

**Titre de la thèse : Etude et modélisation du comportement du lit de poudre d'hydrure métallique pour le stockage d'hydrogène**

**Laboratoire d'accueil : Institut FEMTO-ST, Département Mécanique Appliquée (DMA)**

**Spécialité du doctorat préparé : Sciences pour l'ingénieur et microtechniques**

**Mots-clefs : Hydrogène, stockage solide, poudre, décrépitation, modélisation par éléments discrets (DEM)**

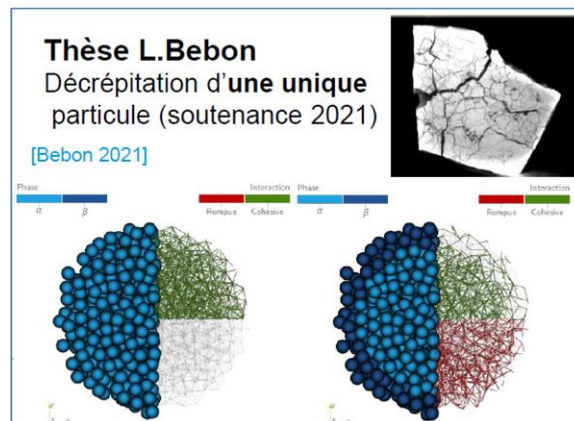
**Descriptif détaillé de la thèse :**

Le DMA est investi sur la thématique du **stockage d'hydrogène** depuis 20 ans, dans le domaine de la mécanique et des sciences des matériaux, activités intégrées aujourd'hui dans l'équipe Mat'éco pour **Matériaux pour la transition écologique**. Les principales thématiques envisagées concernent les voies de stockage sous forme compressée (enroulement filamentaire, matériaux composites) et sous la **forme dite 'solide'** (par formation d'hydrures métalliques). Avec le Plan de relance, la France lance en 2020 un programme ambitieux de financements dédiés à la structuration de la filière [1], impliquant fortement la recherche. Le sujet proposé s'inscrit pleinement dans cette dynamique et contribue aux efforts déjà entrepris depuis 10 ans sur le stockage solide de l'hydrogène ([2], [3]), et plus dernièrement au cours des travaux de thèse de Ludovic Bebon ([3], [4]) (soutenance juillet 2021).

Ce sujet concerne la compréhension et la prédiction du comportement de matériaux pulvérulents dans un environnement confiné (le réservoir) lorsque des cycles de charge-décharge en hydrogène sont appliqués. Le matériau de stockage est soumis à des sollicitations fortes induisant gonflement, décrépitation, frittage... phénomènes qu'il convient de mieux appréhender en vue du dimensionnement des réservoirs.

Il s'agit de poursuivre les travaux de L. Bebon qui ont permis de parfaire la connaissance des mécanismes de décrépitation sur trois familles d'intermétallique et d'élaborer une modélisation de la particule (du grain de poudre) isolée s'appuyant sur l'outil Yade [6] (**Modélisation par éléments discrets, DEM**).

Notre ambition est à présent un changement d'échelle nous permettant de comprendre et de décrire les mécanismes mécano-physiques (sans omettre le volet chimique) se produisant lors des différentes phases d'exploitation (activation, cyclage charge-décharge) de ces matériaux au comportement atypique (changement de phase, gonflement, fracturation, décrépitation...). Concrètement, nous mettrons en œuvre des essais permettant d'observer et de qualifier le comportement du lit de poudre en environnement confiné. Le département dispose d'un local dédié aux essais sous hydrogène (haute pression, Sievert, perméation...) et des plateformes (AMETISTE, MIFHySTO, MIMENTO) du DMA et de l'Institut FEMTO-ST afin de réaliser des essais de caractérisation ou de concevoir des bancs d'essais spécifiques.



Le DMA est en avant-garde sur cette thématique d'étude du **comportement mécanique du milieu pulvérulent à changement de phase** sur le plan national et complète ainsi les actions en revanche nombreuses sur la métallurgie et la chimie de ces matériaux en vue d'augmenter les caractéristiques en termes de cinétique, de facilité d'activation, de réversibilité ou de capacité massique d'absorption. Nous collaborons en particulier avec l'ICMPE (Institut de Chimie et Métallurgie Paris-Est) sur ces aspects ([7]), et renforçons nos liens avec le LITEN (Laboratoire d'Innovation pour les Technologies des Energies Nouvelles et les nanomatériaux) du CEA de Grenoble ([8], [9], [10]) sur la caractérisation des poudres et avec le laboratoire ISTerre (Institut des Sciences de la Terre) de Grenoble pour l'utilisation de Yade ([11], [12]).

Les travaux envisagés requièrent une implication sur le volet expérimental visant l'observation et la compréhension des phénomènes que l'on veut modéliser grâce à l'outil DEM. Ce volet numérique permettant la simulation du comportement du lit de poudre constitue un point essentiel du travail à réaliser. Il fournira un outil permettant d'établir les préconisations pour le dimensionnement des réservoirs.

### Références bibliographiques :

- [1] <https://www.economie.gouv.fr/presentation-strategie-nationale-developpement-hydrogene-decarbone-france>
- [2] A. Zeaiter, D. Chapelle, F. Cuevas, A. Maynadier, M. Lacroche, « Milling effect on the microstructural and hydrogenation properties of TiFe<sub>0.9</sub>Mn<sub>0.1</sub> alloy », Powder technology (2018) 339, 903-910
- [3] Ł. Gondek, N.B. Selvaraj, J. Czub, H. Figiel, D. Chapelle et al., « Imaging of an operating LaNi<sub>4.8</sub>Al<sub>0.2</sub>-based hydrogen storage container », Int. J. of Hydrogen Energy, 36 (2011) pp 9751-9757
- [4] L. Bebon, A. Maynadier, D. Chapelle, F. Thiébaud, « Modeling progressive absorption of a hydride material particle submitted to hydrogen », International Journal of Hydrogen Energy (2021), Volume 46, Issue 18, 10830-10837
- [5] L. Bebon, A. Maynadier, D. Chapelle, F. Thiébaud, « Toward a better understanding of decrepitation in solid state storage of hydrogen as an energy vector », EUROMAT 2019, Materials for Energy Harvesting and Conversion, SWEDEN, Stockholm, 2-5 september
- [6] V. Šmilauer et al. (2015), Yade Documentation 2nd ed. The Yade Project, DOI 10.5281/zenodo.34073 (<http://yade-dem.org/doc/>)
- [7] M. Lacroche, « Structural and thermodynamic properties of metallic hydrides used for energy storage », J. Phys. Chem. Sol. 65 (2004) pp 517-522
- [8] B. Charlas, O. Gillia et al., « Experimental investigation of the swelling/shrinkage of a hydride bed in a cell during hydrogen absorption/desorption cycles », Int. J. of Hydrogen Energy, 37-21 (2012) pp 16031-16041
- [9] A. R. Galvis Escobar, A. Chaise, V. Iosub et al., « Stress effect on the swelling/shrinking behavior of an AB<sub>2</sub> alloy during hydrogenation cycles », Int. J. Hydrogen Energy, 42 (2017) pp 22422-22431
- [10] B. Charlas, F. Kneib, O. Gillia et al., « A tool for modelling the breathing of hydride powder in its container while cyclically absorbing and desorbing hydrogen », Int. J. of Hydrogen Energy, 40-5 (2015) pp 2283-2294
- [11] N. Sassine, F. Donzé et al., « Thermal stress numerical study in granular packed bed storage tank », Granular Matter, (2018) pp 20-44
- [12] L. Zhang, C. Nasika et al., « Modeling porosity evolution throughout reaction induced fracturing in rocks with implications for serpentinization », Journal of Geophysical Research: Solid Earth, Vol 124, 6 (2019) pp 5708-5733

### Profil demandé :

Le candidat recherché aura de bonnes bases en mécanique et en sciences des matériaux. Au cours de ces 3 années de doctorat, il devra utiliser et développer ses compétences pour les caractérisations expérimentales, mais devra surtout s'impliquer dans la mise en œuvre de l'outil DEM (Yade). Nous attendons donc un candidat ayant des prédispositions et un goût avéré pour la modélisation numérique et le développement de code, la maîtrise de l'environnement Linux est un plus. L'ouverture et l'implication sont des atouts majeurs pour la réussite.

### Financement : MESRI établissement

Dossier (CV, Lettre de motivation, Lettre de référence) à envoyer pour le 28/05/2021

Début du contrat : octobre 2021

### Direction / codirection de la thèse :

David CHAPELLE, MCF HDR, UFC ([david.chapelle@univ-fcomte.fr](mailto:david.chapelle@univ-fcomte.fr), 0664259119)

Anne MAYNADIER, MCF, UFC ([anne.maynadier@univ-fcomte.fr](mailto:anne.maynadier@univ-fcomte.fr))

**PhD title : Study and modeling of the intermetallic powder bed behavior for hydrogen storage**

**Host laboratory : FEMTO-ST Laboratory, Department of Applied Mechanics**

**Speciality of PhD: Engineering Sciences and Microtechnologies**

**Keywords : Hydrogen, solid storage, powder, decrepitation, discret element modeling (DEM)**

**Job description :**

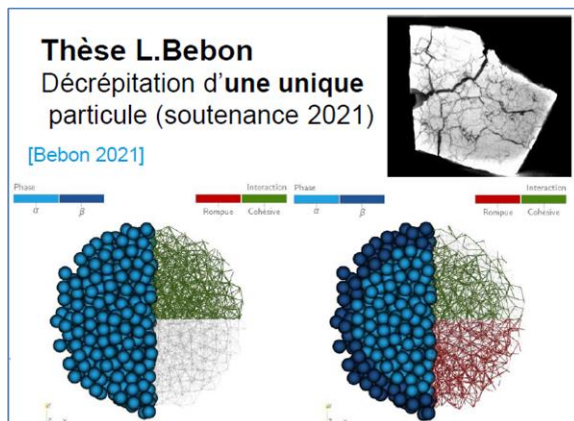
The DMA has been involved in the topic of **hydrogen storage** for 20 years, in the field of mechanics and materials sciences, activities now integrated in the Mat'éco team, **Materials for the ecological transition**. The main themes envisaged concern storage solutions under compressed form (filament winding, composite materials) and in **so-called "solid" form** (by formation of metal hydrides). With the Recovery Plan, France is launching in 2020 an ambitious funding program dedicated to the structuring of the sector [1], strongly involving research. The proposed subject is fully in line with this dynamic and contributes to the efforts already undertaken for 10 years on the solid storage of hydrogen ([2], [3]), and more recently during the thesis work of Ludovic Bebon ([3], [4]) (defense July 2021).

This topic concerns the understanding and prediction of the behavior of powdery materials in a confined environment (the tank) when hydrogen charge-discharge cycles are applied. The storage material is subjected to strong stresses inducing swelling, decrepitation, sintering ... phenomena that should be better understood for the designing of the tanks.

We aim to resume the work of L. Bebon which made it possible to perfect the knowledge of the decrepitation mechanisms on three families of intermetallic and to develop a model of the isolated particle (of the grain of powder) based on the Yade tool [6] (**Discrete Element Modeling, DEM**).

Our ambition is now a change of scale allowing us to understand and describe the mechanical-physical mechanisms (without omitting the chemical aspect) occurring during the different phases of exploitation (activation, charge-discharge cycling) of these materials at the atypical behavior (phase change, swelling, fracturing, decrepitation, etc.). Concretely, we will implement tests to observe and qualify the behavior of the powder bed in a confined environment. The department has a lab dedicated to hydrogen tests (high pressure, Sievert, permeation, etc.) and platforms (AMETISTE, MIFHySTO, MIMENTO) of the DMA and the FEMTO-ST Institute in order to carry out characterization tests or design specific test benches.

The DMA is at the forefront of this thematic study dealing with **mechanical behavior of the powdery medium with phase change** on a national level. This completes the numerous actions, on the other



hand, on the metallurgy and the chemistry of these materials in order to increase the characteristics in terms of kinetics, ease of activation, reversibility or mass absorption capacity. We collaborate in particular with the ICMPE (Metallurgy and Chemistry Institute Paris-Est) on these aspects ([7]), and strengthen our links with LITEN (Innovation Laboratory for New Energy Technologies and Nanomaterials) of the CEA of Grenoble ([8], [9], [10]) on the characterization of powders and with the ISTerre laboratory (Institute of Earth Sciences) of Grenoble for the use of Yade ([11], [12]).

The planned work requires involvement in the experimental component in the aim at observing and understanding the phenomena that we want to model using the DEM tool. This digital component allowing the simulation of the behavior of the powder bed constitutes an essential point of the work to be carried out. It will provide a tool for establishing recommendations for the designing of tanks.

#### References:

- [1] <https://www.economie.gouv.fr/presentation-strategie-nationale-developpement-hydrogene-decarbone-france>
- [2] A. Zeaiter, D. Chapelle, F. Cuevas, A. Maynadier, M. Lacroche, « Milling effect on the microstructural and hydrogenation properties of TiFe<sub>0.9</sub>Mn<sub>0.1</sub> alloy », Powder technology (2018) 339, 903-910
- [3] Ł. Gondek, N.B. Selvaraj, J. Czub, H. Figiel, D. Chapelle et al., « Imaging of an operating LaNi<sub>4.8</sub>Al<sub>0.2</sub>-based hydrogen storage container », Int. J. of Hydrogen Energy, 36 (2011) pp 9751-9757
- [4] L. Bebon, A. Maynadier, D. Chapelle, F. Thiébaud, « Modeling progressive absorption of a hydride material particle submitted to hydrogen », International Journal of Hydrogen Energy (2021), Volume 46, Issue 18, 10830-10837
- [5] L. Bebon, A. Maynadier, D. Chapelle, F. Thiébaud, « Toward a better understanding of decrepitation in solid state storage of hydrogen as an energy vector », EUROMAT 2019, Materials for Energy Harvesting and Conversion, SWEDEN, Stockholm, 2-5 september
- [6] V. Šmilauer et al. (2015), Yade Documentation 2nd ed. The Yade Project, DOI 10.5281/zenodo.34073 (<http://yade-dem.org/doc/>)
- [7] M. Lacroche, « Structural and thermodynamic properties of metallic hydrides used for energy storage », J. Phys. Chem. Sol. 65 (2004) pp 517-522
- [8] B. Charlas, O. Gillia et al., « Experimental investigation of the swelling/shrinkage of a hydride bed in a cell during hydrogen absorption/desorption cycles », Int. J. of Hydrogen Energy, 37-21 (2012) pp 16031-16041
- [9] A. R. Galvis Escobar, A. Chaise, V. Iosub et al., « Stress effect on the swelling/shrinking behavior of an AB<sub>2</sub> alloy during hydrogenation cycles », Int. J. Hydrogen Energy, 42 (2017) pp 22422-22431
- [10] B. Charlas, F. Kneib, O. Gillia et al., « A tool for modelling the breathing of hydride powder in its container while cyclically absorbing and desorbing hydrogen », Int. J. of Hydrogen Energy, 40-5 (2015) pp 2283-2294
- [11] N. Sassine, F. Donzé et al., « Thermal stress numerical study in granular packed bed storage tank », Granular Matter, (2018) pp 20-44
- [12] L. Zhang, C. Nasika et al., « Modeling porosity evolution throughout reaction induced fracturing in rocks with implications for serpentinization », Journal of Geophysical Research: Solid Earth, Vol 124, 6 (2019) pp 5708-5733

**Candidate Profile:** The successful candidate will have good knowledge in mechanics and materials science. During these 3 years of doctorate, he will have to use and develop his skills for experimental characterizations, but will especially have to be involved in the implementation of the DEM tool (Yade). We are therefore expecting a candidate with predispositions and a proven taste for numerical modeling and code development, mastery of the Linux environment is a plus. Openness and involvement are major assets for success.

**Financing Institution:** University MESRI

Application deadline (CV, Cover letter, Reference letter): 28/05/2021

Start of contract: October 2021

#### Supervisor(s):

David CHAPELLE, MCF HDR, UFC ([david.chapelle@univ-fcomte.fr](mailto:david.chapelle@univ-fcomte.fr), 0664259119)

Anne MAYNADIER, MCF, UFC ([anne.maynadier@univ-fcomte.fr](mailto:anne.maynadier@univ-fcomte.fr))