



Etude expérimentale du gonflement/retrait d'une poudre compacté LaNi_{3.6}Mn_{0.3}Al_{0.4}Co_{0.7} au cours des cycles absorption/désorption de l'hydrogène

Briki CHAKER^{a,*}, Belkhiria SIHEM^a, Dhaou MOHAMMED HOUCINE^{a,b}, De Rango PATRICIA^{c,d}, Ben Nasrallah SASSI^a, Jemni ABDELMAJID^a.

^a Laboratoire d'Etudes des Systèmes Thermiques et Energétique (LESTE), Rue Ibn Eljazzar, Ecole Nationale d'Ingénieurs de Monastir, Université de Monastir, Monastir 5019, Tunisie.

^b Department of physics, College of Science, Qassim University, Arabia Saudi, KSA.

^c CNRS, Institut NEEL, F-38042 Grenoble, France.

^d University Grenoble Alpes, Institut NEEL, F-38000, France.

Adresse électronique : chakerbriki@gmail.com

Résumé :

Le gonflement du volume qui se produit pendant l'hydrogénation de l'hydrure métallique est dû à l'expansion ou à la transition structurelle de la maille. Puisque l'hydrogénation du composé LaNi₅ est réversible alors l'expansion doit être aussi réversible. Cependant, en raison du mécanisme de décrépitation des grains et du réarrangement des particules, des déformations et des fissures ont été observées sur la paroi du réservoir après les cycles absorption/désorption d'hydrogène.

Pour étudier les déformations radiales induites par une pastille en LaNi_{3.6}Mn_{0.3}Al_{0.4}Co_{0.7}, des mesures de dilatométrie ont été effectuées pendant les processus absorption et désorption d'hydrogène jusqu'à 30 cycles. Les résultats expérimentaux montrent qu'il y a une expansion pendant l'absorption et une contraction pendant le processus de désorption. L'amplitude de l'expansion évolue en fonction de nombres des cycles absorption/désorption et la déformation est absolument réversible.

Mots clés: Stockage d'hydrogène ; Absorption/désorption ; phénomène de gonflement/retrait ; pastilles-en LaNi_{3.6}Mn_{0.3}Al_{0.4}Co_{0.7}.

1) Introduction

L'hydrogène est disponible le monde en grande quantité. Il présente des potentiels énergétiques important. Son utilisation en tant que vecteur énergétique ne cesse d'intéresser les chercheurs. Parmi les principaux verrous, qui empêchent son utilisation en grande échelle, on cite le stockage de l'hydrogène d'une façon sécurisée. Il existe plusieurs techniques de stockage de l'hydrogène. Les trois principales techniques sont celles sous forme gazeuse, liquide et solide. Elles présentent chacune des avantages et des inconvénients relatifs à la

capacité massique et volumique de stockage, à la sécurité et à la cinétique de stockage/déstockage [1]. Les techniques de stockage d'hydrogène sous forme d'hydrures métalliques sont prometteuses. Elles offrent une meilleure densité volumétrique, par rapport au stockage liquide et gazeux [2] et plus de sécurité ; en effet, la température et la pression de stockage sont proches de celles ambiantes.

Pendant les cycles hydrogénation/déshydrogénation, le volume de l'hydrure métallique subit de variations. Ces dernières sont estimées à 20 % du volume de l'hydrure [3]. Elles entraînent par conséquent des contraintes sur les parois du réacteur [4-10].

On se propose, dans cette communication, d'étudier expérimentalement le phénomène de gonflement d'un alliage d'hydrure métallique. Les évolutions temporelles des différents paramètres (température, pression, déplacement radiale) lors des cycles d'absorption/désorption de l'hydrogène pour différentes conditions (température de réchauffement/refroidissement et pression initial d'hydrogène) de fonctionnement ont été présentées.

2) Les détails expérimentaux

Un dispositif de dilatométrie a été utilisé pour mesurer les déformations engendrées par le phénomène de gonflement du volume de composé métallique sur les parois d'un réservoir.

Le dispositif expérimental est composé d'un réservoir de forme cylindrique (porte échantillon) et d'un système de mesure de déplacement (Figure 1).

L'échantillon utilisé est une pastille compactée de diamètre 20 mm et d'épaisseur 10 mm. Cette pastille est fixée dans la direction axiale par deux cales cylindriques en acier, dans le but d'empêcher la déformation dans cette direction. Deux trous de diamètre 4 mm sont percés dans les deux cales pour favoriser la diffusion de l'hydrogène et le positionnement de thermocouple. Une résistance chauffante est utilisée. Elle permet de maintenir l'échantillon à une température fixée.

Un capteur de déplacement, de précision 0.3 μm , est utilisé pour mesurer la déformation radiale de la pastille d'hydrure. Le porte échantillon est équipé d'un débitmètre, permettent de mesurer le débit volumique d'hydrogène, des vannes pneumatiques et d'un capteur de pression. Ces éléments sont branchés à un système d'acquisition connecté à un micro-ordinateur.

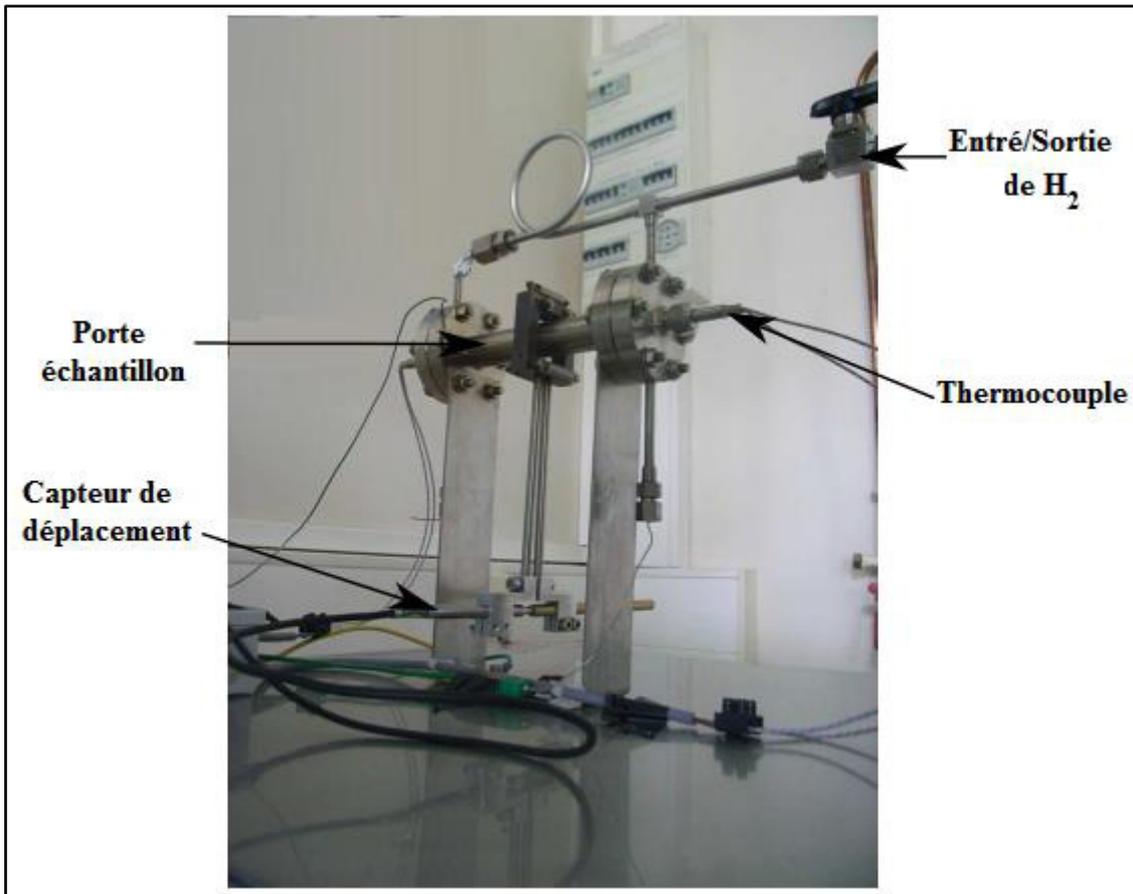


Figure 1 : Photo du dispositif de mesure de déplacement.

3) Résultats et discussion

Les variations de la pression et de la température à l'intérieur de la pastille au cours des différents cycles absorption/désorption sont présentées sur la figure 2. L'absorption (la désorption) de l'hydrogène par l'alliage $\text{LaNi}_{3,6}\text{Mn}_{0,3}\text{Al}_{0,4}\text{Co}_{0,7}$ a été effectuées à une température constante (46°C) et sous pression d'alimentation initiale égale à 5 bar ($T = 46^\circ\text{C}$ et $P = 2$ bar). Comme le montre la figure 2, en raison de la nature des réactions absorption/désorption (endothermique/exothermique), la température à l'intérieur de la pastille augmente pendant l'absorption, puis décroît durant la désorption. A la fin de chaque phase (absorption/désorption), la température de l'échantillon atteint une valeur maximale fixée par la résistance électrique de chauffage utilisée. Cependant, on observe que la pression à l'intérieur de la pastille atteint rapidement la pression d'équilibre dans le réacteur.

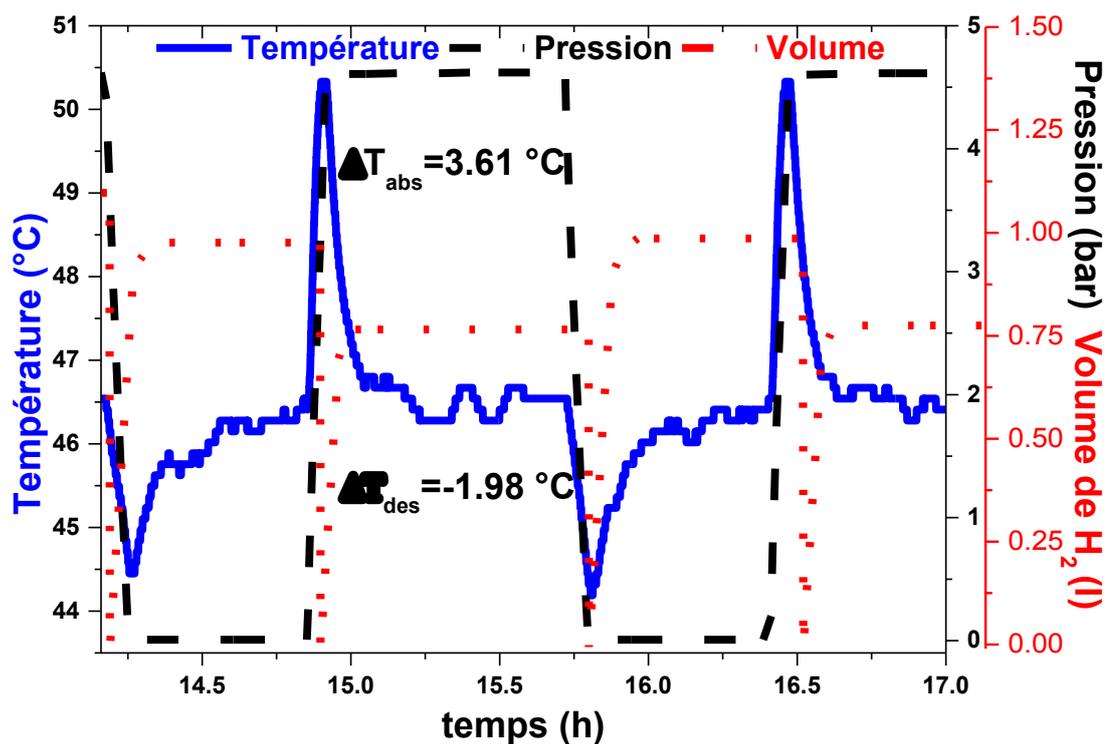


Figure 2: Mesure de la pression, de la température et du volume pendant les processus d'absorption/désorption d'hydrogène.

La figure 3 montre l'évolution des débits d'entrée/sortie de l'hydrogène et de la température de la pastille. Le débit de l'hydrogène absorbé/désorbé est très élevé, il atteint 140 à 200 ml/min. Cependant, l'injection de l'hydrogène entraîne une augmentation importante de la température de la pastille entre 44 à 50 °C. Au cours de la désorption, la pression dans la pastille a diminué et la température tend vers des valeurs de l'ordre de 44 °C.

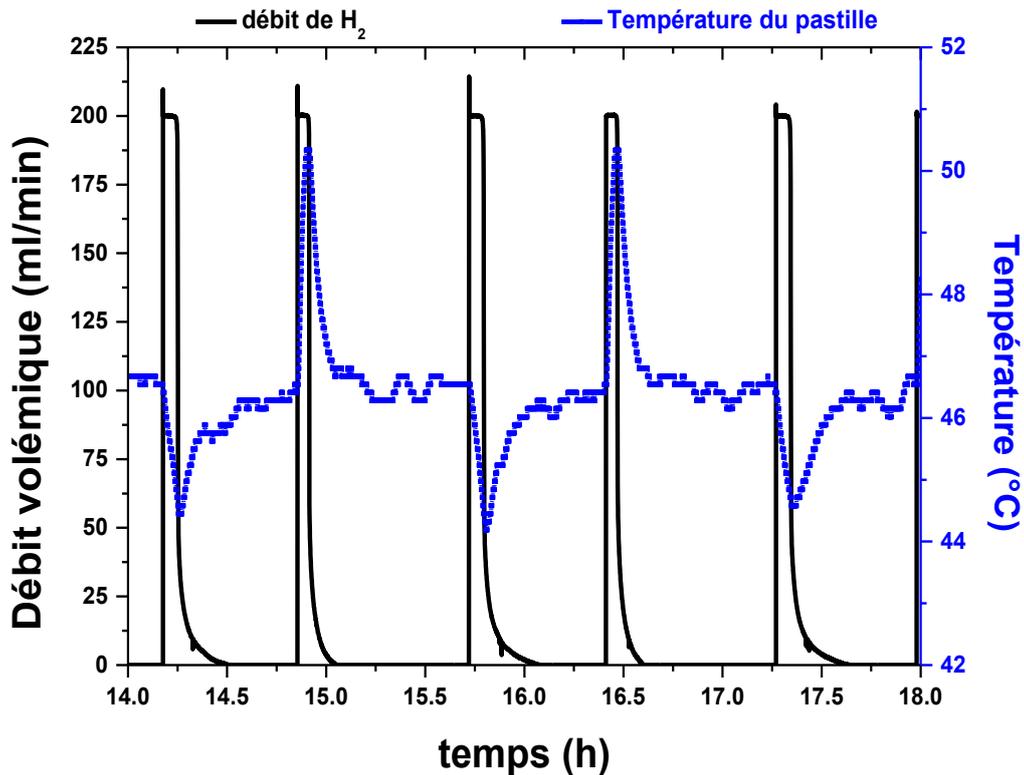


Figure 3: Evolution du débit d'hydrogène et de la température pendant un cycle typique de désorption/absorption

La poudre d'hydruure compacte sous la forme d'une pastille se dilate lors de l'absorption de l'hydrogène ; elle se contracte après libération de l'hydrogène. Le métal compacté est incapable de se dilater car le manque d'espace et la contrainte sur la paroi du récipient pourraient éventuellement déformer le récipient. La figure 3 montre la variation de la pression d'hydrogène, du déplacement radial et de la température pendant un cycle typique du processus de désorption/absorption de l'hydrogène. Le déplacement radial augmente pendant l'absorption. La température de la pastille intérieure augmente graduellement jusqu'à 50 °C et la pression d'absorption d'hydrogène atteint une valeur de saturation $P = 5$ bar, alors que la désorption commence par une diminution de la pression et de la température.

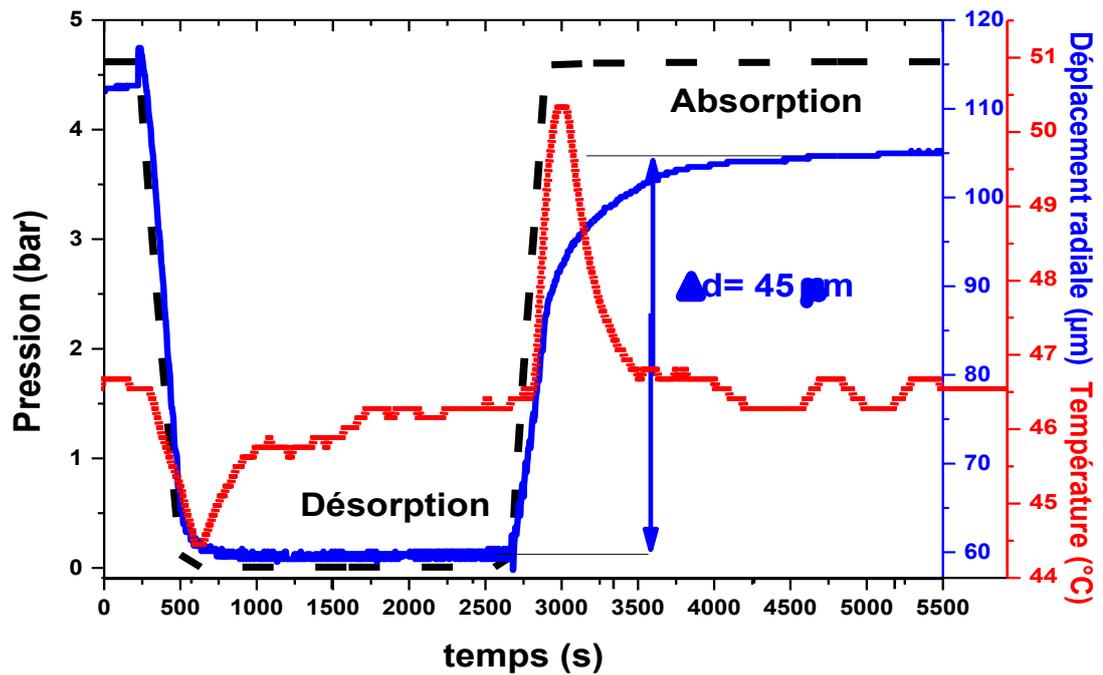


Figure 3: Evolution de la pression d'hydrogène, du déplacement radial et de la température pendant un cycle typique de désorption/absorption.

4) Conclusion

Dans ce travail, nous nous sommes intéressées à l'étude de la déformation radiale induite par une pastille en $\text{LaNi}_{3,6}\text{Mn}_{0,3}\text{Al}_{0,4}\text{Co}_{0,7}$. Des mesures de dilatométrie, de débit d'hydrogène, de pression et de température ont été effectuées pendant les processus absorption/désorption d'hydrogène. Près de 30 cycles ont été réalisés. Ces mesures montrent clairement une dilatation lors de l'absorption et une contraction pendant la désorption le long de la direction radiale. **Références**

[1] Takeichi N, Senoh H, Yokota T, Tsuruta H, Hamada K, Takeshita HT, Tanaka

H, Kiyobayashi T, Takano T, Kuriyama N. Hybrid hydrogen storage vessel. A novel high-pressure hydrogen storage vessel combined with hydrogen storage material. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2003; 28: 1121.

[2] T. Saito, K. Suwa, T. Kawamura. Influence of expansion of metal hydride during hydriding-dehydriding cycles. *Journal of Alloys Compounds*. 1997; 253–4: 682–685.

- [3] F. Qin, L.H. Guo, J.P. Chen, Z.J. Chen. Pulverization expansion of $\text{La}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Ni}_{4.8}\text{Mn}_{0.2}$ during hydrogen absorption-desorption cycles and their influences in thin-wall reactors. . International Journal of Hydrogen Energy. 2008; 33: 709–717.
- [4] E. Daisuke, S. Kouji, A. Etsuo. Lattice expansion for Mm studied by in situ X-ray diffraction $\text{Ni}_{4.30-x}\text{Co}_x\text{Al}_{0.30}\text{Mn}_{0.40}$ ($x = 0, 0.75$). International Journal of Hydrogen Energy. 2007; 32: 3435–3441.
- [5] S. Mellouli, F. Askri, H. Dhaou, A. Jemni, S. Ben Nasrallah. A study of the thermal behavior of a deformable metal-hydride bed. International Journal of Hydrogen Energy. 2016; 41: 1711–1724.
- [6] C.K. Lin, S.M. Huang, Y.H. Jhang. Effects of cyclic hydriding-dehydriding reactions of Mg_2Ni alloy on the expansion deformation of a metal hydride storage vessel. Journal of Alloys Compounds. 2011; 509: 7162-7167.
- [7] C.K. Lin, Y.C. Chen. Effects of cyclic hydriding-dehydriding reactions of LaNi_5 on the thin-wall deformation of metal hydride storage vessels with various configurations. J. Renew Energy. 2012; 48: 404-410.
- [8] S. Nachev, P. De Rango, B. Delhomme, D. Plante, B. Zawilski, F. Longa, Ph. Marty, S. Miraglia, D. Fruchart. In situ dilatometry measurements of MgH_2 compacted disks. Journal of Alloys and Compounds. 2013; 580: 183–186.
- [9] C. Benoit, G. Olivier, D. Pierre, I. Didier. Experimental investigation of the swelling/shrinkage of a hydride bed in a cell during hydrogen absorption/desorption cycles. International Journal of Hydrogen Energy. 2012; 37: 16031–16041.
- [10] Q. Feng, C. Jiangping, C. Zhijiu. The hydriding–dehydriding characteristics of $\text{La}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Ni}_{4.8}\text{Mn}_{0.2}$ and their influences in the surface strain on small-scale, thin-wall and vertical containers. J. Materials and Design. 2008; 29: 1926–1933.