

Observation de l'hydruration des alliages métalliques pour le stockage d'hydrogène sous forme solide

L. BEBON, A. MAYNADIER, D. CHAPELLE, F. THIEBAUD

Univ. Bourgogne Franche-Comté, Institut FEMTO-ST, CNRS/UFC/ENSMM/UTBM
24 rue de l'Épitaphe, 25000 Besançon
ludovic.bebon@univ-fcomte.fr

Résumé :

L'hydrogène est un vecteur énergétique potentiellement propre dont le stockage permet d'accorder l'offre et la demande en énergie. Le stockage de l'hydrogène dans des intermétalliques permet de travailler avec des pressions d'hydrogène basses et des températures autour de l'ambiante. Le matériau est broyé dans les réservoirs et les particules, avec les cycles d'absorption, gonflent et décrépissent. Un banc de visualisation de quelques particules de matériau est installé afin d'observer et de comparer l'activation d'échantillons de LaNi_5 et de TiFe et de mesurer à l'échelle de la particule le changement de volume déjà montré au niveau de la maille cristalline et au niveau d'un lit de poudre confiné. Nous observons la décrépitation totale de l'échantillon de LaNi_5 alors qu'une seule particule de TiFe s'active dans le réacteur. De ces observations, nous discutons des difficultés d'activation, de la différence entre ces deux matériaux et du changement de volume homogène, non observé, sur ces particules isolées.

Abstract :

Hydrogen has a good potential to store energy produced by intermittent renewable sources and used when needed. Solid storage of hydrogen with absorption of the gas by intermetallic compounds can be done at low pressure and ambient temperature. The particles of the material in powder form grow as they absorb hydrogen and fracture into smaller particles. A visualisation experiment has been designed to see and compare activation and first decrepitation of two materials LaNi_5 and TiFe . We want to measure the change of volume at the particle scale, as a change of volume has been reported for crystalline structure and confined particles bed. We observed the total decrepitation of LaNi_5 sample while only one particle of TiFe shows activation. From these observations we discuss the difficulties of activate the materials, differences between the samples and the change of volume, not observed, at the particle scale for isolated particles.

Mots clefs : Stockage solide, Hydrure, Hydrogène, Décrépitation

1 Introduction

Le besoin en énergie de plus en plus grand et la nécessité de rendre sa production neutre pour l'environnement requiert le développement de nouvelles technologies. Une partie des sources renouvelables telles que l'éolien ou le solaire fonctionne de façon intermittente et souvent déphasé vis-à-vis de la demande. Ainsi le vecteur hydrogène apparaît comme un complément pertinent à ces systèmes énergétiques ; le gaz dihydrogène est produit lors des phases de forte production d'électricité, stocké sous forme gazeuse, solide ou liquide puis converti à nouveau en électricité par un système de pile à combustible.

Nous nous intéressons ici au stockage solide de l'hydrogène. Les pressions de travail sont plus basses que le stockage par compression du gaz et les températures utiles sont proches de l'ambiante minimisant d'un côté les exigences d'isolation thermique liés au stockage liquide, et de l'autre les contraintes de sécurité que peut poser le stockage haute pression.

Dans les réservoirs à hydrure métallique, un intermétallique est broyé sous forme de poudre afin d'augmenter les surfaces d'échanges gazeux. Lors des cycles de remplissage et de vidange, le matériau subi de forts changements de volume successifs [1]. Avec ces changements, les grains de matériau se fracturent, modifiant la granulométrie avec des particules plus petites. De plus un phénomène de ségrégation gravitaire se met en place, ce qui amène les petits grains à s'écouler en bas du réservoir [2]. Le couplage de ces deux phénomènes entraîne sur les réservoirs de fortes contraintes cycliques qui, avec le temps, causent la plastification voire la rupture du contenant[3, 4].

Nous nous concentrons ici sur les premières absorptions et les premières décrépitations du matériau. À l'échelle de la particule, lorsque la pression de gaz est au-dessus de la pression d'absorption, les molécules de dihydrogène se dissocient en surface avant de diffuser dans le matériau jusqu'à atteindre un équilibre, fonction de la température, entre la pression et la concentration d'hydrogène au sein du cristal. Au-delà d'une valeur seuil de la concentration d'hydrogène, un changement de phase et de structure se produit accompagné d'une forte variation de volume pouvant atteindre 30 %[5].

Afin de visualiser sur les premiers cycles le changement de volume et la décrépitation du matériau, un banc d'observation du matériau à l'échelle du grain a été développé. Nous comparons le comportement de deux matériaux : un matériau très utilisé dans ce type de réservoir le LaNi_5 et un matériau moins répandu le TiFe.

2 Protocole expérimental

2.1 Description du banc d'essai

Le banc d'essai (figure 1), se compose d'un réacteur, d'un système d'éclairage de la chambre du réacteur et d'une caméra fixée sur un pied au-dessus de la chambre. Le réacteur est connecté à une entrée d'hydrogène et une pompe à vide pour appliquer les cycles de pression et de vide. Son dimensionnement lui permet de supporter une pression utile de 30 bar et de tenir un vide primaire jusqu'à 10^{-2} mbar. La pression dans la chambre est vérifiée par un manomètre électronique. Le réacteur est maintenu sur une table micrométrique pour positionner les particules dans le champ d'observation de la caméra.

La caméra dispose d'un capteur CCD d'une résolution de 1290x960 px. Les images sont enregistrées à une fréquence d'une image par minute pendant les cycles de mise sous pression et de vide.

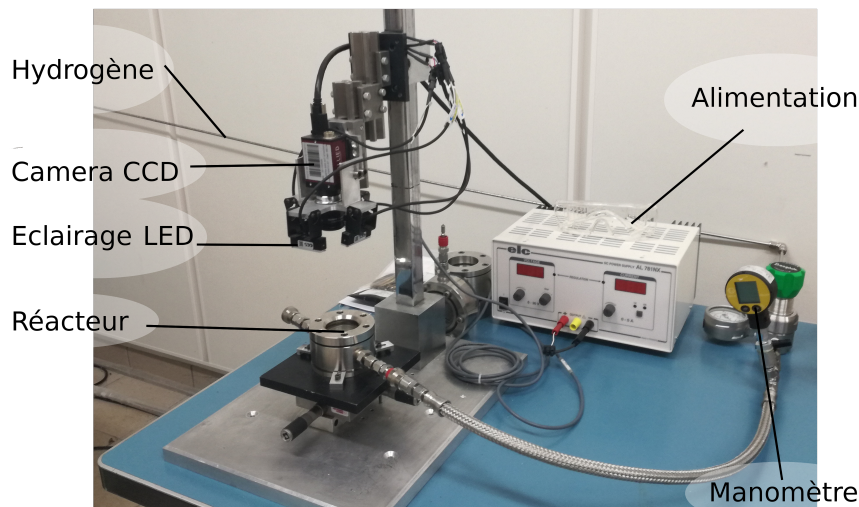


FIGURE 1 – Banc de visualisation de l'hydruration

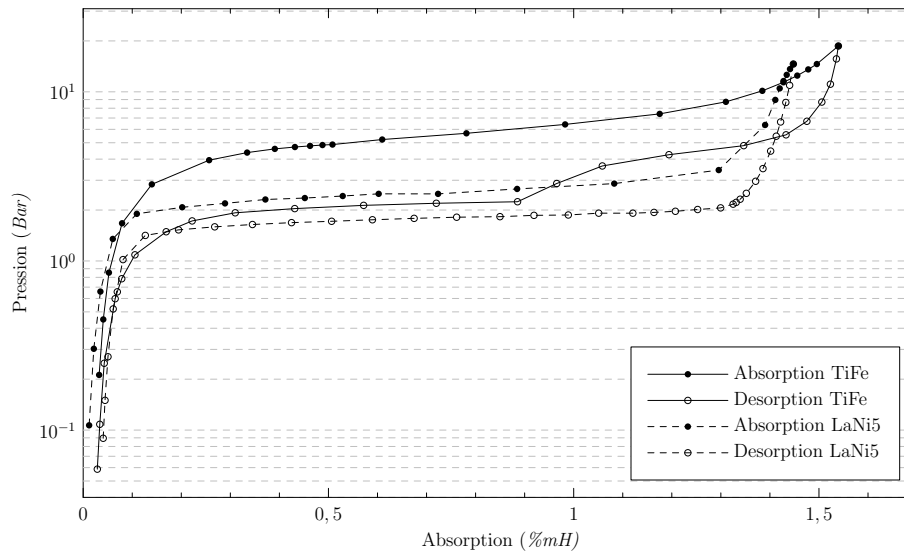
Le réglage de l'éclairage est fait grâce à l'alimentation électrique de 4 barres LED orientables disposées autour de l'objectif de la caméra. Nous voulons mesurer le changement de volume d'une particule, aussi l'éclairage est réglé pour augmenter le contraste entre les particules métalliques et le fond du réservoir. Afin d'augmenter ce contraste et d'avoir un repère d'échelle, un disque polymère blanc de 40 mm de diamètre est déposé au fond du réacteur. La figure 3a montre un échantillon de matériau sur le disque polymère en place dans le réacteur à l'état initial.

2.2 Échantillons étudiés

Dans cette étude, nous comparons 2 matériaux déjà utilisés dans les applications réservoirs d'hydrogène : le LaNi_5 et le TiFe . Ainsi nous comparons un matériau commercialement utilisé mais contenant du Lanthane, rare et difficilement sourçable, et un composé de stockage émergent exempt de terre rare et facilement recyclable.

Les matériaux de stockage sont généralement caractérisés par les courbes Pression - Composition - Température (PCT). La figure 2 représente les courbes PCT des matériaux LaNi_5 et TiFe . Les capacités massiques (%mH) maximale d'absorption ainsi que les pressions d'absorption P_{abs} et de désorption de l'hydrogène P_{des} sont regroupées dans le tableau 1. Ces deux matériaux nous permettent de travailler à des pressions modérées même à des températures proches de l'ambiante. Les propriétés d'hydruration des matériaux dépendent entre autres du procédé de fabrication, de son état d'oxydation et du nombre de cycle d'absorption / désorption déjà subi.

Le LaNi_5 utilisé est une poudre commerciale et utilisée telle qu'elle. Le TiFe a été synthétisé par notre partenaire industriel MaHyTec dans un four à induction sous atmosphère contrôlée. Les poudres, obtenues par broyage, ont été tamisées afin de conserver les particules comprises entre 1 et 2 mm. Notons que toute les poudres sont conservées sous vide et manipulées en boîte à gants sous azote afin de prévenir l'oxydation délétère des surfaces d'échanges.

FIGURE 2 – Courbes PCT comparatives des échantillons de LaNi₅ et TiFe

2.3 Protocole expérimental

Nous formons des échantillon de quelques particules. Une fois un échantillon positionné dans le réacteur, le réglage de la position est fait avec la table micrométrique et l'éclairage réglé par l'alimentation électrique. Les images sont acquises à une fréquence d'une ou deux images par minute.

Chaque échantillon est soumis à des cycles de pression (30 bar H₂ / tirage au vide). Ces cycles sont répétés de manière à activer le matériau (première absorption). Le volume du réacteur étant grand devant le volume des particules, l'activation ne peut pas être détectée par une chute de pression d'hydrogène, due à l'absorption. On détecte ici l'activation par un premier changement de volume ou une première décrépitation.

Le changement de volume et la décrépitation sont détectés par différents traitements numériques des images acquises. L'image de l'instant t est comparée pixel par pixel à l'image initiale de la séquence t_0 . Une image de différence est alors créée avec des pixel noir pour deux pixels initialement identiques et blanc pour deux pixels très différents. La valeur des pixels sur l'image des différences est normalisée par rapport à la différence maximale détectée, pour mettre en exergue les zones de changement.

TiFe			LaNi ₅		
P _{abs} (bar)	P _{des} (bar)	Capacité maximale (%mH)	P _{abs} (bar)	P _{des} (bar)	Capacité maximale (%mH)
5	2.1	1.55	2.5	1.8	1.45

TABLE 1 – Caractéristiques d'hydruration des échantillons

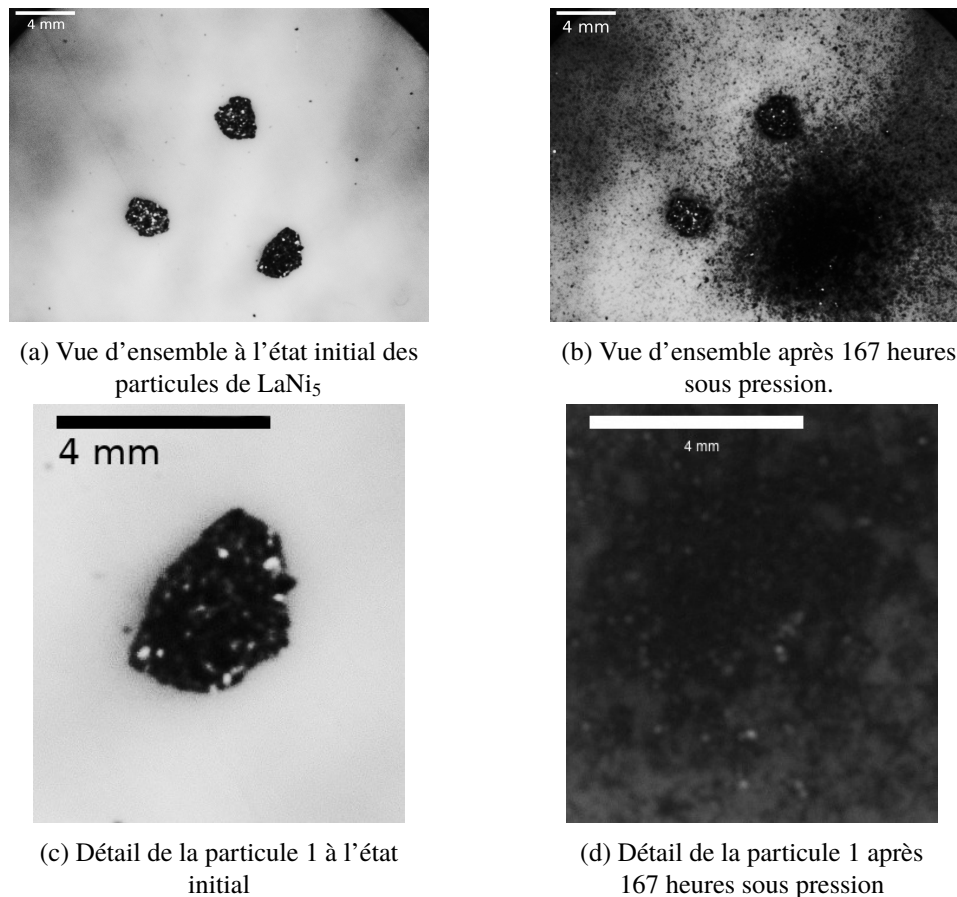


FIGURE 3 – Comparaison entre l'instant initial et après 167 h de l'ensemble des trois particules de LaNi_5 et agrandissement de la particule 1, pendant leur activation sous une pression de 30 bar d'hydrogène.

3 Résultats

3.1 Résultats sur l'échantillon de LaNi_5

Trois particules de LaNi_5 sont disposées sur le disque de polymère au fond du réacteur. La figure 3 les montre à l'état initial et après 167 heures ainsi que le détail de la particule 1 au début de son absorption et à la fin de sa décrépitation.

Une seule exposition à 30 bar d'hydrogène suffit à provoquer l'activation. La pression est imposée pendant 7 jours, au-cours desquels l'acquisition est réalisée en continue.

Les particules ne décrépitent pas de façon simultanées mais l'une après l'autre. La première décrépitation débute après 3 h sous 30 bar d'hydrogène et dure 30 h jusqu'à décrépitation totale. La deuxième et la dernière particule commencent à se briser respectivement au bout de 60 h et 118 h pour une durée respective de 25 et 13 h.

La décrépitation des particules de LaNi_5 débute sur un bord et se propage. Des fragments de taille bien inférieure à la taille de la particule, entre 50 et 100 μm , se détachent et sont projetés dans la chambre d'observation avec une grande énergie. Aucun changement de volume n'a été détecté avant le phénomène de décrépitation.

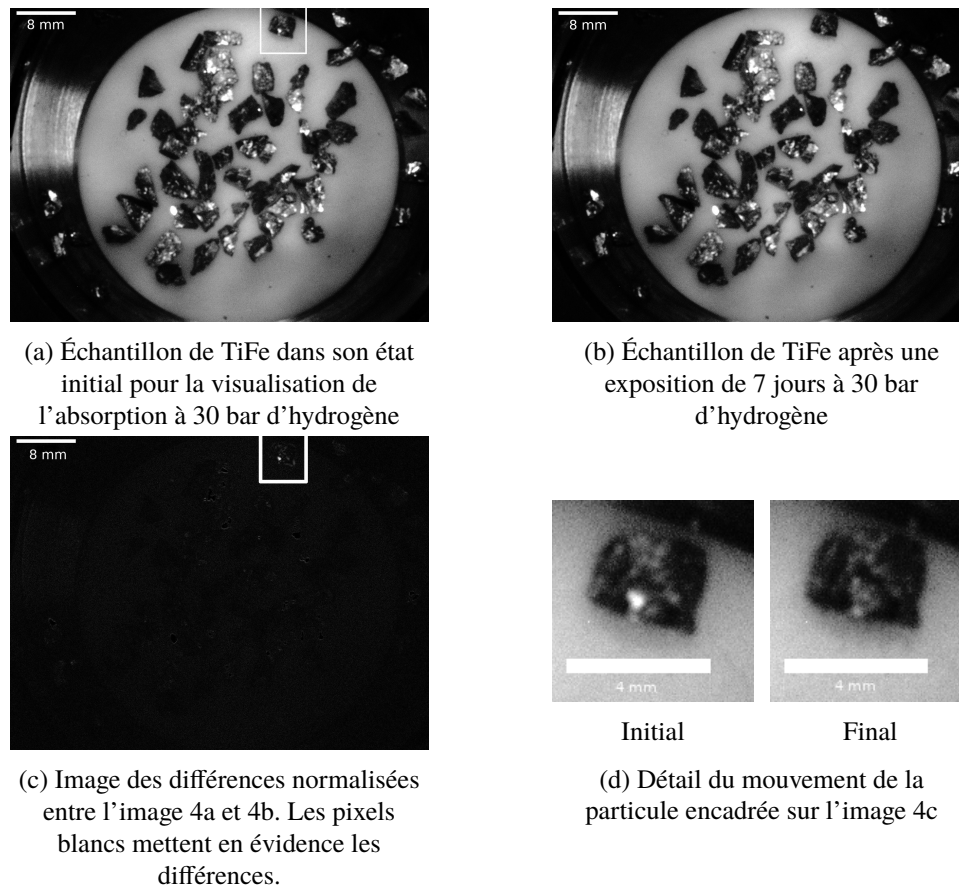


FIGURE 4 – Images de la quatrième mise sous 30 bar d'hydrogène de l'échantillon de TiFe. 4a échantillon à l'état initial, 4b échantillon après 8 heures sous hydrogène, 4c mise en évidence du mouvement d'une particule par la différence des images et 4d agrandissement de la particule.

3.2 Résultats sur l'échantillon de TiFe

Afin de comparer nos résultats, nous utilisons du TiFe dans son état brut après broyage. Après une exposition de 7 jours à 30 bar d'hydrogène à 22°C, aucune absorption n'a été observée. Une succession de cycle de mise sous pression / tirage au vide sont imposés afin de favoriser l'absorption. Chaque cycle dure 5 jours avec une mise au vide de quelques heures.

Le premier évènement détecté se produit au quatrième cycle : le mouvement d'une particule isolée est observé. Ce phénomène est identifié comme le début de l'activation. Quelques fragments apparaissent autour de la particule, dans une moindre mesure par rapport au phénomène observé sur le LaNi₅.

Trois cycles supplémentaires n'ont pas permis d'observer la décrépitation des autres particules.

La figure 4c, vue d'ensemble après traitement numérique, permet de mettre en évidence le mouvement détecté, pixels blancs sur l'image. La figure 4d focalise sur la zone désignée par le cadre blanc. Le mouvement, bien que minime, est confirmé par le changement de brillance à la surface.

4 Discussions

Les résultats nous permettent de commenter quatre points particuliers : l'activation du matériau, les différences de décrépitation au sein d'un même échantillon et entre les échantillons puis la mesure du

changement de volume d'une particule isolée.

Les cinétiques d'activation des différents matériaux ont été étudiées dans [6]. Il est constaté que l'activation du TiFe est plus difficile, avec une cinétique lente, améliorée par des traitements thermique ou le broyage du matériau [7]. Aussi comme nous gardons le même temps d'observation pour les activations des deux matériaux, il est possible que le TiFe n'absorbe pas suffisamment d'hydrogène pour rendre l'activation de l'ensemble des grains visible. Une détection de l'activation des matériaux par la mesure de la chute de pression d'hydrogène pourrait nous éclairer sur le taux d'activation de chaque échantillon. La décrépitation doit être dépendante des paramètres mécaniques comme la limite à la rupture, les contraintes résiduelles dues à la fabrication et les contraintes dans le réservoir. Ainsi le confinement de la poudre dans le réacteur des essais de caractérisation PCT et dans les réservoirs réels facilite la décrépitation du matériau.

Des observations de l'activation des intermétalliques ont été faites pour des réservoirs complets avec un volume représentatif de poudre [8]. Les premières particules en contact avec l'hydrogène situées en périphérie s'activent, de façon apparemment homogènes, avant les particules situées au cœur du réservoir. Or nos observations montrent une activation hétérogène des particules soumises au même chargement d'hydrogène. L'hétérogénéité détectée dans notre banc de visualisation est masquée dans le réservoir par des effets statistiques. En effet, dans le réservoir, les particules sont nombreuses et en contact les unes avec les autres. La réaction exothermique d'absorption de quelques unes facilite l'activation des particules voisines et déclenche une absorption par couche. Cependant, avec une activation simultanée de toutes les particules en contact avec le même chargement d'hydrogène, la cinétique globale du réservoir serait améliorée.

Nous observons deux décrépitations très différentes : une rupture pulvérulente du LaNi_5 et un faible mouvement du TiFe. Ces différences de décrépitation peuvent être induites par les vitesses de diffusions différentes de l'hydrogène en fonction de la structure de maille. De plus les procédés de fabrication génèrent des métallurgies différentes, avec un matériau fini qui présente des phases différentes, aux propriétés de diffusion et d'absorption différentes. Une observation plus précise des particules filles issues de la décrépitation trancherait sur un mode de rupture intergranulaire dans la particule ou une rupture intragranulaire.

Les changements de volume de 35%, observés dans [5] à l'échelle de la maille et les variations cycliques de 5% du volume d'un lit de matériau soumis à des cycles d'absorption et désorption, observées dans [1], nous laisse penser qu'un changement de volume est visible à l'échelle d'une particule. Or le traitement numérique des images des particules isolées dans le banc de visualisation ne montre aucun changement de volume. Les particules restent immobiles jusqu'à la décrépitation qui se fait de manière très localisée au sein de la particule. Ainsi le volume total restant inchangé, l'augmentation de volume de la maille cristalline doit se faire dans des fissures ou être accommodé entre des phases activées et des phases non encore activée dans la particule. Il faut alors observer le cœur de la particule pendant son activation pour différencier ces mécanismes. L'activation par couches homogènes successives, supposée dans [9, 10, 11] de la périphérie vers le centre de la particule n'est pas observée.

5 Conclusions

Nous étudions l'absorption de l'hydrogène par deux alliages intermétalliques broyés lors des premiers cycles d'absorption. Dans cet article, le banc d'essai installé nous permet d'observer des particules

isolées dans des conditions proches des conditions d'utilisation avec une pression dans la chambre de 30 bar pour une température de 22°C. Nous observons ainsi la décrépitation des particules métalliques pendant leur hydruration pour deux matériaux utilisés dans le stockage solide de l'hydrogène : le LaNi₅, commercialisé et utilisé comme référence, et le TiFe, matériau moins répandu mais sans terre rare avec des capacités de stockage équivalentes au matériau précédent.

Le LaNi₅ décrépité dès la première exposition à l'hydrogène, même pour des particules isolées, sans pour autant avoir une décrépitation simultanée des particules ou d'augmentation du volume avant décrépitation. Nous n'observons clairement la décrépitation du TiFe que pour une seule particule du lit de poudre pendant le quatrième cycle de mise sous pression d'hydrogène. L'expulsion de fragments dans le cas du LaNi₅ laisse supposer une hydruration rapide ne pouvant pas être accommodée élastiquement. L'activation dans le cas du TiFe provoque des déplacements (rotations) de la particule sans générer de gonflement homogène, et sans projection. Les déplacements de la particules de TiFe sont petits indiquant peut être un niveau d'activation moindre et une difficulté certaine à activer le matériau.

La difficulté d'activation provient probablement de la nature même de l'échantillon et d'un effet statistique. Les particules les plus réactives, confinées dans les réservoirs et dispositifs de caractérisation, entraînent les particules voisines dans la réaction d'absorption. De plus, au sein d'un même échantillon, les particules isolées, soumises au même chargement d'hydrogène décrépitent l'une après l'autre. Ce phénomène n'est pas observé aujourd'hui dans les réservoirs à cause du grand nombre de particules et du confinement. Cependant une activation plus homogène permettrait une cinétique plus efficace pour l'activation du réservoir. Nous expliquons la différence de la taille des particules filles et de la décrépitation par la présence de différentes phases et inclusions. Ces phases présentent des caractéristiques de diffusion et d'absorption différentes, difficilement quantifiable et nécessitant une observation du coeur de la particule, qui entraîne probablement des fortes contraintes. Les phases sont modifiées par le procédé de fabrication et les traitements appliqués sur le matériau. Enfin le changement de volume, à l'échelle cristalline et à l'échelle du réservoir, n'est pas observé dans le banc de visualisation. La décrépitation débute de façon locale sans changement globale du volume de la particule. Les modèles de gonflement homogène de la particule sont alors mis en défaut.

Afin d'observer plus finement les changements lors de la première hydruration du matériau, des observations par tomographie au rayon X seront effectuées sur une particule métallique avant et après sa première hydruration. Nous voulons ainsi explorer les ruptures dans le matériau afin de mieux rendre compte de son comportement mécanique lors de la conception des réservoirs d'hydrogène à hydrure métallique.

Références

- [1] B. Charlas, A. Chaise, O. Gillia, P. Doremus, and D. Imbault, "Investigation of hydride powder bed swelling and shrinking during hydrogen absorption/desorption cycles under different compressive stresses," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 580, pp. S149–S152, Dec. 2013.
- [2] M. Okumura, A. Ikado, Y. Saito, H. Aoki, T. Miura, and Y. Kawakami, "Pulverization mechanism of hydrogen storage alloys on microscale packing structure," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, pp. 10715–10723, July 2012.
- [3] K. Nasako, Y. Ito, N. Hiro, and M. Osumi, "Stress on a reaction vessel by the swelling of a hydrogen absorbing alloy," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 264, pp. 271–276, Jan. 1998.

- [4] F. Qin, “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*, vol. 33, pp. 709–717, Jan. 2008.
- [5] S. Challet, M. Latroche, and F. Heurtaux, “Hydrogenation properties and crystal structure of the single BCC $(\text{Ti}_{0.355}\text{v}_{0.645})_{100-x}\text{M}_x$ alloys with $\text{M}=\text{Mn, Fe, Co, Ni}$ ($x=7, 14$ and 21),” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 439, pp. 294–301, July 2007.
- [6] ZEAITER, Ali Haidar, *Caractérisation et modélisation du comportement des alliages TiFe dédiés au stockage solide d’hydrogène. Application à l’amélioration des performances d’un réservoir à hydrure métallique*. PhD thesis, Université de Franche Comté, Besançon, Mar. 2017.
- [7] A. Zeaiter, D. Chapelle, F. Cuevas, A. Maynadier, and M. Latroche, “Milling effect on the microstructural and hydrogenation properties of $\text{TiFe}_{0.9}\text{mn}_{0.1}$ alloy,” *Powder Technology*, vol. 339, pp. 903–910, Nov. 2018.
- [8] L. Gondek, N. Selvaraj, J. Czub, H. Figiel, D. Chapelle, N. Kardjilov, A. Hilger, and I. Manke, “Imaging of an operating $\text{LaNi}_{4.8}\text{al}_{0.2}$ -based hydrogen storage container,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, pp. 9751–9757, Aug. 2011.
- [9] C. S. Wang, X. H. Wang, Y. Q. Lei, C. P. Chen, and Q. D. Wang, “The hydriding kinetics of MnNi_5 —I. Development of the model,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 21, pp. 471–478, June 1996.
- [10] Y. Asakuma, S. Miyauchi, T. Yamamoto, H. Aoki, and T. Miura, “Numerical analysis of absorbing and desorbing mechanism for the metal hydride by homogenization method,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 28, pp. 529–536, May 2003.
- [11] M. Martin, C. Gommel, C. Borkhart, and E. Fromm, “Absorption and desorption kinetics of hydrogen storage alloys,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 238, pp. 193–201, May 1996.