avec des hydrures métalliques.

5.2.3 COURBES PCI POLYNOMIALES

Comme dans le cas précédent du modèle de Pons, la pression d'équilibre dépendant de deux fonctions à variable séparable, $g(T)$ et $f(\mathrm{H/M})$. Il s'agit cette fois encore de la somme de ces fonctions :

$$\ln\left(\frac{p_{eq}}{p^0}\right) = g(T) + fc_{(H/M)} \quad (5.28)$$

mais exprimée sous forme exponentielle [68] :

$$\frac{p_{eq}}{p^0} = \exp\left[g(T)\right]\exp\left[fc_{(H/M)}\right] = \tilde{f}c_{(H/M)}\exp\left[g(T)\right] \quad (5.29)$$

avec :

$$\tilde{f}c_{(H/M)} = \sum_{i=0}^{n} a_i c^i_{(H/M)} \quad (5.30)$$

$$g(T) = \frac{\Delta H_f}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right) \quad (5.31)$$

L'allure des courbes PCI impose de prendre une valeur impaire pour n. Plusieurs publications présentent des modèles avec $n = 5$ [68, 69], $n = 7$ [70] et $n = 9$ [71–74] pour l'absorption et/ou la désorption.

5.3 MODÈLES AVEC TRANSITION DE PHASE

5.3.1 DROITE AVEC PENTE

Gopal [75], puis Mazundar [76], donnent une expression linéaire de la pression d'équilibre vis à vis de la concentration :

$$\ln\left(\frac{p_{eq}}{p^0}\right) = \frac{\Delta H^f}{RT} - \frac{\Delta S^f}{R} + \frac{\partial p_{eq}}{\partial c}\left(\frac{c - \dfrac{c^*_\alpha + c^*_\beta}{2}}{c^*_\beta - c^*_\alpha}\right) + \begin{cases} \ln\left(\frac{p_{\alpha\to\beta}}{p_{\beta\to\alpha}}\right) & \text{absorption} \\ 0 & \text{désorption} \end{cases} \quad \text{si} \tag{5.32}$$

5.3.2 MODÈLE DE ZHOU

Zhou et al. [36,77,78] séparent les courbes PCI en trois domaines Fig. 3.2. Ils supposent que les premier et troisième segments (I et III) de la courbe sont contrôlés par la solubilité des atomes d'hydrogène dans les phases α et β. Le second segment (II) est, quant à lui, contrôlé par la transition de phase.

Pour les domaines I et III, c est définie comme fonction de p et T par :

$$c = A_p(p)^{\gamma/2} \exp\left(-\frac{\gamma \bar{V}_H p}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\gamma \Delta H_s}{RT}\right) \tag{5.33}$$

avec γ le coefficient d'activité de l'hydrogène et $\bar{V}_H$ le volume molaire partiel de l'hydrogène. A_p est un coefficient.
Dans le domaine biphasé II, la relation entre la pression p, la concentration c et la température T s'écrit :

$$\ln p = \frac{\Delta H^f}{RT} - \frac{\Delta S^f}{R} + f_s(c - c_{mil}) \tag{5.34}$$

avec :

$$f_s = \frac{\ln p - \ln p_{mil}}{c - c_{mil}} \tag{5.35}$$

où c_{mil} et p_{mil} sont la concentration et la pression en milieu de "plateau". Ce modèle permet de décrire le domaine de transformation de phase ($c^*_\alpha \leq c \leq c^*_\beta$). Il correspond à une courbe PCI avec pente constante de coefficient directeur f_s.

Finalement, pour la partie II :

$$\ln\left(\frac{p_{eq}}{p^0}\right) = \frac{\Delta H^f}{RT} - \frac{\Delta S^f}{R} + \left[(f_s)_{T_0} - k(T_0 - T)\right](c - c_{mil}) \tag{5.36}$$

Ce modèle présente l'avantage de distinguer les domaines monophasés du domaine biphasé.

6. THERMODYNAMIQUE D'UN SYSTÈME OUVERT BIPHASÉ

Les chapitres précédents nous ont permis de décrire les courbes PCI. Nous avons également vu différentes modélisations de ces courbes. Cependant, la distinction entre les différentes phases qui apparaissent au cours de l'absorption d'hydrogène est rarement faite.

Dans ce chapitre nous proposons un modèle thermodynamique des courbes d'équilibre Pression Composition Isothermes (PCI) en nous plaçant dans le cadre d'un système ouvert biphasé [38, 79]. Un composé intermétallique pulvérulent capable d'absorber de l'hydrogène en grande quantité, échange des atomes d'hydrogène avec l'interface gazeuse en fonction des paramètres extérieurs de pression et de température tout en dépendant aussi, de la concentration d'hydrogène absorbé. Suivant ces conditions, nous pouvons distinguer plusieurs phases dans le matériau : une solution solide (phase α), une phase d'hydrure (phase β) ainsi qu'un mélange des deux phases tel que décrit dans la partie 3.1. Nous avons donc affaire à un système ouvert (échange d'atomes d'hydrogène) biphasé (phases α et β) : une phase gazeuse (hydrogène H_2) + deux phases solides α et β.

FORMALISME

Afin de préciser les notions de concentration d'hydrogène, les notations suivantes sont adoptées. Soient n_H le nombre d'atomes d'hydrogène sur les sites interstitiels et n_{Me} le nombre d'atomes métalliques. On note alors (H/M), la concentration définie par :

$$c_{(H/M)} = \frac{n_H}{n_{Me}} \tag{6.1}$$

Soit z_M le nombre total de sites interstitiels accessibles à l'hydrogène par atome métallique. On note alors c la fraction moyenne d'atomes d'hydrogène en solution interstitielle :

$$c = \frac{(c_{(H/M)})}{z_M} = \frac{n_H}{z_M n_{Me}} = \frac{n_H}{N_T} \tag{6.2}$$

ce qui représente la concentration sous la forme de la fraction des sites occupés (n_H) sur tous les sites disponibles du sous-réseau interstitiel $N_T = z_M n_{Me}$ [11]. Quand tous les sites sont occupés, $c = 1$ et dans le cas d'un métal vide d'hydrogène $c = 0$.

Les atomes d'hydrogène occupent soit les sites de la phase α, soit les sites de la phases β. En appelant, N_α le nombre de sites en phase α et N_β le nombre de sites en phase β nous avons alors :

$$N_\alpha + N_\beta = N_T \tag{6.3}$$

La concentration c peut alors être composée des concentrations propres à chaque phase c_α et c_β. En effet, en appelant n_{H^α} (resp. n_{H^β}) le nombre d'atomes d'hydrogène présents dans les sites interstitiels de la phase α (resp. β)

$$n_H = n_{H^\alpha} + n_{H^\beta}, \tag{6.4}$$

et en définissant c_α et c_β par :

$$c_\alpha = \frac{n_{H^\alpha}}{N_\alpha} \tag{6.5a}$$

$$c_\beta = \frac{n_{H^\beta}}{N_\beta} \tag{6.5b}$$

nous avons alors :

$$c = \frac{n_H}{N_T} = \frac{n_{H^\alpha}}{N_T} + \frac{n_{H^\beta}}{N_T} \tag{6.6}$$

$$= \frac{N_\alpha}{N_T}\frac{n_{H^\alpha}}{N_\alpha} + \frac{N_\beta}{N_T}\frac{n_{H^\beta}}{N_\beta} \tag{6.7}$$

$$= \frac{N_\alpha}{N_T}c_\alpha + \frac{N_\beta}{N_T}c_\beta \tag{6.8}$$

Soit alors ω, la fraction relative de sites interstitiels occupés par la phase β :

$$\omega = \frac{N_\beta}{N_T} \qquad (6.3) \quad \Rightarrow \quad (1-\omega) = \frac{N_\alpha}{N_T} \tag{6.9}$$

La concentration c s'exprime alors par :

$$c = (1-\omega)c_\alpha + \omega c_\beta \tag{6.10}$$

Pour $\omega = 0$, tout le composé intermétallique est en phase α ($N_\alpha = N_T$ et $N_\beta = 0$).
Pour $\omega = 1$, tout le composé intermétallique est en phase β ($N_\alpha = 0$ et $N_\beta = N_T$).

6.1 Énergie de déformation

Des progrès significatifs ont été faits pour la modélisation de la formation (ou décomposition d'hydrure) avec l'étude thermodynamique des systèmes ouverts biphasés. Dans cette étude [38, 79] adaptée aux systèmes M-H_2, Schwarz et Khachaturyan discutent de l'importance de l'énergie élastique de déformation du réseau cristallin due à l'absorption d'atomes d'hydrogène dans des sites interstitiels conformément à la loi de Vegard (dépendance linéaire des paramètres de maille vis-à-vis de la concentration). Le modèle thermodynamique est alors modifié pour prendre en compte les effets de cette énergie de déformation (modèle cohérent), source de l'hystéresis.

Dans le cadre de la thermodynamique classique, un système biphasé (phases α et β) est en équilibre thermodynamique avec un gaz d'atomes interstitiels si les potentiels chimiques μ_α et μ_β des atomes interstitiels des phases solides α et β sont égaux au potentiel chimique $\mu_g(p,T)$ des atomes d'hydrogène de la phase gazeuse [38] :

$$\mu_\alpha(c_\alpha) = \mu_\beta(c_\beta) = \mu_g(p,T) \tag{6.11}$$

Lorsque les phases α et β coexistent, la variance est alors de 1 par la présence de 2 constituants, l'hydrogène et le métal et la présence de 3 phases, 2 étant solides (α, β) et la troisième étant gazeuse (H_2). Ainsi, dans cette description de la thermodynamique classique, l'absorption se fait à pression constante [11]. Cependant, la théorie de l'inclusion présentée par Eshelby [80] conduit à donner une expression quadratique.Ainsi pour chaque domaine homogène de solutions solides α et β, l'énergie totale élastique d'Eshelby est :

$$E_\alpha = 2N_\alpha \nu_0 G_s \frac{1+\sigma}{1-\sigma} \varepsilon_0^2 c_\alpha (1-c_\alpha) \tag{6.12a}$$

$$E_\beta = 2N_\beta \nu_0 G_s \frac{1+\sigma}{1-\sigma} \varepsilon_0^2 c_\beta (1-c_\beta) \tag{6.12b}$$

avec $\nu_0 = V_T/N$, G_s le module de cisaillement et σ le coefficient de Poisson.

En omettant le couplage mécanique entre les phases α et β, l'énergie élastique du domaine biphasé est donnée par une simple loi des mélanges :

$$E_{incoh} = \frac{N_\beta}{N_T} E_\alpha + \frac{N_\alpha}{N_T} E_\beta \overset{(6.9)}{=} (1-\omega) E_\alpha + \omega E_\beta \tag{6.13}$$

Schwarz et Kachaturyan [79] précisent alors que l'énergie de déformation due à la contrainte élastique générée par la formation de la phase β dans la phase α s'exprime par :

$$E_{\alpha/\beta} = 2N\nu_0 G_s \frac{1+\sigma}{1-\sigma} \varepsilon^2 \omega (1-\omega) \tag{6.14}$$

Pour une solution solide de maille cubique de paramètre a, le tenseur homogène des déformations $\boldsymbol{\varepsilon}_{ij}$ s'exprime :

$$\varepsilon_{ij} = \delta_{ij} \varepsilon_0 c \tag{6.15}$$

avec δ_{ij} le symbole de Kronecker, ce qui conduit à :

$$a = (1 + \varepsilon_0 c) a^0 \tag{6.16}$$

a^0 étant le paramètre de maille de l'intermétallique vide de tout atome d'hydrogène. Dans les cas des phases α et β :

$$a_\alpha = (1 + \varepsilon_0 c_\alpha) a_\alpha^0 \qquad \text{et} \qquad a_\beta = (1 + \varepsilon_0 c_\beta) a_\beta^0 \tag{6.17}$$

La déformation liée à la transformation de phase devient alors :

$$\varepsilon = \frac{a_\beta - a_\alpha}{a_\alpha} \tag{6.18}$$

$$= \frac{(1+\varepsilon_0 c_\beta) a_\beta^0 - (1+\varepsilon_0 c_\alpha) a_\alpha^0}{(1+\varepsilon_0 c_\alpha) a_\alpha^0} \tag{6.19}$$

$$= \frac{a_\beta^0 - a_\alpha^0 + \varepsilon_0 (c_\beta a_\beta^0 - c_\alpha a_\alpha^0)}{(1+\varepsilon_0 c_\alpha) a_\alpha^0} \tag{6.20}$$

En négligeant les termes quadratiques en ε_0, Schwarz et Kachaturyan [79] estiment que :

$$\varepsilon \approx \varepsilon_0 (c_\beta - c_\alpha) \tag{6.21}$$

Ainsi, l'énergie totale du mélange cohérent biphasé est :

$$E_{coh} = E_\alpha + E_\beta + E_{\alpha/\beta} \tag{6.22}$$

$$E_{coh} = 2N\nu_0 G_s \frac{1+\sigma}{1-\sigma}\varepsilon_0^2 \Big[(1-\omega)c_\alpha(1-c_\alpha) + \omega c_\beta(1-c_\beta) + (c_\beta - c_\alpha)^2\omega(1-\omega)\Big] \tag{6.23}$$

expression qui se simplifie par l'utilisation de (6.10), les détails figurant en annexe B.4.1 :

$$E_{coh} = 2N\nu_0 G_s \frac{1+\sigma}{1-\sigma}\varepsilon_0^2 c(1-c) \tag{6.24}$$

6.2 Système ouvert biphasé

Pour chaque phase, l'énergie libre de Gibbs $G_\alpha(p,T,c)$ (resp. $G_\beta(p,T,c)$) par unités de sites interstitiels est la somme :

1. de l'énergie libre "chimique" $g_\alpha(p,T,c)$ (resp. $g_\alpha(p,T,c)$) de la phase α (resp. β) non déformée où les atomes d'hydrogène occupent des positions du réseau libre de site interstitiels [79]
2. de l'énergie élastique générée par la distribution aléatoire des défauts locaux (atomes interstitiels).

$$G_\alpha(p,T,c) = g_\alpha(p,T,c) + Ac(1-c) \tag{6.25a}$$
$$G_\beta(p,T,c) = g_\beta(p,T,c) + Ac(1-c) \tag{6.25b}$$

L'énergie libre de Gibbs du domaine cohérent $\alpha+\beta$ est donnée par :

$$G_{coh}(P,T;c_\alpha,c_\beta,\omega) = (1-\omega)g_\alpha(P,T,c_\alpha) + \omega g_\beta(P,T,c_\beta) + Ac(1-c) \tag{6.26}$$

Contrairement à un système clos où c est constant, le terme d'énergie élastique d'interaction de phase $Ac(1-c)$ ne peut pas être négligé dans le calcul de minimisation de l'énergie libre. Dans le cas du système clos, le diagramme de phase du modèle cohérent est directement déduit de l'énergie libre de Gibbs "chimique". En revanche, dans le cas du système ouvert, c n'est pas constant et devient un paramètre thermodynamique interne. La concentration varie jusqu'à ce que le potentiel chimique des atomes interstitiels de la phase solide μ_c soit en équilibre avec le potentiel chimique des atomes d'hydrogène gazeux μ_g. On construit alors par transformation de Legendre (cf partie annexe B.3) la fonction Ω_{coh} définie par :

$$\Omega_{coh}(P,T;c_\alpha,c_\beta,\omega) = G_{coh}(P,T;c_\alpha,c_\beta,\omega) - \mu_g c(c_\alpha,c_\beta,\omega) \tag{6.27}$$

6.3 Inégalité de Clausius-Duhem

Pour justifier la construction du potentiel thermodynamique Ω_{coh} [1], reprenons l'inégalité de Clausius-Duhem relative au milieu ouvert aux molécules d'hydrogène gazeux :

$$\sigma_{ij}\frac{\mathrm{d}\varepsilon_{ij}}{\mathrm{d}t} - \mathrm{div}\left(\mu_g\overrightarrow{\phi_{H_2}}\right) - \frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}t} \geq 0 \tag{6.28}$$

1. lettre de O. Coussy, rapporteur de cette thèse

avec σ_{ij} les composantes du tenseur des contraintes auxquelles le système est soumis, $\overrightarrow{\phi_{H_2}}$ le vecteur flux molaire de gaz et F l'énergie libre de Helmholtz du système ouvert. Or

$$-\operatorname{div}\left(\mu_g\overrightarrow{\phi_{H_2}}\right) = -\mu_g\operatorname{div}\left(\overrightarrow{\phi_{H_2}}\right) - \overrightarrow{\phi_{H_2}}.\vec{\operatorname{grad}}\left(\mu_g\right) \tag{6.29}$$

Le terme $\overrightarrow{\phi_{H_2}}.\overrightarrow{\nabla}\left[\mu_g\right]$ s'identifie à la dissipation associée au transport du gaz dans le milieu poreux. Ce terme est donc positif. En substituant (6.29) dans (6.28) et en ne conservant que la dissipation liée au système ouvert :

$$\sigma_{ij}\frac{\mathrm{d}\varepsilon_{ij}}{\mathrm{d}t} - \mu_g\nabla\left[\overrightarrow{\phi_{H_2}}\right] - \frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}t} \geq 0 \tag{6.30}$$

Le lien entre la variation de la densité de moles rapportée au volume hors tout du milieu poreux n_g et le flux molaire de gaz est établi par l'équation de continuité appliquée à un volume élémentaire représentatif (VER) :

$$\frac{dn_g}{dt} + \operatorname{div}\left(\overrightarrow{\phi_{H_2}}\right) = -\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t} \qquad \text{d'où} \tag{6.31}$$

$$\sigma_{ij}\frac{\mathrm{d}\varepsilon_{ij}}{\mathrm{d}t} + \mu_g\frac{\mathrm{d}n_g}{\mathrm{d}t} + \mu_g\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t} - \frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}t} \geq 0 \tag{6.32}$$

L'énergie de Helmholtz étant fonction de $(\varepsilon_{ij}, n_g, c, \omega)$: $F = F(\varepsilon_{ij}, n_g, c, \omega)$

$$dF = \frac{\partial F}{\partial\varepsilon_{ij}}d\varepsilon_{ij} + \frac{\partial F}{\partial n_g}dn_g + \frac{\partial F}{\partial c}dc + \frac{\partial F}{\partial\omega}d\omega \tag{6.33}$$

L'inégalité de Clausius-Duhem prend alors la forme suivante :

$$\left(\sigma_{ij} - \frac{\partial F}{\partial\varepsilon_{ij}}\right)\frac{\mathrm{d}\varepsilon_{ij}}{\mathrm{d}t} + \left(\mu_g - \frac{\partial F}{\partial n_g}\right)\frac{\mathrm{d}n_g}{\mathrm{d}t} + \left(\mu_g - \frac{\partial F}{\partial c}\right)\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t} - \frac{\partial F}{\partial\omega}\frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}t} \geq 0 \tag{6.34}$$

En absence d'absorption $(dc = 0)$ et de changement de phase $(d\omega = 0)$, il n'y a pas de dissipation donc réversibilité :

$$\left(\sigma_{ij} - \frac{\partial F}{\partial\varepsilon_{ij}}\right)\frac{\mathrm{d}\varepsilon_{ij}}{\mathrm{d}t} + \left(\mu_g - \frac{\partial F}{\partial n_g}\right)\frac{\mathrm{d}n_g}{\mathrm{d}t} = 0 \tag{6.35}$$

d'où peuvent être extraites les deux équations d'état :

$$\sigma_{ij} = \frac{\partial F}{\partial\varepsilon_{ij}} \qquad \text{et} \qquad \mu_g = \frac{\partial F}{\partial n_g} \tag{6.36}$$

L'axiome de l'état local étend les équations d'état (6.36) aux évolutions dissipatives, ce qui, rapporté à l'inégalité (6.34), permet d'écrire :

$$\underbrace{\left(\mu_g - \frac{\partial F}{\partial c}\right)}_{\Pi_c}\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t} + \underbrace{\left(-\frac{\partial F}{\partial\omega}\right)}_{\Pi_\omega}\frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}t} \geq 0 \tag{6.37}$$

$$\Leftrightarrow \quad \Pi_c\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t} + \Pi_\omega\frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}t} \geq 0 \qquad \text{avec} \qquad \Pi_c = \mu_g - \frac{\partial F}{\partial c} \quad \text{et} \quad \Pi_\omega = -\frac{\partial F}{\partial\omega} \tag{6.38}$$

Les forces thermodynamiques Π_c et Π_ω sont les forces régissant respectivement l'absorption et le changement de phases $\alpha \rightarrow \beta$ (solution solide $\rightarrow$ hydrure). Le coût $\mathrm{d}D$ en énergie pour l'absorption de $\mathrm{d}c$ moles d'hydrogène et l'augmentation de $\mathrm{d}\omega$ de la fraction de phase d'hydrure β est donné par

$$\mathrm{d}D = \mathrm{d}\left(\mu_g c - F\right)_{(\varepsilon_{ij}, n_g)} \tag{6.39}$$

pour ε_{ij} et n_g fixés (et donc pression p_g et potentiel μ_g de gaz fixés). La variation de $\mathrm{d}F$ à ε_{ij} et n_g fixés de l'énergie libre de Helmholtz s'identifie à la variation d'énergie de Gibbs $\mathrm{d}G$ du mélange des phases α et β (voir transformations de Legendre en partie annexe B.3), d'où la définition du potentiel Ω_{coh} :

$$\Omega_{coh} = G_{coh} - \mu_g c \tag{6.40}$$

La positivité de l'incrément de dissipation stipulée par (6.37) se réécrit sous la forme :

$$d\Omega_{coh} = -\Pi_c dc - \Pi_\omega d\omega \leq 0 \tag{6.41}$$

Ainsi, par le second principe de la thermodynamique, l'énergie libre du système ouvert biphasé Ω_{coh} ne peut que décroître. A ε_{ij} et n_g fixés, rechercher la position stable du système correspond donc à minimiser $\Omega_{coh}(c_\alpha, c_\beta, \omega)$.

6.4 MINIMISATION DE Ω_{coh}

Les valeurs de c_α, c_β et ω peuvent être obtenues par minimisation de Ω_{coh} par rapport à ces trois mêmes paramètres. Pour la minimisation de Ω_{coh} par rapport à ω, nous pouvons écrire :

$$\begin{aligned} \Omega_{coh} &= (1-\omega) g_\alpha(c_\alpha) + \omega g_\beta(c_\beta) + Ac(1-c) - \mu c & (6.42)\\ &= \phi_0(c_\alpha) + \phi_1(c_\alpha, c_\beta)\omega + \phi_2(c_\alpha, c_\beta)\omega^2 & (6.43) \end{aligned}$$

avec :

$$\begin{aligned} \phi_0(c_\alpha) &= g_\alpha(c_\alpha) + Ac_\alpha(1-c_\alpha) & (6.44a)\\ \phi_1(c_\alpha, c_\beta) &= (c_\beta - c_\alpha)\left[\frac{g_\beta(c_\beta) - g_\alpha(c_\alpha)}{(c_\beta - c_\alpha)} + A(1-2c_\alpha) - \mu_c\right] & (6.44b)\\ \phi_2(c_\alpha, c_\beta) &= -A(c_\beta^2 - c_\alpha^2) & (6.44c) \end{aligned}$$

Dans le cas étudié, l'énergie de déformation du système cohérent conduit à un système hystérétique $A > 0$ ce qui donne $\phi_2 < 0$. La Fig. 6.1 présente alors les 3 cas possibles a, b et c. Les courbes a et c n'ont qu'un seul minimum ce qui signifie qu'une seule phase stable peut exister : la phase α pour a et la phase β pour c.

La courbe b présente deux minima : $\omega = 0$ et $\omega = 1$, séparés par $\omega = \omega^*$. La transformation α donne β requiert la formation d'un domaine biphasé de fraction atomique ω^*. Ceci nécessite une augmentation spontanée de l'énergie libre de l'ordre de $(V/a^3)G(c_\alpha, c_\beta, \omega^*)$, ce qui est interdit par le second principe de la thermodynamique. Ceci implique que la loi des mélanges pour un système ouvert cohérent est inapplicable.

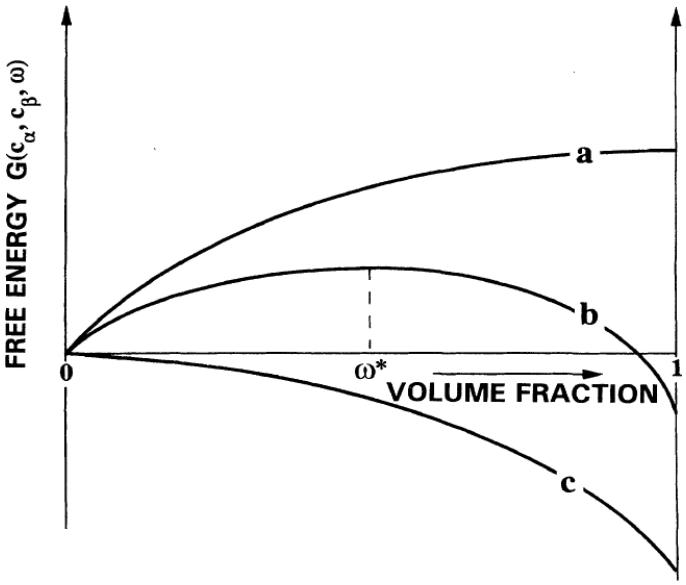


Fig. 6.1: *Schéma présentant la dépendance de l'énergie libre du système biphasé vis-à-vis de la fraction atomique ω*

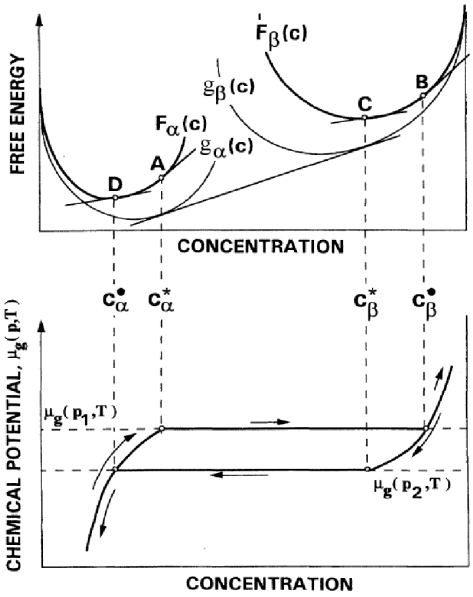


Fig. 6.2: *Énergies libres des solutions solides et potentiel chimique de la phase gazeuse*

Puisque la barrière d'énergie libre entre les phases α et β sont insurmontables par simples fluctuations thermiques (trop faibles), la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ ne peut commencer tant que $\phi_1(c_\alpha, c_\beta) > 0$. Si μ_c augmente, ϕ_1 décroît et la phase α perd sa stabilité quand ϕ_1 s'annule. Pour que $\omega = 0$ cesse d'être le minimum de Ω_{coh}, il faut que $\phi_1(c_\alpha, c_\beta) = 0$, ce qui entraîne :

$$\frac{g_\beta(c_\beta) - g_\alpha(c_\alpha)}{(c_\beta - c_\alpha)} + A(1 - 2c_\alpha) - \mu_c > 0 \tag{6.45}$$

Ainsi la fin de l'état monophasé α où $\mu_c = \mu_\alpha$ est donné par :

$$\frac{g_\beta(c_\beta) - g_\alpha(c_\alpha)}{(c_\beta - c_\alpha)} + A(1 - 2c_\alpha) - \mu_\alpha = 0 \tag{6.46}$$

$$\text{or} \qquad \mu_\alpha(c_\alpha) = \frac{\partial(N_T G_\alpha)}{\partial n_{H^\alpha}} = \frac{\partial G_\alpha}{\partial c_\alpha} = \frac{\partial g_\alpha}{\partial c_\alpha} + A(1 - 2c_\alpha) \tag{6.47}$$

En combinant les équations (6.46) et (6.47) :

$$\frac{g_\beta(c_\beta) - g_\alpha(c_\alpha)}{c_\beta - c_\alpha} - \frac{\partial g_\alpha}{\partial c_\alpha} = 0 \tag{6.48}$$

La Fig. 6.2 permet de mettre en évidence la construction graphique de l'équation (6.48) . On constate alors qu'il existe un domaine compris entre c^*_α et $c^\bullet_\beta$ en dehors duquel (6.48) ne peut être satisfaite. On peut alors distinguer 3 cas :

$$\Omega_{coh} = \begin{cases} g_\alpha(c_\alpha) + Ac_\alpha(1-c_\alpha) - \mu_c c_\alpha & \text{Domaine monophasé } \alpha \\ & 0 \leq c = c_\alpha \leq c_\alpha^* \\ (1-\omega)g_\alpha(c_\alpha) + \omega g_\beta(c_\beta)\ldots & \text{Domaine biphasé } \alpha+\beta \\ \ldots + Ac(1-c) - \mu_c c & c_\alpha^* \leq c = (1-\omega)c_\alpha^* + \omega c_\beta^* \leq c_\beta^* \\ g_\beta(c_\beta) + Ac_\beta(1-c_\beta) - \mu_c c_\beta & \text{Domaine monophasé } \beta \\ & c = c_\beta \geq c_\beta^* \end{cases} \tag{6.49}$$

6.5 Relation entre la pression d'équilibre et la concentration

Dans la théorie de transformation de phase des alliages à mémoire de forme, développée par exemple par Raniecki et al. [81], la force thermodynamique Π^f associée à l'avancement de la transformation de phase permet de traduire la condition d'équilibre :

$$\Pi^f = -\frac{\partial \Omega_{coh}}{\partial \omega} \qquad \Rightarrow \qquad \Pi^f = 0 \Leftrightarrow \text{équilibre} \tag{6.50}$$

En reprenant (6.37), il en est de même pour le système ouvert biphasé :

$$\Pi_c \frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t} + \Pi_\omega \frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}t} \geq 0 \qquad \Rightarrow \qquad \text{équilibre} \Leftrightarrow \begin{cases} \Pi_c = 0 \\ \text{et} \\ \Pi_\omega = 0 \end{cases} \tag{6.51}$$

6.5.1 Cas du domaine biphasé

Dans cette partie, nous considérons $c_\alpha^* \leq c \leq c_\beta^*$ avec

$$\omega = \frac{c - c_\alpha^*}{c_\beta^* - c_\alpha^*} \tag{6.52}$$

D'après les équations (6.41), (6.50) et (6.52), cette simplification impose :

$$\Pi^f = (c_\beta^* - c_\alpha^*)\Pi_c + \Pi_\omega \tag{6.53}$$

À l'équilibre, la combinaison de (6.43) avec (6.50) donne :

$$0 = \Pi^f \tag{6.54}$$

$$= \phi_1(c_\alpha^*, c_\beta^*) + 2\phi_2(c_\alpha^*, c_\beta^*)\omega \tag{6.55}$$

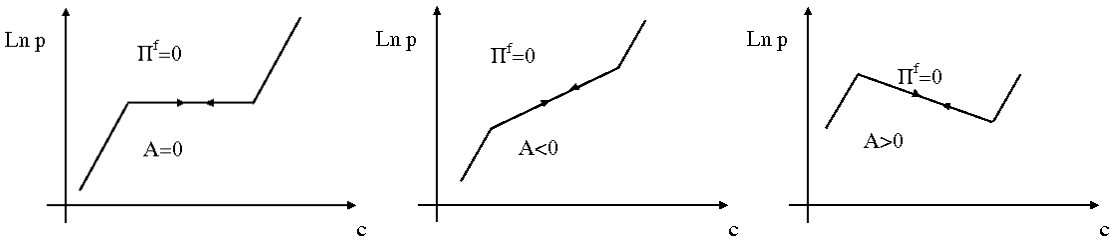
$$= (c_\beta^* - c_\alpha^*)\left[\frac{g_\beta(c_\beta^*) - g_\alpha(c_\alpha^*)}{(c_\beta^* - c_\alpha^*)} + A(1-2c_\alpha^*) - \mu_c\right] - 2A(c - c_\alpha^*)(c_\beta^* + c_\alpha^*) \tag{6.56}$$

L'état d'équilibre implique l'égalité des potentiels chimiques des atomes d'hydrogène en solution interstielle μ_c avec celui des atomes d'hydrogène en phase gazeuse $\mu_g(T,p)$:

$$\mu_c(T,c) = \mu_g(T,p) = \frac{1}{2}\mu_{H_2}(T,p) = \frac{1}{2}\mu^\circ(H_2) + \frac{1}{2}RT\ln\left(\frac{p}{p^\circ}\right) \tag{6.57}$$

L'équation d'équilibre (6.56) implique alors :

$$\frac{1}{2}\mu^{\circ}(H_2) + \frac{1}{2}RT\ln\left(\frac{p}{p^{\circ}}\right)\ldots$$
$$\ldots = \left[\frac{g_\beta(c^*_\beta) - g_\alpha(c^*_\alpha)}{(c^*_\beta - c^*_\alpha)} + A(1-2c^*_\alpha)\right] - 2A(c-c^*_\alpha)\frac{(c^*_\beta + c^*_\alpha)}{(c^*_\beta - c^*_\alpha)} \qquad (6.58)$$



(a) Cas "plateau" (b) Cas "pente" (c) Cas "hystérétique"

Fig. 6.3: *Différentes évolutions de la pression d'équilibre vis-à-vis de la concentration en fonction du terme d'interaction de phase A.*

Cela signifie que $\ln(p)$ est une fonction linéaire de la concentration c. On peut alors élargir l'étude en considérant 3 cas :

1. A=0 :
   Ce cas correspond à celui du système incohérent, où l'énergie élastique n'intervient pas dans le calcul de l'énergie de Gibbs. Il s'agit alors de la simple loi des mélanges (système de Maxwell). Le modèle présente donc un "plateau" comme illustré sur la Fig. 6.3(a)

2. A<0 :
   En choisissant $A < 0$, la pression augmente de façon linéaire avec la concentration.
3. A>0 :
   L'énergie élastique est une barrière thermodynamique pour la transformation de phase qu'il est possible de surmonter en augmentant le potentiel chimique du réservoir. Cette barrière est alors la source de l'hystérésis. Si la pression associée au début à la transformation directe $\alpha \rightarrow \beta$ est notée $p^{\alpha\rightarrow\beta}$ et celle associée au début de la transformation inverse, $p^{\beta\rightarrow\alpha}$, dans ces conditions :
   $$\Pi^f(p^{\alpha\rightarrow\beta}, \omega = 0) = 0 \qquad (6.59a)$$
   $$\Pi^f(p^{\beta\rightarrow\alpha}, \omega = 1) = 0 \qquad (6.59b)$$
   conduit à
   $$\ln\left(\frac{p^{\alpha\rightarrow\beta}}{p^{\beta\rightarrow\alpha}}\right) = \frac{4A(c^*_\beta - c^*_\alpha)}{RT} \qquad (6.60)$$
   Cette expression sert alors au calcul de l'hystérésis.

6.5.2 Cas des domaines monophasés α et β

Dans les cas monophasés, $d\omega = 0$. D'après (6.41), l'état d'équilibre est donné par la minimisation de l'énergie totale du système ouvert biphasé Ω_{coh} par rapport à la concentration :

$$\frac{\partial\Omega_{coh}}{\partial c} = -\Pi_c = 0 \qquad (6.61)$$

Le système étant ouvert, quand une seule phase est présente, le potentiel chimique des atomes d'hydrogène dans les sites interstitiels est égal au potentiel chimique des atomes en phase gazeuse.

$$\begin{aligned} &\text{Pour} \quad 0 \leq c = c_\alpha \leq c_\alpha^* \\ \mu_c &= \mu_\alpha = \mu_g(T,p) = \frac{1}{2}\mu_{H_2}(T,p) = \frac{1}{2}\mu^\circ(H_2) + \frac{1}{2}RT\ln\left(\frac{p}{p^\circ}\right) \end{aligned} \tag{6.62a}$$

$$\begin{aligned} &\text{Pour} \quad c = c_\beta \geq c_\beta^* \\ \mu_c &= \mu_\beta = \mu_g(T,p) = \frac{1}{2}\mu_{H_2}(T,p) = \frac{1}{2}\mu^\circ(H_2) + \frac{1}{2}RT\ln\left(\frac{p}{p^\circ}\right) \end{aligned} \tag{6.62b}$$

La combinaison de (6.42) avec (6.61) conduit à :

$$\frac{\mathrm{d}g_\alpha(c)}{\mathrm{d}c} + A(1-2c) - \mu_c = 0 \qquad ; \qquad \omega = 0 \quad ; \quad 0 \leq c = c_\alpha \leq c_\alpha^* \tag{6.63a}$$

$$\frac{\mathrm{d}g_\beta(c)}{\mathrm{d}c} + A(1-2c) - \mu_c = 0 \qquad ; \qquad \omega = 1 \quad ; \quad c = c_\beta \geq c_\beta^* \tag{6.63b}$$

La pression d'équilibre s'exprime alors en fonction de la concentration (et de la température).

$$\frac{\mathrm{d}g_\alpha(c)}{\mathrm{d}c} + A(1-2c) = \frac{1}{2}\mu^\circ(H_2) + \frac{1}{2}RT\ln\left(\frac{p}{p^\circ}\right) \qquad ; \qquad 0 \leq c = c_\alpha \leq c_\alpha^* \tag{6.64a}$$

$$\frac{\mathrm{d}g_\beta(c)}{\mathrm{d}c} + A(1-2c) = \frac{1}{2}\mu^\circ(H_2) + \frac{1}{2}RT\ln\left(\frac{p}{p^\circ}\right) \qquad ; \qquad c = c_\beta \geq c_\beta^* \tag{6.64b}$$

6.6 MODÈLE À TROIS SEGMENTS

A partir du modèle précédemment décrit, la pression d'équilibre s'exprime en fonction de la concentration et de la température. En effet, les équations (6.64a-6.58-6.64b) s'écrivent à nouveau :

$$\ln\left(\frac{p_{eq}}{p^0}\right) = \begin{cases} \bullet\ 0 \leq c \leq c_\alpha^* \\ \dfrac{2\left[\dfrac{\mathrm{d}g_\alpha(c)}{\mathrm{d}c} + A(1-2c)\right] - \mu^0(H_2)}{RT} \\ \bullet\ c \geq c_\beta^* \\ \dfrac{2\left[\dfrac{\mathrm{d}g_\beta(c)}{\mathrm{d}c} + A(1-2c)\right] - \mu^0(H_2)}{RT} \\ \bullet\ c_\alpha^* \leq c \leq c_\beta^* \\ \dfrac{2}{RT}\left[\left(\dfrac{g_\beta(c_\beta^*) - g_\alpha(c_\alpha^*)}{(c_\beta^* - c_\alpha^*)} + A(1-2c_\alpha^*)\right) - 2A(c-c_\alpha^*)\dfrac{(c_\beta^* + c_\alpha^*)}{(c_\beta^* - c_\alpha^*)}\right] - \dfrac{\mu^0(H_2)}{RT} \end{cases} \tag{6.65}$$

Reste alors à donner les expressions analytiques des énergies chimiques libres $g_\alpha(c_\alpha)$ et de $g_\beta(c_\beta)$. Le choix se porte alors sur des paraboles de minimum c'_α et c'_β :

$$g_\alpha(c_\alpha) = \frac{1}{2}k_\alpha(c_\alpha - c'_\alpha)^2 + c''_\alpha \tag{6.66a}$$

$$g_\beta(c_\beta) = \frac{1}{2}k_\beta(c_\beta - c'_\beta)^2 + c''_\beta \tag{6.66b}$$

$\ln\left(p_{eq}/p^0\right)$ s'exprime alors de façon linéaire par morceau (Fig. 6.3) :

$$\ln\left(\frac{p_{eq}}{p_g^0}\right) = \begin{cases} a_{\alpha\alpha}c + b_{\alpha\alpha} & 0 \leq c \leq c_\alpha^* \\ a_{\alpha\beta}c + b_{\alpha\beta} \quad \text{pour} & c_\alpha^* \leq c \leq c_\beta^* \\ a_{\beta\beta}c + b_{\beta\beta} & c \geq c_\beta^* \end{cases} \tag{6.67}$$

Les valeurs des coefficients sont regroupées dans la partie annexe B.4.2.

6.7 Dépendance du modèle vis-à-vis de la température

6.7.1 Loi de Van't Hoff

L'équilibre thermodynamique impose l'égalité des potentiels chimiques de la phase α, de la phase β et de la phase gazeuse :

$$\mu_\alpha(T,p,c_\alpha^*) = \mu_\beta(T,p,c_\beta^*) = \mu_g(T,p) = \frac{1}{2}\mu^\circ(H_2) + \frac{1}{2}RT\ln\left(\frac{p_{eq}}{p^\circ}\right) \tag{6.68}$$

L'expression de l'énergie libre de formation de l'hydrure conduit à la relation :

$$\Delta G = \mu_\alpha(T,p,c_\alpha^*) - \frac{1}{2}\mu^\circ(H_2) = \mu_\beta(T,p,c_\beta^*) - \frac{1}{2}\mu^\circ(H_2) = \frac{1}{2}RT\ln\left(\frac{p_{eq}}{p^\circ}\right) \tag{6.69}$$

or la Tab. B.1 page 164 (transformation de Legendre), nous rappelle que :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{6.70}$$

On obtient ainsi la loi de Van't Hoff :

$$\ln\left(\frac{p_{eq}}{p^\circ}\right) = \frac{2\Delta H}{RT} - \frac{2\Delta S}{R} \tag{6.71}$$

En approximant l'enthalpie et l'entropie de transformation de phase à l'enthalpie et l'entropie de formation d'hydrure à partir de l'hydrogène gazeux H_2 , nous obtenons :

$$\ln\left(\frac{p_{eq}}{p^\circ}\right) = \frac{\Delta H^f}{RT} - \frac{\Delta S^f}{R} \tag{6.72}$$

Le logarithme de la pression d'équilibre est alors une fonction linéaire de l'inverse de la température avec pour ordonnée à l'origine $-\Delta S^f/R$ et pour coefficient directeur $\Delta H^f/R$, comme le montrent les Fig. 3.3 page 49.

6.7.2 Courbes limites du domaine de phase

Faute de mieux, pour le moment, les expressions de concentration de début et fin de transformation de phase ($c_\alpha^*(T)$ et $c_\beta^*(T)$) en fonction de la température, sont données par une loi puissance :

$$c_\alpha^*(T) = \lambda_\alpha T^{e_\alpha} \tag{6.73a}$$

$$c_\beta^*(T) = \lambda_\beta T^{e_\beta} \tag{6.73b}$$

Ces expressions ont été choisies pour obtenir des expressions concaves sans point d'inflexion. En effet, le signe de leur dérivée seconde est constant quelque soit T (positif évidemment !).

$$c_x(T) = \lambda_x T^{e_x} \qquad \Rightarrow \qquad \frac{\mathrm{d}c_x}{\mathrm{d}T} = (e_x - 1)e_x\lambda_x T^{e_x - 2} \tag{6.74}$$

6.8 SIMULATION ET RÉSULTATS

6.8.1 RECALAGE DU MODÈLE

Pour la simulation des courbes PCI, il convient de déterminer expérimentalement les coefficients qui composent le modèle :

- λ_α, λ_β, e_α et e_β
- ΔH^f et ΔS^f
- $a_{\alpha\alpha}$, $a_{\alpha\beta}$ et $a_{\beta\beta}$
- $b_{\alpha\alpha}$, $b_{\alpha\beta}$ et $b_{\beta\beta}$

à partir des courbes PCI expérimentales. L'algorithme suivant est alors appliqué :

1. Estimation des droites de transformation de phase
2. Estimation de c^*_α et de c^*_β
3. Première régression linéaire de $c^*_\alpha(T)$ et de $c^*_\beta(T)$ dans une représentation $\ln(c_x)$ en fonction de $\ln(T)$. Détermination de λ_α, λ_β, e_α et e_β :
$$\ln(c_x) = e_x \ln(T) + \ln(\lambda_x) \tag{6.75}$$
4. Détermination du milieu de transformation de phase
$$c_{mil} = \frac{c^*_\alpha(T) + c^*_\beta(T)}{2} \tag{6.76}$$
5. Calcul de la pression d'équilibre en mileu de plateau p_{mil}
6. Régression linéaire de la loi de Van't Hoff. Détermination de ΔH^f et ΔS^f
7. Estimation des pentes $a_{\alpha\alpha}$, $a_{\alpha\beta}$ et $a_{\beta\beta}$.
8. Uniformisation des pentes par domaine de phase
9. Calcul de $b_{\alpha\alpha}$, $b_{\alpha\beta}$ et $b_{\beta\beta}$
$$b_{\alpha\beta} = \frac{\Delta H^f}{RT} - \frac{\Delta S^f}{R} - a_{\alpha\beta}\frac{c^*_\alpha(T) + c^*_\beta(T)}{2} \tag{6.77}$$
$$b_{\alpha\alpha} = (a_{\alpha\beta} - a_{\alpha\alpha})\, c^*_\alpha(T) + b_{\alpha\beta} \tag{6.78}$$
$$b_{\beta\beta} = (a_{\alpha\beta} - a_{\beta\beta})\, c^*_\beta(T) + b_{\alpha\beta} \tag{6.79}$$

6.8.2 SIMULATIONS

Avec la précédente méthode de recalage du modèle, des simulations ont été conduites sur des composés intermétalliques présentant le cas "plateau" Fig. 6.6 et Fig. 6.4 ($A = 0$), le cas "hystérétique" Fig. 6.7 ($A > 0$) ainsi que le cas "pente" Fig. 6.5 ($A < 0$).

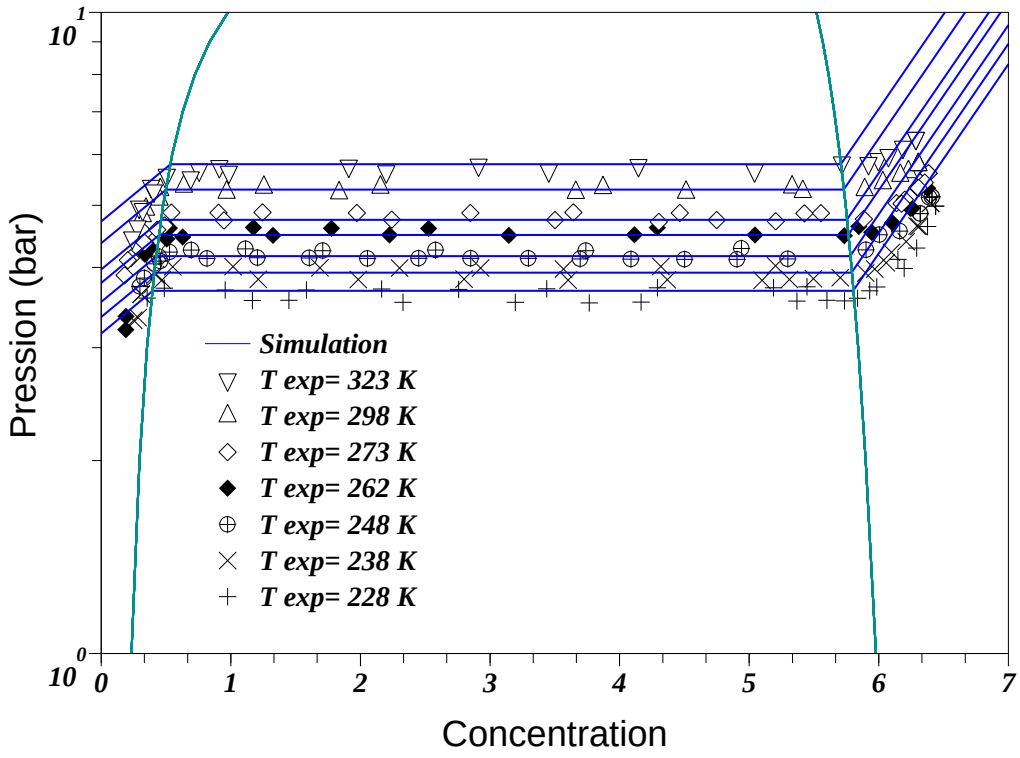


Fig. 6.4: *Simulation de $LaNi_5$ à partir des points expérimentaux de Luo et al. [41]*

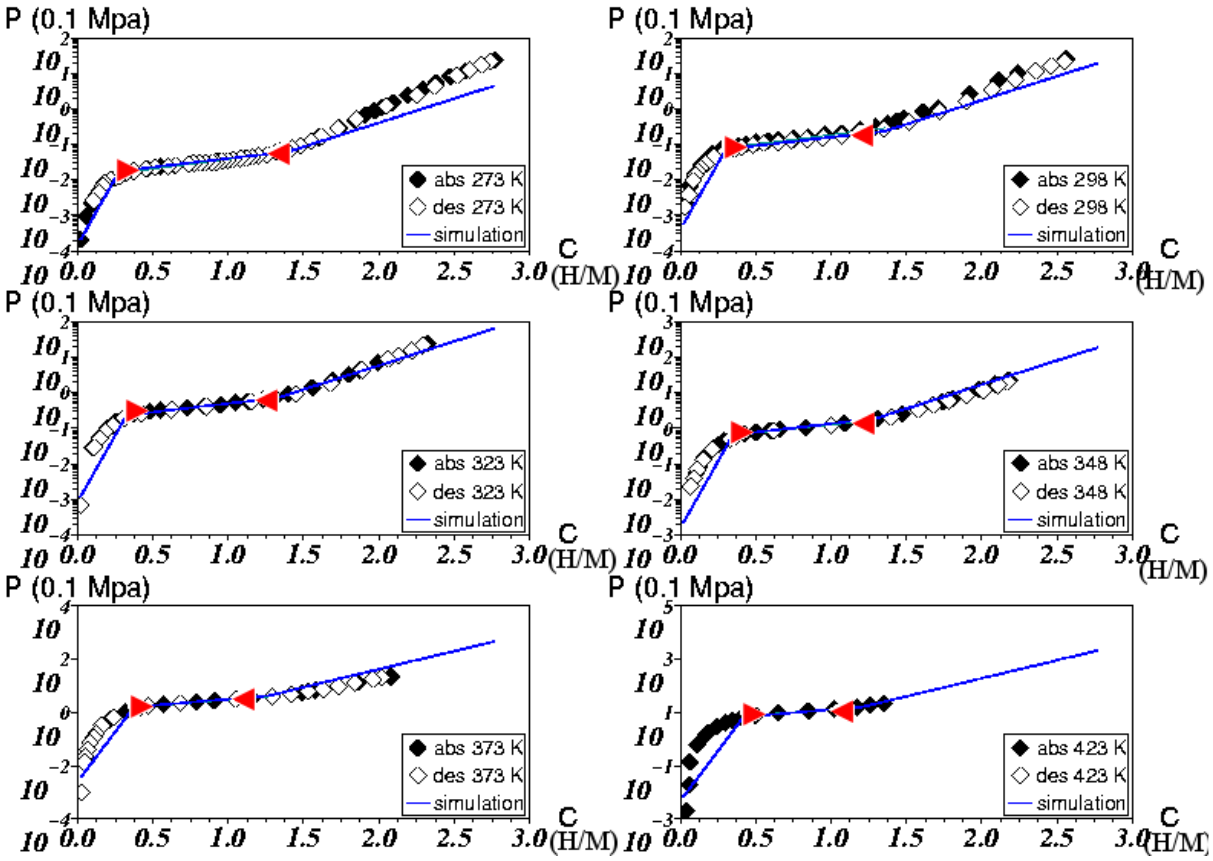


Fig. 6.5: *Simulation de $LaNi_5Sn$ à partir des points expérimentaux de Sato et Yartys [42]*

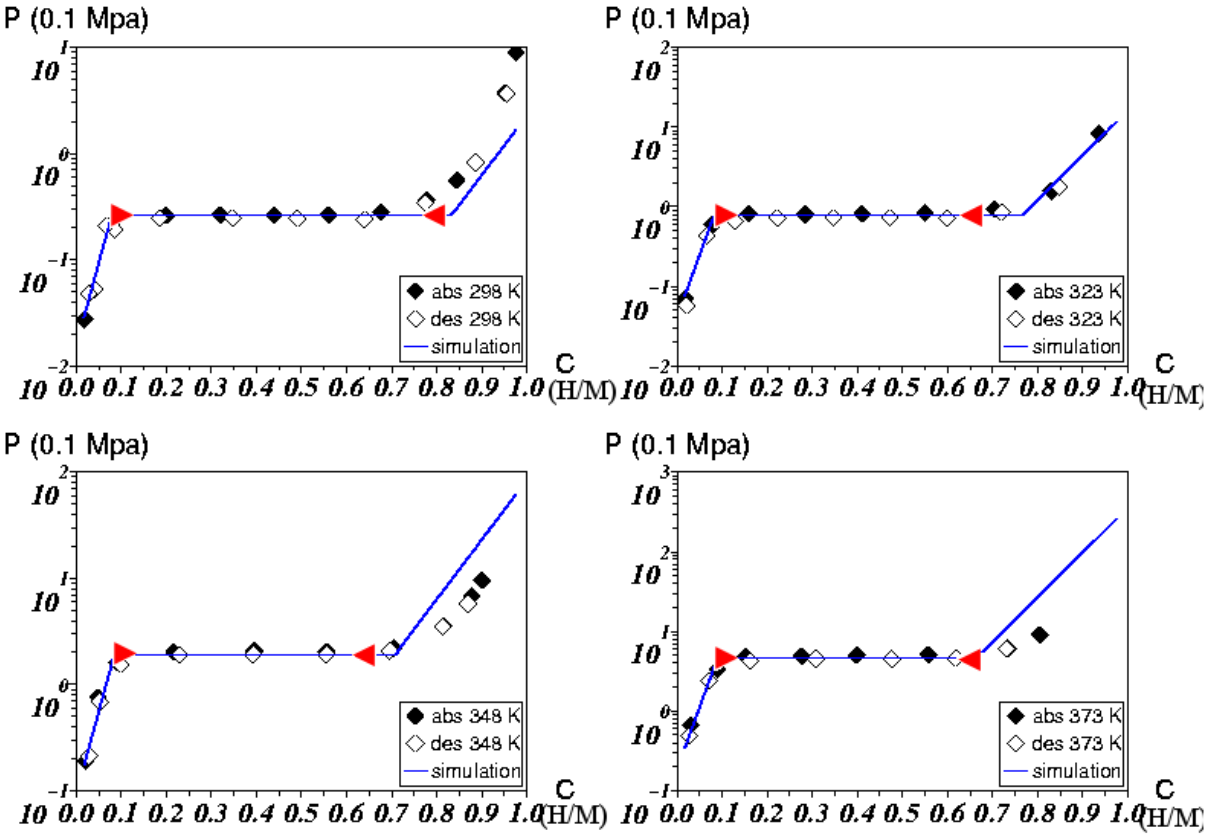


Fig. 6.6: *Simulation de $La_{0.90}Ce_{0.05}Nd_{0.04}Pr_{0.01}Ni_{4.63}Sn_{0.32}$ à partir des points expérimentaux de Iosub et al. [40]*

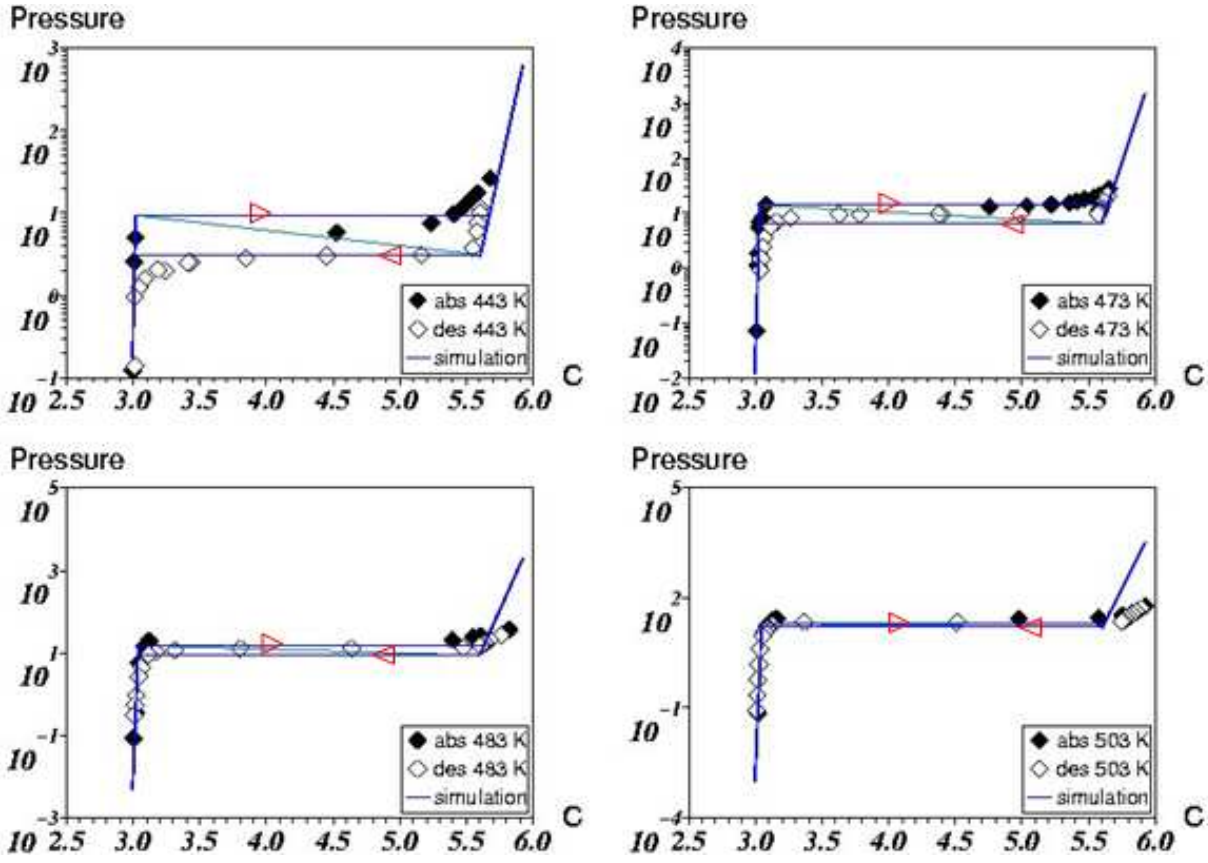


Fig. 6.7: *Simulation de Na_2-$LiAlH_6$ avec addition de 2 mol% TiF_3 à partir des points expérimentaux de Fossdal et al. [82]*

6.9 CONCLUSION

Présentés initialement par Schwarz and Khachaturyan [38, 79], les fondements de la thermodynamique d'un système biphasé ouvert nous permettent une modélisation pratique à l'équilibre de la relation pression d'hydrogène gazeux/concentration en hydrogène dans le matériau sous des conditions externes isothermes.

En particulier, le traitement d'une barrière thermodynamique macroscopique ($A > 0$) générée par les déformations cohérentes est associé à un comportement hystérétique. Ainsi des outils semblables peuvent être utilisés pour la modélisation de la pseudo-élasticité du NiTi pour lequel une transition de phase intervient entre l'austénite $L_{(2_{(1)})}$ et la martensite monoclinique [83].

Le cas idéal avec "plateau" correspond à un comportement anhystérétique et peut être comparé à certains comportements pseudo-élastiques de monocristaux (par exemple, pour certains alliages de cuivre, l'austénite cubique se transforme en matensite monoclinique).

Le cas de comportement anhystérétique avec "pente", associé à $A < 0$ semble plus heuristique. Cela fonctionne également pour la transformation de l'austénite cubique en pré-martensite rhomboédrique R-phase pour certains alliages de type NiTi.

Il semble qu'il existe une analogie entre la transformation martensitique et la formation d'hydrure, notamment avec la forme des courbes (contraintes/déformations) pour les alliages à mémoire de forme et ($\ln(p),\ c$) pour la formation d'hydrures avec les trois cas ($A = 0$, $A < 0$ et $A > 0$) . Toutefois, il existe des différences importantes qui empêchent d'appliquer directement la théorie du cas général de la transformation martensitique.

Cette partie a fait l'objet d'une publication [84].

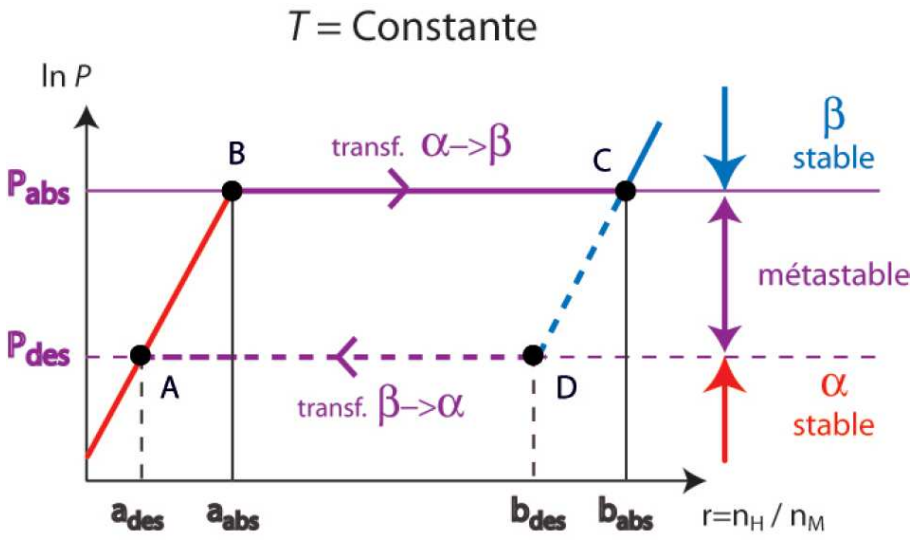


Fig. 6.8: *Boucle d'hystérésis [11]*

Reste le travail de modélisation des boucles internes. Pons proposait déjà en 1991 un modèle pour décrire les boucles internes [37]. Sans pour autant fournir de modèle, Crivello [11] propose de détailler ces boucles internes au cycle d'hystérésis Fig. 6.9 par l'étude des domaines de

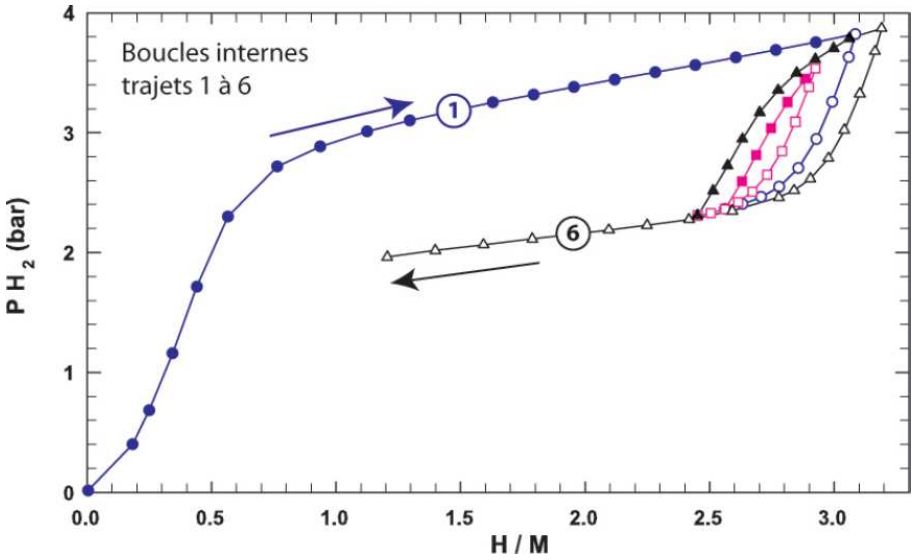


Fig. 6.9: *Boucles internes [11]*

stabilité et de métastabilité des différentes phases.

Troisième partie

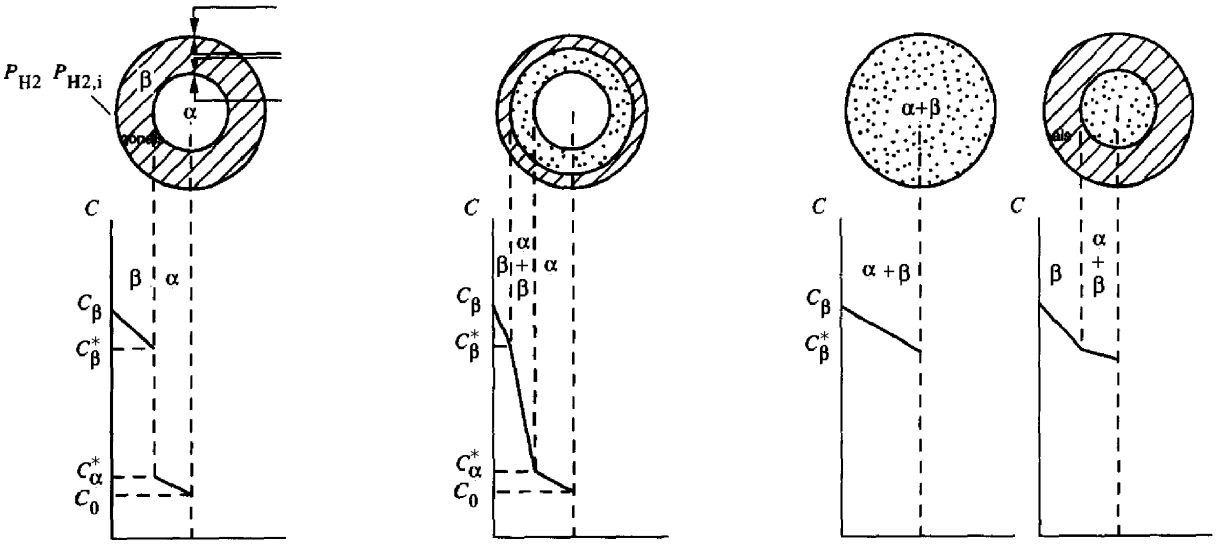
CINÉTIQUES ET SIMULATIONS DE REMPLISSAGE D’UN RÉSERVOIR

La partie précédente (II) était consacrée à l'étude de l'équilibre thermodynamique des systèmes Métal-Hydrogène. Nous nous intéressons ici à l'étude des cinétiques pour prévoir l'absorption/désorption d'hydrogène dans des réservoirs. Les cinétiques d'absorption/désorption font l'objet de nombreuses études. Certaines portent sur la modélisation des mécanismes intervenant dans le processus d'hydruration, depuis la phase gazeuse jusqu'à la formation des hydrures [31–33]. D'autres se penchent sur les mécanismes de transport de matière et de transfert d'énergie dans des lits granulaires [68–74].

Dans un premier temps, nous porterons l'étude sur les mécanismes d'absorption d'hydrogène au niveau d'un grain, avec des cinétiques tenant compte d'une ou plusieurs étapes cinématiquement limitantes. L'étude sera ensuite étendue par un changement d'échelle permettant de prendre en compte les transports de masse et transferts de matière dans un réservoir. Enfin, une étude paramétrique complètera cette partie afin de déterminer l'influence de divers facteurs sur le processus d'absorption/désorption.

7. CINÉTIQUES DE RÉACTIONS

7.1 ETUDE D'UNE PARTICULE OU "SINGLE PARTICLE ANALYSIS" (SPA)



(a) Modèle avec des domaines de phase α et phase β complètement disjoint.

(b) Modèle avec coexistence de phase α et phase β

(c) Modèle avec un grain entièrement biphasé dans un premier temps puis présentant une zone de phase β pure dans un second temps

Fig. 7.1: *Modèle de répartition des phases α et β proposé par Wang et al. [32]*

A l'échelle granulaire, deux principaux modèles se présentent pour décrire l'évolution de la phase β dans le grain : le modèle de l'enveloppe contractante et le modèle de la croissance et germination de la phase β [85]. Une combinaison des deux modèles précédents existe également. Appelons Ω_α (resp. Ω_β) le domaine en phase α (resp. β) à un instant donné.

$$\Omega_\alpha \cup \Omega_\beta = \Omega \tag{7.1}$$

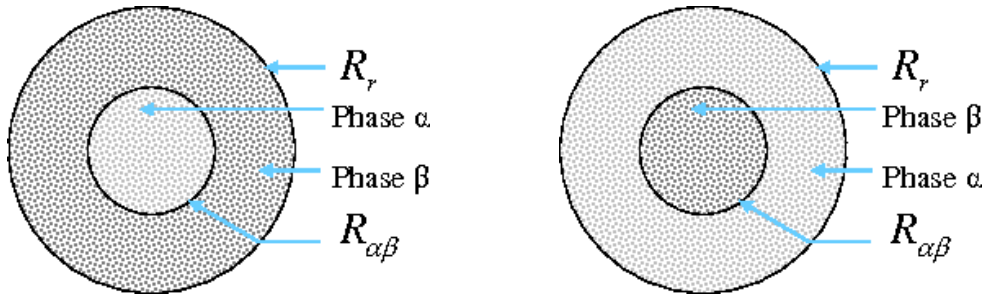
Wang et al [32] proposent trois cas de figure pour l'absorption :

1. $[\Omega_\alpha \cup \Omega_\beta = \emptyset]$
   Ce cas se produit si la nucléation est facile et rapide. Il est favorisé lorsque l'augmentation de volume liée à la formation de la phase β est faible et qu'on se trouve en présence de lacunes, de dislocations, de joints de grains, de défauts d'empilement ou encore d'inclusions. Les phases α et β présentent alors deux domaines disjoints Fig. 7.1(a) avec une interface cohérente
2. $[\Omega_\alpha \cup \Omega_\beta \neq \emptyset]$
   Dans ce cas, la nucléation est lente et difficile avec cependant une germination rapide de la

phase β. La région d'hydrogène supersaturé devient large et la phase β précipite. Comme la zone la plus hydrogénée se situe sur la couche externe, la croissance des noyaux dans cette zone est plus rapide que dans la couche intermédiaire biphasée. Par conséquent, une couche d'hydrure continue se forme à la surface Fig. 7.1(b)).

3. $[\Omega_\alpha \cup \Omega_\beta = \Omega]$
   La nucléation et la croissance de la phase β est difficile. La phase β se répartit alors dans tout le volume mais comme précédemment, une couche d'hydrure finit par se former en partant de l'extérieur vers l'intérieur. Fig. 7.1(c))

7.1.1 Modèle de l'enveloppe contractante



(a) Absorption (b) Désorption

Fig. 7.2: *Schéma de répartition des phases*

Avec le modèle de l'enveloppe contractante [31, 85–87]) et dans le cas de l'absorption, un grain de rayon R_r de CIM (composé intermétallique) est initialement en phase α. Après saturation de cette phase (pour $c \geq c^*_\alpha$), la phase β apparaît à la surface du grain et s'étend dans un domaine compris entre deux sphères de rayon $r = R_{\alpha-\beta}(t)$ et $r = R_r$ (Fig. 7.2). Trois cas se distinguent alors :

1. $R_{\alpha\beta} = R_r$
   Le grain est composé uniquement de phase α (resp. β) pour le cas d'absorption (resp. désorption).
2. $0 < R_{\alpha\beta} < R_r$
   Deux phases se distinguent de part et d'autre de $r = R_{\alpha\beta}$. Dans le cas de l'absorption (resp. désorption), la phase d'hydrure est à l'extérieur (resp. l'intérieur) du grain
3. $R_{\alpha\beta} = 0$
   Le grain est composé uniquement de phase β (resp. α) pour le cas d'absorption (resp. désorption).

7.1.2 Modèle de croissance et germination

Dans le modèle de croissance et germination, à saturation de la phase α, des noyaux de phase β apparaissent à la surface du grain. Ces grains grossissent ensuite jusqu'à ce qu'ils se rejoignent pour former une couche de phase β (plus ou moins rapidement, en fonction de leur nombre et de leur taille). La couche de phase β devenant continue, le déroulement devient similaire au cas de l'enveloppe contractante avec une phase β qui grossit jusqu'à faire disparaître la phase α

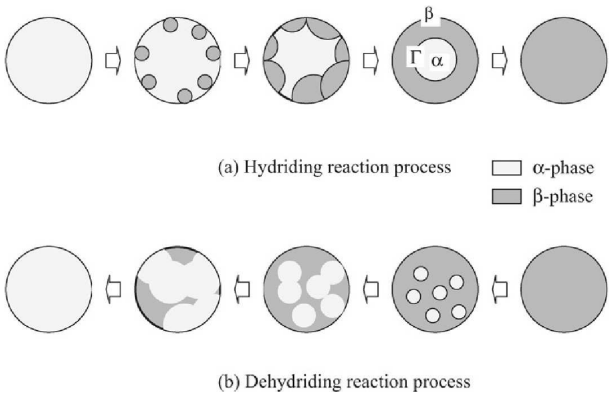
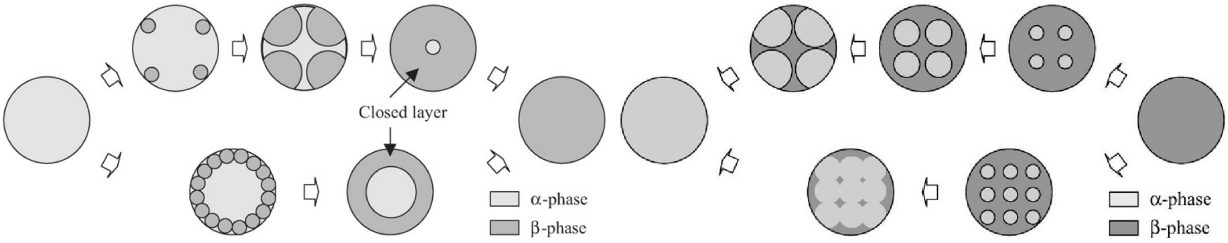


Fig. 7.3: *Modèle de croissance et germination de la phase β [88]*

Fig. 7.3. Ce modèle est le plus fréquemment utilisé ([88–90]) pour décrire les transformations de phases [85] et a été proposé par Johnson et Mehl [91] et Avrami [92] (équation *JMA*).



(a) Modèles d'absorption (b) Modèles de désorption

Fig. 7.4: *Modèles d'absorption et de désorption [88]*

D'après la Fig. 7.4, plusieurs cas se dégagent du modèle de croissance et germination. En effet, suivant le nombre de germes et leur facilité de croissance, une enveloppe continue se forme plus ou moins rapidement à la surface des grains dans le cas de l'absorption. Or nous verrons par la suite que la diffusion de l'hydrogène à travers la phase d'hydrure β est plus lente qu'à travers la phase α. Ainsi, la vitesse d'absorption peut être réduite drastiquement en cas de formation d'une couche continue d'hydrure à la surface Fig. 7.5.

7.2 Étapes cinématiquement limitantes

7.2.1 Processus d'absorption et désorption

L'absorption d'hydrogène, tout comme sa désorption, procède en une succession d'étapes. La littérature présente des descriptions allant de 3 à 7 étapes. Les principales étapes données par Martin et al. [31] sont :

1. Physisorption :
   H_2(gaz) + □(ph) = H_2(ph)
   avec : (gaz) pour gazeux, □ pour site vacant, (ph) pour physisorption.
2. Chimisorption :
   H_2(ph) + 2□(ch) → 2H(ch)+ □(ph)
   avec : (ch) pour chimisorption

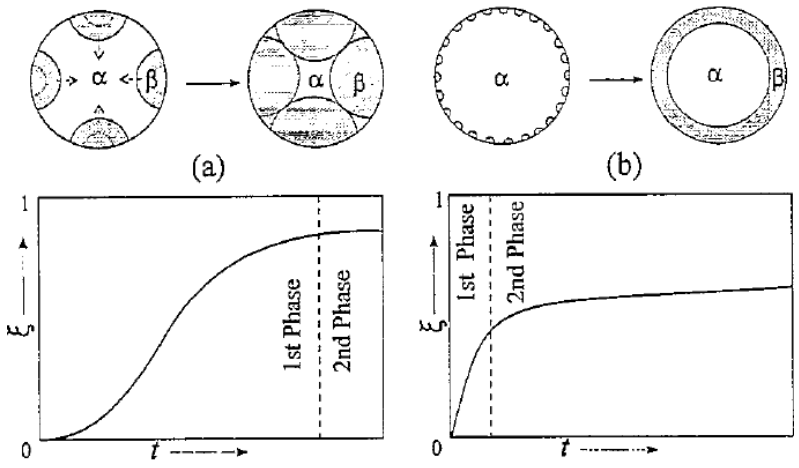
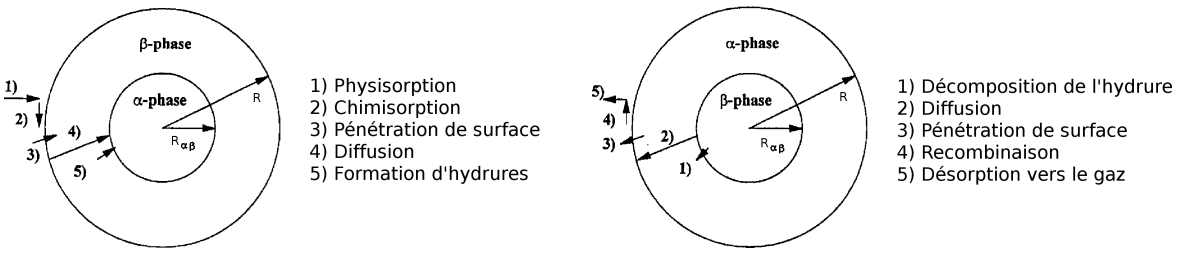


Fig. 7.5: *Influence de la nucléation sur les cinétiques d'absorption [89]*



(a) Processus d'absorption (b) Processus de désorption

Fig. 7.6: *Processus d'absorption/désorption d'hydrogène dans un grain [31]*

3. Pénétration de surface :
   H(ch) + $\square_\beta(R_r) \rightarrow \square$(ch)
   avec $\square_\beta$ pour site vacant dans le réseau en phase β,
4. Diffusion dans le volume (à travers la phase d'hydrure) :
   $I\left(\frac{1}{R_{\alpha\beta}} - \frac{1}{R_r}\right) = 4\pi D[c_{\square\beta}(R_r) - c_{\square\beta}(R_{\alpha\beta})]$
   avec $c_{\square\beta}$, la concentration.
5. Formation de l'hydrure :
   Me($R_{\alpha\beta}$) $\rightarrow \square_\beta(R_{\alpha\beta})$+ MeH

Wang et al. [32] ajoutent d'autres étapes comme la croissance et la germination de la phase β. Ainsi, lors de l'hydrogénation d'un grain d'intermétallique vide de tout atome d'hydrogène, des molécules gazeuses de H_2 approchent la surface du CIM. C'est la **physisorption**. Ces molécules vont se décomposer pour libérer chacune deux atomes d'hydrogène via la **chimisorpiton**. Les molécules d'hydrogène en surface vont entrer dans la matrice métallique lors de la **pénétration de surface**. Par **diffusion** des atomes d'hydrogène vont migrer dans la particule, ce qui va former la solution solide α. Lorsque la solution solide commence à saturer, des noyaux de phase β apparaissent (la **nucléation**). Pendant la **croissance des noyaux de phase** β, l'hydrogène diffuse à travers la phase β, la phase α mais aussi l'interface $\alpha - \beta$.

Ces étapes ont leur temps de réaction. Le processus d'absorption (désorption) étant une succession d'étapes en série, la plus lente de ces réactions détermine alors la cinétique d'absorption (ou de désorption) de l'ensemble. Au cours de ce processus, certaines réactions peuvent ne pas être présentes (par exemple la transformation de phase pour $c < c_\alpha^*$ ou $c > c_\beta^*$). De même, la réaction la plus lente peut ne pas être la même tout au long du processus. Un tableau placé en partie annexe C.1.4 résume l'étude bibliographique des processus d'absorption/désorption.

7.2.2 Influence des paramètres sur les réactions

L'étude des étapes cinématiquement limitantes permet de réduire la complexité des logiciels de simulations. En effet, pratiquement, il faudrait calculer pour chaque réaction sa cinétique et choisir comme loi d'évolution, celle qui est la plus lente à chaque itération temporelle. Cela nécessite alors de connaître chaque mécanisme, de le modéliser puis d'identifier ses paramètres.

7.2.2.1 Paramètres influents

Des études de similitude entre courbes expérimentales et simulation des modèles (Fig. 7.7) permettent de déterminer les réactions limitantes [31,33]. Le mécanisme dont la courbe s'approche le plus près des points expérimentaux est alors identifié comme processus limitant de la réaction. Cependant, la modification de paramètres expérimentaux peut influer sur les cinétiques. Notons quelques facteurs d'influence :

- le matériau
- le nombre de cycles d'hydrogénation subis
- la pression d'hydrogène gazeux appliquée

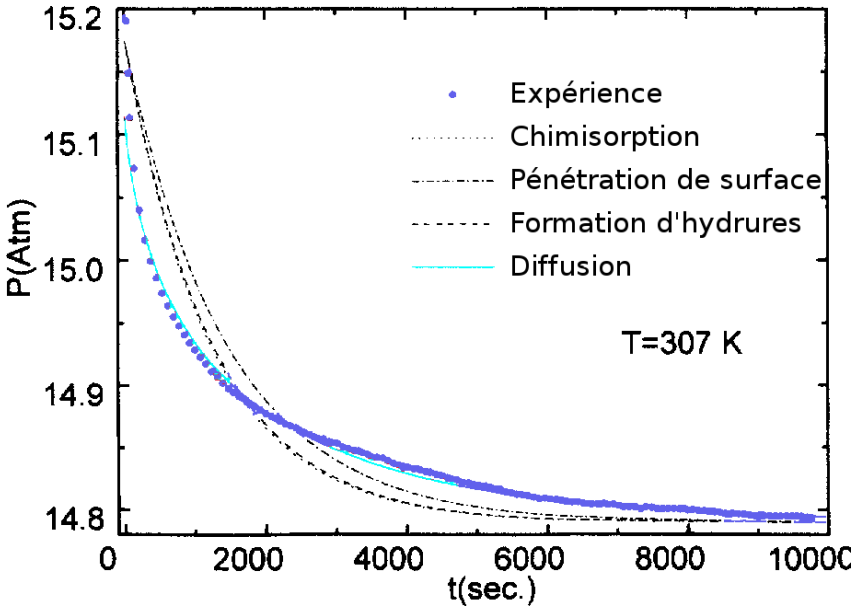


Fig. 7.7: *Comparaison entre points expérimentaux et simulations des cinétiques des mécanismes [87]*

- la température
- la quantité d'hydrogène absorbé
- le gradient de concentration d'hydrogène dans le CIM
- les défauts cristallins
- la taille des grains
- la conductivité thermique
- le processus de nucléation...

7.2.2.2 Influence du nombre de cycles

Lors des premiers cycles d'absorption/désorption d'hydrogène, la nucléation et la croissance de la phase β est l'étape cinématiquement déterminante. En effet, il y a peu de défauts dans la matrice, ce qui rend la nucléation et la croissance de la phase β difficile. La pression d'équilibre est plus élevée lors de ces premiers cycles (cf partie 2.2.2) . C'est alors l'équation *JMA* (Johnson-Mehl-Avrami) qui pilote le processus.

D'autres paramètres influents seront détaillés dans la partie 9.6, concernant les simulations de remplissage de réservoirs.

7.3 Cinétiques d'hydruration régies par un seul mécanisme et basées sur l'analyse d'une seule particule (SPA : Single Particle Analysis)

Avec le modèle de l'enveloppe contractante et les notations utilisées dans la partie 7.1.1, la fraction volumique de phase β est donnée par :

$$\omega_{vol} = \frac{V_\beta}{V_{tot}} = \frac{\frac{4}{3}\pi\left({R_r}^3 - R_{\alpha\beta}\right)^3}{\frac{4}{3}\pi {R_r}^3} = 1 - \left(\frac{R_{\alpha\beta}}{R_r}\right)^3 \tag{7.2}$$

$$\Rightarrow \quad R_{\alpha\beta} = R_r\left(1-\omega_{vol}\right)^{1/3} \tag{7.3}$$

La vitesse d'hydruration $\mathrm{d}\omega_{vol}/\mathrm{d}t$ est alors reliée à la vitesse d'avance de l'enveloppe contractante $\mathrm{d}R_{\alpha\beta}/\mathrm{d}t$ en différenciant l'équation précédente :

$$\frac{\mathrm{d}\omega_{vol}}{\mathrm{d}t} = -3R_{\alpha\beta}^2\frac{\mathrm{d}R_{\alpha\beta}}{\mathrm{d}t} \tag{7.4}$$

Reste à déterminer la vitesse d'avance de l'enveloppe contractante.

7.3.1 Modèle diffusif 3D de Jander

Chou et al. [93], relient la vitesse d'avance de l'enveloppe contractante au flux de diffusion d'hydrogène J_D :

$$\frac{\mathrm{d}R_{\alpha\beta}}{\mathrm{d}t} = -\frac{1}{\nu_m}J_D \tag{7.5}$$

$$\text{avec} \qquad \vec{J_D} = -D_\beta\vec{\nabla}c_\beta = -D_\beta\left(\frac{c_\beta(r=R_{\alpha\beta}) - c_\beta(r=R_r)}{R_r - R_{\alpha\beta}}\right)\vec{e_r} \tag{7.6}$$

où ν_m est un coefficient dépendant de la substance et de la réaction [93] et $\vec{e_r}$ le vecteur radial partant du centre de la sphère. En combinant les équations (7.3) (7.4) (7.5) et (7.6), la vitesse d'hydruration s'écrit alors :

$$\frac{\mathrm{d}\omega_{vol}}{\mathrm{d}t} = -\frac{3D_\beta\left(c_\beta(r=R_{\alpha\beta}) - c_\beta(r=R_r)\right)}{{R_r}^2\nu_m}\left(\frac{\left(1-\omega_{vol}\right)^{2/3}}{1-\left(1-\omega_{vol}\right)^{1/3}}\right) \tag{7.7}$$

En séparant les variables ω_{vol} et t pour l'intégration (cf annexe C.1.1), on trouve alors l'équation régissant le processus de diffusion 3D de Jander (cf annexe C.1.2) et (7.7) devient :

$$\left(1-\left(1-\omega_{vol}\right)^{1/3}\right)^2 = \frac{2D_\beta\left(c_\beta(r=R_{\alpha\beta}) - c_\beta(r=R_r)\right)}{{R_r}^2\nu_m}t \tag{7.8}$$

La fraction volumique ω_{vol} peut être exprimée directement en fonction du temps :

$$\omega_{vol}(t) = 1 - \left(1 - \sqrt{\frac{2D_\beta\left(c_\beta(r=R_{\alpha\beta}) - c_\beta(r=R_r)\right)}{{R_r}^2\nu_m}t}\right)^3 \tag{7.9}$$

7.3.2 MODÈLE DE CROISSANCE ET GERMINATION

Dans le cas du modèle de croissance et germination, l'avancement de la réaction est piloté par la célèbre équation de Johnson Mehl Avrami :

$$[-\ln(1-\omega_{vol})]^{1/n_{jma}} = kt \tag{7.10}$$

ce qui donne pour expression de la fraction volumique ω_{vol} :

$$\omega_{vol}(t) = 1 - e^{-(kt)^{n_{jma}}} \tag{7.11}$$

La vitesse d'hydruration s'obtient par différentiation de (7.10) :

$$\frac{\mathrm{d}\omega_{vol}}{\mathrm{d}t} = n_{jma}k(1-\omega_{vol})\left[-\ln(1-\omega_{vol})\right]^{\frac{n_{jma}-1}{n_{jma}}} \tag{7.12}$$

et peut être reliée à la différence entre la pression gazeuse appliquée et la pression d'équilibre en posant :

$$k = k_0 \ln\left(\frac{p-p_{eq}}{p_{eq}}\right) \tag{7.13}$$

Notons que les cas $n_{jma} = 2$ et $n_{jma} = 3$ sont notés respectivement A_2 et A_3 (cf Annexe C.1.2)

7.3.3 AUTRES MODÈLES ET REMARQUES

7.3.3.1 MODÈLES DE GINSTLING-BROUNSHTEIN ET DE VALENSI-CARTER

Après le modèle de diffusion 3D de Jander et celui de nucléation et germination de Johnson-Mehl-Avrami, Mintz et al. [86] utilisent le modèle de Ginstling-Brounshtein ou celui de Valensi-Carter (cf C.1.2).

7.3.3.2 REMARQUES

Les modèles d'absorption basés sur un seul mécanisme du processus d'absorption fonctionnent bien dans des cas précis. Pour la première absorption d'un matériau, la phase de nucléation et germination est cinématiquement déterminante [32,33]. Fernandez et al. [87] montrent qu'après activation, la pénétration de surface n'est pas cinématiquement déterminante lorsque les particules sont recouvertes de palladium. Cependant, si le CIM est laissé à l'air libre, la couche d'oxyde ralentit la pénétration de surface qui peut alors devenir le facteur limitant de la vitesse d'absorption.

Pour [88], la diffusion à travers la phase β est difficile. Le mode de formation de la couche d'hydrure en surface, uniforme (modèle de l'enveloppe contractante) ou hétérogène (modèle de croissance et germination), modifie donc l'aspect global du processus d'absorption. Une couche continue de phase β limite le transport des atomes d'hydrogène dans le volume. Or cette limitation n'est valable qu'à partir d'un certain volume de phase β. Il convient donc de se porter sur des modèles plus complexes prenant en considération l'évolution des processus cinématiquement déterminants.

7.4 CINÉTIQUES D'HYDRURATION RÉGIES PAR PLUSIEURS MÉCANISMES

7.4.1 ÉQUATIONS BILANS ET VITESSES DE RÉACTION

L'étude des équations bilans des réactions du processus d'absorption permet d'obtenir l'expression de leurs cinétiques [31, 32, 94]. Ces expressions sont regroupées en annexe C.1.3.

7.4.2 CINÉTIQUES D'HYDRURATION BASÉES SUR PLUSIEURS MÉCANISMES (SPA)

Basé principalement sur les cinétiques de réaction données par Martin et al. [31] ; Liu et al. [95] utilisent l'équilibre des réactions de surface (chimisorption et pénétration de surface) et un modèle de diffusion de Fick dans le volume pour établir les profils de concentration dans un matériau absorbant ainsi que les quantités d'hydrogène qui y sont absorbées Fig. 7.11.

Le modèle est cartésien et basé sur les équations de bilan de chimisorption et de pénétration de surface pour la partie surfacique et du modèle de diffusion de Fick pour le transport d'hydrogène dans le volume Fig. 7.4.2.3.

7.4.2.1 ÉQUILIBRE DE SURFACE

L'analyse du flux incident de molécules d'hydrogène venant frapper la surface du métal et celle du flux d'atomes d'hydrogène quittant le métal conduit à la vitesse de chimisorption :

$$v_{chim} = k_1(1-\theta)^2 p - k_1'\theta^2 \tag{7.14}$$

où θ est la fraction atomique d'atomes d'hydrogène en surface. En considérant les expressions de flux de pénétration aller et retour de la surface vers le volume, la vitesse de pénétration de surface s'écrit :

$$v_{pene} = k_2\theta(1-c_s) - k_2'(1-\theta)c_s \tag{7.15}$$

avec c_s la concentration dans le volume, près de la surface (c étant la concentration dans le volume). L'équilibre de la surface impose $v_{chim} = v_{pene} = 0$ ce qui permet d'en déduire :

$$c_{s-max} = \frac{k_2\theta}{k_2' + k_2\theta} \qquad \text{et} \qquad \theta = \frac{\sqrt{K_1 P_{eq}}}{1+\sqrt{K_1 p_{eq}}} \tag{7.16}$$

avec p_{eq} la pression d'équilibre et $K_1 = k_1/k_1'$

7.4.2.2 DIFFUSION

Pour décrire la diffusion, Liu et al. utilisent la loi de Fick unidimensionnelle :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

7.4.2.3 CONDITIONS AUX LIMITES

avec comme conditions aux limites :

1. matériau vide d'hydrogène à l'origine :

$$c(x,0) = 0 \qquad \forall x \in [0, L] \tag{7.17}$$

2. non pénétration de la paroi :

$$\left.\frac{\partial c}{\partial x}\right|_{x=0} = 0 \tag{7.18}$$

3. le gradient de concentration en surface est fonction de la vitesse de pénétration v_{pene}

$$-D \left.\frac{\partial C(x,t)}{\partial x}\right|_{x=L} = v_{pene} \tag{7.19}$$

$$-D \left.\frac{\partial C(x,t)}{\partial x}\right|_{x=L} = k_2\theta\left(1 - \frac{C_s}{C_{s,max}}\right) \tag{7.20}$$

7.4.2.4 MODÈLE ADIMENSIONNEL

Pour être adapté à différentes géométries et composés intermétalliques, le jeu de variables est changé afin de rendre le modèle adimensionnel :

Variables adimensionnelles :

$$\frac{x}{L} \rightarrow \chi \tag{7.21}$$

$$\frac{Dt}{L^2} \rightarrow \tau \tag{7.22}$$

$$\frac{c(x,t)}{c_{s,max}} \rightarrow c'(\chi,\tau) \tag{7.23}$$

$$\frac{Q(t)}{C_{s,max}L} \rightarrow Q'(\tau) \tag{7.24}$$

$$\frac{Rate(t)}{DC_{s,max}/L} \rightarrow Rate'(\tau) \tag{7.25}$$

Équation de diffusion et conditions aux limites adimensionnées :

$$\frac{\partial c'(\chi,\tau)}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 c'(\chi,\tau)}{\partial \chi^2} \tag{7.26}$$

$$c'(\chi,0) = 0 \tag{7.27}$$

$$\left.\frac{\partial c'(\chi,\tau)}{\partial \chi}\right|_{\chi=0} = 0 \tag{7.28}$$

$$\left.\frac{\partial c'(\chi,\tau)}{\partial \chi}\right|_{\chi=1} = h(1 - c'_{s,max}) \tag{7.29}$$

$$\text{avec} \qquad h = \frac{k_2\theta}{Dc'_{s,max}/L} \tag{7.30}$$

où la loi d'Arrhenius régit la dépendance du coefficient de diffusion vis-à-vis de la température :

$$D = D_0 \exp(-E_D/RT) \tag{7.31}$$

Le coefficient h [1] représente le rapport entre les forces d'absorption de surface et celles de diffusion dans le volume. Ainsi un paramètre h élévé privilégie l'absorption de surface à la diffusion dans le volume.

1. défini ainsi uniquement pour cette partie. Dans la partie III, h est le coefficient de transfert thermique à la paroi

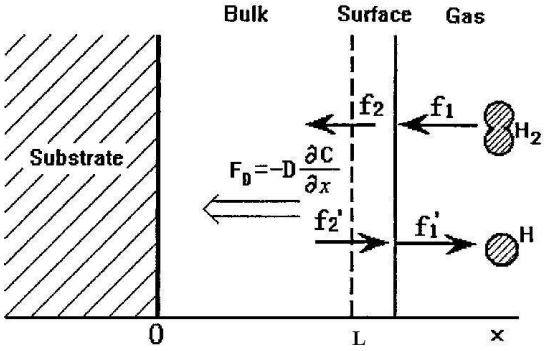


Fig. 7.8: *Processus d'absorption de l'hydrogène dans un composé intermétallique absorbant (physisorption, chimisorption, pénétration de surface et diffusion [95])*

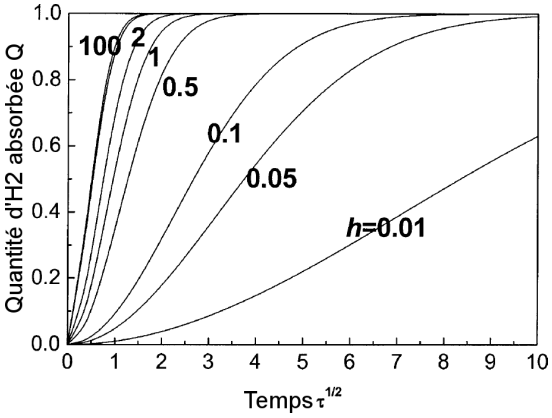


Fig. 7.9: *Taux d'absorption d'hydrogène en fonction du temps pour différentes valeurs de h*

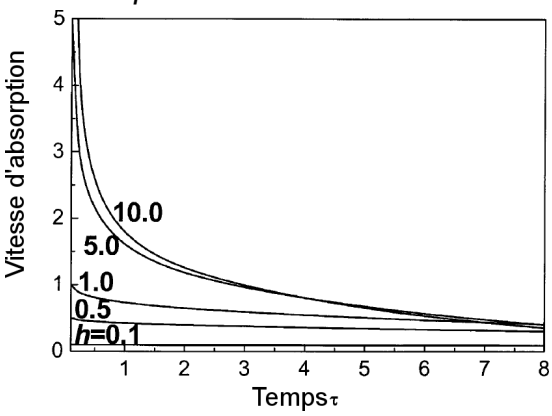
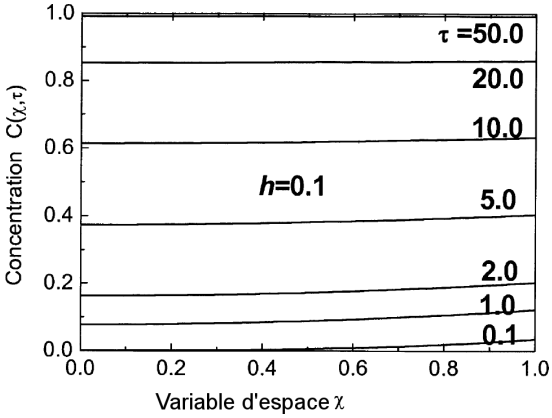
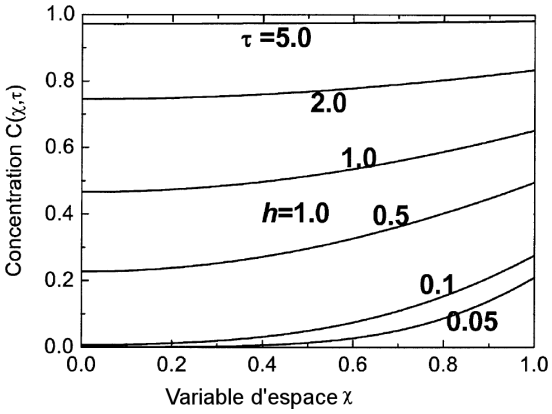


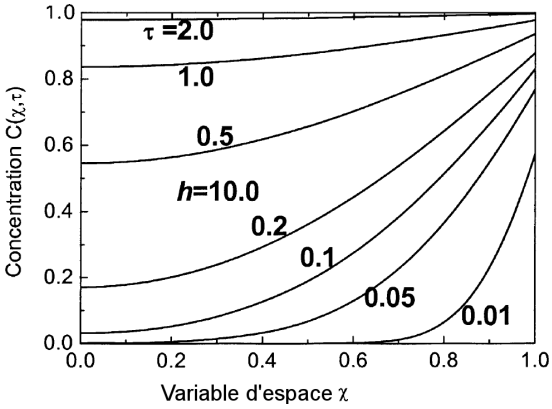
Fig. 7.10: *Vitesse d'absorption en fonction du temps pour différentes valeurs de h*



(a) $h = 0.1$



(b) $h = 1$



(c) $h = 10$

Fig. 7.11: *Variation des profils de concentration de d'hydrogène en fonction du temps pour différentes valeurs du paramètre h [95]*

7.4.2.5 SOLUTION ANALYTIQUE ET SIMULATIONS

Liu et al. [95] proposent une solution analytique pour le problème ci-dessus qui se développe sous la forme d'une série :

$$c'(\chi,\tau) = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2h\cos(x_n\chi)\mathrm{e}^{-x_n^2\tau}}{(x_n^2+h^2+h)\cos(x_n)} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2\sin(x_n)\cos(x_n\chi)\mathrm{e}^{-x_n^2\tau}}{x_n+\sin(x_n)\cos(x_n)} \tag{7.32}$$

avec x_n, les racines non nulles solutions de l'équation $x\tan(x) = h$

La quantité d'hydrogène absorbé au cours du temps, est alors :

$$Q'(\tau) \;=\; 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2h^2\mathrm{e}^{-x_n^2\tau}}{x_n^2(x_n^2+h^2+h)} \tag{7.33}$$

et la vitesse d'absorption :

$$Rate'(\tau) = \frac{\mathrm{d}Q'}{\mathrm{d}\tau} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2h^2\mathrm{e}^{-x_n^2\tau}}{(x_n^2+h^2+h))} \tag{7.34}$$

Les profils de concentration en fonction du rapport entre les forces surfacique et volumique d'absorption h sont donnés par les figures Fig. 7.11(a) Fig. 7.11(b) et Fig. 7.11(c). Lorsque h est faible, les forces de surface sont cinématiquement limitantes. Le gradient de concentration dans le matériau est alors faible (cf Fig. 7.11(a) avec $h = 0.1$). A l'inverse, pour h élévé, les forces de diffusion sont cinématiquement limitantes. Le gradient dans le matériau est alors important comme le présente la Fig. 7.11(c) avec $h = 10$

Lorsque l'absorption de surface est faible, l'hydrogène peine à pénétrer dans le matériau ce qui ralentit l'absorption Fig. 7.8 et Fig. 7.9. Ceci est confirmé par Fernàndez et al. [87].

Ce modèle unidimensionnel et cartésien a été adapté à un cylindre creux pour le cas d'un réservoir cylindrique sous pression d'hydrogène gazeux par Gondor et al. [96].

7.5 SIMULATION DES EXPÉRIENCES RÉALISÉES AU LCMTR - RECALAGE DE MODÈLE

Lors des mesures conduites au LCMTR pour obtenir l'isotherme du $LaNi_5$ à 25° C, la table traçante relève l'évolution de la pression au cours des absorptions (puis désorptions) successives. Une numérisation de ces valeurs a été faite (Fig. 7.12) afin de simuler l'expérience et recaler ainsi le modèle d'absorption/désorption.

7.5.1 MODÈLE D'ABSORPTION/DÉSORPTION DANS UN APPAREIL EXPÉRIMENTAL DE SIEVERT

Une faible quantité de $LaNi_5$ (0.52 g) a été placée dans le porte échantillon. Ceci permet de réduire les gradients thermiques pour réaliser une expérience isotherme. Nous verrons que cette hypothèse est forte et quasiment impossible à respecter. Cependant, pour simplifier l'étude, le modèle décrit dans cette partie est isotherme.

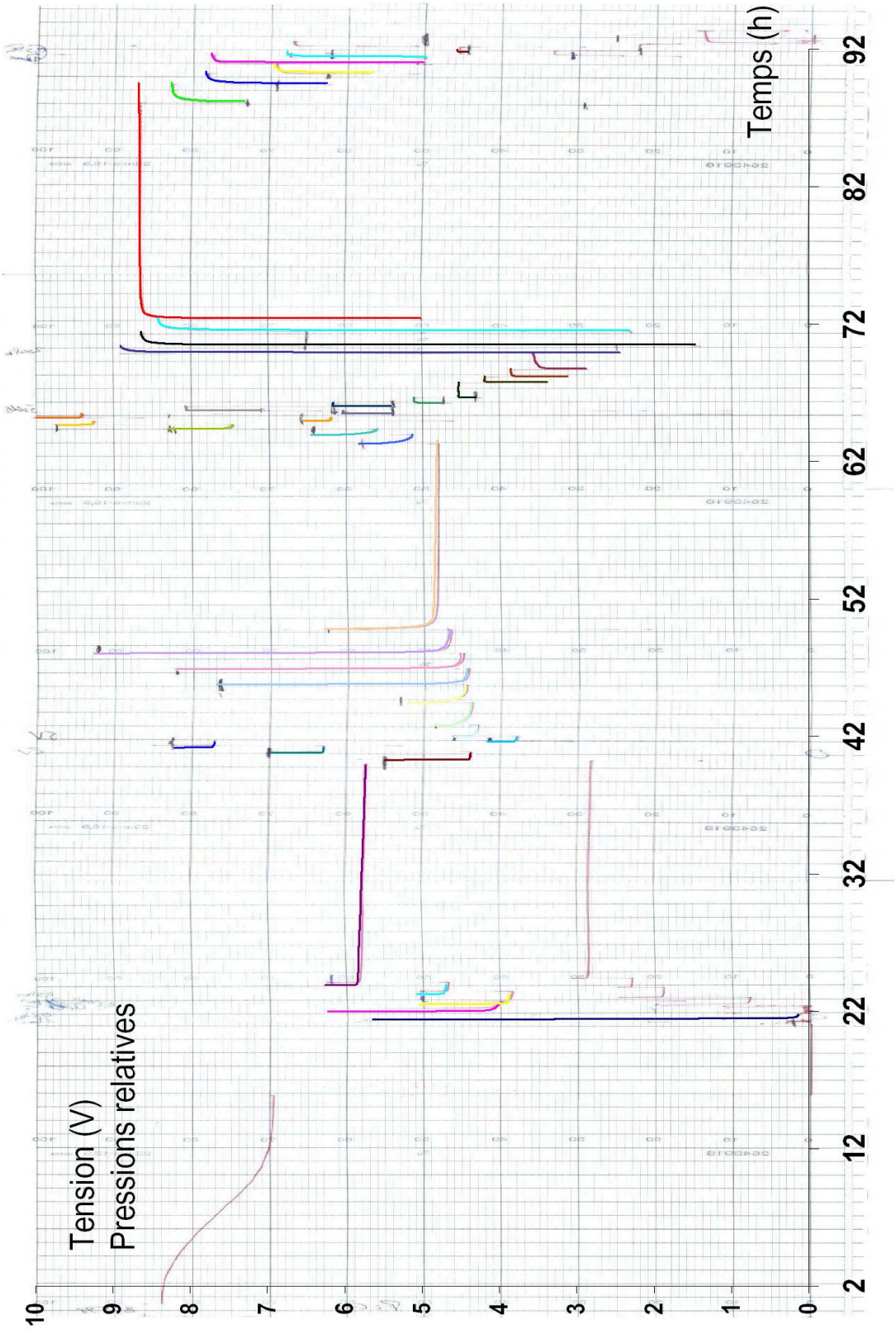


Fig. 7.12: *Courbes pour la mesure de l'isotherme de $LaNi_5$ à 25°C.*

7.5.1.1 Loi des gaz

La partie 4.1.3 présente différentes lois de comportement des gaz. Dans cette partie, la précision requise n'étant pas extrême, la loi de Mariotte est choisie pour simplifier les calculs :

$$p = n_{H_2}\frac{RT}{V} \tag{7.35}$$

La méthode de Sievert étant à volume constant, le coefficient RT/V ne varie pas au cours de l'expérience puisque cette dernière est considérée comme isotherme.

$$\mathrm{d}p = \frac{RT}{V}\mathrm{d}n_{H_2} \tag{7.36}$$

7.5.1.2 Relation entre concentration et nombre de moles d'hydrogène gazeux

La concentration est définie par le rapport entre le nombre de moles d'atomes d'hydrogène dans le composé intermétallique et le nombre de moles de sites occupables par l'hydrogène. Avec z_{LaNi_5}, la concentration maximale exprimée en unité formulaire :

$$c = \frac{c_{u.f}}{z_{LaNi_5}} = \frac{n_H}{z_{LaNi_5} n_{LaNi_5}} \qquad \Rightarrow \qquad \mathrm{d}c = \frac{1}{z_{LaNi_5} n_{LaNi_5}}\mathrm{d}n_H \tag{7.37}$$

Par conservation de la masse :

$$\mathrm{d}n_{H_2} = -2\mathrm{d}n_H \tag{7.38}$$

7.5.1.3 Pression d'équilibre

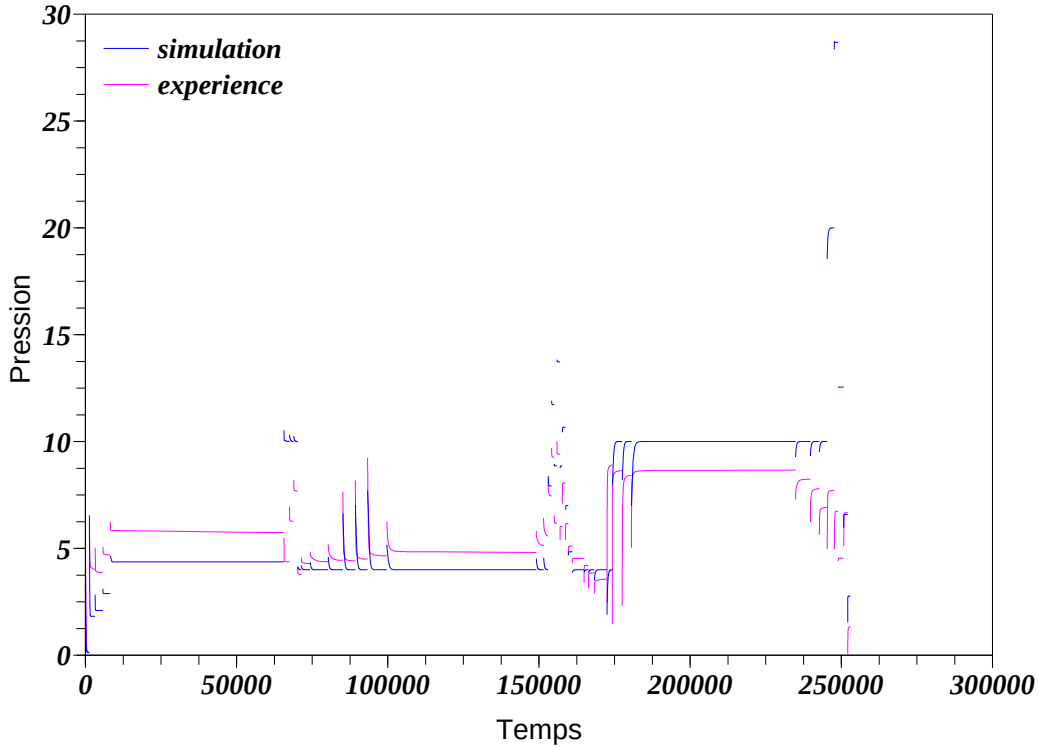
La pression d'équilibre est donnée par le modèle en trois segments décrit dans la partie 6.6 :

$$\ln\left(\frac{p_{eq}}{p^\circ}\right) = \begin{cases} a_{\alpha\alpha}\, c + b_{\alpha\alpha} & \text{si} \quad c \leq c^*_\alpha \\ a_{\alpha\beta}\, c + b_{\alpha\beta} & \text{si} \quad c^*_\alpha \leq c \leq c^*_\beta \\ a_{\beta\beta}\, c + b_{\beta\beta} & \text{si} \quad c \geq c^*_\beta \end{cases} \tag{7.39}$$

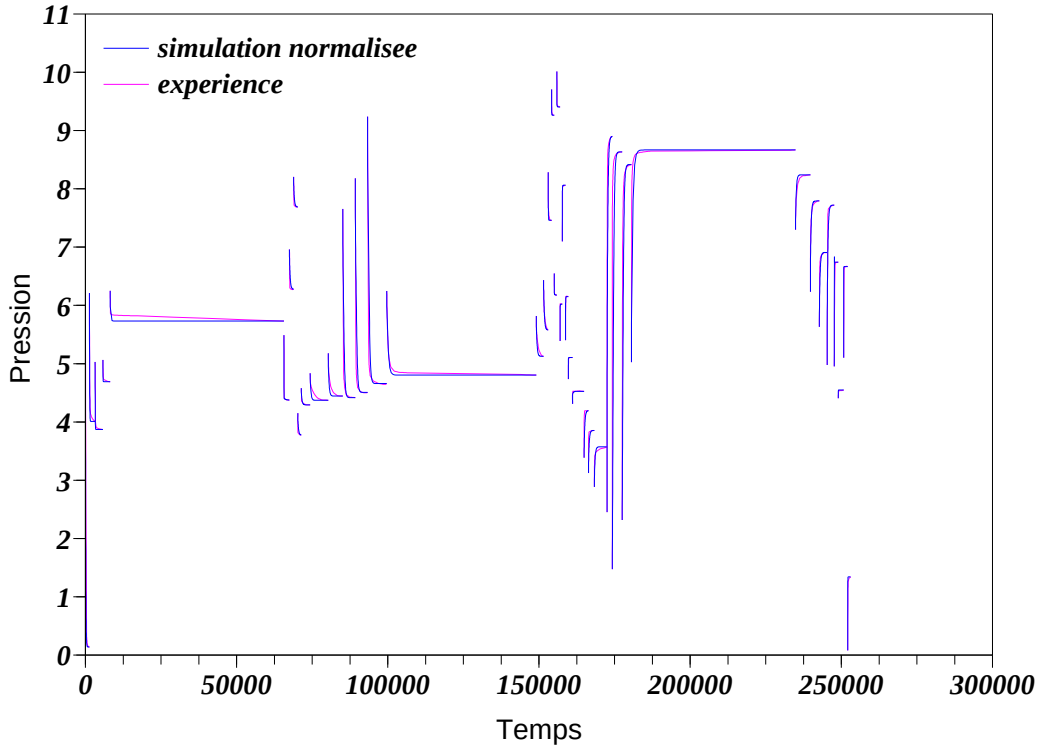
7.5.1.4 Cinétiques

Comme le modèle d'équilibre prend en compte l'état de phase (système mono ou biphasé), les cinétiques sont choisies telles que :

$$\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t} = \begin{cases} \text{Domaine monophasé } \alpha & \\ k_{chim}(p - p_{eq}) & \text{si} \quad c \leq c^*_\alpha \\ \text{Domaine biphasé } \alpha\text{-}\beta & \\ k_{tran}\left(\dfrac{c^*_\beta - c}{c^*_\beta - c^*_\alpha}\right)^{2/3}\left(\dfrac{1}{\sqrt{p_{eq}}} - \dfrac{1}{\sqrt{p}}\right) & \text{si} \quad c^*_\alpha \leq c \leq c^*_\beta \\ \text{Domaine monophasé } \beta & \\ k_{dif\beta}\left(\frac{1}{\sqrt{p}} - \frac{1}{\sqrt{p_{eq}}}\right) & \text{si} \quad c \geq c^*_\beta \end{cases} \tag{7.40}$$



(a) Cinétiques expérimentales et simulées



(b) Cinétiques expérimentales et simulées normalisées

Fig. 7.13: *Comparaison entre les cinétiques expérimentales et simulées*

La chimisorption est cinématiquement déterminante pour le domaine monophasé α. Quand la transformation de phase apparaît, c'est elle qui régule l'avancement jusqu'à la fin de la transformation. La diffusion dans la phase β devient alors le processus cinématiquement déterminant.

7.5.2 SIMULATIONS ET RÉSULTATS

Le problème précédent peut se simplifier pour ne dépendre que de la pression d'hydrogène gazeux p. Le problème n'ayant pas de solution analytique simple, un schéma implicite de différences finies est alors choisi, puis couplé à un schéma de Newton Raphson pour la résolution du problème non linéaire (cf Annexe 9.3.3.1).

Les coefficients a, b, c^*_α et c^*_β sont obtenus par recalage de la courbe PCI. Les coefficients k sont obtenus "à la main" par recalage des simulations par rapport aux courbes numérisées présentées sur la Fig. 7.12 de la page 101. Les résultats sont présentés par la Fig. 7.13(a). On constate que les valeurs des pressions d'équilibre simulées ne correspondent pas aux valeurs expérimentales. Ceci est dû au décalage entre les points expérimentaux de la courbe PCI et sa simulation par le modèle en 3 segments. En normalisant les pressions simulées, nous obtenons la Fig. 7.13(b) qui montre une bonne correspondance pour les cinétiques (évolution similaire en fonction du temps pour les courbes expérimentales et simulées). Basé sur les cinétiques de Martin et al. [31] dans le cas d'absorption avec la méthode de Sievert, le modèle alliant différents mécanismes cinématiquement déterminants, en fonction de l'état de phase est validé.

8. TRANSPORT D'HYDROGÈNE ET TRANSFERT D'ÉNERGIE

Le chapitre précédent adoptait une vision particulaire et isotherme du processus d'absorption/désorption d'hydrogène. Ce processus était décomposé en plusieurs étapes dont l'étude de la plus lente permettait de connaître la vitesse d'absorption dans la particule. Or le problème se révèle beaucoup plus complexe. Tous les mécanismes précédemment construits ont leur cinétique qui dépend de la pression appliquée p et de la pression d'équilibre p_{eq}.

Les modélisations des courbes PCI effectuées dans la partie II présentent des pressions d'équilibre dépendant de façon proportionnelle à l'inverse de la température par l'intermédiaire de la loi de Van't Hoff. Or la formation d'hydrure est une réaction fortement exothermique. La transformation de phase liée à l'absorption s'accompagne donc d'un dégagement de chaleur en partie repris par le composé intermétallique. Ceci a pour effet d'augmenter la pression d'équilibre. Les cinétiques s'en voient donc ralenties, voire stoppées. Nous nous focaliserons donc sur les équations de conservation, sur la porosité, la dilatation volumique sans oublier les transferts thermiques, étude qui s'avère indispensable vu la chaleur dégagée par la transformation de phase.

8.1 POROSITÉ ET GRANDEURS MOYENNES

Les composés intermétalliques susceptibles d'absorber de grandes quantités d'hydrogène, sont des matériaux pulvérulents. Après quelques cycles d'absorption/désorption, le composé est réduit en poudre de quelques dizaines de micromètres. Trois phases se distinguent alors, la phase gazeuse d'hydrogène, la phase de solution solide α et la phase hydrure β. Distinguons pour le moment la phase gazeuse des phases solides

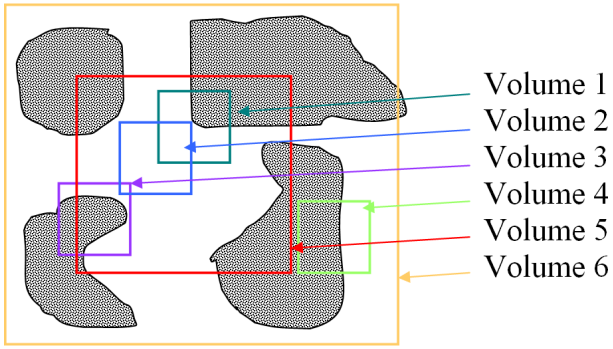


Fig. 8.1: *Volume élémentaire représentatif*

8.1.1 POROSITÉ

Soient Ω_s (resp. Ω_g) le domaine en phase solide (resp. gazeux) issus du domaine Ω (de volume V) et tels que :

- leur intersection est nulle :
$$\Omega_s \cap \Omega_g = \emptyset \tag{8.1}$$
- leur union forme le domaine Ω :
$$\Omega_s \cup \Omega_g = \Omega \tag{8.2}$$
- en appelant V_s (resp. V_g) le volume du domaine en phase solide (resp. gazeux) et V celui du domaine total Ω :
$$V_s + V_g = V \tag{8.3}$$

La porosité ε est alors définie par le rapport du volume du domaine gazeux sur le volume total

$$\varepsilon = \frac{V_g}{V} \tag{8.4}$$

Les propriétés précédentes conduisent naturellement à :

$$1 - \varepsilon = \frac{V_s}{V} \tag{8.5}$$

la fraction volumique de domaine solide.

Nous nous plaçons alors à l'échelle mésoscopique dans un volume élémentaire représentatif (*VER*) pour obtenir des grandeurs continues, valeurs moyennes représentatives du volume.
Le *VER* est le plus petit volume à partir duquel les grandeurs peuvent être considérées comme homogènes. Prenons l'exemple de la Fig. 8.1, inspirée par [97]. Les volumes 1,2,3 et 4 ont la même taille mais la porosité n'est pas la même : ≈0.75 pour le volume 1, 1 pour le volume 2, ≈0.25 pour le volume 3, ≈0.5 pour le volume 4. Il faut donc accroître la taille du volume pour que ϵ reste constant quelque soit le domaine choisi.

8.1.2 GRANDEURS MOYENNES

Afin de distinguer les valeurs moyennes d'une grandeur X dans les phases solide et gazeuse, définissons clairement les notations. Soit une grandeur X, qui peut présenter des variations selon qu'elle est observée dans une une phase ou dans une autre. On pose alors :

$$X = \begin{cases} X_g & \text{dans la partie gazeuse} \\ \\ X_s & \text{dans la partie solide} \end{cases} \tag{8.6}$$

Observons alors les valeurs moyennes sur le volume élémentaire représentatif Ω. Le symbole tilde signifie valeur moyennée. Notons $\widetilde{X}_x^x$ la valeur moyenne de la phase X_x dans le volume Ω_x et $\widetilde{X}_x$ la valeur moyenne de la phase $_x$ dans le volume Ω. Soit δ_{xy} une fonction de pondération qui vaut 1 si on se place dans la phase x, 0 sinon. Les définitions de $\widetilde{X}_x^x$ et$\widetilde{X}_x$ sont alors :

$$\widetilde{X}_x^x = \frac{1}{V_x} \iiint_{\Omega=\cup\Omega_y} X_x \delta_{xy} d\Omega = \frac{1}{V_x} \iiint_{\Omega_x} X_x d\Omega_x \tag{8.7}$$

$$\widetilde{X}_x = \frac{1}{V} \iiint_{\Omega=\cup\Omega_y} X_x \delta_{xy} d\Omega = \frac{1}{\Omega} \iiint_{V_x} X_x d\Omega_x = \frac{V_x}{V} \widetilde{X}_x^x \tag{8.8}$$

Les opérations sur les grandeurs moyennes sont reportées dans la partie annexe C.2.2

8.1.3 CAS DE LA MASSE VOLUMIQUE

Appliquons les notations précédemment définies aux masses volumiques. Définitions des masses volumiques dans leur domaine de phase d'après (8.7) :

$$\widetilde{\rho_s}^s = \frac{1}{V_s}\iiint_{\Omega_s}\rho_s d\Omega_s = \frac{m_s}{V_s} \tag{8.9}$$

$$\widetilde{\rho_g}^g = \frac{1}{V_g}\iiint_{\Omega_g}\rho_g d\Omega_g = \frac{m_g}{V_g} \tag{8.10}$$

avec m_s (resp. m_g) la masse solide (resp. gazeuse) contenue dans le *VER*. Définitions des masses volumiques dans le *VER* d'après (8.8) :

$$\widetilde{\rho_g} = \frac{V_g}{V}\widetilde{\rho_g}^g = \varepsilon\widetilde{\rho_g}^g \tag{8.11}$$

$$\widetilde{\rho_s} = \frac{V_s}{V}\widetilde{\rho_s}^s = (1-\varepsilon)\widetilde{\rho_s}^s \tag{8.12}$$

En ce qui concerne ρ, il ne faut pas perdre de vue que cette valeur n'est pas homogène dans le volume représentatif car :

$$\rho = \begin{cases} \rho_g & \text{dans la partie gazeuse} \\ \\ \rho_s & \text{dans la partie solide} \end{cases} \tag{8.13}$$

Ainsi $\rho \neq \rho_s + \rho_g$ mais en revanche $\widetilde{\rho} = (1-\varepsilon)\widetilde{\rho}_s^s + \varepsilon\widetilde{\rho}_g^g = \widetilde{\rho}_s + \widetilde{\rho}_g$ puisque

$$\widetilde{\rho} = \frac{1}{V}\iiint_{\Omega}\rho d\Omega \tag{8.14}$$

$$= \frac{V_g}{V}\underbrace{\left(\frac{1}{V_g}\iiint_{\Omega_g}\rho_g d\Omega_g\right)}_{\widetilde{\rho}_s^s} + \frac{V_s}{V}\underbrace{\left(\frac{1}{V_s}\iiint_{\Omega_s}\rho_s d\Omega_s\right)}_{\widetilde{\rho}_g^g} \tag{8.15}$$

$$= (1-\varepsilon)\widetilde{\rho}_s^s + \varepsilon\widetilde{\rho}_g^g \tag{8.16}$$

$$= \widetilde{\rho}_s + \widetilde{\rho}_g \tag{8.17}$$

Cependant, $\widetilde{\rho}$ correspond bien à la masse volumique globale :

$$\widetilde{\rho} = \frac{1}{V}\iiint_{\Omega}\rho d\Omega \tag{8.18}$$

$$= \frac{1}{V}\left(\underbrace{\left(\iiint_{\Omega_g}\rho_g d\Omega_g\right)}_{m_g} + \underbrace{\left(\iiint_{\Omega_s}\rho_s d\Omega_s\right)}_{m_s}\right) \tag{8.19}$$

$$\widetilde{\rho} = \frac{m_s + m_g}{V} \tag{8.20}$$

Nous nous plaçons dès lors dans le cadre du volume élémentaire représentatif où les grandeurs extensives ont des valeurs moyennées. On omet alors les notations tilde.

8.2 DILATATION DU RÉSEAU CRISTALLIN

Nous avons vu dans la partie 2.2.2 que la transformation de phase est liée à une augmentation du volume du réseau cristallin dans la plupart des cas. Joubert et al. [26] donnent les paramètres de maille pour différents composés intermétalliques. Concernant $LaNi_5$, les valeurs sont regroupées dans la Tab. 2.2, 37. La transformation de phase génère une dilatation volumique de plus de 20%.

$$V_m(c) = V_{m_0} + \delta V_m c_{H/u.f} \qquad \text{avec } V_{m_0}\text{=86.82 Å}^3 \text{ et } \delta V_m\text{=3 Å}^3 \tag{8.21}$$

Cette dilatation volumique est très rarement prise en compte dans les modèles de transport de matière et transfert d'énergie (exception [57, 98]). Pour en tenir compte, posons une loi de dépendance linéaire du volume par rapport à la concentration :

$$V_s(c) \;=\; V_{s_0}\left[1 + \left(\frac{V_{s_max}}{V_{s_0}} - 1\right)\frac{c}{c_{max}}\right] \tag{8.22}$$

où les indices _0 et $_max$ signifient respectivement initial (vide d'hydrogène) et maximum. Faisons l'hypothèse forte d'isotropie dans les particules que nous supposerons sphériques de diamètre D. La dépendance vis-à-vis de la concentration se traduit par :

$$D(c) \;=\; D_0\sqrt[3]{\left[1 + \left(\frac{V_{smax}}{V_{s_0}} - 1\right)\frac{c}{c_{max}}\right]} \tag{8.23}$$

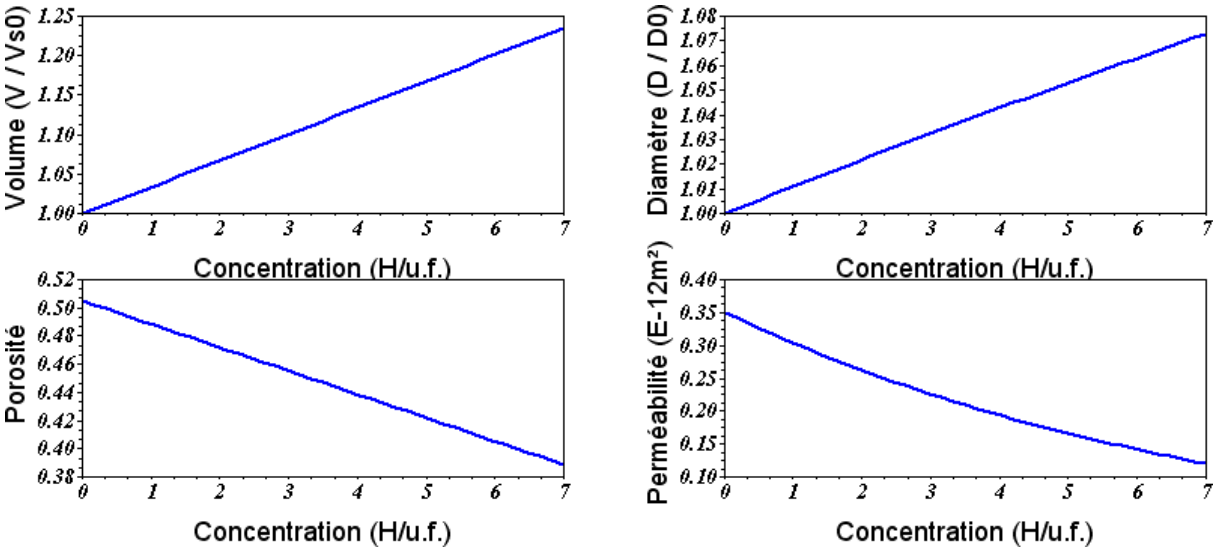


Fig. 8.2: *Influence de la concentration sur la porosité, la perméabilité, le volume et le diamètre des particules*

Dans le cas d'un réacteur, le volume total V_{tot} est constant, la porosité varie donc avec la dilatation de la phase solide :

$$\varepsilon(c) = 1 - \frac{V_s(c)}{V_{tot}} = 1 - \frac{V_{s_0}(c)}{V_{tot}}\left[1 + \left(\frac{V_{s_max}}{V_{s_0}} - 1\right)\frac{c}{c_{max}}\right] \tag{8.24}$$

Les dépendances de la porosité, du volume et du diamètre des particules vis-à-vis de la concentration en hydrogène sont présentées sur la Fig. 8.2. Si le volume des grains grossit de 20%, la perméabilité est quant à elle, divisée par 3. De même, la porosité évolue significativement avec la concentration.

8.3 CONSERVATION DE LA MASSE

8.3.1 ÉQUATION DE CONTINUITÉ

8.3.1.1 DANS LE VOLUME ÉLÉMENTAIRE

Soit $\Omega(t)$ un domaine en mouvement défini par l'ensemble de ses particules de masse totale $m(t)$. La conservation de la masse au cours du temps impose :

$$\frac{\mathrm{d}m(t)}{\mathrm{dt}} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dt}}\left(\iiint_{\Omega(t)} \rho d\Omega(t)\right) = 0 \qquad \forall\Omega(t) \tag{8.25}$$

La dérivée particulaire donne (cf C.2.1) :

$$\iiint_{\Omega(t)} \frac{\partial\rho}{\partial\mathrm{t}} d\Omega(t) + \iint_{\partial\Omega(t)} \rho\vec{v}.\vec{dS}(t) = 0 \tag{8.26}$$

Soit $d\Omega_s$ (resp. $d\Omega_g$) la frontière du domaine Ω en phase solide (resp. en phase gazeuse). En séparant l'équation précédente par phases :

$$\iiint_{\Omega_s(t)} \frac{\partial\rho}{\partial\mathrm{t}} d\Omega_s(t) + \iint_{\partial\Omega_s(t)} \rho\vec{v}.\vec{dS}_s(t) + \iiint_{\Omega_g(t)} \frac{\partial\rho}{\partial\mathrm{t}} d\Omega_g(t) + \iint_{\partial\Omega_g(t)} \rho\vec{v}.\vec{dS}_g(t) = 0 \tag{8.27}$$

La vitesse de la matière en phase solide est considérée comme nulle :

$$\iiint_{\Omega_s(t)} \frac{\partial\rho_s}{\partial\mathrm{t}} d\Omega_s(t) + \iiint_{\Omega_g(t)} \frac{\partial\rho_g}{\partial\mathrm{t}} d\Omega_g(t) + \iint_{\partial\Omega_g(t)} \rho_g\vec{v}_g.\vec{dS}_g(t) = 0 \tag{8.28}$$

Pour obtenir l'équation de conservation locale de la masse, exprimons l'équation précédente dans le *VER* $\Omega(t)$ en rappelant que la grandeur X_x est nulle en dehors de la phase x, ce qui donne avec les valeurs moyennées en utilisant la vitesse de filtration $\widetilde{\vec{v}}_g$ plutôt que la vitesse d'infiltration $\widetilde{\vec{v}}_g^g$ [97] (rappel $\widetilde{\vec{v}}_g = \varepsilon\widetilde{\vec{v}}_g^g$) :

$$\iiint_{\Omega(t)} (1-\varepsilon)\frac{\partial\widetilde{\rho}_s^s}{\partial\mathrm{t}} d\Omega(t) + \iiint_{\Omega(t)} \varepsilon\frac{\partial\widetilde{\rho}_g^g}{\partial\mathrm{t}} d\Omega_g(t) + \iint_{\partial\Omega(t)} \varepsilon\widetilde{\rho}_g^g\widetilde{\vec{v}}_g.\vec{dS}_g(t) = 0 \tag{8.29}$$

Dans sa thèse [97], Gelareh Momen, considère que la vitesse de filtration en utilisant le théorème de flux-divergence, ou théorème de Green-Ostrogradski, permet d'obtenir la forme intégrée sur le *VER* :

$$\iiint_{\Omega(t)} \left(\frac{\partial\rho_s}{\partial\mathrm{t}} + \frac{\partial\rho_g}{\partial\mathrm{t}} + \mathrm{div}\,(\rho_g\vec{v}_g)\right) d\Omega(t) \tag{8.30}$$

8.3.1.2 TRANSFERT DE MASSE ENTRE PHASES SOLIDE ET GAZEUSE

Si on appelle dS_{gs} le vecteur interface gaz/solide orienté du gaz vers le solide, la conservation de la masse appliquée à chaque domaine donne :

$$\iiint_{\Omega_s(t)} \frac{\partial\rho_s}{\partial\mathrm{t}} d\Omega_s(t) + \overbrace{\iint_{\partial\Omega_s(t)} \rho_s\vec{v}_s.\vec{dS}_s(t)}^{\vec{0}} - \iint_{S_{gs}(t)} \rho_s\vec{v}_s.\vec{dS}_{gs}(t) = 0 \tag{8.31}$$

$$\iiint_{\Omega_g(t)} \frac{\partial\rho_g}{\partial\mathrm{t}} d\Omega_g(t) + \iint_{\partial\Omega_g(t)} \rho_g\vec{v}_g.\vec{dS}_g(t) + \iint_{S_{gs}(t)} \rho_g\vec{v}_g.\vec{dS}_{gs}(t) = 0 \tag{8.32}$$

En effectuant l'opération (8.29)-(8.31)-(8.32), la relation d'interface gaz/solde impose :

$$\iint_{S_{gs}(t)} \rho_g \vec{v}_g . d\vec{S}_{gs}(t) = \iint_{S_{gs}(t)} \rho_s \vec{v}_s . d\vec{S}_{gs}(t) = \dot{M} \tag{8.33}$$

avec $\dot{M}$ la masse transférée de la phase gazeuse à la phase solide. Comme les relations ci-dessus sont vraies quelque soit le domaine Ω choisi, la formulation locale de la conservation de la masse s'écrit, en réintroduisant les grandeurs moyennées :

$$-\dot{m} = \varepsilon \frac{\partial \rho_g}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \vec{v}_g) \tag{8.34}$$

$$\dot{m} = (1-\varepsilon)\frac{\partial \rho_s}{\partial t} \tag{8.35}$$

Mis à part, Aldas et al. [99] qui proposent un modèle 3D, la plupart des publications [68–74, 100–103] présentent l'équation de continuité en coordonnées cylindriques (r, z) : , avec des propriétes d'axisymétrie. :

$$-\dot{m} = \varepsilon \frac{\partial \rho_g}{\partial t} + \frac{1}{r}\frac{\partial (r \rho_g v_{gr})}{\partial r} + \frac{\partial (\rho_g v_{gz})}{\partial z} \tag{8.36}$$

$$\dot{m} = (1-\varepsilon)\frac{\partial \rho_s}{\partial t} \tag{8.37}$$

Nous utiliserons, pour notre part, l'équation de continuité dans le *VER*, somme des équations (8.36) et (8.37)

$$\varepsilon \frac{\partial \rho_g}{\partial t} + \frac{1}{r}\frac{\partial (r \rho_g v_{gr})}{\partial r} + \frac{\partial (\rho_g v_{gz})}{\partial z} + (1-\varepsilon)\frac{\partial \rho_s}{\partial t} = 0 \tag{8.38}$$

8.3.1.3 Masses volumiques

Comme le montre la partie 4.1.3, différents modèles existent pour lier dans l'état gazeux, la pression p, la température T, le volume V_g et le nombre de moles n_{H_2}. Vu que les conditions de fonctionnement du réservoir doivent être proches de la température et de la pression ambiantes, le modèle des gaz parfaits aura l'avantage d'offrir une solution numérique simple, facile à intégrer :

$$pV = n_{H_2} RT \tag{8.39}$$

La masse volumique gazeuse étant définie par le rapport entre la masse gazeuse et son volume :

$$\rho_g = \frac{m_{H_2}}{V_g} = \frac{n_{H_2} M_{H_2}}{V_g} = \frac{p M_{H_2}}{RT} \tag{8.40}$$

avec M_{H_2} la masse molaire du dihydrogène (M_{me} étant la masse molaire du métal). La masse solide est composée de celle du métal et de celle de l'hydrogène en solution solide α ou β. Ainsi pour le calcul de la masse volumique :

$$\rho_s(c) = \rho_{s_0}\left(1 + \frac{M_{H_2}}{M_{me}}\frac{c_{u.f.}}{2}\right) \qquad \text{sans dilatation volumique} \tag{8.41}$$

$$\rho_s(c) = \frac{n_{me} M_{me}}{V_s(c)}\left(1 + \frac{z_{me} M_{H_2}}{M_{me}}\frac{c}{2}\right) \qquad \text{avec dilatation volumique} \tag{8.42}$$

avec z_{me} le nombre maximum d'atomes d'hydrogène par unité formulaire ($z_{me} = c_{u.f._max}$).

8.4 Conservation de la quantité de mouvement et loi de Darcy

8.4.1 Loi de Darcy

Á l'état stationnaire, la loi de Darcy relie, de façon empirique, la perte de charge hydraulique à travers un matériau poreux, à la vitesse de filtration d'un fluide y circulant. La forme locale de l'équation de Darcy s'écrit :

$$\overrightarrow{v}_g = -\frac{K}{\mu}\left[\overrightarrow{\nabla} p + \rho_g g \overrightarrow{\nabla} z\right] \tag{8.43}$$

avec k la perméabilité intrinsèque et μ la viscosité dynamique. Dans le cas où la gravité est négligée :

$$\overrightarrow{v}_g = -\frac{K}{\mu}\overrightarrow{\nabla} p \tag{8.44}$$

avec K, le coefficient de perméabilité et μ, la viscosité dynamique du gaz.

8.4.2 Nombre de Knudsen

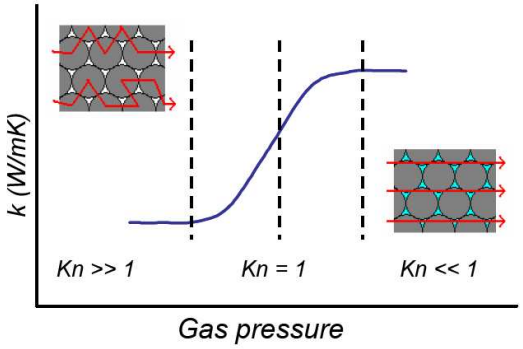


Fig. 8.3: *Représentation de l'effet Knudsen sur la conductivité thermique [104]*

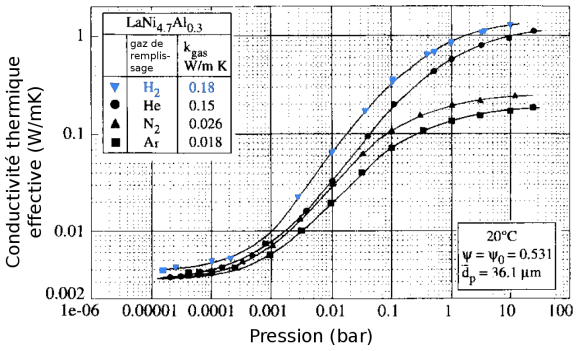


Fig. 8.4: *Effet Knudsen : influence de la pression sur la conductivité thermique [105]*

Le nombre de Knudsen est un nombre adimensionnel défini comme le rapport entre le libre parcours moyen et la dimension caractéristique de l'écoulement du fluide.

$$K_n = \frac{L_g}{L_c} \tag{8.45}$$

avec :

$$L_g = \frac{\mu_g}{p}\sqrt{\frac{\pi RT}{2M_g}} \quad \text{libre parcours moyen} \tag{8.46a}$$

$$L_c = \sqrt{K_D} \quad \text{Longueur caractéristique} \tag{8.46b}$$

$$K_D = \frac{D^2\varepsilon^3}{180(1-\varepsilon)^2} \quad \text{Perméabilité (Kozeny-Carman)} \tag{8.46c}$$

Trois cas se distinguent alors [105] :

- $p \ll 1 \Rightarrow K_n \gg 1$
  Lorsque la pression est très faible ($\leq 10^4$ bar), le libre parcours moyen est plus important que la taille des pores. Les molécules d'hydrogène sont véhiculées sans collisions avec le métal. La chaleur est alors transférée par conduction thermique dans le réseau métallique. La conductivité thermique effective peut être considérée comme indépendante de la pression dans cette zone.
- $p \gg 1 \Rightarrow K_n \ll 1$
  Au delà de 1 bar, le libre parcours moyen des molécules de gaz est plus petit que la taille des pores. La chaleur est conduite aussi bien par le gaz que par le solide. La conductivité thermique effective peut être considérée comme indépendante de la pression dans cette zone.
- $K_n \approx 1$
  Pour des pressions comprises entre 10^{-3} et 1 bar ($10 > K_n > 1$) pour une taille moyenne de grain de 36 μm [105]), la conductivité thermique effective varie de 3 ordres de grandeur.

La pression d'équilibre du $LaNi_5$ étant située au dessus de 1 bar, la pression d'absorption sera donc située dans un domaine où la conductivité thermique effective peut être considérée comme constante.

8.4.3 PERMÉABILITÉ

8.4.3.1 PERMÉABILITÉ K(ε, D, p, T)

Nakagawa et al [57] proposent une expression complexe de la perméabilité tenant compte du nombre de Knudsen :

$$K = K_D \left(1 + \zeta K_n\right) \tag{8.47}$$

avec ζ=1.15 le facteur d'influence. L'équation (8.47) permet de prendre en compte l'influence de la pression via le nombre de Knudsen. Cependant, vu les valeurs du nombre de Knudsen (8.4.2), nous simplifierons l'équation à l'expression donnée par Kozeny-Carman.

8.4.3.2 ÉQUATION DE KOZENY-CARMAN

La perméabilité K dans un matériau poreux constitué de particules de diamètre D est donnée par l'équation de Kozeny-Carman :

$$K = \frac{\Phi_s^2}{150} \frac{D^2 \varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^2} \tag{8.48}$$

où Φ_s est le coefficient de sphéricité des particules.

8.4.3.3 COEFFICIENT DE SPHÉRICITÉ

La sphéricité d'une particule est définie par le rapport [106] :

$$\Phi_s = \frac{\pi^{1/3} \left(6V_p\right)^{2/3}}{S_p} \tag{8.49}$$

où V_p,S_p sont respectivement le volume et la surface des particules (cf Annexe C.3). Cependant, nous considérons les particules comme des sphères de diamètre D. Ainsi $\Phi_s = 1$. En tenant compte de la dilatation du réseau cristallin, l'expression de la perméabilité :

$$K(c) = \frac{D(c)^2 \varepsilon(c)^3}{150(1-\varepsilon(c))^2} \tag{8.50}$$

8.4.4 VISCOSITÉ DYNAMIQUE

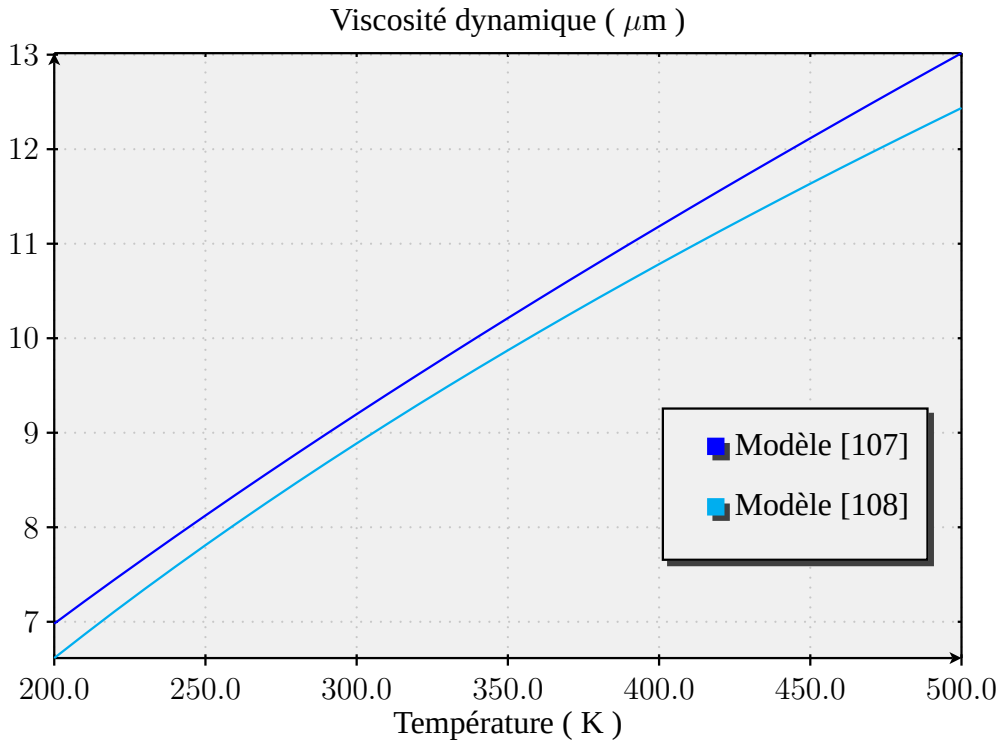


Fig. 8.5: *Influence de la température sur la viscosité*

En ce qui concerne l'étude de la viscosité dynamique, la plupart des publications ne tiennent pas compte de ses variations vis-à-vis de la température (sauf en [98]). Cependant, la loi de Sutherland permet d'en rendre compte :

$$\mu_{H2}(T) = \mu_{(H2_0)} \left(\frac{T_0 + C}{T + C}\right) \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} \tag{8.51}$$

avec $\mu_{(H2_0)}$ la viscosité dynamique de l'hydrogène à la température T_0, C la constante de Sutherland. Avec T exprimé en degré Kelvin (K), $\mu_{(H2_0)} = 87.6\mu$Pa.s, $T_0 = 293.85$ K and $C = 72$. Ces valeurs sont données par l'entreprise Crane [108]. La loi est simulée sur la Fig. 8.5. Une autre expression, présentée par Mac Donald et Rowe [107] se réduit par :

$$\mu_{H2} = 9.05 * 10^{-6} \left(\frac{T}{293}\right)^{0.68} \tag{8.52}$$

Nous utiliserons la loi de Sutherland, plus générale même si les deux expressions conduisent à des simulations relativement similaires Fig. 8.5

8.5 TRANSFERTS THERMIQUES

8.5.1 ÉQUATIONS DE CONSERVATION DE L'ÉNERGIE

La variation d'énergie cinétique est égale à la somme de la puissance des efforts extérieurs et intérieurs :

$$\frac{\mathrm{d}e_c}{\mathrm{d}t} = w_{ext} + w_{int} \tag{8.53}$$

La variation de l'énergie totale (énergie interne + énergie cinétique) est égale à la puissance des efforts extérieurs et de la quantité de chaleur échangée par le système :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(u) = w_{ext} + \delta Q \tag{8.54}$$

Il apparaît alors que :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(u + e_c) = \delta Q - w_{int} \tag{8.55}$$

La variation de chaleur est liée à un terme de source de chaleur S_{th} et du flux de chaleur $\vec{q}$ à la surface du système :

$$\delta Q = S_{th} - \mathrm{div}\,(\vec{q}) \tag{8.56}$$

Reste à évaluer le terme de puissance des efforts intérieurs.

1. pour la partie gazeuse :
$$w_{int}^{g} = p\frac{\partial V_g}{\partial t} \tag{8.57}$$
2. pour la partie solide :
$$w_{int}^{s} = \underline{\sigma} : \underline{\dot{\varepsilon}} \tag{8.58}$$

Dans notre étude, le travail des efforts intérieurs sera négligé devant le terme source lié à la transformation de phase. En utilisant la formule de la dérivée particulaire et les grandeurs moyennées, on écrit ainsi la conservation de l'énergie s'écrit alors :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho C_{pe} T) - \mathrm{div}\,[\rho_g C_{pg} T \vec{v}] + \mathrm{div}\vec{q} - S_{th} = 0 \tag{8.59}$$

avec C_{pe} la capacité thermique effective :

$$\rho C_e = (\varepsilon \rho_g C_{pg} + (1-\varepsilon)\rho_s C_{ps}) \tag{8.60}$$

Sans tenir compte de l'état de phase, le terme source S_{th} est souvent donné par le produit de l'enthalpie de formation de l'hydrure et de la vitesse d'absorption.

$$S_{th} = (1-\varepsilon)\dot{\rho}_s \Delta H^f \tag{8.61}$$

Pour prendre en compte les états monophasés durant lesquels la transformation de phases n'intervient pas et l'état biphasé avec une transformation de phases, fonction de la variable d'avancement ω, le terme source de chaleur est pris de la façon suivante :

$$S_{th} = \begin{cases} 0 & & 0 \le c \le c_\alpha^*(T) \\ (1-\varepsilon)\dot{\rho}_s \Delta H^f & \text{pour} & c_\alpha^*(T) \le c \le c_\beta^*(T) \\ 0 & & c \ge c_\beta^*(T) \end{cases} \tag{8.62}$$

8.5.2 TRANSFERT THERMIQUE

En ce qui concerne les transferts de conduction dans le réservoir, la loi de Fourier est appliquée sous forme de loi des mélanges pour définir le vecteur flux de chaleur :

$$\vec{q} = -\left[\lambda_e \vec{\mathrm{grad}}(T)\right] \tag{8.63}$$

où λ_e le coefficient effectif de conductivité thermique

$$\lambda_e = (\varepsilon\lambda_g + (1-\varepsilon)\lambda_s) \tag{8.64}$$

Les valeurs de conductivité thermique couramment employées [100,109] pour le système $LaNi_5$-H_2 sont

- $\lambda_g = 0.12$ W/m.K
- $\lambda_s = 1.2$ W/m.K

Or la conductivité thermique de l'hydrogène dépend de la pression comme le montre la Fig. 8.7. Cependant, pour les simulations, une valeur constante, $\lambda_g = 0.18$ W/m.K [105,111] est utilisée. Cette valeur est préférée à celle donnée par [100, 109] car plus représentative du domaine de pression utilisé (1-100 bar).

Du point de vue pariétal, le flux de chaleur $\vec{q}$ est fonction du coefficient de transfert de chaleur h et de la différence entre la température des parois et celle du mélange CIM/H_2.

$$\vec{q} = h(T - T_{wall}) \tag{8.65}$$

8.6 CINÉTIQUES D'ABSORPTION/DÉSORPTION

Pour déterminer les cinétiques d'absorption et la désorption, on utilise fréquemment deux expressions :

$$\dot{m} = C_a \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \ln\left(\frac{p}{p_{eq}}\right)(\rho_{s_max} - \rho_s) \tag{8.66}$$

pour l'absorption [37, 56–58, 68, 103, 112–116] et

$$\dot{m} = C_a \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)(p - p_{eq})\,\rho_s \tag{8.67}$$

pour la désorption [89, 100] avec E_a une énergie d'activation et C_a une constante de vitesse. La pression d'équilibre est alors donnée par un des modèles décrits dans la partie 5. Ces expressions permettent de prendre en compte :

1. l'influence de la température par un terme d'activation d'Arrhénius
2. l'influence de la différence entre la pression d'hydrogène appliquée et la pression d'équilibre
3. l'influence de l'avancement de l'absorption.

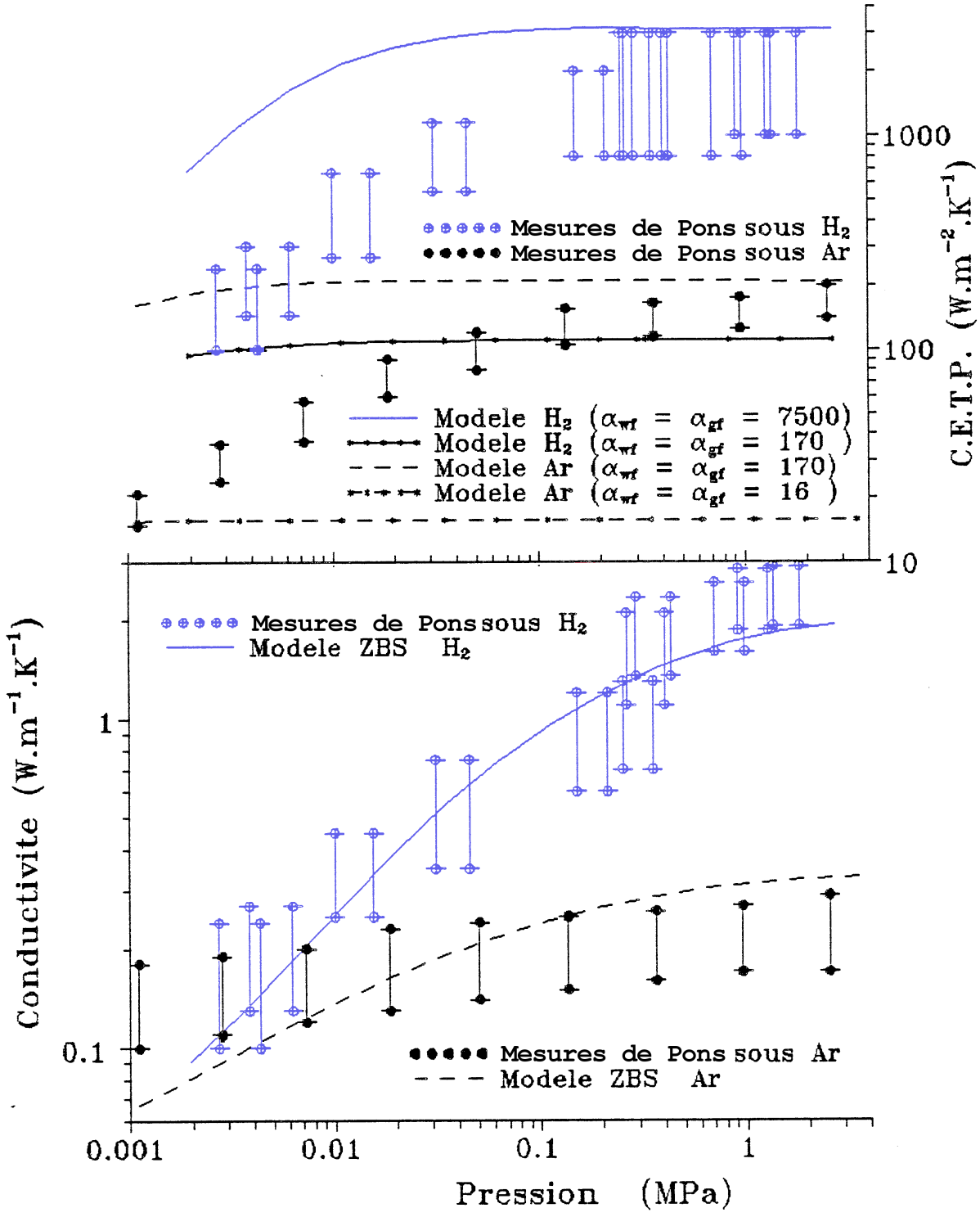


Fig. 8.6: *Conductivité thermique effective (CTE) du lit et coefficient d'échange thermique à la paroi (CETP) pour le lit de $LaNi_5$ sous argon et sous hydrogène [37].*

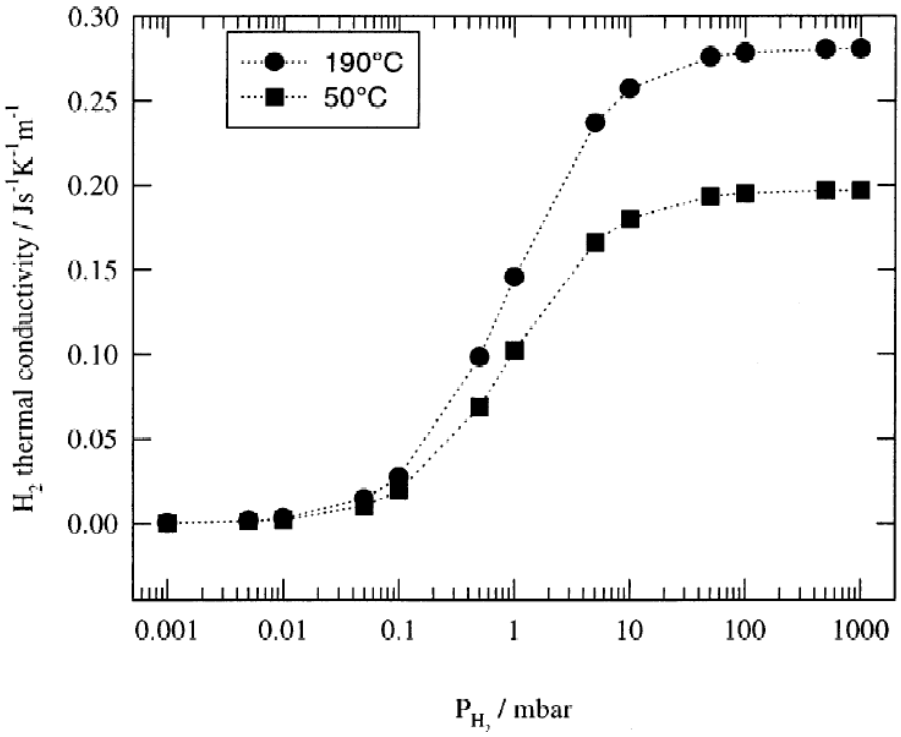


Fig. 8.7: *Évolution de la conductivité thermique en fonction de la pression [110]*

Concernant $\dot{m}$, Martin et al. [31] et Wang et al. [32, 33] donnent des cinétiques plus complexes tenant compte des mécanismes liés au processus d'absorption ou de désorption comme décrit dans le chapitre 7. Il en résulte que :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \begin{cases} N_p S_p k_{chim} \left(1 - \frac{p_{eq}}{p}\right) & 0 \leq c \leq c_\alpha^* \\ N_p S_p k_{tran} \left(1 - \frac{c}{c_{max}}\right)^{2/3} \left(1 - \frac{\sqrt{p_{eq}}}{\sqrt{p}}\right) \quad \text{pour} & c_\alpha^* \leq c \leq c_\beta^* \\ N_p S_p D k_{diff} \dfrac{\left(1 - \sqrt{p}/\sqrt{p_{eq}}\right)}{\left[\left(1 - \frac{c}{c_{max}}\right)^{-1/3} - 1\right]} & c \geq c_\beta^* \end{cases} \tag{8.68}$$

avec N_p le nombre de particules, S_p leur surface et k des vitesses de réaction. Nous choisirons cette expression car ces cinétiques prennent en considération l'état de phase.

9. ÉTUDE DU REMPLISSAGE D'UN RÉSERVOIR : SIMULATIONS ET RÉSULTATS

Dans ce chapitre, nous étudions le remplissage d'un réservoir cylindrique. Pour cela, un programme interne a été élaboré afin de prendre en considération les équations des modèles précédemment développés et obtenir un outil numérique capable de donner des résultats satisfaisants avec un temps de simulation réduit. Pour cela, un schéma de réservoir simple est adopté pour être traité par une méthode des volumes finis couplée à un algorithme de Newton-Raphson.

9.1 RÉSERVOIR ET CONDITIONS AUX LIMITES

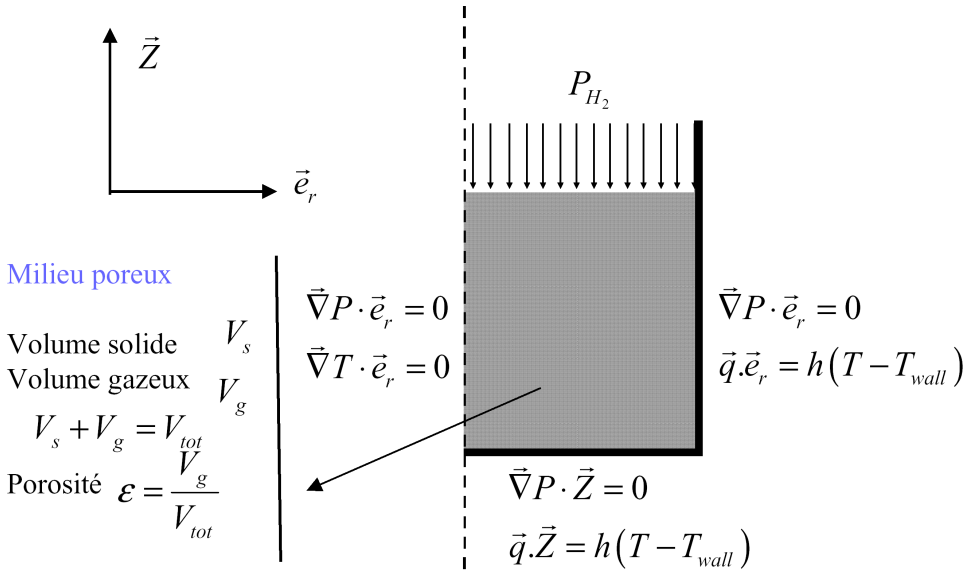


Fig. 9.1: *Schéma d'un réservoir axisymétrique*

9.1.1 GÉOMÉTRIES

Le choix du réservoir se porte sur un réservoir axisymétrique d'axe Oz comme il est souvent employé dans les publications [37, 57, 68, 114]. Ceci nous permet d'obtenir une base bibliographique de référence pour comparer les simulations puisque la partie expérimentale de cette thèse repose uniquement sur la mesure de la courbe Pression/compostion du $LaNi_5$ à 25°C.

Comme il a été souligné précédemment (partie 2.2.3), le compactage des poudres lié aux variations volumiques des grains exerce des contraintes mécaniques de plus en plus importantes au

cours des cycles d'absorption/désorption sur les parois des réservoirs. C'est ainsi que Botzung et al. [103] utilisent un lit plat afin de réduire les contraintes mécaniques et maximiser les transferts thermiques.

Notons R_r le rayon du réservoir et H_r sa hauteur. La Fig. 9.1 présente la géométrie et les conditions aux limites de ce réservoir.

9.1.2 CONDITIONS INITIALES ET AUX LIMITES

Le modèle est construit autour de trois grandeurs : la température T, la pression p et la concentration c. Ces variables sont locales et dépendent donc du temps t et de leur position dans le réservoir (r et z). Des équations complémentaires permettent d'obtenir les autres grandeurs dans le réservoir.

9.1.2.1 CONDITIONS INITIALES

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

$$t = t_0 \quad \Rightarrow \quad \left| \begin{array}{l} T(r,z,t_0) = T_0 \\ c(r,z,t_0) = c_0 \\ p(r,z,t_0) = p_{eq}(T_0,c_0) \end{array} \right. \tag{9.1}$$

On pourrait considérer qu'à l'état initial, le matériau est complètement vide d'hydrogène :

$$t = t_0 \quad \Rightarrow \quad c = 0 \quad \Rightarrow \quad \rho_s = \rho_{me} \tag{9.2}$$

Pour des raisons de calcul numérique, on considère qu'il existe une concentration résiduelle dans le composé intermétallique. Nous avons alors :

$$t = t_0 \quad \Rightarrow \quad c = c_0 \quad \Rightarrow \quad \rho_s = \rho_0 \tag{9.3}$$

9.1.2.2 CONDITIONS AUX LIMITES

L'axisymétrie se traduit par des gradients nuls dans la direction orthogonale à l'axe de symétrie. Les conditions de "non pénétration" dans les surfaces du réservoir, imposent une vitesse orthogonale à la paroi nulle et d'après la loi de Darcy, cela conduit à un gradient de pression nul dans cette direction. Enfin, le flux de chaleur $\vec{q}$ est lié au coefficient d'échange thermique à la paroi et à la différence des températures :

- propriétés d'axisymétrie en $r = 0$:

$$\frac{\partial p(0,z)}{\partial r} = 0; \quad \frac{\partial T(0,z)}{\partial r} = 0 \tag{9.4}$$

- sur la face supérieure $z = H_r$

$$T(r,H_r) = T_{app}; \quad p(r,H_r) = p_{app} \tag{9.5}$$

- sur les parois verticales $r = R_r$:

$$\frac{\partial T(R_r,z)}{\partial r} = h(T - T_f); \quad \frac{\partial p(R_r,z)}{\partial r} = 0; \quad \frac{\partial p(R_r,z)}{\partial z} = 0 \tag{9.6}$$

- sur le fond du réservoir $z = 0$:

$$\frac{\partial T(r,0)}{\partial z} = h(T - T_f); \quad \frac{\partial p(r,0)}{\partial r} = 0; \quad \frac{\partial p(r,0)}{\partial z} = 0 \tag{9.7}$$

9.2 ÉQUATIONS DU MODÈLE

Nous proposons ici l'ensemble des équations implantées dans le programme interne (en dehors des conditions aux limites) et qui règle le processus d'absorption/désorption dans le réservoir. Nous rappelons que ce jeu d'équations est ramené à trois équations à trois inconnues (T, p et c) par substitutions. En effet, cela permet de réduire la taille du système non-linéaire résolu par itération de Newton-Raphson.

9.2.1 CALCUL DE $p_{eq}(T, c)$

9.2.1.1 COURBE PCI

$$p_{eq}(T,c) = p^\circ \exp \left(\begin{array}{lll} a_{\alpha\alpha}(T)c + b_{\alpha\alpha}(T) & & 0 \leq c \leq c^*_\alpha(T) \\ a_{\alpha\beta}(T)c + b_{\alpha\beta}(T) & \text{si} & c^*_\alpha(T) \leq c \leq c^*_\beta(T) \\ a_{\beta\beta}(T)c + b_{\beta\beta}(T) & & c \geq c^*_\beta(T) \end{array} \right) \tag{9.8}$$

9.2.1.2 DÉPENDANCE VIS-À-VIS DE LA TEMPÉRATURE

$$b_{\alpha\beta} = \frac{\Delta H^f}{RT} - \frac{\Delta S^f}{R} - a_{\alpha\beta}\frac{c^*_\alpha(T) + c^*_\beta(T)}{2} \tag{9.9}$$

$$b_{\alpha\alpha} = (a_{\alpha\beta} - a_{\alpha\alpha})\, c^*_\alpha(T) + b_{\alpha\beta} \tag{9.10}$$

$$b_{\beta\beta} = (a_{\alpha\beta} - a_{\beta\beta})\, c^*_\beta(T) + b_{\alpha\beta} \tag{9.11}$$

$$c^*_\alpha(T) = \lambda_\alpha T^{e_\alpha} \tag{9.12}$$

$$c^*_\beta(T) = \lambda_\beta T^{e_\beta} \tag{9.13}$$

9.2.2 DILATATION VOLUMIQUE

$$V_s(c) = V_{s0}\left[1 + \left(\frac{V_{s_max}}{V_{s_0}} - 1\right)\frac{c}{c_{max}}\right] \tag{9.14}$$

$$S_p(c) = \left\{ \begin{array}{lll} 0 & & 0 \leq c \leq c^*_\alpha(T) \\ (1-\varepsilon)\dot{\rho}_s \Delta H^f & \text{pour} & c^*_\alpha(T) \leq c \leq c^*_\beta(T) \\ 0 & & c \geq c^*_\beta(T) \end{array} \right. \tag{9.15}$$

$$D(c) = D_0 \sqrt[3]{\left[1 + \left(\frac{V_{smax}}{V_{s0}} - 1\right)\frac{c}{c_{max}}\right]} \tag{9.16}$$

$$\varepsilon(c) = 1 - \frac{V_s(c)}{V_{tot}} = 1 - \frac{V_{s_0}(c)}{V_{tot}}\left[1 + \left(\frac{V_{s_max}}{V_{s_0}} - 1\right)\frac{c}{c_{max}}\right] \tag{9.17}$$

9.2.3 Loi de Darcy et dépendant vis-à-vis de c et T

9.2.3.1 Loi de Darcy

$$\vec{v_g} = -\frac{k}{\mu_{H2}}\vec{\nabla}p \tag{9.18}$$

9.2.3.2 Perméabilité

$$k(c) = \frac{D(c)^2\varepsilon(c)^2}{150(1-\varepsilon(c))^2} \tag{9.19}$$

9.2.3.3 Viscosité dynamique

$$\mu_{H2}(T) = \mu_{(H_0)}\frac{T_0 + C}{T + C}\left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} \tag{9.20}$$

9.2.4 Équations de conservation

9.2.4.1 Conservation de la masse

$$\varepsilon\frac{\partial\rho_g}{\partial t} + \frac{1}{r}\frac{\partial(r\rho_g v_{gr})}{\partial r} + \frac{\partial(\rho_g v_{gz})}{\partial z} + (1-\varepsilon)\frac{\partial\rho_s}{\partial t} = 0 \tag{9.21}$$

$$\rho_g = \frac{pM_{H_2}}{RT} \tag{9.22}$$

9.2.4.2 Conservation de l'énergie

$$\rho_s(c) = \frac{n_{me}M_{me}}{V_s(c)}\left(1 + \frac{M_{H_2}}{M_{me}}c\right) \tag{9.23}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\rho C_{pe}T\right) - \operatorname{div}\left[\rho_g C_{pg}T\vec{v}\right] - \operatorname{div}\left[\lambda_e\vec{\nabla}(T)\right] + S_{th} = 0 \tag{9.24}$$

$$S_{th} = \begin{cases} 0 & \text{pour } 0 \le c \le c^*_\alpha(T) \\ (1-\varepsilon)\dot{\rho}_s\Delta H^f & \text{pour } c^*_\alpha(T) \le c \le c^*_\beta(T) \\ 0 & \text{pour } c \ge c^*_\beta(T) \end{cases} \tag{9.25}$$

9.2.5 CINÉTIQUES D'ABSORTION/DÉSORPTION

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \begin{cases} NS_p k_{chim}\left(p - p_{eq}\right) & 0 \leq c \leq c_\alpha^* \\ NS_p k_{tran}\left(1 - \frac{c}{c_{max}}\right)^{2/3}\left(\frac{1}{\sqrt{p_{eq}}} - \frac{1}{\sqrt{p}}\right) \quad \text{for} & c_\alpha^* \leq c \leq c_\beta^* \\ NS_p D k_{diff} \dfrac{\left(1/\sqrt{p} - 1/\sqrt{p_{eq}}\right)}{\left[\left(1 - \dfrac{c}{c_{max}}\right)^{-1/3} - 1\right]} & c \geq c_\beta^* \end{cases} \tag{9.26}$$

9.2.6 RÉDUCTION DU NOMBRE D'ÉQUATIONS

Grâce au jeu d'équations présentées ci-dessus, toutes les grandeurs sont quasiment (au plus, une substitution à faire) explicitement exprimées en fonction de T, p et c. Il est donc aisé de les substituer dans les équations (9.21), (9.24) et (9.26) qui sont respectivement l'équation de conservation de la masse, l'équation de conservation de l'énergie et l'équation cinétique d'absorption/désorption. Ces trois équations forment alors un système de trois équations différentielles à trois inconnues.

9.3 MÉTHODE NUMÉRIQUE DE RÉSOLUTION

Pour régler le processus d'absorption/désorption dans le réservoir, un jeu de trois équations différentielles à trois inconnues a été établi. Pour résoudre ce problème complexe, il n'existe pas de solution analytique directe qui permettrait d'obtenir une expression explicite des variables T, p et c en fonction du temps, de l'espace et des conditions initiales. Il convient donc d'utiliser une méthode numérique pour obtenir des simulations. Nous nous penchons alors vers la méthode des volumes finis qui présente l'intérêt d'être une formulation conservative [117].

9.3.1 MÉTHODE DES VOLUMES FINIS

9.3.1.1 DISCRÉTISATION SPATIALE ET TEMPORELLE DES VARIABLES

Une première étape consiste à discrétiser l'espace et le temps. Nous avons 3 variables T, p et c dépendant de trois paramètres t, r et z. Associons alors des indices à chacune de ces variables :

1. Temps :

$$t \quad \rightarrow \quad _k \tag{9.27}$$

2. Rayon :

$$r \quad \rightarrow \quad _i \tag{9.28}$$

3. Hauteur :

$$z \quad \rightarrow \quad _j \tag{9.29}$$

Ainsi les trois grandeurs T, p et c deviennent :

1. Température :

$$T = T(t, r, z) = \overset{k}{T_i^j} \tag{9.30}$$

2. Pression :

$$p = p(t, r, z) = \overset{k}{p_i^j} \tag{9.31}$$

3. Concentration :

$$c = c(t, r, z) = \overset{k}{c_i^j} \tag{9.32}$$

9.3.1.2 MAILLAGE DU PLAN

Pour simplifier la mise en équations du problème, un maillage régulier du réservoir est effectué (pas constant pour r et pour z). Le pas selon l'axe $\vec{e}_r$ est noté δ_r et celui sur $\vec{e}_z$ δ_z. Soient n et m le nombre de pas δ_r et δ_z. Naturellement, il vient :

$$R_r = n\delta_r \qquad \text{et} \qquad H = m\delta_z \tag{9.33}$$

Le domaine Ω est alors composé des sous domaines Ω_{ij} :

	$\leftarrow$ r $\rightarrow$
$\uparrow$	
z	Ω
$\downarrow$	

$=$

	0 $\leftarrow$ r $\rightarrow$ R_r
H_r	Ω_{11} $\dots$ Ω_{1m}
$\uparrow$	
z	$\vdots$ $\ddots$ $\vdots$
$\downarrow$	
0	Ω_{n1} $\dots$ Ω_{nm}

Le domaine Ω_{ij} est centré en (r_i,z_j) et correspond au domaine défini par les bornes $[r_{i-1/2}, r_{i+1/2}]\times [z_{i-1/2}, z_{i+1/2}]$

Discrétisation du rayon

$$r_{i+1/2} = \delta r\, i \tag{9.34}$$

$$r_i = \delta r \left(i - \frac{1}{2}\right) \tag{9.35}$$

$$r_{i-1/2} = \delta r(i-1) \tag{9.36}$$

Discrétisation de la hauteur du cylindre

$$z_{j+1/2} = \delta z\, j \tag{9.37}$$

$$z_j = \delta z \left(j - \frac{1}{2}\right) \tag{9.38}$$

$$z_{j-1/2} = \delta z(j-1) \tag{9.39}$$

9.3.1.3 INFLUENCE DE LA DISCRÉTISATION SUR LES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Des simulations ont été conduites avec différentes tailles de maillage du plan (de 5x5 à 30x30). La Fig. 9.2 reporte les valeurs des concentrations et température maximale au cours d'essais d'absorption sous 100 bar et avec pour température aux parois T= 290 K. Est également tracé, le rapport des temps de remplissage à 90 % entre le cas 30x30 et les autres. En considérant le cas 30x30 comme base, l'erreur devient inférieure à 1% à partir du maillage 25x15. C'est celui que nous avons adopté pour les simulations afin de limiter le temps de calcul Fig. 9.2.

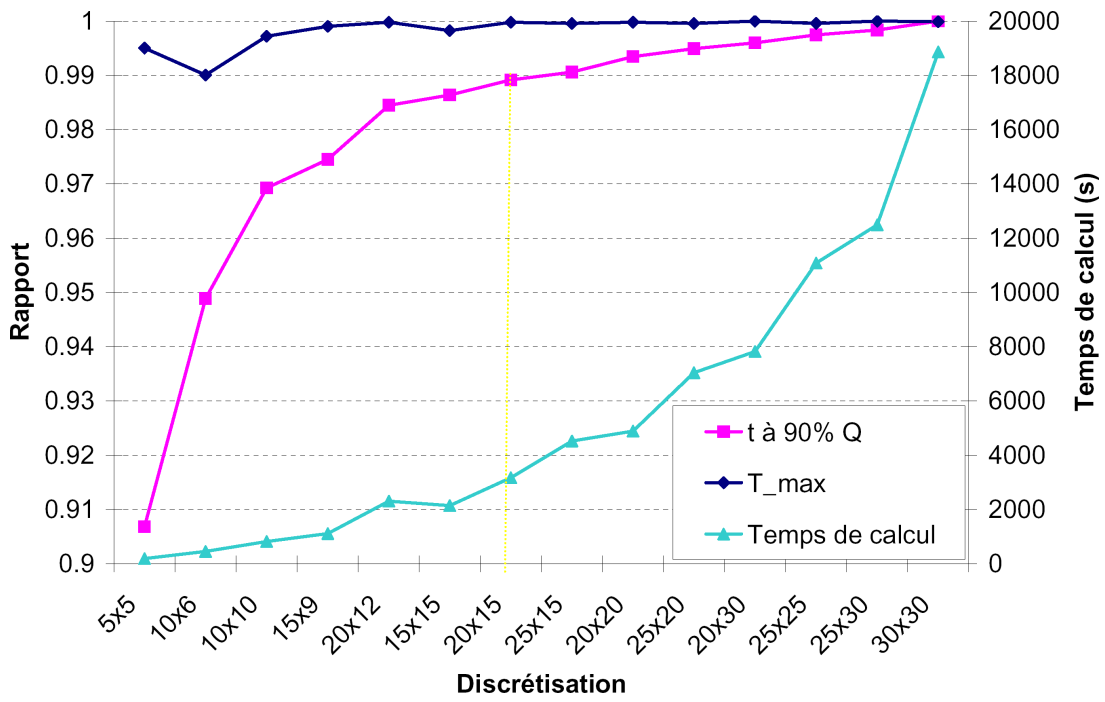


Fig. 9.2: *Influence de la discrétisation sur les résultats expérimentaux*

9.3.1.4 Intégration d'une loi de conservation dans un volume Ω_{ij} [117]

Soit la loi générale de conservation :

$$\frac{\partial \rho\phi}{\partial t} + \mathrm{div}\left(\rho\phi\vec{u}\right) - \mathrm{div}\left(\Gamma\vec{\mathrm{grad}}\left(\phi\right)\right) - S_\phi = 0 \tag{9.40}$$

et sa forme intégrale :

$$\frac{\partial}{\partial t}\iiint_{\Omega_{ij}} \rho\phi d\Omega_{ij} + \iiint_{\Omega_{ij}} \mathrm{div}\left(\rho\phi\vec{u} - \Gamma\vec{\mathrm{grad}}\left(\phi\right)\right) d\Omega_{ij} - \iiint_{\Omega_{ij}} S_\phi d\Omega_{ij} = 0 \tag{9.41}$$

Par transformation de Green-Ostrogradsky, et en appelant S_{ij} la frontière du domaine Ω_{ij} :

$$\frac{\partial}{\partial t}\iiint_{\Omega_{ij}} \rho\phi d\Omega_{ij} + \iint_{S_{ij}} \left[\rho\phi\vec{u} - \Gamma\vec{\mathrm{grad}}\left(\phi\right)\right] .d\vec{S}_{ij} - \iiint_{\Omega_{ij}} S_\phi d\Omega_{ij} = 0 \tag{9.42}$$

Reste alors la discrétisation des grandeurs ϕ, Γ et S_ϕ :

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\rho_{ij}\phi_{ij}\Omega_{ij}\right) + \sum_{Face}\left[\rho\phi\vec{u} - \Gamma\vec{\mathrm{grad}}\left(\phi\right)\right]_{ij}^{Face} .\vec{S}_{ij}^{Face} - \left(S_\phi\right)_{ij}\Omega_{ij} = 0 \tag{9.43}$$

avec les indices ij désignant la valeur moyenne de la grandeur sur le domaine Ω_{ij}, et l'indice k désignant une portion k de la frontière de ce même domaine.

Quatre valeurs sont données à l'indice $Face$. Nord N, Sud S, Est E et Ouest O avec :

$$- \quad \vec{S}_{ij}^{N} = S_{i,j+1/2}\vec{e}_z \tag{9.44}$$

$$- \quad \vec{S}_{ij}^{S} = -S_{i,j-1/2}\vec{e}_z \tag{9.45}$$

$$- \quad \vec{S}_{ij}^{O} = -S_{i-1/2,j}\vec{e}_r \tag{9.46}$$

$$- \quad \vec{S}_{ij}^{E} = S_{i+1/2,j}\vec{e}_r \tag{9.47}$$

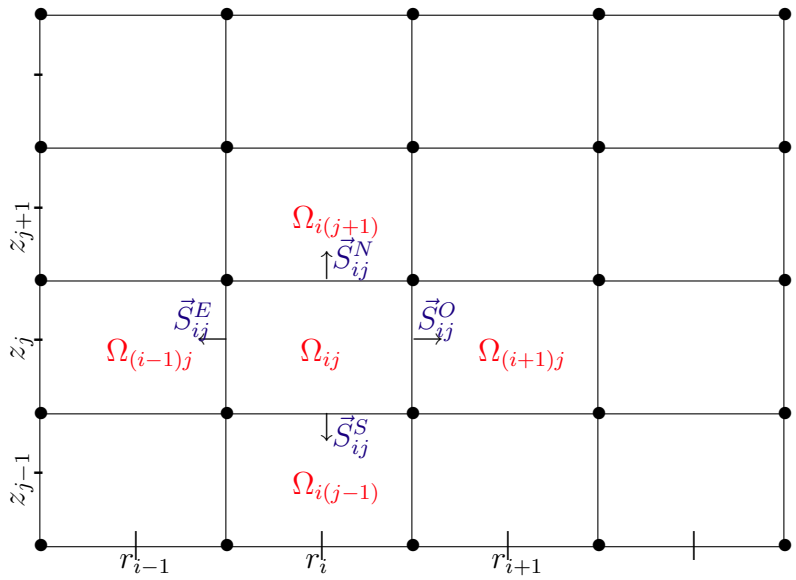


Fig. 9.3: *Domaine Ω_{ij} et frontières du domaine $\vec{S}_{ij}$*

Il apparaît alors clairement que :

$$\vec{S}_{i,j}^{N} = -\vec{S}_{i,j+1}^{S} \tag{9.48}$$

$$\vec{S}_{i,j}^{E} = -\vec{S}_{i+1,j}^{O} \tag{9.49}$$

Le maillage du réservoir étant fixe par rapport au temps, nous pouvons simplifier (9.43) en la divisant par le volume du domaine Ω_{ij} :

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\rho_{ij}\phi_{ij}\right) + \sum_{Faces}\left[\rho\phi\vec{u} - \Gamma\vec{\mathrm{grad}}\left(\phi\right)\right]_{ij}^{Face}.\frac{\vec{S}_{ij}^{Face}}{\Omega_{ij}} - \left(S_{\phi}\right)_{ij} = 0 \tag{9.50}$$

Les valeurs de S_{ij}^{k} et Ω_{ij} dans le cas du cylindre, sont reportées dans la partie annexe C.4.

9.3.2 Discrétisation temporelle

Différentes méthodes existent pour exprimer la dérivée discrète de $\frac{\partial}{\partial t}\left(\rho_{ij}\phi_{ij}\right)$. Le problème temporel à résoudre, présenté par (9.50), peut s'exprimer sous la forme simple :

$$\frac{\partial y}{\partial t} - f(y,t) = 0 \tag{9.51}$$

où y est un vecteur qui rassemble l'ensemble des variables discrétisées. Dans notre cas, il s'agit de l'ensemble des valeurs T_{ij}, p_{ij} et c_{ij}. Citons notamment les schémas explicite et implicite d'Euler [96].

$$\frac{y^{n+1}-y^{n}}{\delta_t} - f(y^{n},t^{n}) = 0 \quad \text{pour le schéma explicite} \tag{9.52}$$

$$\frac{y^{n+1}-y^{n}}{\delta_t} - f(y^{n+1},t^{n+1}) = 0 \quad \text{pour le schéma implicite} \tag{9.53}$$

Vu la raideur du problème couplé (temps, espace, température, concentration), une méthode BDF (Backward Difference Formula) a été envisagée pour améliorer la stabilité du schéma

[97]. Le principe est d'utiliser plusieurs pas pour le calcul des nouvelles valeurs contre un pas seulement pour la méthode d'Euler. D'autres méthodes existent comme celle de Runge-Kunta mais pour les mettre en oeuvre, elles sont plus longues que la méthode BDF à pas constant. Dans le cas où la discrétisation temporelle est à pas constant (i.e $t_n - t_{n-1} = \delta_t \ \forall n$) à l'instant t_{n+1} la méthode BDF peut se mettre sous la forme :

$$\left(\sum_{j=1}^{k} \frac{1}{j}\right) \mathbf{y}^{n+1} + \sum_{i=1}^{k} \left[(-1)^i \sum_{j=i}^{k} \frac{1}{j} C_j^i\right] \mathbf{y}^{n+1-i} - \delta t f(\mathbf{y}^{n+1}, t^{n+1}) = 0 \tag{9.54}$$

Ce résultat est issu de calculs présentés en partie D en complément de [118]. Cette méthode a été programmée mais nécessite l'utilisation d'un pas constant dans sa forme présentée par (9.54). La rapidité et la précision étaient deux des critères pour la mise en place du programme de simulation d'absorption/désorption. La discrétisation temporelle, s'est limitée à $k = 1$, c'est à dire au schéma d'Euler implicite (décrit ci-dessus) auquel nous avons ajouté une méthode d'estimation du pas de temps.

9.3.3 Schéma itératif de Newton Raphson

9.3.3.1 Description de la méthode

Après discrétisation spatiale et temporelle (9.53), les équations qui régissent l'évolution dans le réservoir constituent un système couplé de $(3m-2)n$ équations à $(3m-2)n$ inconnues qu'il faut résoudre à chaque itération temporelle. Or ce système n'est pas explicite et nécessite le recours à un schéma itératif de Newton-Raphson.

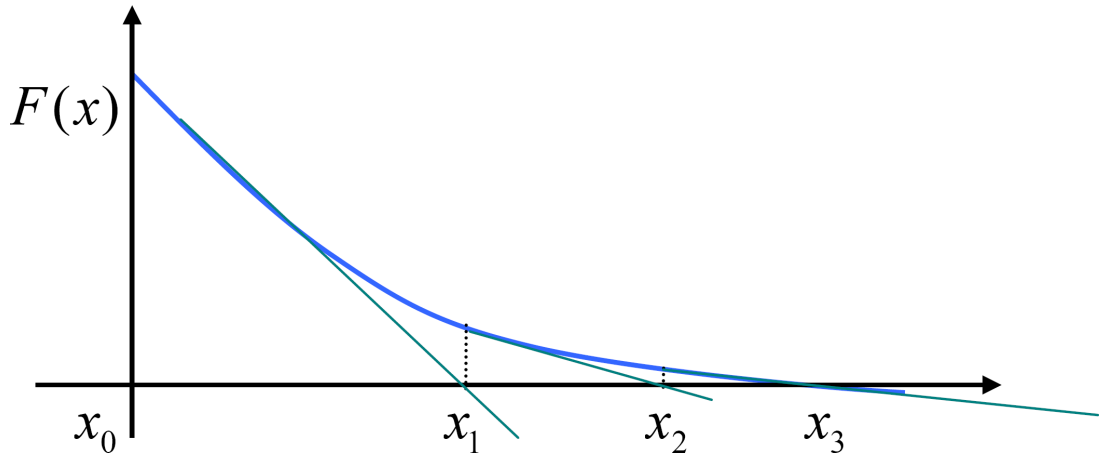


Fig. 9.4: *Itération de Newton-Raphson*

La méthode de Newton Raphson permet de résoudre des équations non-linéaires du type $\vec{F}(\vec{X}) = \vec{0}$. Cette méthode permet de trouver le minimum local en partant de $\vec{X}_0$. Par itérations successives $\vec{X}_0$ est remplacé par le dernier $\vec{X}_i$, jusqu'à obtenir $\left\|\vec{F}(\vec{X}_i)\right\| \leq \varepsilon$. La méthode repose sur un développement limité à l'ordre 1 :

$$\vec{F}(\vec{X}_{i+1}) = \vec{F}(\vec{X}_i) + \mathbf{grad}(\vec{F}(\vec{X}_i))(\vec{X}_{i+1} - \vec{X}_i) + o(\vec{X}_{i+1} - \vec{X}_i) \tag{9.55}$$

A chaque itération, le vecteur $\vec{X}_{i=1}$ solution de $\vec{F}(\vec{X}_{i+1}) = 0$ est recherché. Pour cela, $o(\vec{X}_{i+1} - \vec{X}_i)$ est négligé :

$$0 = \vec{F}(\vec{X}_i) + \mathbf{grad}(\vec{F}(\vec{X}_i))(\vec{X}_{i+1} - \vec{X}_i) \tag{9.56}$$

d'où X_{i+1} est extrait :

$$\vec{X}_{i+1} = \vec{X}_i - \left[\mathbf{grad}(\vec{F}(\vec{X}_i))\right]^{-1} \vec{F}(\vec{X}_i) \tag{9.57}$$

Cette méthode présente l'avantage d'une convergence quadratique. Cependant, le "prix à payer" tient dans le calcul de l'inverse de la matrice Jacobienne qui est l'opération la plus lente de la simulation.

9.3.3.2 VECTEUR DES VARIABLES

La discrétisation spatiale fait naître $n * m$ valeurs par variables, soit $3nm$ au total. Les valeurs de la température et de la pression étant imposées à la surface du réservoir, restent $(3m-2)n$ variables indépendantes pour chaque itération temporelle. Ainsi, dans ces conditions, le vecteur d'inconnues $\mathbf{X}^k$ est de dimension $(3m-2)n$.

En partie annexe C.5 sont développés le vecteur de variables et le calcul de la matrice jacobienne.

9.3.4 OPTIMISATION DU PAS DE TEMPS

9.3.4.1 PRINCIPE

Comme nous avons pu le voir plus haut, une méthode BDF a été programmée mais demande un pas de temps constant pour être appliquée telle que décrite par l'équation 9.54. Or pour décrire notamment la détente d'un gaz dans un réservoir vide, de très faibles pas de temps sont requis. Ceci rend alors le temps de calcul très long. Le choix a donc été porté vers une méthode BDF (ordre 1) soit une simple méthode d'Euler implicite. Cela permet d'obtenir $(3m-2)n$ équations sous la forme :

$$\frac{y_i^{k+1} - y_i^k}{\delta_t^k} = f\left((y_i^k)_{i=1}^{(3m-2)n}, t^k\right) \qquad \forall i \in [|1, 3(m-2)n|] \tag{9.58}$$

Ainsi, pour ajuster le pas de temps afin de limiter l'accroissement maximum d'une variable de x%, pour chaque équation i, δ_t est calculé tel que :

$$\frac{y_i^{k+1} - y_i^k}{y_i^k} \leq x\% \tag{9.59}$$

$$(9.58),\ (9.59) \quad \Rightarrow \quad (\delta_t^k)_i = \frac{x\% y_i^k}{f\left((y_i^k)_{i=1}^{(3m-2)n}, t^k\right)} \tag{9.60}$$

Le plus petit des $(\delta_t)_i)$ (que nous appellerons $(\delta_t)_i^{min}$) est alors retenu. Cependant une taille de pas maximale $(\delta_t)_{max}$ est retenue pour présenter l'évolution au cours du temps même quand le système évolue très peu. De même pour des raisons d'arrondis dans les valeurs numériques

conduisant à des instabilités, une taille minimale de pas est choisie $(\delta_t)_{min}$. Ainsi, le pas retenu δ_t^k se définit par :

$$\delta_t^k = \begin{cases} (\delta_t)_{min} & (\delta_t)_i^{min} \leq (\delta_t)_{min} \\ (\delta_t)_i^{min} \quad \text{si} & (\delta_t)_{min} \leq (\delta_t)_i^{min} \leq (\delta_t)_{max} \\ (\delta_t)_{max} & (\delta_t)_i^{min} \geq (\delta_t)_{max} \end{cases} \tag{9.61}$$

Cette méthode ne limite pas l'évolution maximale d'une variable à x% mais permet d'obtenir une estimation extrêmement rapide de l'ordre de grandeur du pas de temps.

9.3.4.2 EXEMPLE

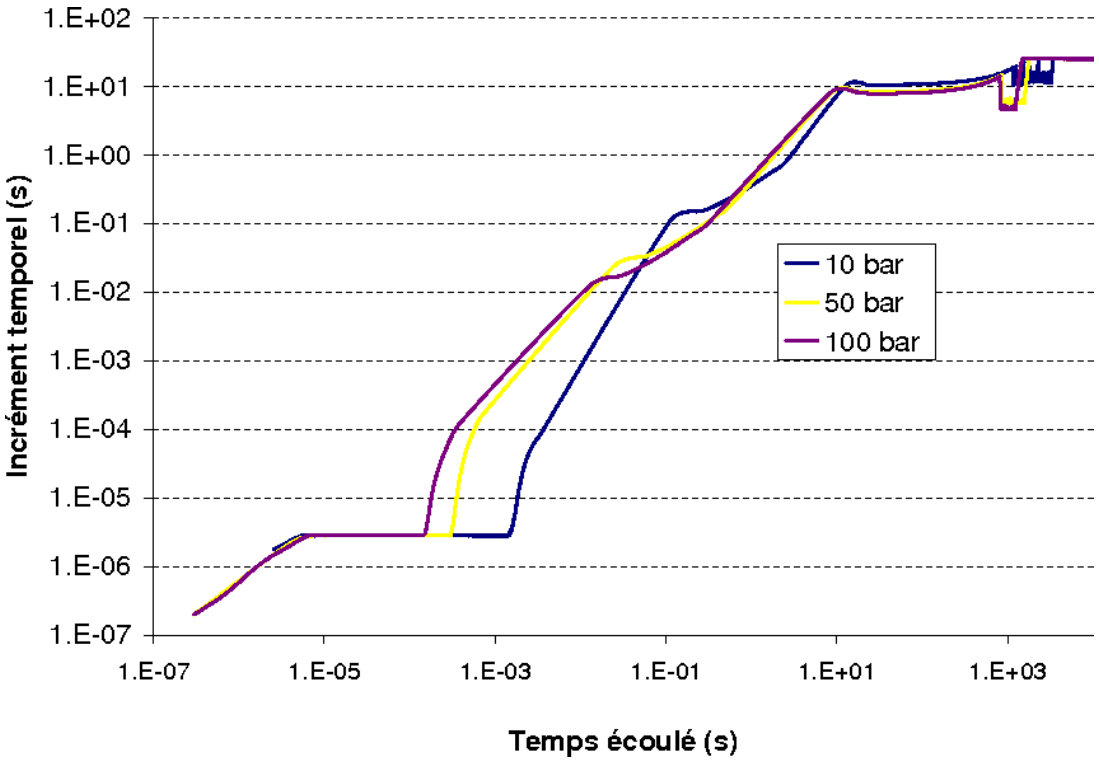


Fig. 9.5: *Évolution de l'incrément temporel au cours du remplissage d'un réservoir initialement vide, pour différentes pressions*

Pour observer l'effet de la méthode précédemment décrite, les Fig. 9.5 et Fig. 9.6 présentent, pour différentes pressions, l'évolution de l'incrément temporel au cours du remplissage d'un réservoir initialement vide. Nous constatons que l'incrément temporel change de 14 ordres de grandeur ! De l'ordre de 0.1 μs au début de la détente des gaz dans le réservoir, l'incrément est de l'ordre de 10 s lorsque la situation cesse d'évoluer (réservoir saturé et à température ambiante). La limite $\delta_t = (\delta_t)_{max}$ est alors atteinte.

L'influence de la limite d'accroissement d'une variable (x%) sur l'incrément temporel δ_t est illustrée par la Fig. 9.7. Nous constatons bien que l'incrément temporel δ_t est 10 fois plus grand

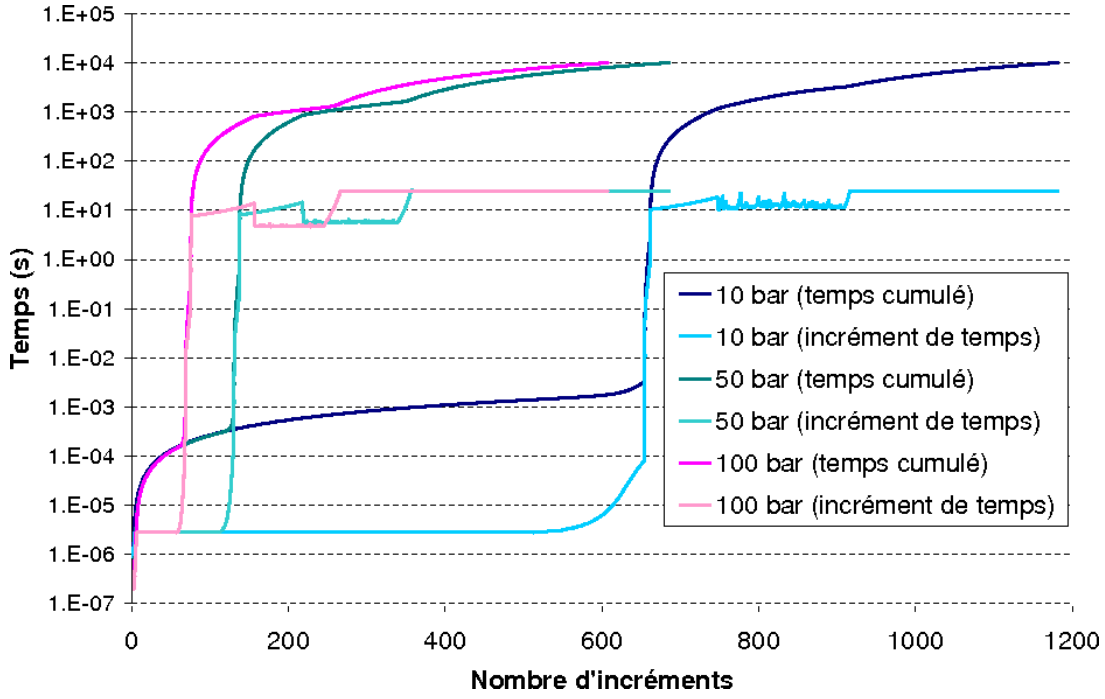


Fig. 9.6: *Évolution de l'incrément temporel en fonction de son numéro au cours du remplissage d'un réservoir initialement vide*

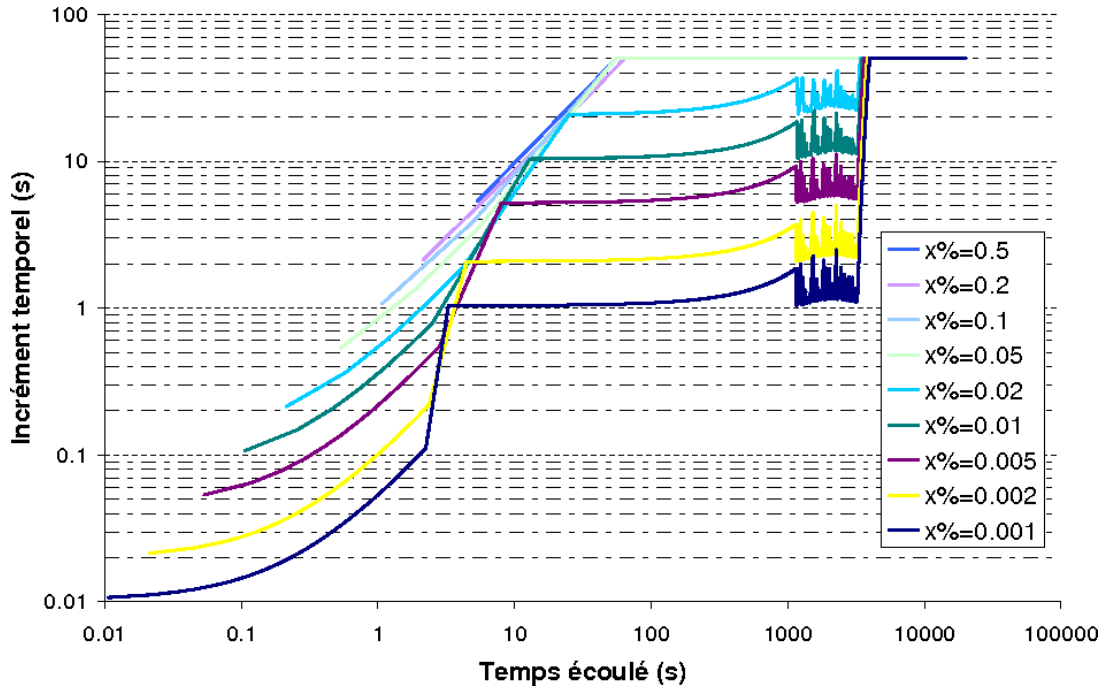


Fig. 9.7: *Évolution de l'incrément temporel en fonction de l'accroissement maximum admis d'une variable (x%)*

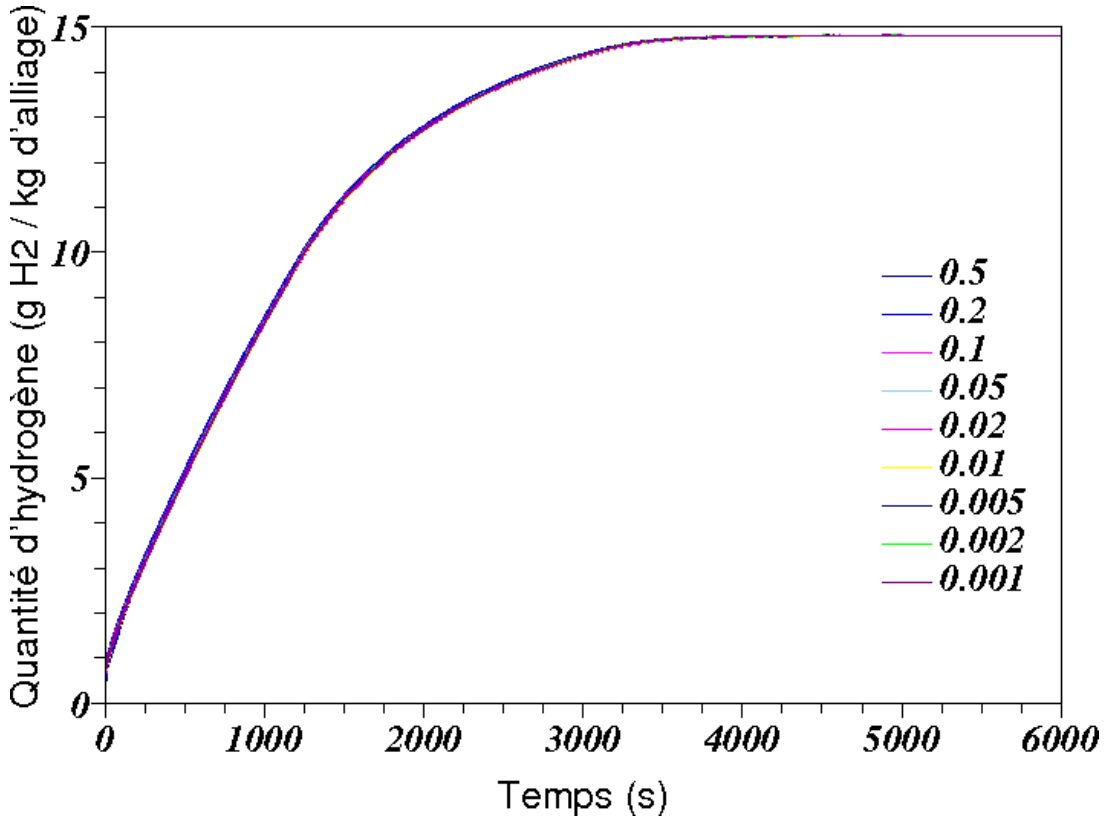


Fig. 9.8: *Influence de x% sur les résultats*

pour x% décuplé, en dehors de la zone de saturation où $\delta_t = (\delta_t)_{max}$.

Finalement, la Fig. 9.8 présente l'évolution de la quantité d'hydrogène absorbé au cours du temps pour différentes valeurs de x%. Même avec des variations allant jusqu'à 50%, les résultats restent inchangés. Afin de garantir une précision suffisante et des temps de calcul relativement courts, $x\%$=0.01 a été choisi : la variation maximale d'une variable est ainsi limitée à 1%.

9.4 Valeurs numériques de l'étude

Dans le tableau ci-dessous sont reportées les valeurs par défaut des paramètres des simulations :

Δ_H^0 :	-31962 J/mol	e_β :	-0.789 SI	p° :	0.1 MPa	$x\%$:	0.01
Δ_S^0 :	-113 J/mol.K	k_{chim} :	0.01 (H/u.f)/s	p_0 :	1 MPa	ε_0 :	0.505
$a_{\alpha\alpha}$:	6.93 $(H/u.F)^{-1}$	k_{tran} :	0.01 (H/u.f)/s	p_{app} :	1 MPa	ζ :	0.5
$a_{\beta\alpha}$:	0 $(H/u.F)^{-1}$	k_{diff} :	0.01 (H/u.f)/s	R :	8.314 J/mol.K	λ_g :	0.18 W/m.K
$a_{\beta\beta}$:	2.83 $(H/u.F)^{-1}$	m :	15	R_r :	0.05 m	λ_s :	1.2 W/m.K
c_0 :	0.00001 H/u.f	h :	3000 W/m^2.K	T_0 :	290 K	λ_α :	-34.1 SI
Cpg :	14.89 J/Kg.K	H_r :	0.03 m	T_{app} :	290 K	λ_β :	6.22 SI
Cps :	419 J/Kg.K	M_{H_2} :	0.002 Kg/mol	T_{wall} :	290 K	μ_{H2} :	8.76 μPa.s
D_0 :	10 μm	M_{me} :	0.432 Kg/mol	V_{m_0} :	89.5 10^{-30} m^3	ϕ :	1
e_α :	5.81 SI	n :	20	V_m :	3 10^{-30} m^3		

Tab. 9.1: *Valeurs numériques par défaut des paramètres*

9.5 Influence des paramètres extérieurs (Pression-Température)

9.5.1 Influence de la pression d'hydrogène appliquée p_{app}

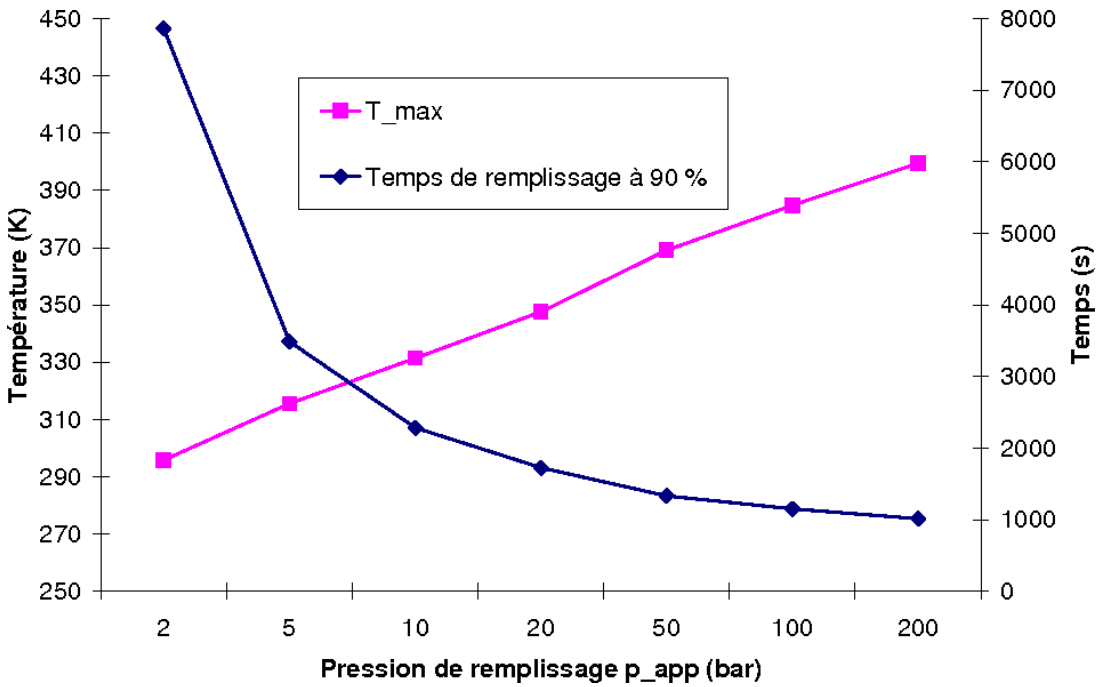


Fig. 9.9: *Évolution du temps de remplissage et de la température maximale atteinte en fonction de la pression appliquée*

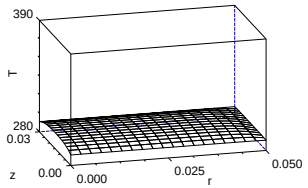
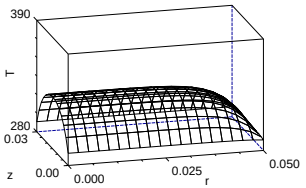
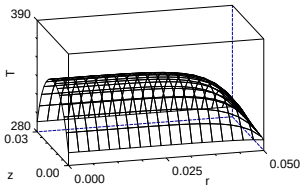
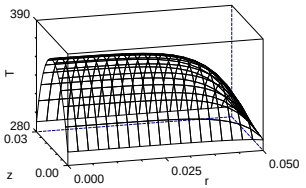
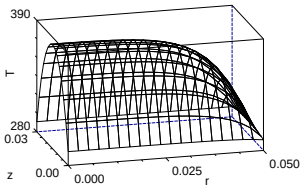
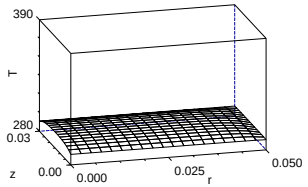
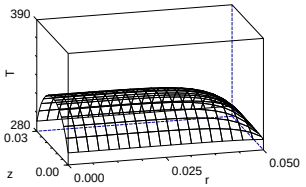
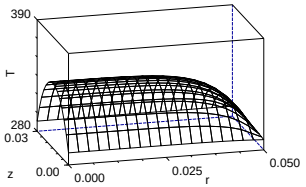
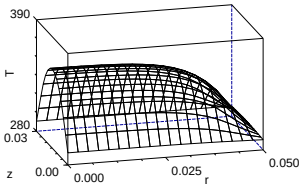
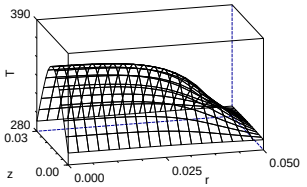
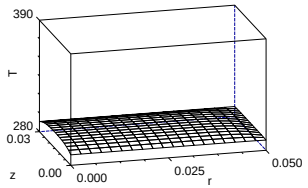
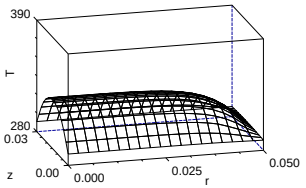
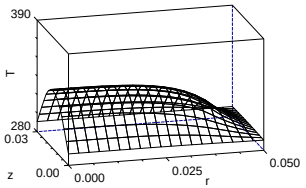
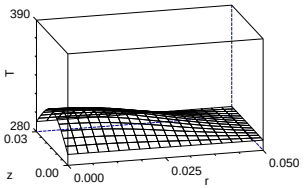
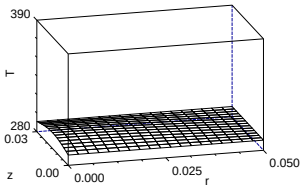
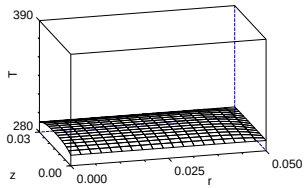
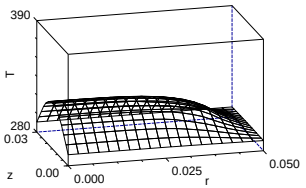
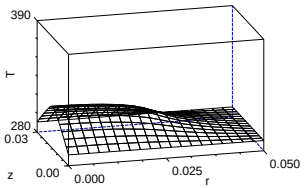
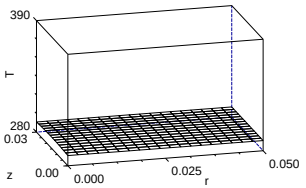
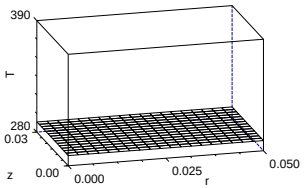
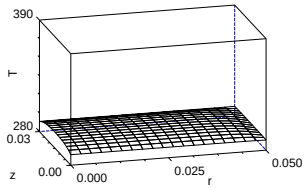
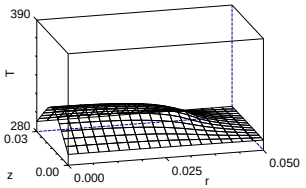
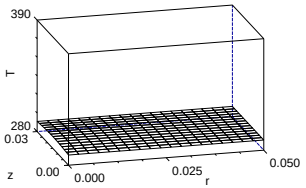
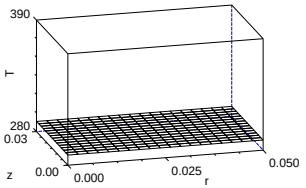
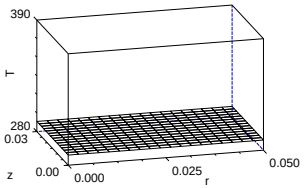
Temps (s)	$p_{app} = 2$ bar	$p_{app} = 10$ bar	$p_{app} = 20$ bar	$p_{app} = 50$ bar	$p_{app} = 100$ bar
500					
1000					
1500					
2000					
2500					

Fig. 9.10: *Évolution de la température T en fonction de la pression appliquée p_{app} et du temps t*

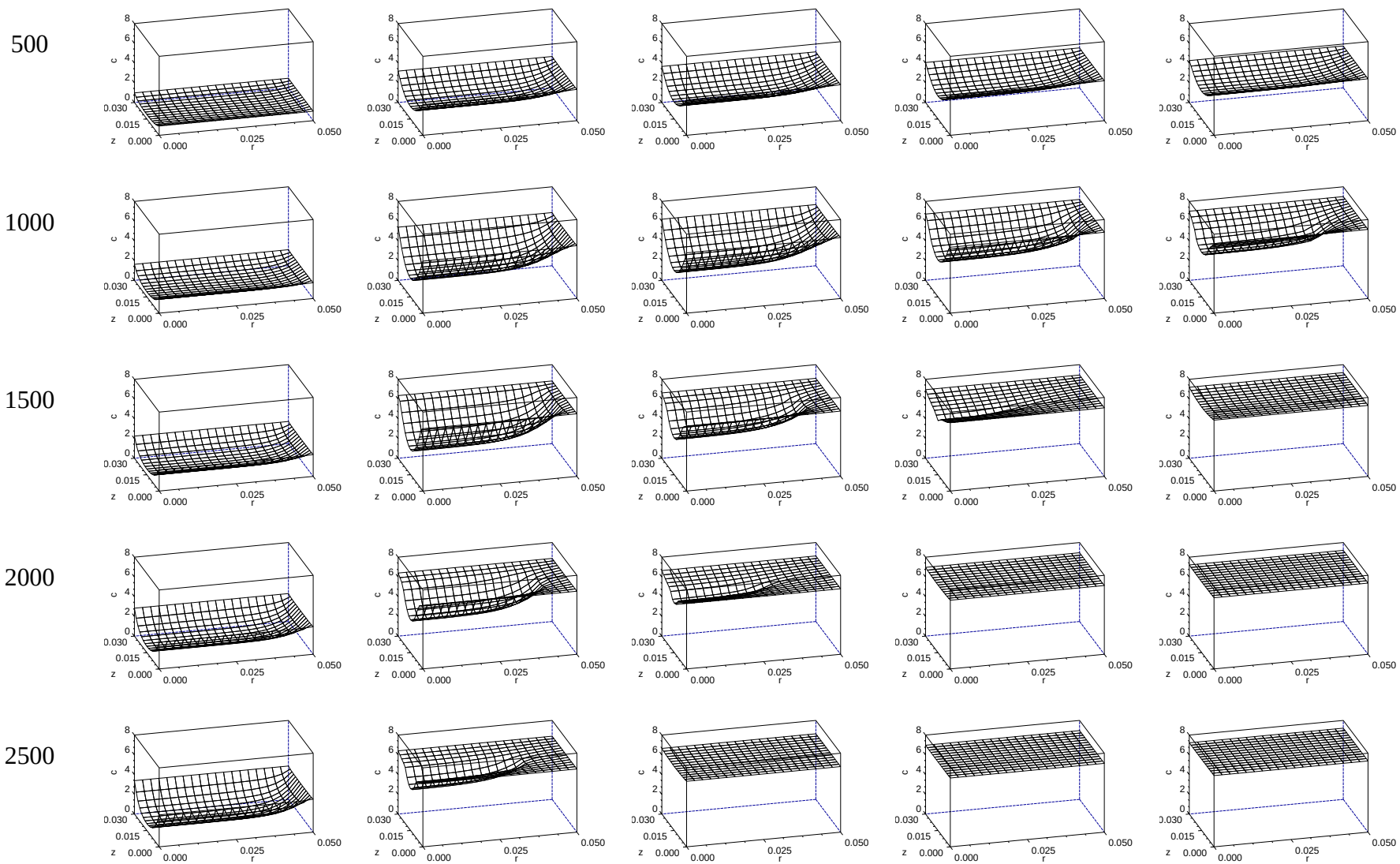


Fig. 9.11: *Évolution de la concentration c en fonction de la pression appliquée p_{app} et du temps t*

Des simulations ont été conduites avec le jeu de variables données dans la Tab. 9.1, en changeant la pression appliquée p_{app} de 2 bar à 200 bar. La Fig. 9.9 présente alors les évolutions du temps de remplissage (à 90% de la quantité maximale Q_{max}) et de la température maximale atteinte T_{max}.

La température initiale est la même pour tous les cas T_0= 290 K. La pression d'équilibre se situe alors à 1.5 bar. Or les cinétiques d'absorption dépendent de la différence entre la pression appliquée et la pression d'équilibre. C'est ainsi que le temps de remplissage sous 200 bar est 7 fois plus court que celui sous 2 bar. En revanche, plus la pression appliquée est grande, plus la température maximale atteinte est élevée.

Les profils de température et de concentration dans le réservoir sont présentés respectivement par les figures Fig. 9.10 et Fig. 9.11.

9.5.2 Influence de la de la température aux parois et de l'hydrogène introduit

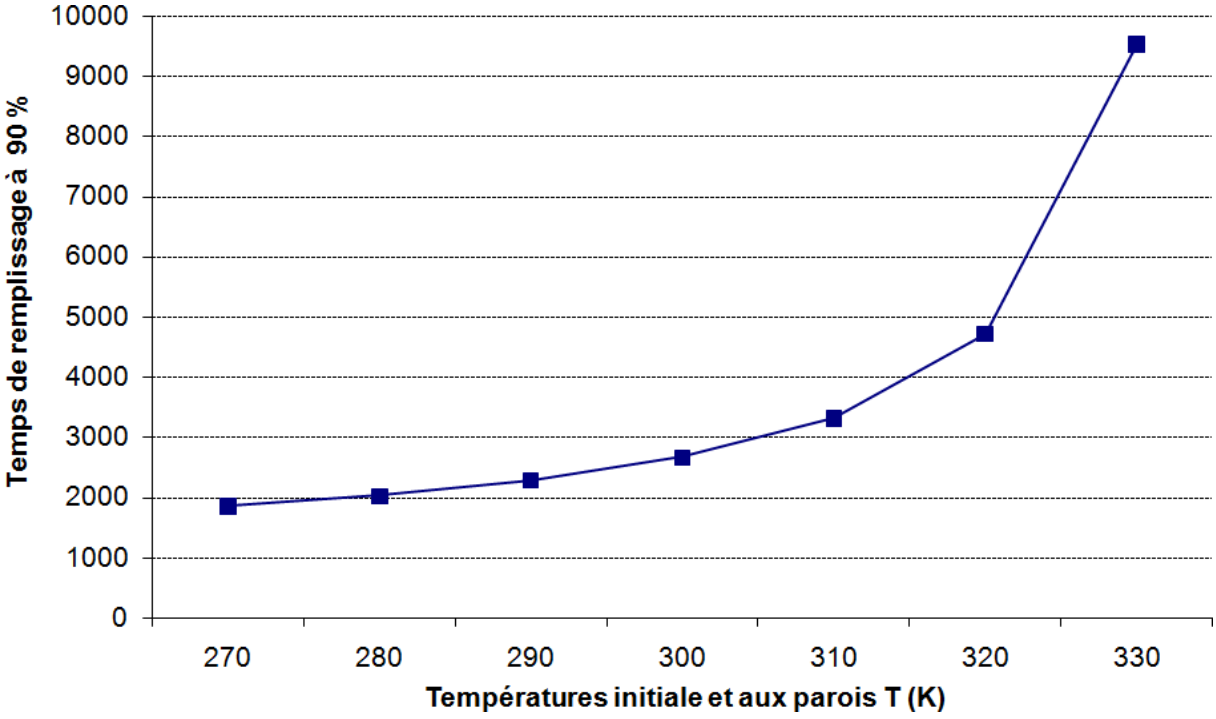


Fig. 9.12: *Évolution du temps de remplissage à 90 % pour différentes conditions thermiques (T_0, T_{wall} et T_{app})*

Plus les températures initiale T_0, aux parois T_{wall} et de l'hydrogène introduit T_{app} sont élevées, plus le temps d'absorption est long (Fig. 9.12). La pression d'équilibre dépend de la température par la loi de Van't Hoff. Ainsi, à haute température, la différence entre la pression gazeuse fixée et la pression d'équilibre est réduite, tout comme le sont les vitesses d'absorption. La pression d'équilibre en milieu de plateau à 330 K est de 7.5 bar alors qu'elle est de plus de 10 bar à 340 K. Pour remplir un réservoir à 90 % sous 10 bar, avec $T_0 = T_{wall} = T_{app}$=270 K, le temps requis est inférieur à 1900 s alors qu'il est supérieur à 9500 s dans le cas $T_0 = T_{wall} = T_{app}$=330 K.

9.6 ÉTUDE PARAMÉTRIQUE

9.6.1 INFLUENCE DU COEFFICIENT D'ÉCHANGE THERMIQUE PARIÉTAL (CETP)

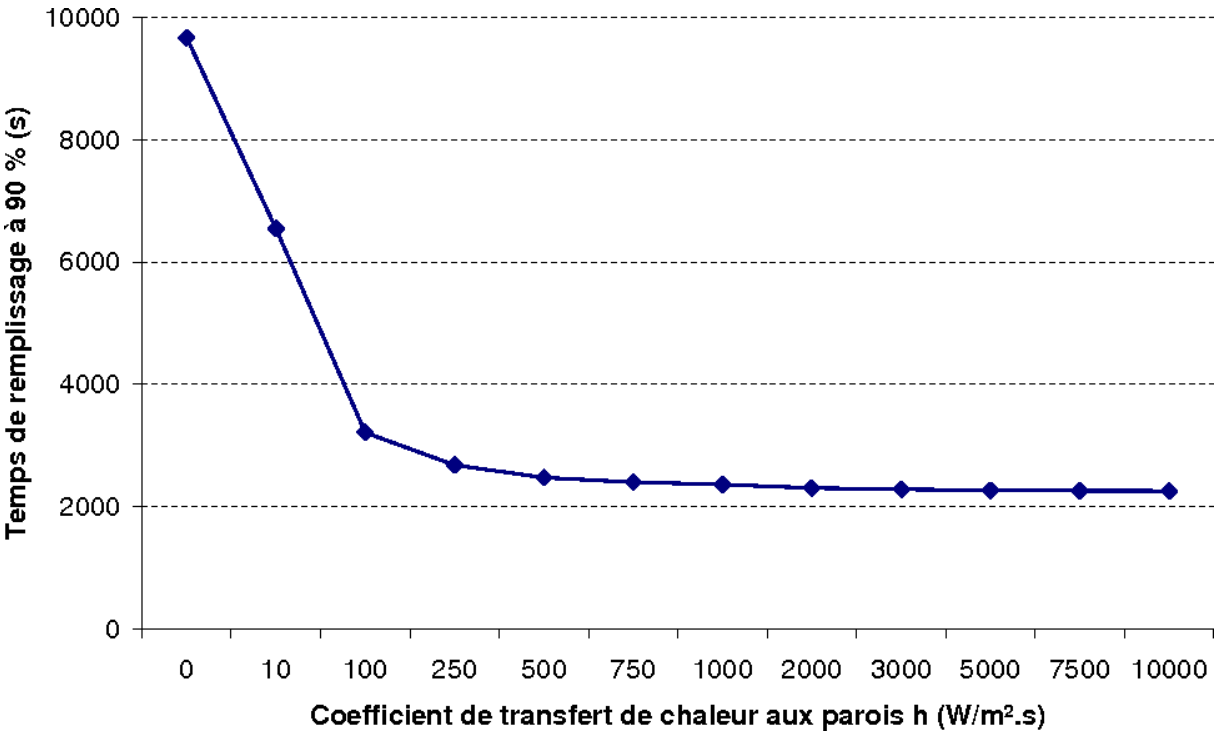


Fig. 9.13: *Influence du coefficient de transfert de chaleur à la paroi (CETP) sur le temps de remplissage*

Les effets de la conductivité thermique du réservoir sur les cinétiques ont été étudiés par Bayane et Gérard [113]. Ces auteurs comparent les transferts de chaleur aux parois de réservoirs en plexiglas, acier inoxydable et cuivre. Nous considérons ici que la conductivité thermique de l'enveloppe métallique du réservoir est suffisante pour garantir une température constante sur les bords T_{wall}. Ainsi les transferts thermiques entre les bords du composé intermétallique et le milieu extérieur sont fonction du coefficient de transfert thermique pariétal (CETP) h.

Des simulations ont été effectuées avec h variant de 0 W/m^2.K (cas adiabatique) à 10000 W/m^2.K. A partir de h= 500 W/m^2.K, le temps de remplissage est faiblement modifié. Ceci est dû aux mauvaises conductivités thermiques de l'hydrogène et du composé intermétallique qui empêchent de transférer la chaleur aux parois.

9.6.2 INFLUENCE DES CONDUCTIVITÉS THERMIQUES λ_g ET λ_s

Oi et al [119] donnent un modèle complet des transferts thermiques dans les milieux granulaires Fig. 9.14 :

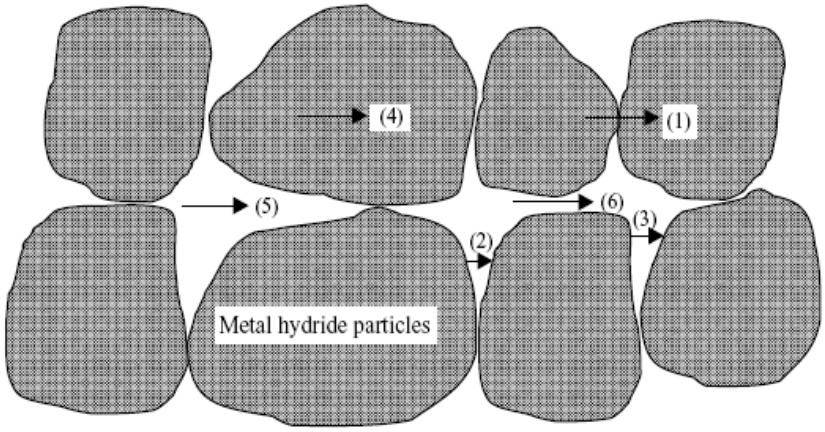


Fig. 9.14: *Mécanismes de transfert de chaleur en cas de présence d'un gradient de température [119]*

1. transferts de chaleur par contact entre grains de composé intermétallique (CIM).
2. conduction de chaleur à travers un film mince d'hydrogène à proximité du contact entre deux grains de CIM.
3. rayonnement thermique de surface à surface entre grains de CIM.
4. conduction de chaleur à travers les grains de CIM.
5. conduction de chaleur à travers la phase gazeuse d'hydrogène au sein d'une cavité.
6. rayonnement thermique entre deux cavités.

Dans le modèle retenu de cette partie, les transferts thermiques sont régulés par la loi de Fourier. Ainsi λ_g et λ_s, les coefficients de conductivités thermiques respectivement des parties gazeuse et métallique jouent un rôle crucial. Dans le cas des valeurs par défaut (Tab. 9.1, page 131), $\lambda_g = 0.18$ W/m.K et $\lambda_s = 1.2$ W/m.K Les simulations font varier ces valeurs du cas où les conductivités ont la valeur de la phase solide ($\lambda_g = \lambda_s$=1.2 W/m.K) au cas où elles ont la valeur de la phase gazeuse ($\lambda_g = \lambda_s = 0.18$ W/m.K).

Plus la conductivité est faible, moins la chaleur peut être évacuée aux parois. Il s'en suit une augmentation de la pression d'équilibre qui ralentit l'absorption. C'est ce que présente la Fig. 9.15 avec l'évolution du temps de remplissage en fonction des valeurs de conductivités.

9.6.3 Influence de la porosité

La Fig. 9.16 présente l'influence du coefficient de porosité ε sur le temps de remplissage à 90 %. Une comparaison des valeurs des Fig. 9.15 et Fig. 9.16 montre que la variation du temps de remplissage est principalement due à l'augmentation de la conductivité thermique effective λ_e :

$$\lambda_e = \varepsilon\lambda_g + (1-\varepsilon)\lambda_s \tag{9.62}$$

9.6.4 Influence des constantes de vitesse

Du fait des dépendances suivantes :

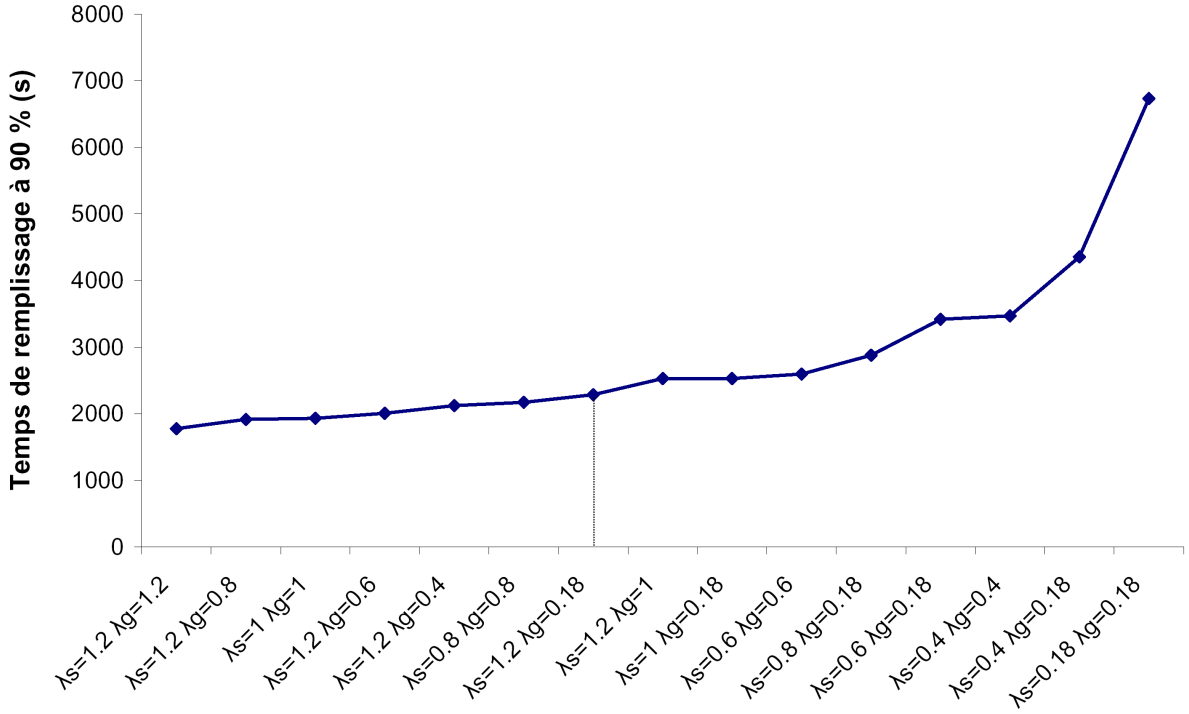


Fig. 9.15: *Influence du coefficient de transfert de chaleur à la paroi (CETP) sur le temps de remplissage*

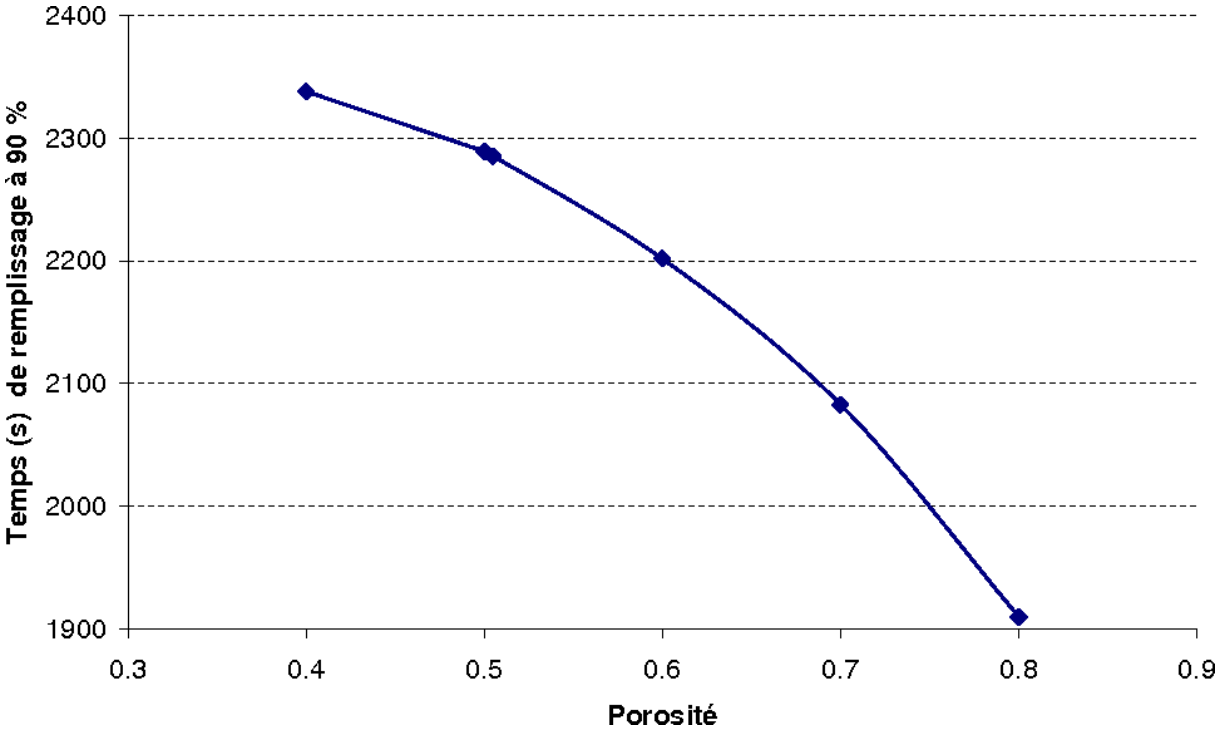


Fig. 9.16: *Influence de la porosité sur le temps de remplissage*

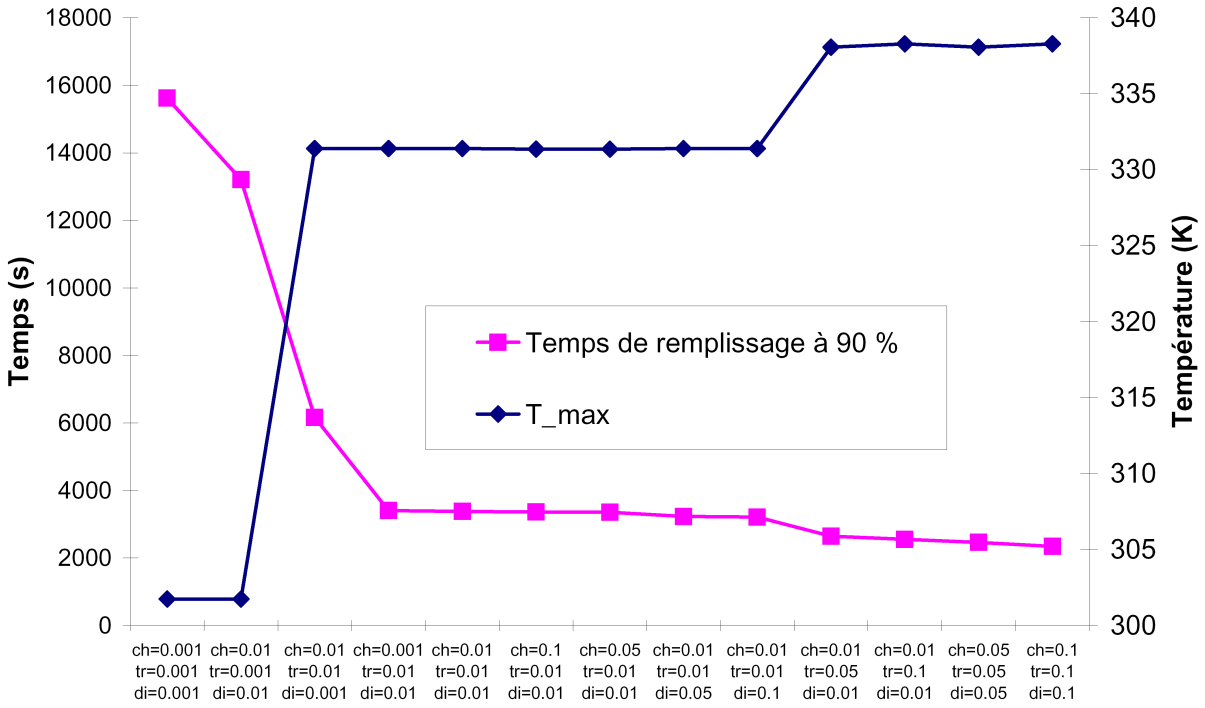


Fig. 9.17: *Influence des constantes de vitesse sur la température maximale atteinte et le temps de remplissage à 90 %*

- des cinétiques vis-à-vis de la différence entre pression appliquée et pression d'équilibre
- de la pression d'équilibre vis-à-vis de la température
- de la température vis-à-vis de la chaleur produite par transformation de phase et de la chaleur dégagée

le remplissage de réservoir apparaît comme un processus fortement couplé.

La Fig. 9.17 regroupe les évolutions de la température maximale atteinte T_{max} et du temps de remplissage à 90 % pour différentes constantes de vitesse (k_{chim} pour la chimisorption, k_{tran} pour la transformation de phase et k_{diff} pour la diffusion à travers la phase β). Trois zones se distinguent particulièrement pour l'évolution de la température maximale atteinte. Plus exactement, il s'agit de 4 zones dans chacune desquelles la vitesse de transformation de phase est constante :

k_{tran} $((\mathrm{H/u.f})^{-1})$	T_{max} (K)	p_{eq} (bar)
0.001	301.7	2.5
0.01	331.4	7.8
0.05	338.0	9.89
0.1	338.3	9.99

Cela montre la compétition entre transfert thermique et dégagement de chaleur lié à la vitesse de transformation de phase. L'augmentation de la vitesse d'absorption liée à des valeurs de k_{tran}

plus élevées est contrebalancée par une diminution de la différence entre pression d'équilibre et pression appliquée (10 bar). Les flux thermiques étant limités par les faibles conductivités thermiques, la chaleur stagne et bloque le processus d'absorption.

L'étude du temps de remplissage à 90 % (Fig. 9.17) montre que pour des valeurs de k_{tran} élevées, les influences de k_{chim} et k_{diff} sont négligeables. Cela est dû en partie à la longueur de plateau de transformation de phase par rapport aux domaines monophasés, et aux flux thermiques limités par les faibles conductivités thermiques.

Avec de faibles valeurs pour les constantes de vitesse, la Fig. 9.17 met en évidence que le mécanisme cinématiquement déterminant cesse d'être l'évacuation de la chaleur mais bien les vitesses de réaction.

9.6.5 INFLUENCE DE LA VISCOSITÉ

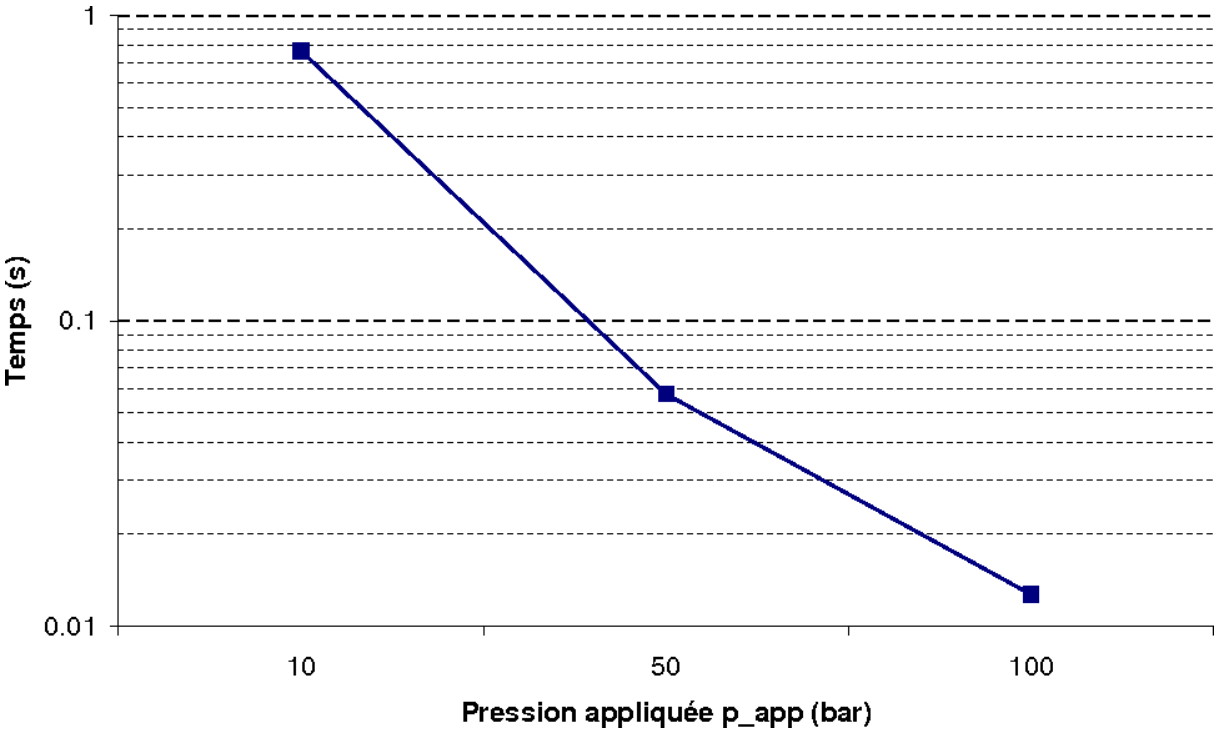


Fig. 9.18: *Temps caractéristiques de montée en pression (à 99 % de la consigne) d'un réservoir initialement sous faible pression d'hydrogène*

La Fig. 9.18 présente les temps caractéristiques de montée en pression (à 99 % de la consigne) d'un réservoir initialement sous faible pression d'hydrogène. Nous pouvons constater que dans le cas d'une consigne à 10 bar, l'ordre de grandeur est la seconde quand le temps d'absorption à 90 % de la quantité maximale d'hydrogène est de l'ordre de 2000 s (Fig. 9.9 page 131, Fig. 9.12 page 134, Fig. 9.15 page 137, Fig. 9.16 page 137 ...) avec le jeu de paramètres par défaut de la Tab. 9.1, page 131. Ainsi le mécanisme de transport de l'hydrogène (loi de Darcy) est beaucoup plus rapide que celui d'absorption.

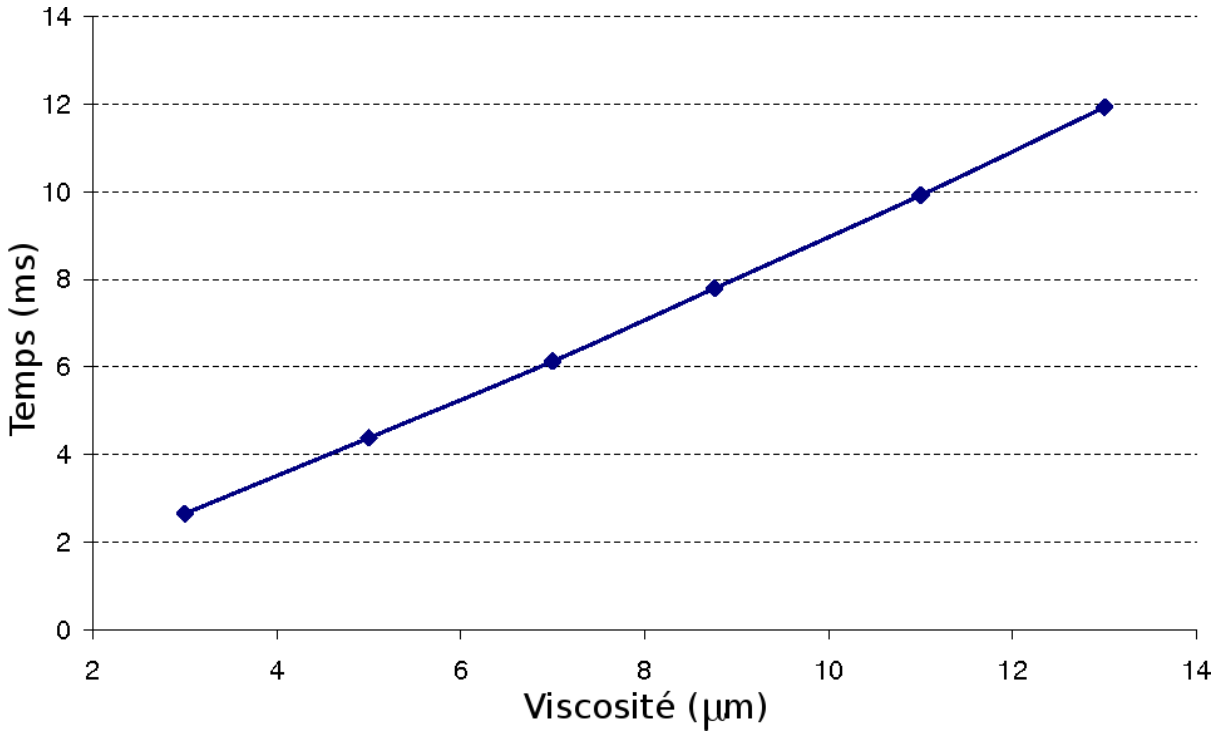


Fig. 9.19: *Influence de la viscosité sur le temps de montée à 9 bar de pression sous une consigne de 10 bar pour un réservoir initialement vide d'hydrogène*

Rappelons que la vélocité de l'hydrogène est fonction du gradient de pression $\vec{\nabla}p$, du diamètre des grains D et de la viscosité :

$$\vec{v}_g = -\frac{k}{\mu_{H2}}\vec{\nabla}p \qquad \text{avec} \qquad k(c) = \frac{D^2\varepsilon^2}{150(1-\varepsilon)^2} \tag{9.63}$$

Comme le mécanisme de transport de l'hydrogène (loi de Darcy) est beaucoup plus rapide que celui d'absorption, la variation de ces paramètres est rarement prise en considération même si la température varie fortement et que la viscosité y est sensible (cf Fig. 8.5 page 113). Ainsi la Fig. 9.19 présente l'influence de la viscosité sur le temps de montée à 9 bar de pression sous une consigne à 10 bar d'un réservoir initialement vide d'hydrogène.

La vélocité de l'hydrogène $\vec{v}_g$ étant inversement proportionnelle à la viscosité, le temps de montée en pression du réservoir est allongé quand la viscosité augmente.

CONCLUSION

Deux principaux facteurs poussent au développement de l'hydrogène comme vecteur d'énergie : la dépendance vis-à-vis du pétrole et l'environnement. Le pétrole étant une énergie fossile, les réserves en sont limitées. De plus, ces réserves sont concentrées sur une faible proportion de la surface de la planète, augmentant de fait, les tensions géopolitiques. Du côté environnemental, l'hydrogène se présente comme un candidat intéressant, car sa combustion ne génère que de l'eau. Nous avons vu dans la première partie qu'il existe différents modes de production de l'hydrogène dont certains sont issus d'énergies renouvelables. Ainsi l'hydrogène peut devenir une source d'énergie propre depuis sa création jusqu'à sa combustion.

Afin de basculer dans "l'économie hydrogène", différents problèmes devront être résolus, notamment celui du stockage. Différents modes de stockage sont développés faisant appel aux voies gazeuses, liquide (cryogénique) et solide en utilisation simple ou hybride. Si la voie liquide souffre des problèmes liés à la technologie cryogénique (réchauffement inévitable du réservoir entraînant l'évaporation de l'hydrogène), en revanche, la voie gazeuse est techniquement la plus avancée. Ce mode de stockage permet d'amorcer l'utilisation de masse de l'hydrogène. Cependant, les faibles capacités volumiques du stockage à 350 bar (aujourd'hui employé) poussent les recherches vers des pressions plus élevées (700 bar). Se posent alors les problèmes de sécurité en cas de fuite.

Pour résoudre une partie des problèmes de fuite des réservoirs gazeux de type III ou type IV (enveloppe interne métallique 'III' ou non métallique 'IV' recouverte d'une couche de composite assurant la tenue mécanique du réservoir), l'idée est d'insérer une couche de composé intermétallique susceptible d'absorber l'hydrogène issu des fuites. Par dilatation volumique, une contrainte mécanique sur la couche interne du réservoir pourrait être exercée afin de réduire l'ouverture de la fissure. De plus, la transformation de phase associée à l'absorption d'hydrogène est fortement exothermique. Il serait alors possible de détecter une fuite en instrumentant le réservoir avec des capteurs thermiques. C'est ce projet qui nous a initialement conduits à étudier les phénomènes d'absorption/désorption de l'hydrogène dans les composés intermétalliques.

Les premiers travaux de thèse ont porté sur l'étude des courbes d'équilibre d'absorption - désorption d'hydrogène (courbes PCI Pression - Composition - Isotherme et diagrammes PCT Pression - Composition - Température). Très peu de modèles tiennent compte de l'état de phase du composé intermétallique pour décrire l'équilibre thermodynamique. Dans le cadre de la thermodynamique d'un système ouvert biphasé et basé sur les travaux de Schwarz et Kachaturyan, nous avons donc créé un modèle tenant compte de la transformation de phase. Le système est ouvert car libre d'échanger des atomes d'hydrogène avec la phase gazeuse et biphasé par la présence de la solution solide α et la phase d'hydrures β. Le modèle permet de tenir compte de la dépendance de la pression d'équilibre vis-à-vis de la température via la loi de Van't Hoff et

rend possible la construction de diagrammes de phase dans un repère Pression/Concentration. Les cas " plateau " et " pente " réversibles sont alors décrits tout comme le cas hystérétique à transformations directs et inverses isobares dans le cas isothermes.

Concernant les cinétiques, le travail est constitué de deux approches. La première porte sur les mécanismes d'absorption et de désorption d'hydrogène dans un grain d'intermétallique : physisorption, chimisorption, pénétration de surface, diffusion à travers les phases α et β, croissance et germination de la phase d'hydrures. L'étude de chacune de ces étapes permet de connaître celle qui est cinématiquement déterminante et régit alors l'avancement du processus d'absorption/désorption. La seconde approche porte quant à elle, sur l'étude du transport d'hydrogène et des transferts de chaleur dans les milieux granulaires. Les cinétiques dépendent de la différence entre la pression d'hydrogène appliquée et la pression d'équilibre. Or la pression d'équilibre dépend de la température. Comme la transformation de phase associée à l'absorption (désorption) d'hydrogène est exothermique (endothermique), l'étude des transferts thermiques s'avère primordiale.

Un programme développé sous Scilab®, a été élaboré pour permettre de simuler le remplissage d'un réservoir axisymétrique. Il est basé sur une méthode d'Euler implicite couplée à un algorithme de Newton-Raphson. L'évolution du système est régie par les équations des cinétiques (chimisorption, transformation de phase et diffusion) et les équations de conservation de la masse et de l'énergie, auxquelles sont intégrées la loi de Darcy et la modélisation thermodynamique des courbes d'équilibre PCT précédemment développées.

Le programme relativement simple et rapide a permis de conduire une étude paramétrique. Le critère de comparaison portait principalement sur le temps de remplissage. Il apparaît que l'obstacle principal au remplissage des réservoirs est l'évacuation de la chaleur dégagée par la transformation de phase. La faiblesse des conductivités thermiques de l'hydrogène et des composés intermétalliques font que la chaleur s'accumule au coeur du réservoir et bloque le processus d'absorption. En effet, à cause de l'élévation de température, la pression d'équilibre croît et prend des valeurs proches de celles de la pression gazeuse appliquée. Les cinétiques étant fonction de cette différence de pression, le processus est ralenti jusqu'à ce que la température diminue.

Les temps caractéristiques de diffusion de l'hydrogène dans le réservoir sont très inférieurs à ceux de l'absorption. Des atomes d'hydrogène traversent donc le réservoir sans être absorbés. Aussi, l'influence de la viscosité sur le temps de remplissage d'un réservoir peut elle être négligée même si la variation de température est importante et que la viscosité y est sensible.

Le programme actuel étant figé dans sa géométrie (réservoir axisymétrique), des études futures dans un code de calcul (Fluent®, ComSol®) pourront intégrer les équations précédemment développées et permettre de modifier la structure du réservoir afin de l'optimiser : modification des formes, ajout de tubulures pour les transferts thermiques, conditions aux limites plus complexes, etc.

En ce qui concerne le modèle développé dans cette thèse, plusieurs améliorations directes peuvent y être apportées :

- Du point de vue des courbes PCI, la description des boucles internes reste à construire.

- Les cinétiques sont figées suivant l'état de phase (chimisorption puis transformation de phase puis diffusion). Une amélioration consisterait à mettre en compétition tous les mécanismes intervenant dans le processus d'absorption/désorption pour déterminer numériquement et expérimentalement celui qui est cinématiquement déterminant.
- L'effet Knudsen et la dépendance de la conductivité thermique de l'hydrogène en fonction de la température pourront être pris en considération pour améliorer l'étude des transferts thermiques.
- La dilatation volumique liée à l'absorption engendre un compactage de la poudre et des contraintes sur les réservoirs qui ne sont pas pris en compte dans le modèle présenté.

Enfin, la réalisation de réservoirs prototypes permettrait de recaler les valeurs numériques afin d'obtenir un modèle fiable pour l'optimisation du remplissage de réservoir, dans le cas du stockage solide dans des composés intermétalliques.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Satyapal S., Petrovic J., Read C., Thomas G. et Ordaz G. : The *U.S.* department of energy's national hydrogen storage project : Progress towards meeting hydrogen-powered vehicle requirements. *Catalysis Today*, 120(3-4):246–256, 2007.

[2] http://www.boulder.nist.gov/div838/Hydrogen/PDFs/Hydrogen-2006-01-0434.pdf.

[3] Latroche M. : *"La feuille de calcul Excel* 'Banc-type'*"*. Document interne au LCMTR, 2005.

[4] Marbán G. et Valdés-Solís T. : Towards the hydrogen economy ? *Int. J. Hydrogen Energy*, 32(2):1625–1637, 2007.

[5] *World Energy Technology Outlook 2050*. Eur 22038, 2006.

[6] Guyton de MORVEAU, LAVOISIER, BERTHOLLET et de FOURCROY : *MĆthode de nomenclature chimique*. 1787. http://www.cnrtl.fr/definition/hydrogene.

[7] Alleau T. : Pourquoi l hydrogène ? *In Pollutec, Paris*, 30 novembre 2005.

[8] http://www.iea.org/textbase/papers/2006/hydrogen.pdf.

[9] http://www.cea.fr/var/plain/storage/original/application/d4a24026911a17934680f8e3086b1768.pdf.

[10] Zuttel A. : Materials for hydrogen storage. *Mater. Today*, 6:24–33, 2003.

[11] Crivello J.C. : *Contribution à l étude des propriétés thermodynamiques et électroniques d hydrures de composés de Haucke*. Thèse de doctorat, Université Paris Sud - Paris XI, 2005.

[12] Mori D. et Hirose K. : Recent challenges of hydrogen storage technologies for fuel cell vehicles. *In Proceedings World Hydrogen Technologies Convention*, 2007.

[13] LEMTA NANCY, LCMTR THIAIS et LMARC BESANCON : *Projet SOLHY : Analyse et développement d'une SOLution HYbride combinant les voies solide et gazeuse pour le stockage d'hydrogène.* Action concertée énergie CNRS - Ministère de la Recherche, 2006.

[14] http://www.futura-sciences.com/galerie_photos/showphoto.php/photo/653.

[15] Schulz R : Metal hydride for hydrogen storage. *In 14^{th} World Hydrogen Energy Conference, Montréal*, 12 Juin 2002.

[16] http://www.ieahia.org/pdfs/Hydrogen_Gaps_and_Priorities.pdf.

[17] Sandrock G. : A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view. *J. Alloys Comp.*, 293 - 295:877–888, 1999.

[18] Latroche M. : Structural and thermodynamic properties of metallic hydrides used for energy storage. *J. Phys. and Chem. of Sol.*, 65(2-3):517–522, 2004.

[19] Qin F., Guo L.H., Chen J.P. et Chen Z.J. : Pulverization, expansion of $La_{0.6}Y_{0.4}Ni_{4.8}Mn_{0.2}$ during hydrogen absorption - desorption cycles and their influences in thin-wall reactors. *Int. J. Hydrogen Energy*, 33(2):709–717, 2008.

[20] Guo Z.X, Shang C. et Aguey-Zinsou K.F. : Materials challenges for hydrogen storage. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 28(7):1467–1473, 2008.

[21] Joubert J.M., Latroche M., Černý R., Bowman Jr R.C., Percheron-Guégan A. et Yvon K. : Crystallographic study of $LaNi_{5-x}$ Sn_x ($0.2 \leq x \leq 0.5$) compounds and their hydrides. *J. Alloys Comp.*, 293 - 295:124–129, 1999.

[22] Cuevas F., Villeroy B., Leroy E., Olier P. et Latroche M. : Relationship between microstructure and hydrogenation properties of $Ti_{0.85}Zr_{0.15}Mn_{1.5}V_{0.5}$ alloy. *J. Alloys Comp.*, 446-447:218–223, 2007.

[23] Inui H., Yamamoto T., Hirota M. et Yamaguchi M. : Lattice defects introduced during hydrogen absorption - desorption cycles and their effects on P - C characteristics in some intermetallic compounds. *J. Alloys Comp.*, 330-332:117–124, 2002.

[24] Schlapbach L. : Hydrogen intermetallic compounds I. *Springer Berlin*, 63, 1988.

[25] Bloch J. : The kinetics of a moving metal hydride layer. *J. Alloys Comp.*, 312(1-2):135–153, 2000.

[26] Joubert J.M., Latroche M., Černý R., Percheron-Guégan A. et Yvon K. : Hydrogen cycling induced degradation in $LaNi_5$ -type materials. *J. Alloys Comp.*, 330-332:208–214, 2002.

[27] http://hydpark.ca.sandia.gov/DBFrame.html.

[28] Dantzer P. : Properties of intermetallic compounds suitable for hydrogen storage applications. *Mat. Sci. And Eng. A*, 329-331:313–320, 2002.

[29] Dehouche Z. de JONG W., Willers E., Isselhorst A. et Groll M. : Modelling and simulation of heating/air conditioning systems using the multi-hydride-thermal-wave concept. *Applied thermal engineering*, 18(6):457–480, 1998.

[30] http://www.periodni.com/fr.

[31] Martin M., Gommel C., Borkhart C. et Fromm E. : Absorption and desorption kinetics of hydrogen storage alloys. *J. Alloys Comp.*, 238(1-2):193–201, 1996.

[32] Wang C.S., Wang X.H., Lei Y.Q., Chen C.P. et Wang Q.D. : The hydriding kinetics of $MlNi_5$. - I. development of the model. *Int. J. Hydrogen Energy*, 21(6):471–478, 1996.

[33] Wang X.H., Wang C.S., Chen C.P., Lei Y.Q. et Wang Q.D. : The hydriding kinetics of $MlNi_5$. - II. experimental results. *Int. J. Hydrogen Energy*, 21(6):479–484, 1996.

[34] Belkbir L., Gérard N., Percheron-Guégan A. et Achard J.C. : Kinetics of hydrogen absorption and desorption by ternary lani5-type intermetallic compounds. *Int. J. Hydrogen Energy*, 4(6):541–557, 1979.

[35] Schlapbach L. : Hydrogen intermetallic compounds II. *Springer Berlin*, 63, 1988.

[36] Fang S., Zhou Z., Zhang J., Yao M., Feng F. et Northwood D.O. : The application of mathematical models to the calculation of selected hydrogen storage properties (formation enthalpy and hysteresis) of AB_2-type alloys. *Int. J. Hydrogen Energy*, 25(2):143–149, 2000.

[37] Pons M. : *Transferts de chaleur dans la poudre de* $LaNi_5$ *et leur couplage avec la réaction d'hydruration*. Thèse de doctorat, Université Paris 6, 1991.

[38] Schwarz R.B. et Khachaturyan A.G. : Thermodynamics of open two-phase systems with coherent interfaces. *Physical Review Letters*, 74(13):2523–2526, 1995.

[39] Luo S., Luo W., Clewley J.D., Flanagan T.B. et Bowman Jr. R.C. : Thermodynamic and degradation studies of $LaNi_{4.8}Sn_{0.2}$-H using isotherms and calorimetry. *J. Alloys Comp.*, 231:473–478, 1995.

[40] Iosub V., Latroche M., Joubert J.M. et Percheron-Guégan A. : Optimisation of $MmNi_{5-x}Sn_x$ (Mm=La, Ce, Nd and Pr, $0.27 < x < 0.5$) compositions as hydrogen storage materials. *Int. J. Hydrogen Energy*, 31(1):101–108, 2006.

[41] Luo S., Clewley J.D., Flanagan T.B., Bowman Jr. R.C. et Wade L.A. : Further studies of the isotherms of $LaNi_{5-x}Sn_x$-H for $x = 0 - 0.5$. *J. Alloys Comp.*, 267(1-2):171–181, 1998.

[42] Sato M. et Yartys V.A. : Hydrogen absorption - desorption characteristics of the $LaNi_5Sn$ intermetallic compound. *J. Alloys Comp.*, 373(1-2):161–166, 2004.

[43] Kapischke J. et Hapke J. : Measurement of the pressure-composition isotherms of high-temperature and low-temperature metal hydrides. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 18(1):70–81, 1998.

[44] Beeri O., Cohen D., Gavra Z. et Mintz M.H. : Sites occupation and thermodynamic properties of the $TiCr_{2-x}Mn_x$ - H_2 ($0 \leq x \leq 1$) system : statistical thermodynamics analysis. *J. Alloys Comp.*, 352(1-2):111–122, 2003.

[45] Lototsky M.V., Yartys V.A., Marinin V.S. et Lototsky N.M. : Modelling of phase equilibria in metal - hydrogen systems. *J. Alloys Comp.*, 356-357:27–31, 2003.

[46] Broom D.P. : The accuracy of hydrogen sorption measurements on potential storage materials. *Int. J. Hydrogen Energy*, 32(18):4871–4888, 2007.

[47] Blach T.P. et Gray E.MACA. : Sieverts apparatus and methodology for accurate determination of hydrogen uptake by light-atom hosts. *J. Alloys Comp.*, 446-447:692–697, 2007.

[48] Perry R.H. : *Perry's Chemical Engineering Handbook*. McGraw-Hill, New York, 1988.

[49] Fuster V., Castro F.J. et Urretavizcaya G. : Application of pressure programmed absorption and desorption to characterize hydriding and dehydriding kinetics of $LaNi_5$ during activation. *J. Alloys Comp.*, 446-447:224–227, 2007.

[50] Beeri O., Cohen D., Gavra Z., Johnson J.R. et Mintz M.H. : High-pressure studies of the $TiCr_{1.8}$ - H_2 system statistical thermodynamics above the critical temperature. *J. Alloys Comp.*, 267(1-2):113–120, 1998.

[51] Van der WAALS J.D. : *The equation of state for gases and liquids*. Nob. Lect., 1910.

[52] Van der WAALS J.D. : Chemisch Weekblad, 1914.

[53] Hemmes H., Driessen A. et Griessen R. : Thermodynamic properties of hydrogen at pressures up to 1 mbar and temperatures between 100 and 1000 k. *J. Phys. C : Solid State Phys.*, 19(19):3571–3585, 1986.

[54] Sakintuna B., Lamari-Darkrim F. et Hirscher M. : Metal hydride materials for solid hydrogen storage : A review. *Int. J. Hydrogen Energy*, 32(9):1121–1140, 2007.

[55] Lacher J.R. : A theoretical formula for the hydrogen solubility in palladium. *Proc. Royal Soc London Serie A*, 161:525–545, 1937.

[56] Demircan A., Demiralp M., Kaplan Y., Mat M.D. et Veziroglu T.N. : Experimental and theoretical analysis of hydrogen absorption in $LaNi_5$ - H_2 reactors. *Int. J. Hydrogen Energy*, 30(13-14):1437–1446, 2005.

[57] Nakagawa T., Inomata A., Aoki H. et Miura T. : Numerical analysis of heat and mass transfer characteristics in the metal hydride bed. *Int. J. Hydrogen Energy*, 25(4):339–350, 2000.

[58] Fukada S., Shimoozaki N., Morimitsu S. et Nishikawa M. : Absorption and evolution of hydrogen in/from $ZrV_{1.9}Fe_{0.1}$ particle bed at hydrogen production temperature. *Int. J. Hydrogen Energy*, 30(8):861–866, 2005.

[59] http//sel.cpm.jussieu.fr.

[60] Feng F., Geng M. et Northwood D.O. : Mathematical model for the plateau region of P - C-isotherms of hydrogen-absorbing alloys using hydrogen reaction kinetics. *Computational Materials Science*, 23(1-4):291–299, 2002.

[61] Bjurstrom H., Suda S. et Lewis D. : A numerical expression for the P-C-T properties of metal hydrides. *J. Less. Com. Met.*, 130:365–370, 1987.

[62] Nishizaki T., Miyamoto K. et Yoshida K. : Coefficients of performance of hydride heat pumps. *J. Less. Com. Met.*, 89(2):559–566, 1983.

[63] Sun D.W. et Deng S.J. : Study of the heat and mass transfer characteristics of metal hydride beds. *J. Less. Com. Met.*, 141(1):37–43, 1988.

[64] Sun D.W. et Deng S.J. : Study of the heat and mass transfer characteristics of metal hydride beds : A two-dimensional model. *J. Less. Com. Met.*, 155(2):271–279, 1989.

[65] Muthukumar P., Madhavakrishna U. et Dewan A. : Parametric studies on a metal hydride based hydrogen storage device. *Int. J. Hydrogen Energy*, 32(18):4988–4997, 2007.

[66] Roskwas C. : *Modélisation et dimensionnement d'un systeme de cogénération utilisant l'hydrogene.* Diplôme de recherche technologique, Université Joseph Fourier , 2004.

[67] Botzung M., Chaudourne S., Perret CH., Latroche M., Percheron-Guégan A. et Marty P. : Development and simulation of a hydrogen storage unit using metal hydrides. *Mécanique & Industries*, 8:241–246, 2007.

[68] Jemni A. et Ben Nasrallah S. : Study of two-dimensional heat and mass transfer during absorption in a metal-hydrogen reactor. *Int. J. Hydrogen Energy*, 20(1):43–52, 1995.

[69] Ben Nasrallah S. et Jemni A. : Heat and mass transfer models in metal-hydrogen reactor. *Int. J. Hydrogen Energy*, 22(1):67–76, 1997.

[70] Dhaou H., Askri F., Ben Salah M., Jemni A., Ben Nasrallah S. et Lamloumi J. : Measurement and modelling of kinetics of hydrogen sorption by $LaNi_5$ and two related pseudobinary compounds. *Int. J. Hydrogen Energy*, 32(5):576–587, 2007.

[71] Askri F., Jemni A. et Ben Nasrallah S. : Study of two-dimensional and dynamic heat and mass transfer in a metal - hydrogen reactor. *Int. J. Hydrogen Energy*, 28(5):537–557, 2003.

[72] Askri F., Jemni A. et Ben Nasrallah S. : Prediction of transient heat and mass transfer in a closed metal - hydrogen reactor. *Int. J. Hydrogen Energy*, 29(2):195–208, 2004.

[73] Askri F., Jemni A. et Ben Nasrallah S. : Dynamic behavior of metal - hydrogen reactor during hydriding process. *Int. J. Hydrogen Energy*, 29(6):635–647, 2004.

[74] Dhaou H., Mellouli S., Askri F., Jemni A. et Ben Nasrallah S. : Experimental and numerical study of discharge process of metal - hydrogen tank. *Int. J. Hydrogen Energy*, 32(12):1922–1927, 2007.

[75] Gopal M.R. et Murthy S.S. : Studies on heat and mass transfer in metal hydride beds. *Int. J. Hydrogen Energy*, 20(11):911–917, 1995.

[76] Mazumdar S., Gopal M.R. et Bhattacharyya S. : Thermodynamicanalysis and optimization of compressor-driven metal hydride cooling systems. *Int. J. Hydrogen Energy*, 30(6):631–641, 2005.

[77] Zhou Z., Zhang J., Ge J., Feng F. et Dai Z. : Mathematical modeling of the pct curve of hydrogen storage alloys. *Int. J. Hydrogen Energy*, 19(3):269–273, 1994.

[78] Fang S., Zhou Z., Zhang J., Yao M., Feng F. et Northwood D.O. : Two mathematical models for the hydrogen storage properties of AB_2 type alloys. *J. Alloys Comp.*, 293 - 295:10–13, 1999.

[79] Schwarz R.B. et Khachaturyan A.G. : Thermodynamics of open two-phase systems with coherent interfaces : Application to metal - hydrogen systems. *Acta mater.*, 54(2):313–323, 2006.

[80] Eshelby J.D. : Continuum theory of defects. *Solid State Physics - New York (NY) Academic press*, 3:79–144, 1956.

[81] Raniecki B., Lexcellent CH. et Tanaka K. : Thermodynamic models of pseudoelastic behaviour of shape memory alloys. *Arch. Mech.*, 44(3):261–284, 1992.

[82] Fossdal A., Brinks H.W., Fonnelop J.E. et Hauback B.C. : Pressure composition isotherms and thermodynamic properties of TiF_3-enhanced Na_2 $LiAlH_6$. *J. Alloys Comp.*, 397:135–139, 2005.

[83] Raniecki B. et Lexcellent CH. : R_L models of pseudoelasticity and their specifications for some shape memory solids. *Eur. J. of Mech. Solids A*, 33(1):21–50, 1994.

[84] Lexcellent CH. et Gondor G. : Analysis of hydride formation for hydrogen storage : Pressureecomposition isotherm curves modeling. *Intermetallics*, 15(7):934–944, 2007.

[85] Gabis I.E., Voit A.P., Evard E.A., Zaika YU.V., Chernov I.A. et Yartys V.A. : Kinetics of hydrogen desorption from the powders of metal hydrides. *J. Alloys Comp.*, 404-406: 312–316, 2005.

[86] Mintz M.H. et Zeiri Y. : Hydriding kinetics of powders. *J. Alloys Comp.*, 216(2):159–175, 1994.

[87] Fernández G.E., Rodríguez D. et Meyer G. : Hydrogen absorption kinetics of $MmNi_{4.7}Al_{03}$. *Int. J. Hydrogen Energy*, 23(12):1193–1196, 1998.

[88] Asakuma Y., Miyauchi S., Yamamoto T., Aoki H. et Miura T. : Numerical analysis of absorbing and desorbing mechanism for the metal hydride by homogenization method. *Int. J. Hydrogen Energy*, 28(5):529–536, 2003.

[89] Friedlmeier G. et Groll M. : Experimental analysis and modelling og the hydriding kinetics of ni-doped and pur mg. *J. Alloys Comp.*, 253 - 254:550–555, 1997.

[90] Inomata A., Aoki H. et Miura T. : Measurement and modelling of hydriding and dehydriding kinetics. *J. Alloys Comp.*, 278(1-2):103–109, 1998.

[91] Johnson W.A. et Mehl R.F. : *Reaction kinetics in processes of nucleation and growth*. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng, 1939.

[92] Avrami M. : Kinetics of phase change. i general theory. *J. Chem. Phys.*, 7(12):1103, 1939.

[93] Chou K.C., Li Q., Lin Q., Jiang L.J. et Xu K.D. : Kinetics of absorption and desorption of hydrogen in alloy powder. *Int. J. Hydrogen Energy*, 30(3):301–309, 2005.

[94] Chou K.C. et Xu K.D. : A new model for hydriding and dehydriding reactions in intermetallics. *Intermetallics*, 15(5-6):767–777, 2007.

[95] Liu C.Z., Shi L.Q., Xu S.L., Zhou Z.Y., Luo S.Z. et Long X.G. : Kinetics of hydrogen uptake for getter materials. *Vacuum*, 75(1):71–78, 2004.

[96] Gondor G., Laydi R. et Lexcellent CH. : Kinetics of hydrogen absorption in getter materials for a cylindrical tank : analytical and numerical resolutions. *Computer Methods in Materials Science*, 6(1):1–6, 2006.

[97] Momen G. : *Modélisation numérique et étude expérimentale du stockage de l'hydrogène dans des réservoirs à lit fixe adsorbants*. Thèse de doctorat, Université Paris XIII, 2006.

[98] Ha M.Y., Kim I.K., Song H.D., Sung S. et Lee D.H. : A numerical study of thermo-fluid phenomena in metal hydride beds in the hydriding process. *Int. J. Heat Mass Transfer*, 47:2901–2912, 2004.

[99] Aldas K., Mat M.D. et Kaplan Y. : A three-dimensional mathematical model for absorption in a metal hydride bed. *Int. J. Hydrogen Energy*, 27(10):1049–1056, 2002.

[100] Jemni A. et Ben Nasrallah S. : Study of two-dimensional heat and mass transfer during absorption in a metal-hydrogen reactor. *Int. J. Hydrogen Energy*, 20(11):881–891, 1995.

[101] Jemni A., Ben Nasrallah S. et Lamloumi J. : Experimental and theoretical study of a metal hydrogen reactor. *Int. J. Hydrogen Energy*, 24(7):631–644, 1999.

[102] Grissa H., Askri F., Ben Salah M. et Ben Nasrallah S. : Three-dimensional radiative transfer modeling using the control volume finite element method. *JQSRT*, 105(3):388–404, 2007.

[103] Botzung M., Chaudourne S., Gillia O., Perret CH., Latroche M., Percheron-Guégan A. et Marty P. : Simulation and experimental validation of a hydrogen storage tank with metal hydrides. *Int. J. Hydrogen Energy*, 33(1):98–104, 2008.

[104] Christopher M.D. : *Application of the transient hot-wire technique for measurement of effective thermal conductivity of catalysed sodium alanate for hydrogen storage*. Thèse de doctorat, Virginia Polytechnic Institute, 2006.

[105] HAHNE, E. et J. KALLWEIT : Thermal conductivity of metal hydride materials for storage of hydrogen : Experimental investigation. *Int. J. Hydrogen Energy*, 23(2):107–114, 1998.

[106] Wadell H. : Volume, shape and roundness of quartz particles. *J. Geol.*, 43:250–280, 1935.

[107] MacDonald B.D. et Rowe A.M. : Impacts of external heat transfer enhancements on metal hydride storage tanks. *Int. J. Hydrogen Energy*, 31(12):1721–1731, 2006.

[108] Crane COMPANY : Flow of fluids through valves, fittings, and pipe. *Technical Paper*, 410(TP 410):–, 1988.

[109] Dogan A., Kaplan Y. et Veziroglu T.N. : Numerical investigation of heat and mass transfer in a metal hydride bed. *Applied mathematics and computation*, 150:169–180, 2004.

[110] Dantzer P. et Millet P. : On the accuracy of heat flux calorimetry in stable intermetallic - H_2(g) systems. *J. Alloys Comp.*, 330 - 332:34–40, 2002.

[111] Bayane C., Sciora E., Gérard N. et Bouchdoug M. : Kinetic studies of $LaNi_5$ hydride formation in non-isothermal conditions. *Thermochimica Acta*, 224:183–191, 1993.

[112] Ron M. et Elemelach M. : Heat transfer characteristics of porous metallic matrix metal-hydrides. *In Proceedings International symposium held in Geilo*, 1977.

[113] Bayane C. et Gérard N. : Kinetic studies by thermogravimetry : the role of heat transfer of sample mass and of sample holder design on metal hydride kinetic results. *Thermochimica Acta*, 103(1):51–56, 1986.

[114] Mat M.D. et Kaplan Y. : Numerical study of hydrogen absorption in an Lm - Ni_5 hydride reactor. *Int. J. Hydrogen Energy*, 26(9):957–963, 2001.

[115] Mellouli S., Askri F., Dhaou H., Jemni A. et Ben Nasrallah S. : Anovel design of a heat exchanger for a metal-hydrogen reactor. *Int. J. Hydrogen Energy*, 32(15):3501–3507, 2007.

[116] Yang F., Meng X., Deng J., Wang Y. et Zhang Z. : Identifying heat and mass transfer characteristics of metal hydride reactor during adsorption - parameter analysis and numerical study. *Int. J. Hydrogen Energy*, 33(3):1014–1022, 2008.

[117] hmf.enseeiht.fr/coursenligne/stoukov/vf.pdf.

[118] http://www.unige.ch/~hairer/poly/chap3.pdf.

[119] Oi T., Makia K. et Sakaki Y. : Heat transfer characteristics of the metal hydride vessel based on the plate-fin type heat exchanger. *J. Power Sources*, 125(1):52–61, 2004.

[120] Younglove B.A. : Thermophysical properties of fluids. i. argon, ethylene, parahydrogen, nitrogen, nitrogen trifluoride, and oxygen. *J. Phys. Chem*, 11(1):1–356, 1982.

[121] Ghoroi C. et Suresh A.K. : solid-solid reaction kinetics : formation of tricalcium aluminate. *AIChE Journal*, 53(2):2399–2410, 2007.

ANNEXES

TABLE DES FIGURES

0.1 Évolution des cours du pétrole durant la période de thèse 13
0.2 Partage de la demande mondiale en pétrole en 2003 et prévision pour 2030 . . . 15
0.3 Possibles effets d'un réchauffement climatique (Projection 2050-2100) 15
0.4 Évolution de la production et de la consommation énergétique [4] 16

1.1 Densité d'énergie massique pour différents vecteurs d'énergie 18
1.2 Les différents modes de production de l'hydrogène [8] 19
1.3 BMW, moteur à combustion interne et stockage cryogénique 20
1.4 Pile à combustible : Schémas de principe [9] 21
1.5 Capacités volumique et gravimétrique, d'après Züttel [10] 22
1.6 Objectif du Département de l'énergie des États Unis (US-DoE) [1] 22
1.7 Station service cryogénique Linde 24
1.8 Ariane 5, étage cryogénique [14] 24
1.9 Réservoir cryogénique (ou cryostat) développé par Magna Steyr 24
1.10 Développement du stockage solide depuis 50 ans [15] 25
1.11 Famille pour le stockage solide [17]. MT= métaux de transition 26
1.12 Projet Solhy : schéma de principe 27
1.13 Compétition entre absorption par le composé intermétallique et la diffusion . . 27
1.14 Solution hybride développée par Toyota ® [12] 28

2.1 Droites de Van't Hoff pour différentes familles d'hydrures métalliques [17] . . 31
2.2 Critères de stockage [20] 32
2.3 Droites de Van't Hoff [10] 34
2.4 Comparaison entre éléments des familles AB_x ($x \in 0.5, 1, 2, 5$), d'après [18] . . 35
2.5 Évolution de la courbe PCI à 25°C pour les composés $LaNi_{5-x}Sn_x$ [21] 36
2.6 Influence de la préparation du CIM sur les courbes PCI [22] 36
2.7 Influence de la préparation des CIM sur les cinétiques [22] 36
2.8 Courbe PCI pour les 5 premiers cycles du $LaNi_5$ [23] 37
2.9 Schéma de l'évolution cyclique des courbes PCI [23] 37
2.10 Déformation du réseau cristallin [24] 38
2.11 Évolution dans la distribution de la taille des grains [19] 38
2.12 Modèle de pelage des grains [25] 38
2.13 Évolution cyclique de la taille des grains ($LaNi_5$) 39
2.14 Évolution cyclique de la taille des grains ($La_{0.6}Y_{0.4}Ni_{4.8}Mn_{0.2}$) 39
2.15 Déformation des réservoirs [19] 40
2.16 Schéma du montage pour la mesure des déformations [19]. 40
2.17 Instrumentation pour la mesure des déformations des réservoirs [19]. 41
2.17 Évolution des déformations. 42
2.18 Compresseur à 3 étages [28] 43

2.19 Climatiseur multi-étagé [29] 43
2.20 Cycles thermodynamiques pour des applications thermiques des hydrures [11, 28] 44

3.1 Boucle pression-concentration isotherme avec hystérésis [35] 47
3.2 Représentation schématique d'une courbe PCI et son état de phase [36] 47
3.3 Diagrammes de phases schématique et expérimental 49
3.4 Courbes expérimentales présentant les 4 comportements 51

4.1 Appareil de Sievert minimal 54
4.2 Méthode volumétrique de Sievert 56
4.3 Evolution de la pression gazeuse au cours du temps lors de la phase d'activation 59
4.4 Courbe PCI expérimentale du $LaNi_5$ à 25° C 61

5.1 Modèle de Larcher (**L**) et modèle de Van der Waals (**V**) des phases condensées 64
5.2 Simulation du modèle de Lototsky [45] 64
5.3 Simulation du modèle présenté par Feng et al. [60] et appliquée au $\mathrm{LaNi_{4.7}Al_{0.3}}$ 65

6.1 Dépendance de l'énergie libre vis-à-vis de ω 75
6.2 Énergies libres et potentiel chimique 75
6.3 Terme d'interaction de phase et pression d'équilibre 77
6.4 Simulation de $LaNi_5$ 81
6.5 Simulation de $LaNi_5Sn$ 82
6.6 Simulation de $La_{0.90}Ce_{0.05}Nd_{0.04}Pr_{0.01}Ni_{4.63}Sn_{0.32}$ 83
6.7 Simulation de Na_2LiAlH_6 avec addition de 2 mol% TiF_3 83
6.8 Boucle d'hystérésis [11] 84
6.9 Boucles internes [11] 85

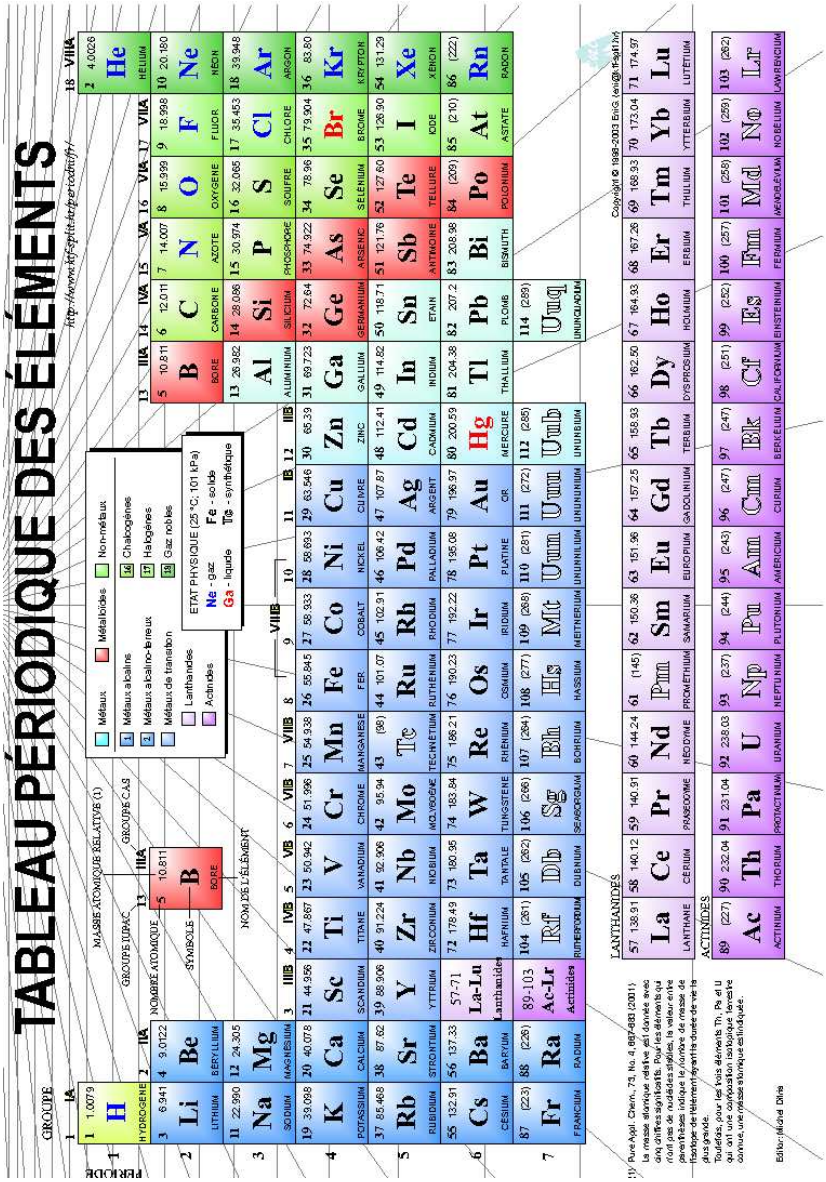
7.1 Modèle de répartition des phases α et β proposé par Wang et al. [32] 89
7.2 Schéma de répartition des phases 90
7.3 Modèle de croissance et germination de la phase β [88] 91
7.4 Modèles d'absorption et de désorption [88] 91
7.5 Influence de la nucléation sur les cinétiques d'absorption [89] 92
7.6 Processus d'absorption/désorption d'hydrogène dans un grain [31] 92
7.7 Comparaison points expérimentaux/simulations des mécanismes 94
7.8 Processus d'absorption de l'hydrogène dans un composé intermétallique 99
7.9 Vitesse d'absorption en fonction du temps et de h 99
7.10 Vitesse d'absorption en fonction du temps pour différentes valeurs de h 99
7.11 Variation des profils de concentration de d'hydrogène 99
7.12 Courbes pour la mesure de l'isotherme de $LaNi_5$ à 25°C. 101
7.13 Comparaison entre les cinétiques expérimentales et simulées 103

8.1 Volume élémentaire représentatif 105
8.2 Effets de la dilatation du réseau cristallin sur des paramètres matériaux 108
8.3 Représentation de l'effet Knudsen sur la conductivité thermique [104] 111
8.4 Effet Knudsen : influence de la pression sur la conductivité thermique [105] . . 111
8.5 Influence de la température sur la viscosité 113
8.6 CTE et CETP pour lit de $LaNi_5$ [37] 116
8.7 Évolution de la conductivité thermique en fonction de la pression [110] 117

9.1 Schéma d'un réservoir axisymétrique 118
9.2 Influence de la discrétisation sur les résultats expérimentaux 124
9.3 Domaine Ω_{ij} et frontières du domaine $\vec{S}_{ij}$ 125
9.4 Itération de Newton-Raphson 126
9.5 Évolution de l'incrément temporel : détente 128
9.6 Évolution de l'incrément temporel : détente 129
9.7 Évolution de l'incrément temporel : % de variation 129
9.8 Influence de x% sur les résultats 130
9.9 t à 90% de Q_{max} et T_{max} en fonction de p_{app} 131
9.10 Évolution de $T(p_{app}, t)$ 132
9.11 Évolution de $c(p_{app}, t)$ 133
9.12 Évolution du temps de remplissage pour différentes températures 134
9.13 Evolution du temps de remplissage en fonction de h 135
9.14 Mécanismes de transfert de chaleur 136
9.15 Evolution du temps de remplissage en fonction de h 137
9.16 Influence de la porosité sur le temps de remplissage 137
9.17 Influence des constantes de vitesse sur T_{max} et t à 90 % de Q 138
9.18 Temps de montée en pression d'un réservoir 139
9.19 Influence de la viscosité 140

A. L’HYDROGÈNE COMME VECTEUR D’ÉNERGIE

A.1 CLASSIFICATION PÉRIODIQUE



A.2 LES DIFFÉRENTES PILES À COMBUSTIBLE

Étude comparative de cinq technologies de piles à combustible. Tech paper fuel cell

Pile à combustible	Électrolyte	Température (°c)	Applications	Avantages	Inconvénients
PEMFC	Polymère organique solide d'acide polyperfluorosulfonique	60-100	Utilisation électrique Énergie portable transport	Faible corrosion faible température démarrage rapide	Catalyseurs chers Haute sensibilité aux impuretés des combustibles
AFC	Solution aqueuse d'hydroxyde de potassium, trempé dans la matrice	90-100	Utilisations militaires et spatiales	Réaction cathodique plus rapide dans un électrolyte alcalin	Système d'élimination du CO2 de l'air et du combustible cher
PAFC	Liquide phosphorique acide trempé dans une matrice	175-200	Réseau électrique transport	Jusqu'à 85% d'efficacité en production CHP, résistance à l'hydrogène impur	Calalyseur au plomb, faible courant et puissance, taille et poids importants
MCFC	Solution liquide de lithium, carbonates de sodium/potassium, trempé dans une matrice	600-1000	Réseau électrique	rendements, flexibilité vis-à-vis du combustible et catalyseur bon marché	La haute température engendre des problèmes aux composants de la pile
SOFC	Oxyde de zirconium solide auquel sont ajoutées de faibles quantités d'Yttrium	600-1000	Réseau électrique	Faible corrosion, rendements, flexibilité vis-à-vis du combustible et catalyseur bon marché	La haute température engendre des problèmes aux composants de la pile

A.3 Programme prévisionnel du département de l'énergie des États-Unis (US DoE) [1]

Storage parameter	Units	2007	2010	2015
U.S. DOE technical targets for on-board hydrogen storage systems				
System gravimetric capacity : usable, specific-energy from H2 (net useful energy/max system mass)	kWh/kg (kg H2/kg system)	1.5 (0.045)	2 (0.06)	3 (0.09)
System volumetric capacity : usable energy density from H2 (net useful energy/max system volume)	kWh/L (kg H2/L system)	1.2 (0.036)	1.5 (0.045)	2.7 (0.081)‘
Storage system cost (and fuel cost)	$/kWh net ($/kg H2)	6 (200)	4 (133)	2 (67)
	$/gge at pump	-	2-3	2-3
Durability/operability				
Operating ambient temperature	°C	-20/50 (sun)	-30/50 (sun)	-40/60 (sun)
Minimum/maximum delivery temperature	°C	-30/85	-40/85	-40/85
Cycle life variation	% of mean (min) at % confidence	N/A	90/90	99/90
Cycle life (1/4 tank to full)	Cycles	500	1000	1500
Minimum delivery pressure from tank : FC = fuel cell, I = ICE	atm (abs)	8 FC/10 ICE	4 FC/35 ICE	3 FC/35 ICE
Maximum delivery pressure	atm (abs)	100	100	100
Charging/discharging rates System fill time (for 5 kg)	min	10	3	2.5
Minimum full flow rate	(g/s)/kW	0.02	0.02	0.02
Start time to full flow (20 °C)	s	15	5	5
Start time to full flow (-20 °C)	s	30	15	15
Transient response 10-90% and 90-0%	s	1.75	0.75	0.75
Fuel purity (H2 from storage)	% H2	99.99 (dry basis)		
Environmental health and safety Permeation and leakage	scc/h	Meets or exceeds applicable standards		
Toxicity	-			
Safety	-			
Loss of useable H2	(g/h)/kg H2 stored	1	0.1	0.05

A.4 PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES DES FAMILLES AB_x

A.4.1 AB_5

Propriétés thermodynamiques et coût d'hydrures de type AB_5 [17]

Composition	ΔH kJ mol^{-1}	ΔS kJ mol^{-1}K^{-1}	25°C P_d atm	T for 1 atm Pd	Plateau Hysteresis	Plateau Slope
$MmNi_5$	21.1	0.097	23	256	1.65	0.54
$MmNi_{4.15}Fe_{0.85}$	25.3	0.105	11.2	232	0.17	0.36
$MmNi_{4.5}Al_{0.5}$	28.0	0.105	3.8	26	0.11	0.36
$LaNi_5$	30.8	0.108	1.8	12	0.13	0.13
$LaNi_{4.8}Sn_{0.2}$	32.8	0.105	0.5	39	0.19	0.22
$CaNi_5$(M)	31.9	0.101	0.5	43	0.16	0.19
$MmNi_{3.5}Co_{0.7}Al_{0.8}$	39.8	0.115	0.11	73	0.2 est.	1.2
$LaNi_{4.25}Al_{4.75}$	44.1	0.117	0.024	104	0.23	2.7

Composition	Density g cm^{-3}	(H-Capacity)$_{max}$ H/M	(H-Capacity)$_r$ wt.%	ΔH/M	Δwt.%	Alloy RMC[c] $\Delta N_H/V$[b]	$ kg^{-1}	$ g^{-1} H
$MmNi_5$	8.6	1.06	1.46	0.90	1.24	5.2	7.94	0.64
$MmNi_{4.15}Fe_{0.85}$	8.1	0.82	1.14	0.65	0.90	3.8	7.12	0.79
$MmNi_{4.5}Al_{0.5}$	8.1	0.85	1.2	0.58	0.83	3.5	7.17	0.86
$LaNi_5$	8.3	1.08	1.49	0.93	1.28	5.2	9.87	0.77
$LaNi_{4.8}Sn_{0.2}$	8.4	1.06	1.4	0.92	1.24	5.1	9.69	0.78
$CaNi_5$(M)	6.6	1.05	1.87	0.55	0.99	3.4	7.56	0.76
$MmNi_{3.5}Co_{0.7}Al_{0.8}$	7.6	0.85	1.24	0.36	0.53	2.2	13.25	2.50
$LaNi_{4.25}Al_{4.75}$	7.6	0.77	1.13	0.53	0.78	3.1	9.68	1.24

A.4.2 AB_2

Propriétés thermodynamiques et coût d'hydrures de type AB_2 [17]

Composition	ΔH kJ mol^{-1}	ΔS kJ mol^{-1}K^{-1}	25°C P$_d$ atm	T for 1 atm Pd	Plateau Hysteresis	d Slope	
$TiCr_{1.8}$	20.2	0.111	182	291	0.11	0.12	
$Ti_{0.98}Zr_{0.02}V_{0.43}Fe_{0.09}Cr_{0.05}Mn_{1.5}$	27.4	0.112	11	228	-	1.1	
$TiMn_{1.5}$	28.7	0.114	8.4	221	0.93	0.57	1.5
$ZrFe_{1.5}Cr_{0.5}$	Cr	25.6	0.097	4.0	210	0.34	1.26
$TiMn_{1.4}V_{0.62}$	28.6	0.107	3.6	25	-	1.4	
$ZrMn_2$	53.2	0.121	0.001	167	0.99	0.74	

Composition	Density g cm^{-3}	(H-Capacity)$_{max}$ H/M	(H-Capacity)$_r$ wt.%	ΔH/M	Δwt.%	Alloy RMC^c $\Delta N_H/V^b$	\$ kg^{-1}	\$ g^{-1} H
$TiCr_{1.8}$	6.0	1.25	2.43	0.45	0.85	2.7	8.64	1.02
$Ti_{0.98}Zr_{0.02}V_{0.43}Fe_{0.09}Cr_{0.05}Mn_{1.5}$	5.8	0.99	1.9	0.7	1.3	3.8	4.82	0.37
$TiMn_{1.5}$	6.4	0.99	1.86	0.65	1.15	3.8	4.99	0.44
$ZrFe_{1.5}Cr_{0.5}$	7.6	1.03	1.5	0.62	0.9	3.3	10.90	1.21
$TiMn_{1.4}V_{0.62}$	5.8	1.14	2.15	0.56	1.1	3.1	29.40	2.67
$ZrMn_2$	7.4	1.2	1.77	0.6	0.9	2.9	11.29	1.25

A.4.3 *AB*

Propriétés thermodynamiques et coût d'hydrures de type TiFe [17]

ΔH	ΔS kJ mol^{-1}	25°C P$_d$ kJ mol^{-1}K^{-1}	T for atm	Plateau 1 atm Pd	Hysteresis	Slope
TiFe (L)	28.1	0.106	4.1	28	0.64	0.0
TiFe$_{0.85}$Mn$_{0.15}$ (L)	29.5	0.107	2.6	3	0.62	0.92
TiFe$_{0.8}$Ni$_{0.2}$ (L)	41.2	0.119	0.1	73	0.05	0.36

Composition	Density g cm^{-3}	(H-Capacity)$_{max}$	(H-Capacity)$_r$			Alloy RMC^c		
		H/M	wt.%	ΔH/M	Δwt.%	ΔN$_H$/V^b	\$ kg^{-1}	\$ g^{-1} H
TiFe	6.5	0.975	1.86	0.79	1.5	5.0	4.68	0.31
TiFe$_{0.85}$Mn$_{0.15}$	6.5	1.0	1.9	0.80	1.5	5.0	4.83	0.32
TiFe$_{0.8}$Ni$_{0.2}$	6.5	0.7	1.3	0.42	0.8	2.9	5.5	0.68

B. COURBE PCI

B.1 MODÈLE DU NIST [2, 3] :

Le modèle du NIST donne une précision à 0,25 % de la densité ρ, selon Younglove [120] et pour un domaine très étendu : 121 MPa et 400 K [3]

$$
\begin{aligned}
p \;=\; & [\rho RT \ldots \\
& \ldots \; +\rho^2(G_1T + G_2.T^{1/2} + G_3 + G_4T^{-1} + G_5T^{-2}) \ldots \\
& \ldots \; +\rho^3(G_6T + G_7 + G_8T^{-1} + G_9T^2) \ldots \\
& \ldots \; +\rho^4(G_{10}T + G_{11} + G_{12}T^{-1}) \ldots \\
& \ldots \; +\rho^5 G_{13} \ldots \\
& \ldots \; +\rho^6(G_{14}T^{-1} + G_{15}T^{-2}) \ldots \\
& \ldots \; +\rho^7 G_{16}T^{-1} \ldots \\
& \ldots \; +\rho^8(G_{17}T^{-1} + G_{18}T^{-2}) \ldots \\
& \ldots \; +\rho^9 G_{19}T^{-2} \ldots \\
& \ldots \; +\rho^3(G_{20}T^{-2} + G_{21}T^{-3}) \exp(\gamma\rho^2) \ldots \\
& \ldots \; +\rho^5(G_{22}T^{-2} + G_{23}T^{-4}) \exp(\gamma\rho^2) \ldots \\
& \ldots \; +\rho^7(G_{24}T^{-2} + G_{25}T^{-3}) \exp(\gamma\rho^2) \ldots \\
& \ldots \; +\rho^9(G_{26}T^{-2} + G_{27}T^{-4}) \exp(\gamma\rho^2) \ldots \\
& \ldots \; +\rho^{11}(G_{28}T^{-2} + G_{29}T^{-3}) \exp(\gamma\rho^2) \ldots \\
& \ldots \; + \left(\rho^{13}(G_{30}T^{-2} + G_{31}T^{-3} + G_{32}T^{-4}) \exp(\gamma\rho^2)\right]
\end{aligned}
$$

avec $\rho = \frac{nM}{V}$.

Cependant la mise en œuvre de cette équation n'est pas simple.

B.2 CALCUL POUR LE PASSAGE DE A^{k-1} À A^k

.

- État au point A^{k-1} :
  - Compositon : $\mathrm{MH}_{c^{k-1}_{H/u.f}}$
  - Pression dans le porte échantillon : p^{k-1}_{eq}

- État au point A^k :
  - Compositon : $\mathrm{MH}_{c^{k}_{H/u.f}}$
  - Pression dans le porte échantillon : p^{k}_{eq}

- Nombre de moles de H à ajouter :
  - Masse de M : m_{M}
  - Masse molaire de M : M_{M}
  - Nombre de moles de M : n_{M}

$$n_{\mathrm{M}} = \frac{m_{\mathrm{M}}}{M_{\mathrm{M}}} \tag{B.1}$$

- Nombre de moles d'hydrogène à transférer de la phase gazeuse à la phase solide, en valeur algébrique pour passer de A^{k-1} à A^k : n_{ech}

$$n_{ech} = (c^k_{H/u.f} - c^{k-1}_{H/u.f}) n_{\mathrm{M}} \tag{B.2}$$

- Conservation du nombre de moles :
  - nombre de moles d'hydrogène gazeux initial dans le réservoir : n_i
  - nombre de moles d'hydrogène gazeux dans le réservoir et le réacteur à l'équilibre : n_f

$$n^k_i + n^{k-1}_f \frac{V^{k-1}_{rea}}{V^{k-1}_{rea} + V^{k-1}_{ref}} = n^k_f + n_{ech} \tag{B.3}$$

- Calcul de la pression initiale à installer pour obtenir A^k :
  - Connaissant n^{k-1}_f (valeur mesurée) ainsi que n^k_f (valeur souhaitée), à l'aide d'une des lois de comportement de gaz (partie 4.1.3), on trouve p^k_{eq} et p^{k-1}_{eq}.

$$n^k_i = n^k_f\left(p^k_{eq}\right) + n_{ech} - n^{k-1}_f\left(p^{k-1}_{eq}\right)\frac{V^{k-1}_{rea}}{V^{k-1}_{rea} + V^{k-1}_{ref}}$$

  - La conservation du nombre de moles nous permet de connaître n^k_i
  - On applique de nouveau une des lois de comportement pour obtenir p^k_i

Dans le développement précédent, le système est simplifié. Les volumes morts (croix, capillaires...) participent à l'échange de moles d'hydrogène. L'influence de la température doit également être prise en compte pour passer du nombre de moles gazeuses à la pression appliquée (et réciproquement).

Dans le cas des expériences conduites au Laboratoire de Chimie et Métallurgie des Terres Rares, un programme interne, développé sous Excel®permet de tenir compte de toutes ces considérations.

B.3 TRANSFORMATIONS DE LEGENDRE. GRANDEUR THERMODYNAMIQUE ET RELATION DE MAXWELL

Potentiels		Transformation de Legendre	Différentielle	Variable extensive	Relation de Maxwell
Énergie Interne	$U(S,V,n)$	$U = TS - pV + \mu n$	$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \mu \mathrm{d}n$	$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n}$ $p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n}$	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,n} = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,n}$
Enthalpie	$H(S,p,n)$	$H = U + pV$	$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p + \mu \mathrm{d}n$	$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p,n}$ $V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S,n}$	$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S,n} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{p,n}$
Énergie libre de Helmotz	$F(T,V,n)$	$F = U - TS$	$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V + \mu \mathrm{d}n$	$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,n}$ $p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,n}$	$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,n} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,n}$
Énergie libre de Gibbs	$G(T,p,n)$	$G = F + pV$	$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p + \mu \mathrm{d}n$	$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n}$ $V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n}$	$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,n} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n}$
Grand Potentiel [79]	$\Omega(T,p,\mu)$	$\Omega = G - \mu n$	$\mathrm{d}\Omega = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p - n\mathrm{d}\mu$	$S = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{p,\mu}$ $V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,\mu}$	$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,\mu} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,\mu}$
Grand Potentiel	$\Psi(T,V,\mu)$	$\Psi = F - \mu n$	$\mathrm{d}\Omega = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V - n\mathrm{d}\mu$	$S = -\left(\frac{\partial \Psi}{\partial T}\right)_{V,\mu}$ $p = -\left(\frac{\partial \Psi}{\partial V}\right)_{T,\mu}$	$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,\mu} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,\mu}$

Tab. B.1: *Grandeur thermodynamique et relation de Maxwell*

B.4 Système ouvert biphasé

B.4.1 Détails du calcul de c(1-c)

Voici le calcul détaillé de c(1-c) en fonction de c_α, c_β et ω.

$$\begin{aligned}
f(c) &= (1-\omega)c_\alpha(1-c_\alpha) + \omega c_\beta(1-c_\beta) + (c_\beta - c_\alpha)^2\omega(1-\omega) \\
&= (1-\omega)c_\alpha - (1-\omega)c_\alpha^2 + \omega c_\beta - \omega c_\beta^2 + \omega(1-\omega)\left(c_\beta^2 + c_\alpha^2 - 2c_\alpha c_\beta\right) \\
&= (1-\omega)c_\alpha + \omega c_\beta + \left[-(1-\omega) + \omega(1-\omega)\right]c_\alpha^2 \ldots \\
&\quad \ldots + \left[-\omega + \omega(1-\omega)\right]c_\beta^2 - 2\omega(1-\omega)c_\alpha c_\beta \\
&= \left[(1-\omega)c_\alpha + \omega c_\beta\right] + \left[-(1-\omega)^2 c_\alpha^2 - \omega^2 c_\beta^2 - 2\omega(1-\omega)c_\alpha c_\beta\right] \\
&= \left[(1-\omega)c_\alpha + \omega c_\beta\right] - \left[((1-\omega)c_\alpha)^2 + 2((1-\omega)c_\alpha)(\omega c_\beta) + (\omega c_\beta)^2\right] \\
&= \left[(1-\omega)c_\alpha + \omega c_\beta\right] - \left[((1-\omega)c_\alpha) + (\omega c_\beta)\right]^2 \\
&= c - c^2 \\
&= c(1-c)
\end{aligned}$$

B.4.2 Expression analytique des coefficients du modèle thermodynamique en trois segments

$$a_{\alpha\alpha} = \frac{2\left(k_\alpha - 2A\right)}{RT} \tag{B.4}$$

$$b_{\alpha\alpha} = \frac{2\left(A - k_\alpha c'_\alpha - \mu_g^0\right)}{RT} \tag{B.5}$$

$$a_{\alpha\beta} = -\frac{4A}{RT}\frac{c_\beta^*(T) + c_\alpha^*(T)}{c_\beta^*(T) - c_\alpha^*(T)} \tag{B.6}$$

$$b_{\alpha\beta} = \frac{2}{RT}\left[\frac{c_\beta^* - c'_\beta - c_\alpha^* + c'_\alpha}{2(c_\beta^* - c_\alpha^*)} + 4\frac{Ac_\alpha^*}{c_\beta^*(T) - c_\alpha^*(T)}\right] - \frac{\mu_g^0}{RT} \tag{B.7}$$

$$a_{\beta\beta} = \frac{2\left(k_\beta - 2A\right)}{RT} \tag{B.8}$$

$$b_{\beta\beta} = \frac{2\left(A - k_\beta c'_\beta - \mu_g^0\right)}{RT} \tag{B.9}$$

C. CINÉTIQUES

C.1 ÉQUATIONS DE CINÉTIQUES

C.1.1 DÉTAILS D'INTÉGRATION DU MODÈLE 3D DE JANDER

La vitesse d'hydruration (7.7) étant donnée par

$$\frac{\mathrm{d}\omega_{vol}}{\mathrm{d}t} = -k\left(\frac{(1-\omega_{vol})^{2/3}}{1-(1-\omega_{vol})^{1/3}}\right) \tag{C.1}$$

la séparation des variables ω_{vol} et t conduit à :

$$\left(\frac{1-(1-\omega_{vol})^{1/3}}{(1-\omega_{vol})^{2/3}}\right)\mathrm{d}\omega_{vol} = -\underbrace{\frac{1}{(1-\omega_{vol})^{2/3}}}_{u'}\underbrace{\left(1-(1-\omega_{vol})^{1/3}\right)}_{u}\mathrm{d}\omega_{vol} = -k\mathrm{d}t \tag{C.2}$$

En intégrant entre l'état inital $(\omega_{vol}=0, t=0)$ et l'état (ω_{vol}, t), il vient alors :

$$\left(1-(1-\omega_{vol})^{1/3}\right)^2 = kt \tag{C.3}$$

C.1.2 MÉCANISMES LES PLUS COURANTS DE RÉACTIONS À L'ÉTAT SOLIDE

Symboles	Équations	Modèles - Types de mécanismes
A2	$[\ln(1-\omega)]^{1/2} = kt$	Mécanisme de nucléation et germination 2D (Avrami Erofeyev)
A3	$[\ln(1-\omega)]^{1/3} = kt$	Mécanisme de nucléation et germination 3D (Avrami Erofeyev)
D1	$\omega^2 = kt$	Mécanisme de diffusion 1D
D2	$(1-\omega)\ln(1-\omega) + \omega = kt$	Mécanisme de diffusion 2D
D3	$[1-(1-\omega)^{1/3}]^2 = kt$	Mécanisme de diffusion 3D (Jander)
D3'	$[1-(1-\omega)^{1/3}]^2 = k\ln t$	Mécanisme de diffusion 3D (Kroger et Ziegler)
D4	$\left(1-\frac{2}{3}\omega\right) - (1-\omega)^{2/3} = kt$	Mécanisme de diffusion 3D(Ginstiling-Brounshtein)
F1	$\ln(1-\omega) = kt$	Mécanisme de premier ordre
R1	$\omega = kt$	Mécanisme d'ordre Zero (Polany-Winger)
R2	$2[1-(1-\omega)]^{1/2} = kt$	Mécanisme de limite de phase 2D
R3	$3[1-(1-\omega)]^{1/3} = kt$	Mécanisme de limite de phase 3D
R3'	$3[1-(1-\omega)]^{1/3} = k\ln t$	Mécanisme de limite de phase 3D
VC	$\frac{\omega_{vol} - (1-\omega_{vol})(1-\omega)^{2/3}}{\omega_{vol}-1} \cdots$ $\cdots - \frac{[1+(\omega_{vol}-1)\omega]^{2/3}}{\omega_{vol}-1} = kt$	Mécanisme de diffusion avec changement de volume (Valensi-Carter)

Tab. C.1: *Équations des cinétiques pour les mécanismes les plus courants de réactions à l'état solide [121]*

C.1.3 CINÉTIQUES D'ABSORPTION À VOLUME PUIS À PRESSION CONSTANTS

Résumé des cinétiques de chaque étape dans le processus d'absorption [31].

	Flux d'hydrogène à pression constante	Méthode de Sievert à volume constant
Physisorption	Pas de cinétique car étape très rapide	
Chimisorption	$\dot{n} = 4\pi {R_r}^2 N k_2 (p - p_{eq})$	$\dot{p}(t) = -\tilde{K}[p - p_{eq}]$
Pénétration de surface	$\dot{n} = 4\pi {R_r}^2 N k_3 \left(\frac{\sqrt{p}}{\sqrt{p_{eq}} - 1} \right)$	$\dot{p}(t) = -\tilde{K} \left(\frac{\sqrt{p}}{\sqrt{p_{eq}} - 1} \right)$
Diffusion	$\dot{n}(t) = 4\pi N D R_r \sqrt{K_3} \frac{\frac{1}{\sqrt{p}} - \frac{1}{\sqrt{p_{eq}}}}{\left(1 - \frac{n(t)}{n_{\mathrm{Me}} Z}\right)^{1/3} - 1}$	$\dot{p}(t) = -\frac{3 D V_m \sqrt{K_3}}{\tilde{K} R_r} \frac{\frac{1}{\sqrt{p_{eq}}} - \frac{1}{\sqrt{p}}}{\left(1 - \frac{\tilde{K}}{Z}[p_0 - p(t)]\right)^{1/3} - 1}$
Formation d'hydrure	$\dot{n}(t) = 4\pi N k_5 {R_r}^2 \left[1 - \frac{n(t)}{z_{\mathrm{Me}} Z}\right]^{2/3} \left(\frac{1}{\sqrt{p_{eq}}} - \frac{1}{\sqrt{p}} \right)$	$\dot{p}(t) = -\frac{4\pi N R_r T k_5 {R_r}^2}{2 V_{res}} \times \left\{1 - \frac{\tilde{K}}{Z}[p_0 - p(t)]\right\}^{2/3} \left\{\sqrt{p_{eq}} - p_{eq}\right\}$
	$\tilde{K} = \frac{2 V_{res}}{z_{\mathrm{Me}} R T}$	

C.1.4 PETITE TABLE BIBLIOGRAPHIQUE DES ÉTAPES CINÉMATIQUEMENT LIMITANTES

Processus	Asakuma et al. [88]	Martin et al. [31]	Wang et al. [32, 33]	Friedlmeier et al. [89]	Liu et al. [94]	Inomata et al. [90]	Facteurs limitants
Physisorption		•					jamais
Chimisorption	•	•	•		•		en cas de mauvais état de surface
Pénétration de surface		•	•		•		en cas de faible pression de H_2
Diffusion dans le volume	•	•	•	•	•	•	souvent diffusion phase $\beta \ll$ diffusion phase α
Nucléation de la phase β	•		•	•		•	Première activation
Croissance de la phase β	•	•	•	•		•	

Tab. C.2: *Processus d'hydrogénation des intermétalliques. •signifie "mentionné"*

C.2 TRANSPORT ET TRANSFERT DE MASSE ET DE CHALEUR

C.2.1 DÉRIVÉE PARTICULAIRE ET VALEURS MOYENNES

C.2.1.1 POUR UN SCALAIRE

Soit Ω_m un volume matériel de frontière $d\Omega_m = S_m$. Il est composé des mêmes particules à tout instant t :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\iiint_{\Omega_m} a d\Omega_m = \iiint_{\Omega_m} \frac{\partial a}{\partial t} d\Omega_m + \iint_{d\Omega_m} a\overrightarrow{V}.\overrightarrow{n}\, dS_m \tag{C.4}$$

$$= \iiint_{\Omega_m} \frac{\partial a}{\partial t} + \mathrm{div}\left(a\overrightarrow{V}\right) d\Omega_m \tag{C.5}$$

C.2.1.2 POUR UN VECTEUR

Soit Ω_m un volume matériel de frontière $d\Omega_m = S_m$. Il est composé des mêmes particules à tout instant t :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\iiint_{\Omega_m} \overrightarrow{a} d\Omega_m = \iiint_{\Omega_m} \frac{\partial \overrightarrow{a}}{\partial t} d\Omega_m + \iint_{d\Omega_m} \overrightarrow{a}(\overrightarrow{V}.\overrightarrow{n}) dS_m \tag{C.6}$$

$$= \iiint_{\Omega_m} \frac{\partial \overrightarrow{a}}{\partial t} + \mathrm{div}\left(\overrightarrow{a} \otimes \overrightarrow{V}\right) d\Omega_m \tag{C.7}$$

C.2.2 OPÉRATION SUR LES GRANDEURS MOYENNES

Soit une grandeur X_x et sa variation dX_x autour de la valeur moyenne $\widetilde{X}_x^x$ dans Ω_x, nous pouvons écrire :

$$X_x = \widetilde{X}_x^x + dX_x \tag{C.8}$$

Les différentes opérations sur les valeurs moyennes deviennent alors :

C.2.2.1 SOMME

$$\widetilde{X_{1x} + X_{2x}}^{\,x} = \frac{1}{\Omega_x}\iiint_{\Omega} X_{1x} + X_{2x} d\Omega \tag{C.9}$$

$$= \frac{1}{\Omega_x}\iiint_{\Omega} X_{1x} d\Omega + \frac{1}{\Omega_x}\iiint_{\Omega} X_{2x} d\Omega \tag{C.10}$$

$$= \widetilde{X}_{1x}^x + \widetilde{X}_{2x}^x \tag{C.11}$$

C.2.2.2 PRODUIT

$$\widetilde{X_{1x}X_{2x}}^{\,x} = \frac{1}{\Omega_x}\iiint_{\Omega} X_{1x}X_{2x}d\Omega \tag{C.12}$$

$$= \frac{1}{\Omega_x}\iiint_{\Omega_x} (\widetilde{X}^x_{1x} + dX_{1x})(\widetilde{X}^x_{2x} + dX_{2x})d\Omega_x \tag{C.13}$$

$$= \frac{1}{\Omega_x}\iiint_{\Omega_x} \widetilde{X}^x_{1x}\widetilde{X}^x_{2x} + dX_{1x}dX_{2x} + dX_{1x}\widetilde{X}^x_{2x} + \widetilde{X}^x_{1x}dX_{2x})d\Omega_x \tag{C.14}$$

$$= \frac{\widetilde{X}^x_{1x}\widetilde{X}^x_{2x}}{\Omega_x}\iiint_{\Omega_x} d\Omega_x + \frac{1}{\Omega_x}\iiint_{\Omega_x} dX_{1x}dX_{2x}d\Omega_x \ldots$$
$$+\frac{\widetilde{X}^x_{1x}}{\Omega_x}\iiint_{\Omega_x} dX_{2x}d\Omega_x + \frac{\widetilde{X}^x_{2x}}{\Omega_x}\iiint_{\Omega_x} dX_{1x}d\Omega_x \tag{C.15}$$

$$= \frac{\widetilde{X}^x_{1x}\widetilde{X}^x_{2x}}{\Omega_x}\iiint_{\Omega_x} d\Omega_x + \frac{1}{\Omega_x}\iiint_{\Omega_x} dX_{1x}dX_{2x}d\Omega_x \tag{C.16}$$

$$= \widetilde{X}^x_{1x}\widetilde{X}^x_{2x} + \widetilde{dX_{1x}dX_{2x}}^{\,x} \tag{C.17}$$

C.2.2.3 DÉRIVÉE PAR RAPPORT AU TEMPS

$$\widetilde{\frac{\partial X_x}{\partial t}} = \frac{1}{\Omega}\iiint_{\Omega} \frac{\partial X_x}{\partial t}d\Omega \tag{C.18}$$

$$= \frac{1}{\Omega}\iiint_{\Omega_x} \frac{\partial X_x}{\partial t}d\Omega_x \tag{C.19}$$

$$= \frac{1}{\Omega}\frac{\partial}{\partial t}\iiint_{\Omega_x} X_x d\Omega - \frac{1}{\Omega_x}\iint_{d\Omega} X_x \overrightarrow{V}_f.\overrightarrow{n}dS \tag{C.20}$$

$$= \frac{\partial \widetilde{X}_x}{\partial t} - \frac{1}{\Omega}\iint_{S_{xy}} X_x \overrightarrow{V}_f.\overrightarrow{n}dS_{xy} \tag{C.21}$$

C.2.2.4 DÉRIVÉE PAR RAPPORT À L'ESPACE

$$\widetilde{\overrightarrow{\nabla} X_x} = \frac{1}{\Omega}\iiint_{\Omega} \overrightarrow{\nabla} X_x d\Omega \tag{C.22}$$

$$= \overrightarrow{\nabla}\widetilde{X}_x + \frac{1}{\Omega}\iint_{S_{xy}} X_x \overrightarrow{n}dS_{xy} \tag{C.23}$$

avec $\overrightarrow{V}_f$ la valeur de la vitesse des particules partant de la phase $_x$ vers la phase $_y$ sur la frontière $d\Omega$.

C.3 SPHÉRICITÉ

Nom	**Image**	Volume	Aire	Sphéricité
Tétraèdre		$\frac{\sqrt{2}}{12}\,s^3$	$\sqrt{3}\,s^2$	$\left(\frac{\pi}{6\sqrt{3}}\right)^{\frac{1}{3}} \approx 0.671$
cube (hexaèdre)		s^3	$6\,s^2$	$\left(\frac{\pi}{6}\right)^{\frac{1}{3}} \approx 0.806$
Octaèdre		$\frac{1}{3}\sqrt{2}\,s^3$	$2\sqrt{3}\,s^2$	$\left(\frac{\pi}{3\sqrt{3}}\right)^{\frac{1}{3}} \approx 0.846$
Dodécaèdre		$\frac{1}{4}\left(15+7\sqrt{5}\right)\,s^3$	$3\sqrt{25+10\sqrt{5}}\,s^2$	$\left(\frac{\left(15+7\sqrt{5}\right)^2\pi}{12\left(25+10\sqrt{5}\right)^{\frac{3}{2}}}\right)^{\frac{1}{3}} \approx 0.910$
Icosaèdre		$\frac{5}{12}\left(3+\sqrt{5}\right)\,s^3$	$5\sqrt{3}\,s^2$	$\left(\frac{\left(3+\sqrt{5}\right)^2\pi}{60\sqrt{3}}\right)^{\frac{1}{3}} \approx 0.939$
Cône idéal ($h=2\sqrt{2}r$)		$\frac{1}{3}\pi\,r^2h=\frac{2\sqrt{2}}{3}\pi\,r^3$	$\pi\,r(r+\sqrt{r^2+h^2})=4\pi\,r^2$	$\left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{3}} \approx 0.794$
hémisphère (Demi sphère)		$\frac{2}{3}\pi\,r^3$	$3\pi\,r^2$	$\left(\frac{16}{27}\right)^{\frac{1}{3}} \approx 0.840$
Cylindre idéal ($h=2r$)		$\pi r^2h=2\pi\,r^3$	$2\pi r(r+h)=6\pi\,r^2$	$\left(\frac{2}{3}\right)^{\frac{1}{3}} \approx 0.874$
Tore idéal ($R=r$)		$2\pi^2Rr^2=2\pi^2\,r^3$	$4\pi^2Rr=4\pi^2\,r^2$	$\left(\frac{9}{4\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \approx 0.894$
Sphère		$\frac{4}{3}\pi r^3$	$4\pi\,r^2$	1

C.4 MÉTHODE VOLUMES FINIS

Intégrale du volume :

$$\iiint_{\Omega_{ij}} \mathrm{d}\Omega_{ij} = \int_0^{2\pi} \int_{r_{i-1/2}}^{r_{i+1/2}} \int_{z_{i-1/2}}^{z_{i+1/2}} r\mathrm{d}r\mathrm{d}\theta\mathrm{d}z \tag{C.24}$$

$$= 2\pi\delta z \left[\frac{r^2}{2}\right]_{r_{i-1/2}}^{r_{i+1/2}} \tag{C.25}$$

$$= \pi\delta z \left[(\delta r(i))^2 - (\delta r(i-1))^2\right] \tag{C.26}$$

$$= \pi\delta z\delta r^2(2i-1) \tag{C.27}$$

Vérification :

$$\sum_{i=1}^{n} \iiint_{\Omega_{ij}} \mathrm{d}\Omega_{ij} = \sum_{i=1}^{n} \pi\delta z\delta r^2(2i-1) \tag{C.28}$$

$$= \pi\delta z\delta r^2 \sum_{i=1}^{n}(2i-1) \tag{C.29}$$

$$= \pi\delta z\delta r^2 n^2 \tag{C.30}$$

$$= \pi {R_r}^2 \delta z \tag{C.31}$$

Expression des surfaces :

$$S_{(i+1/2)j} = \int_0^{2\pi} \int_{z_{i-1/2}}^{z_{i+1/2}} r_{i+1/2}\mathrm{d}\theta\mathrm{d}z \tag{C.32}$$

$$= 2i\pi\delta z\delta r \tag{C.33}$$

$$S_{(i-1/2)j} = 2(i-1)\pi\delta z\delta r \tag{C.34}$$

$$S_{i(j+1/2)} = \int_0^{2\pi} \int_{r_{i-1/2}}^{r_{i+1/2}} r_{i+1/2}\mathrm{d}\theta\mathrm{d}r \tag{C.35}$$

$$= \pi\delta r^2(2i-1) \tag{C.36}$$

$$S_{i(j-1/2)} = \pi\delta r^2(2i-1) \tag{C.37}$$

Rapports entre volume et surface :

$$\frac{S_{(i+1/2)j}}{\Omega_{ij}} = \frac{2i}{\delta r(2i-1)} \tag{C.38}$$

$$\frac{S_{(i-1/2)j}}{\Omega_{ij}} = \frac{2(i-1)}{\delta r(2i-1)} \tag{C.39}$$

$$\frac{S_{i(j+1/2)}}{\Omega_{ij}} = \frac{1}{\delta z} \tag{C.40}$$

$$\frac{S_{i(j-1/2)}}{\Omega_{ij}} = \frac{1}{\delta z} \tag{C.41}$$

(C.42)

C.5 MATRICES DES INCONNUES ET MATRICE JACOBIENNE

C.5.1 ÉCRITURE MATRICIELLE DES INCONNUES

C.5.1.1 VECTEUR DES VARIABLES

Dans la discrétisation de la partie 9.3.1.1, $\mathbf{X}^k$ est une matrice de dimension (3m x n) :

$$\mathbf{X}^k = \mathbb{X}^k = \begin{bmatrix} x_{11}^k & \dots & x_{1m}^k \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{n1}^k & \dots & x_{nm}^k \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \begin{bmatrix} T & P & c \end{bmatrix}_{11}^k & \dots & \begin{bmatrix} T & P & c \end{bmatrix}_{1m}^k \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \begin{bmatrix} T & P & c \end{bmatrix}_{n1}^k & \dots & \begin{bmatrix} T & P & c \end{bmatrix}_{nm}^k \end{bmatrix} \tag{C.43}$$

Les deux premières colonnes sont éliminées car T et P sont imposés en $z = 0$. La dimension du vecteur des inconnues est donc $(3m - 2)n$.

$$\mathbf{X}^k = \begin{bmatrix} c_{11}^k & \begin{bmatrix} T & P & c \end{bmatrix}_{12}^k & \dots & \begin{bmatrix} T & P & c \end{bmatrix}_{1m}^k \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ c_{n1}^k & \begin{bmatrix} T & P & c \end{bmatrix}_{n2}^k & \dots & \begin{bmatrix} T & P & c \end{bmatrix}_{nm}^k \end{bmatrix} \tag{C.44}$$

C.5.1.2 FONCTION OBJECTIFS

Nous appelons F_{mas} la fonction objectifs liée à l'équation de conservation de la masse, F_{nrj} la fonction objectif liée à l'équation de conservation de l'énergie et F_{cin} la fonction objectif liée aux cinétiques.

$$\mathbb{F}_{obj}\left(\mathbb{X}^k\right) = \begin{bmatrix} (F_{cin}^k)_1^1 & \begin{bmatrix} F_{mas}^{r=0} & F_{nrj}^{r=0,k} & F_{cin} \end{bmatrix}_1^2 & \dots & \begin{bmatrix} F_{mas}^{r=0} & F_{nrj}^{r=0,k} & F_{cin} \end{bmatrix}_1^{m-1} & \begin{bmatrix} F_{mas}^{z=H_r,r=0} & F_{nrj}^{z=H_r,r=0,k} & F_{cin} \end{bmatrix}_1^m \\ \vdots & \begin{bmatrix} F_{mas} & F_{nrj}^k & F_{cin} \end{bmatrix}_2^2 & \dots & \begin{bmatrix} F_{mas} & F_{nrj}^k & F_{cin} \end{bmatrix}_2^{m-1} & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \begin{bmatrix} F_{mas} & F_{nrj}^k & F_{cin} \end{bmatrix}_{n-1}^2 & \dots & \begin{bmatrix} F_{mas} & F_{nrj}^k & F_{cin} \end{bmatrix}_{n-1}^{m-1} & \vdots \\ (F_{cin}^k)_n^1 & \begin{bmatrix} F_{mas}^{r=R_r} & F_{nrj}^{r=R_r,k} & F_{cin} \end{bmatrix}_n^2 & \dots & \begin{bmatrix} F_{mas}^{r=R_r} & F_{nrj}^{r=R_r,k} & F_{cin} \end{bmatrix}_n^{m-1} & \begin{bmatrix} F_{mas}^{z=H_r,r=R_r} & F_{nrj}^{z=H_r,r=R_r,k} & F_{cin} \end{bmatrix}_n^m \end{bmatrix} \tag{C.45}$$

ce qui fait comme taille $(3 * (m - 1) + 1)n = (3m - 2)n$.

C.5.1.3 MATRICE JACOBIENNE

la matrice jacobienne avec 3 variables $((3m - 2) \times n \times (3m - 2) \times n)$ s'exprime par :

$$[J]_{vwpq} = \left[\frac{\partial \left[\mathbb{F}_{obj}\right]_{vw}}{\partial \left[\mathbb{X}\right]_{pq}}\right] \tag{C.46}$$

C.5.2 ÉCRITURE VECTORIELLE DES INCONNUES

Nous constatons dans l'étude précédente que le matrice Jacobienne est de dimension 4. Il nous faut nous ramener à un système où la matrice jacobienne est de dimension 2.

Pour cela procédons à des transformations

C.5.2.1 TRANSFORMATION EN VECTEUR D'INCONNUES

$$\mathbb{X}^k_{pq} = \mathbf{X}^k_l \qquad \longmapsto \qquad \overset{[1;n]\times[1;3m-2]}{l(p,q)} \quad = \overset{[1;(3m-2)n]}{(p-1)n+q} \tag{C.47}$$

Lien entre les composantes du vecteur $\mathbf{X}^k_l$ et les variables :

$$\begin{aligned} T^k_{ij} &= \mathbb{X}^k_{i,3j-4} = \mathbf{X}^k_{(3j-5)n+i} \\ P^k_{ij} &= \mathbb{X}^k_{i,3j-3} = \mathbf{X}^k_{(3j-4)n+i} \\ (\rho_g)^k_{ij} &= \mathbb{X}^k_{i,3j-2} = \mathbf{X}^k_{(3j-3)n+i} \end{aligned} \tag{C.48}$$

C.5.2.2 TRANSFORMATION EN VECTEUR FONCTIONS OBJECTIFS

$$[\mathbb{F}_{obj}]^k_{vw} = [\mathbf{F}_{obj}]^k_l \qquad \longmapsto \qquad \overset{[1;n]\times[1;3m-2]}{l(v,w)} \quad = \overset{[1;(3m-2)n]}{(w-1)n+v} \tag{C.49}$$

$$\begin{aligned} F^{mas}_{ij} &= [\mathbb{F}_{obj}]_{i,3j-4} = \left[\mathbf{F}^k_{obj}\right]_{(3j-5)n+i} \\ F^{nrj}_{ij} &= [\mathbb{F}_{obj}]_{i,3j-3} = \left[\mathbf{F}^k_{obj}\right]_{(3j-4)n+i} \\ F^{cin}_{ij} &= [\mathbb{F}_{obj}]_{i,3j-2} = \left[\mathbf{F}^k_{obj}\right]_{(3j-3)n+i} \end{aligned} \tag{C.50}$$

C.5.2.3 TRANSFORMATION EN MATRICE JACOBIENNE

$$\underline{\underline{[J]}}_{vwpq} = \left[\frac{\partial\,[\mathbb{F}_{obj}]_{vw}}{\partial\,[\mathbb{X}]_{pq}}\right] \tag{C.51}$$

$$= \left[\frac{\partial\,[\mathbf{F}_{obj}]_{(w-1)n+v}}{\partial\,[\mathbf{X}]_{(p-1)n+q}}\right] \tag{C.52}$$

$$= [\mathbb{J}]_{[(w-1)n+v][(p-1)n+q]} \tag{C.53}$$

$$\left[\frac{\partial\,F^{mas}_{gh}}{\partial\,T_{ij}}\right] = [\mathbb{J}]_{[(3h-5)n+g][(3j-5)n+i]} \tag{C.54}$$

$$\left[\frac{\partial\,F^{mas}_{gh}}{\partial\,P_{ij}}\right] = [\mathbb{J}]_{[(3h-5)n+g][(3j-4)n+i]} \tag{C.55}$$

$$\left[\frac{\partial\,F^{mas}_{gh}}{\partial\,c_{ij}}\right] = [\mathbb{J}]_{[(3h-5)n+g][(3j-3)n+i]} \tag{C.56}$$

$$\left[\frac{\partial\, F_{gh}^{nrj}}{\partial\, T_{ij}}\right] = [\mathbb{J}]_{[(3h-4)n+g][(3j-5)n+i]} \tag{C.57}$$

$$\left[\frac{\partial\, F_{gh}^{nrj}}{\partial\, P_{ij}}\right] = [\mathbb{J}]_{[(3h-4)n+g][(3j-4)n+i]} \tag{C.58}$$

$$\left[\frac{\partial\, F_{gh}^{nrj}}{\partial\, c_{ij}}\right] = [\mathbb{J}]_{[(3h-4)n+g][(3j-3)n+i]} \tag{C.59}$$

$$\left[\frac{\partial\, F_{gh}^{cin}}{\partial\, T_{ij}}\right] = [\mathbb{J}]_{[(3h-3)n+g][(3j-5)n+i]} \tag{C.60}$$

$$\left[\frac{\partial\, F_{gh}^{cin}}{\partial\, P_{ij}}\right] = [\mathbb{J}]_{[(3h-3)n+g][(3j-4)n+i]} \tag{C.61}$$

$$\left[\frac{\partial\, F_{gh}^{cin}}{\partial\, c_{ij}}\right] = [\mathbb{J}]_{[(3h-3)n+g][(3j-3)n+i]} \tag{C.62}$$

D. MÉTHODES NUMÉRIQUES

D.1 DIFFÉRENCES FINIES RÉGRESSIVES

Soient (f_n) une suite de fonctions et la différence régressive définie par l'opérateur ∇ tel que :

$$\nabla f_n = f_n - f_{n-1} \qquad \text{avec} \qquad \nabla^0 f_n = f_n$$

montrons par récurrence que :

$$\nabla^j f_n = \sum_{i=0}^{j} (-1)^i C_j^i f_{n-i}$$

avec C_j^i, le coefficient binomial défini par :

$$C_j^i = \frac{j!}{i!(j-i)!}$$

Au rang 0 :

$$\begin{aligned} \nabla^0 f_n &= \sum_{i=0}^{0} (-1)^i C_0^i f_{n-i} \\ &= (-1)^0 C_0^0 f_{n-0} \\ &= f_n \end{aligned}$$

hypothèse vraie au rang 1.

Au rang k+1 : Supposons l'hypothèse vraie au rang j, montrons qu'elle est alors vraie au rang $j+1$:

$$\begin{aligned}
\nabla^{j+1} f_n &= \nabla(\nabla^j f_n) \\
&= \nabla\left(\sum_{i=0}^{j}(-1)^i C_j^i f_{n-i}\right) \quad \text{par hypothèse de récurrence} \\
&= \sum_{i=0}^{j}(-1)^i C_j^i (f_{n-i} - f_{n-i-1}) \\
&= \sum_{i=0}^{j}(-1)^i C_j^i f_{n-i} + \sum_{i=0}^{j}(-1)^{i+1} C_j^i f_{n-(i+1)} \\
&= f_n + \sum_{i=1}^{j}(-1)^i C_j^i f_{n-i} + \sum_{i=1}^{j}(-1)^i C_j^{i-1} f_{n-i} + (-1)^{j+1} C_j^j f_{n-(j+1)} \\
&= (-1)^0 C_{j+1}^0 f_n + (-1)^{j+1} C_{j+1}^{j+1} f_{n-(j+1)} + \sum_{i=1}^{j}(-1)^i (C_j^i + C_j^{i-1}) f_{n-i}
\end{aligned}$$

or $$\frac{j!}{i!(j-i)!} + \frac{j!}{(i-1)!(j-i+1)!} = \frac{j!\,[(j-i+1)-(i)]}{i!(j+1-i)!} = \frac{(j+1)!}{i!(j+1-i)!}$$

$$\begin{aligned}
&= (-1)^0 C_{j+1}^0 f_n + (-1)^{j+1} C_{j+1}^{j+1} f_{n-(j+1)} + \sum_{i=1}^{j}(-1)^i C_{j+1}^i f_{n-i} \\
&= \sum_{i=0}^{j+1}(-1)^i C_{j+1}^i f_{n-i}
\end{aligned}$$

hypothèse vraie au rang j+1.

Ainsi

$$\boxed{\nabla^j f_n = \textstyle\sum_{i=0}^{j}(-1)^i C_j^i f_{n-i}}$$

C'est la formule des différences régressives. Dans le cas des différences progressives,

$$\boxed{\Delta^j f_n = \textstyle\sum_{i=0}^{j}(-1)^i C_j^i f_{n+j-i}}$$

D.2 Méthode BDF (Backward Difference Formula)

Au lieu de travailler avec un polynôme qui passe par les f_i, on considère le polynôme $q(t)$ de degré k, défini par

$$q(t_i) = y_i \qquad \forall j, n-k+1 \leq j \leq n+1$$

ce qui permet d'écrire dans le cas des pas constants :

$$\sum_{j=1}^{k} \frac{1}{j} \nabla^j y_{n+1} = \delta t f_{n+1}$$

ou d'après la formule des différences régressives :

$$\sum_{j=1}^{k} \frac{1}{j} \left(\sum_{i=0}^{j} (-1)^i C_j^i y_{n+1-i} \right) = \delta t f_{n+1} \tag{D.1}$$

Résolution par méthode de Newton-Raphson Afin de faciliter le traitement numérique montrons que le système différentiel peut s'écrire sous la forme :

$$\left(\sum_{j=1}^{k} \frac{1}{j} \right) \mathbf{y}^{n+1} - \delta t f(\mathbf{y}^{n+1}, t^{n+1}) + \sum_{i=1}^{k} \underbrace{\left[(-1)^i \sum_{j=i}^{k} \frac{1}{j} C_j^i \right]}_{BDF(i,k)} \mathbf{y}^{n+1-i} = 0$$

Partons de :

$$\begin{aligned}
\sum_{j=1}^{k} \frac{1}{j} \left(\sum_{i=0}^{j} (-1)^i C_j^i \mathbf{y}^{n+1-i} \right) - \delta t f(\mathbf{y}^{n+1}, t^{n+1}) &= 0 \\
\sum_{j=1}^{k} \frac{1}{j} \left(\mathbf{y}^{n+1} + \sum_{i=1}^{j} (-1)^i C_j^i \mathbf{y}^{n+1-i} \right) - \delta t f(\mathbf{y}^{n+1}, t^{n+1}) &= 0 \\
\left(\sum_{j=1}^{k} \frac{1}{j} \right) \mathbf{y}^{n+1} - \delta t f(\mathbf{y}^{n+1}, t^{n+1}) + \sum_{j=1}^{k} \frac{1}{j} \sum_{i=1}^{j} (-1)^i C_j^i \mathbf{y}^{n+1-i} &= 0
\end{aligned}$$

Il reste donc à montrer par récurrence que :

$$\sum_{j=1}^{k} \frac{1}{j} \sum_{i=1}^{j} (-1)^i C_j^i \mathbf{y}^{n+1-i} = \sum_{i=1}^{k} \left[(-1)^i \sum_{j=i}^{k} \frac{1}{j} C_j^i \right] \mathbf{y}^{n+1-i}$$

Au rang 1 :

$$\begin{aligned}
\sum_{j=1}^{1} \frac{1}{j} \sum_{i=1}^{j} (-1)^i C_j^i \mathbf{y}^{n+1-i} &= \frac{1}{1} (-1)^1 C_1^1 \mathbf{y}^{n+1-1} \\
&= \sum_{i=1}^{1} \left[(-1)^i \sum_{j=i}^{1} \frac{1}{j} C_j^i \right] \mathbf{y}^{n+1-i}
\end{aligned}$$

hypothèse vraie au rang 1.

Au rang k+1 :

$$\begin{aligned}
\sum_{j=1}^{k+1}\frac{1}{j}\sum_{i=1}^{j}(-1)^i C_j^i \mathbf{y}^{n+1-i} &= \sum_{j=1}^{k}\frac{1}{j}\sum_{i=1}^{j}(-1)^i C_j^i \mathbf{y}^{n+1-i} + \frac{1}{k+1}\sum_{i=1}^{k+1}(-1)^i C_{k+1}^i \mathbf{y}^{n+1-i} \\
\text{par récurrence} \quad &= \sum_{i=1}^{k}\left[(-1)^i\sum_{j=i}^{k}\frac{1}{j}C_j^i\right]\mathbf{y}^{n+1-i} + \sum_{i=1}^{k}(-1)^i\frac{1}{k+1}C_{k+1}^i\mathbf{y}^{n+1-i}\ldots \\
&\quad +(-1)^{k+1}\frac{1}{k+1}C_{k+1}^{k+1}\mathbf{y}^{n+1-(k+1)} \\
&= \sum_{i=1}^{k}(-1)^i\left[\sum_{j=i}^{k}\frac{1}{j}C_j^i + \frac{1}{k+1}C_{k+1}^i\right]\mathbf{y}^{n+1-i} + (-1)^{k+1}\frac{1}{k+1}C_{k+1}^{k+1}\mathbf{y}^{n+1-(} \\
&= \sum_{i=1}^{k}(-1)^i\left[\sum_{j=i}^{k+1}\frac{1}{j}C_j^i\right]\mathbf{y}^{n+1-i} + (-1)^{k+1}\frac{1}{k+1}C_{k+1}^{k+1}\mathbf{y}^{n+1-(k+1)} \\
&= \sum_{i=1}^{k+1}(-1)^i\left[\sum_{j=i}^{k+1}\frac{1}{j}C_j^i\right]\mathbf{y}^{n+1-i}
\end{aligned}$$

hypothèse vraie au rang $k+1$
Ainsi le système à résoudre par la méthode de Newton-Raphson pour la méthode BDF est :

$$\left(\sum_{j=1}^{k}\frac{1}{j}\right)\mathbf{y}^{n+1} - \delta t f(\mathbf{y}^{n+1}, t^{n+1}) + \sum_{i=1}^{k}\underbrace{\left[(-1)^i\sum_{j=i}^{k}\frac{1}{j}C_j^i\right]}_{BDF(i,k)}\mathbf{y}^{n+1-i} = 0$$

L'avantage d'une telle formule est de séparer directement les variables $\mathbf{y}^{n+1}$ pour le calcul de la matrice jacobienne