

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

THÈSE PRÉSENTÉE À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE
DU DOCTORAT EN SCIENCES DE L'ÉNERGIE ET DES MATÉRIAUX
OFFERT EN EXTENSION PAR L'INSTITUT NATIONAL DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

PAR
FRANÇOIS LAURENCELLE

DÉVELOPPEMENT D'UN COMPRESSEUR D'HYDROGÈNE BASÉ SUR LE
CYCLAGE THERMIQUE DES HYDRURES MÉTALLIQUES

AOÛT 2007

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

«Allons faire avancer la science ... et reculer les frontières de l'inconnu.»

Jacques Goyette

À ma famille pour son soutien généreux en tout moment

Résumé

La compression de l'hydrogène est une étape incontournable de son utilisation dans l'industrie actuelle et dans les nouvelles applications énergétiques de l'hydrogène (stockage stationnaire et transport). Les compresseurs mécaniques traditionnellement utilisés posent plusieurs problèmes d'ingénierie, de sécurité et de maintenance qui pourraient être contournés en développant de nouvelles technologies mieux adaptées à l'hydrogène. Dans cette thèse, notre objectif est de développer d'un compresseur d'hydrogène basé sur les hydrures métalliques pouvant être connecté à la sortie d'un électrolyseur fonctionnant à basse pression et d'ainsi répondre au besoin de production-compression d'hydrogène décentralisée.

La méthodologie du projet comprend plusieurs étapes. Premièrement, nous faisons la revue bibliographique des projets impliquant des compresseurs à hydrures métalliques. Deuxièmement, à travers des travaux expérimentaux, nous recherchons des hydrures permettant une compression efficace entre 20 et 80°C. Les matériaux sont synthétisés par fusion à arc électrique et caractérisés sur bancs d'essais d'hydrogénation. La structure de certains matériaux est aussi investiguée par rayons X, méthode de B.E.T. et microscopie électronique. Troisièmement, un réacteur d'hydrures est conçu de manière à promouvoir des échanges de chaleur rapides et efficaces. Quatrièmement, le prototype et son interface de contrôle sont construits. Cinquièmement, le compresseur est caractérisé pour en évaluer les performances en termes de débit et de capacité. Les résultats obtenus sont présentés dans trois articles publiés et dans le chapitre 5 de cette thèse.

Le compresseur (article I) est basé sur trois hydrures ($\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$, LaNi_5 et $\text{MmNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$). Celui-ci permet d'atteindre un débit de compression de 10 à 20 L d'hydrogène par heure et son efficacité est estimée à ~5% par rapport à un compresseur adiabatique idéal. Il a été démontré que l'efficacité pourrait être augmentée en utilisant un seul hydrure et en choisissant une température plus élevée pour la désorption (150°C).

Remerciements

Le travail de recherche scientifique nécessite à la fois curiosité, patience et rigueur. Je désire remercier spécialement le professeur Tapan K. Bose qui m'a aidé à développer ma passion pour les sciences. Mon directeur de thèse, le professeur Jacques Goyette a toujours porté un regard vigilant et éclairé sur mes travaux. Il m'a encouragé à explorer des chemins parfois difficiles le long desquels il m'a guidé par des conseils judicieux et constructifs. Zahir Dehouche m'a enseigné «l'art» de la synthèse et de la caractérisation des hydrures. Par son approche audacieuse, il m'a permis de repousser plusieurs obstacles et de progresser toujours à la recherche du matériau de stockage idéal. J'ai bénéficié aussi de l'aide scientifique de Daniel Cossement, Marie-Hélène Bégin, Lyubov Lafi et Jacques Huot qui n'ont jamais hésité à partager leur savoir et leur expérience avec moi. Également, je désire remercier tous les autres membres de l'IRJH, en particulier son directeur actuel Richard Chahine et l'agent d'administration Lucie Bellemare.

Nous avons eu recours au service de plusieurs techniciens très dévoués. Robert Thibault, Robert Drolet et Dany Lemay de l'atelier mécanique de l'UQTR ont fabriqué la plupart de nos instruments. L'électronique de nos bancs d'essais d'hydrogénation a été réalisée grâce à l'implication de Raymond Courteau et Alexandre Pallardy. La construction mécanique du compresseur n'aurait pu être réalisée dans les délais prévus sans la contribution des techniciens Stéphane Montembeault et David Brouillette. De même, l'électronique du prototype a été conçue et fabriquée par Claude Brouillette. Plusieurs stagiaires de premier cycle ont joint leurs efforts aux activités du laboratoire d'hydrures et au projet de compression. Mentionnons François-Gilles Gagnon, Mélissa Savard, Nicolas Grimard et François Morin qui ont contribué à maintenir une atmosphère de travail amicale et productive.

De tout cœur, je souhaite remercier les gens qui m'ont soutenu durant cette période de ma vie et de ma formation. Mes parents m'ont appuyé continuellement par leur dévouement et leur encouragement à me surpasser. Grâce à mes frères, à ma famille et à de bons amis, dont plusieurs scouts ou petits chanteurs, j'ai pu équilibrer mon répertoire d'activités et progresser avec entrain et joie dans mon projet doctoral.

Ma bourse d'études doctorales du Fonds Nature et Technologie du Québec m'a encouragé à persévérer en reconnaissant financièrement la valeur de mon engagement. De plus, les ministères des ressources naturelles du Québec et du Canada ont financé le projet et ont permis d'étendre son envergure. Merci enfin à l'Université du Québec à Trois-Rivières et à l'INRS Énergie, matériaux et télécommunications d'offrir des programmes d'études variés et encadrés de façon à permettre aux étudiants de développer leur plein potentiel et leurs qualités. Grâce au soutien de l'UQTR, j'ai eu la chance de participer à plusieurs congrès scientifiques et de rencontrer des chercheurs du monde entier.

Table des matières

Résumé.....	iii
Remerciements.....	v
Table des matières.....	vi
Liste des figures.....	viii
Liste des tableaux.....	ix
1. Introduction.....	1
1.1. Contexte général	2
1.2. Problèmes des compresseurs mécaniques.....	3
1.3. Avantages et inconvénients des compresseurs à hydrures métalliques	4
1.4. Description du projet de recherche	5
Références du chapitre 1	7
2. Revue documentaire	11
Références du chapitre 2	19
3. Généralités	21
3.1. Définition des hydrures métalliques	22
3.2. Règle des phases de Gibbs.....	23
3.3. Isothermes PCT et loi de van't Hoff.....	24
3.4. Capacité d'hydrogénation	26
3.5. Mécanisme réactionnel et modèles cinétiques.....	28
3.6. Prédiction des paramètres thermodynamiques.....	30
3.7. Principaux types d'hydrures	31
Références du chapitre 3.....	32
4. Conception du compresseur.....	35
4.1. Choix des paramètres de fonctionnement.....	36
4.2. Choix des hydrures	38
4.2.a. Matériau du premier étage du compresseur	40
4.2.b. Matériau du second étage du compresseur	41
4.2.c. Matériau du troisième étage du compresseur.....	43
4.2.d. Résultat de la sélection des matériaux	44
4.3. Circuit d'hydrogène	47
4.4. Circuit d'eau pour le contrôle thermique	48
4.5. Design des réacteurs	51
4.6. Préparation des matériaux.....	52

4.7. Montage, connexions et logiciel de mesure et contrôle	53
Références du chapitre 4.....	56
5. Expérimentation du compresseur	58
5.1. Mesure des isothermes PCT.....	59
5.2. Mesures cinétiques par la méthode volumétrique.....	62
5.3. Déroulement des mesures de compression	64
5.4. Résultats d'essais de compression	66
5.5. Effet du régulateur de contre-pression.....	67
5.6. Effets des ajustements de pression et de température.....	71
5.7. Régression de la capacité en fonction des conditions d'opération	71
5.8. Débit de compression et durée de cycle.....	73
5.9. Fonctionnement au-delà du plateau	73
5.10. Paliers de pression intermédiaires.....	74
6. Présentation des articles	77
Article I	78
Article II.....	80
Article III	82
7. Conclusion générale.....	84
Annexe A. Programmation de l'expérience de compression	91
A.1. Noms des entrées-sorties et des variables du programme de compression.....	93
A.2. Programme de compression.....	94
Annexe B. Programme de simulation de réacteurs d'hydrure.....	98
B.1. Procédure de démarrage d'une simulation	102
B.2. Module d'évolution physique du modèle.....	102

Liste des figures

Figure 3.1. Tableau périodique indiquant la nature des hydrures binaires formés	22
Figure 3.2. Isothermes de pression–composition (PCT) et cycle de compression.	25
Figure 3.3. Capacité volumétrique et gravimétrique des hydrures et des autres méthodes de stockage de l'hydrogène.....	27
Figure 3.4. Modèle sphérique	28
Figure 4.1. Interconnexion électrolyseur-compresseur.....	37
Figure 4.2. Isothermes PCT des matériaux pré-sélectionnés.	40
Figure 4.3. PCTs des matériaux utilisables dans le premier étage du compresseur	41
Figure 4.4. Isotherme PCT du $\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{V}_{0.4}\text{Mn}_{1.4}$	42
Figure 4.5. PCTs des matériaux utilisables dans le second étage du compresseur.....	43
Figure 4.6. PCTs des matériaux utilisables dans le troisième étage du compresseur	44
Figure 4.7. Isothermes PCT des matériaux sélectionnés	45
Figure 4.8. Schéma de tuyauterie de l'ensemble du compresseur	48
Figure 4.9. Schéma d'un contenant d'eau incluant une coupe d'un réacteur.	50
Figure 4.10. Vue d'ensemble du compresseur.....	54
Figure 4.11. Panneau de contrôle du compresseur programmé dans <i>LabView 7</i>	55
Figure 5.1. PCTs du $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$ mesurés avec le compresseur.....	60
Figure 5.2. PCTs du LaNi_5 mesurés avec le compresseur	61
Figure 5.3. PCTs du $\text{MmNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ mesurés avec le compresseur	61
Figure 5.4. Cinétique de réaction du $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$ dans le compresseur	63
Figure 5.5. Cinétique de réaction du LaNi_5 dans le compresseur	63
Figure 5.6. Cinétique du $\text{MmNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ dans le compresseur.....	64
Figure 5.7. Diagramme de l'évolution d'une mesure.	66
Figure 5.8. Profils de pression et quantité d'hydrogène comprimé à l'expérience 1.....	68
Figure 5.9. Profil de débit à l'expérience 1.....	69
Figure 5.10. Profils de pression et quantité d'hydrogène comprimé à l'expérience 7.....	69
Figure 5.11. Profil de débit à l'expérience 7.....	70
Figure 5.12. Profils de température à l'expérience 7	70
Figure 5.13. Prédiction de la capacité utile d'après les conditions d'opération.....	72
Figure 5.14. Pression et hydrogène comprimé lors de l'expérience 4.	74
Figure 5.15. Pressions et hydrogène comprimé dans quelques cycles à l'expérience 11.....	75
Figure 5.16. Profil de débit lors de quelques cycles de l'expérience 11.....	76
Figure 5.17. Température lors de quelques cycles de l'expérience 11	76
Figure B.1. Capture d'écran du programme de simulation.....	99

Liste des tableaux

Tableau 2.1. Alternance des demi-cycles d'absorption et de désorption dans un compresseur de dimension industrielle	14
Tableau 2.2. Méthodes pour améliorer la résistance à la corrosion des hydrures	16
Tableau 2.3. Sommaire des caractéristiques des compresseurs à hydrures existants	18
Tableau 3.1. Catégories d'hydrures	31
Tableau 4.1. Pressions idéales de chaque palier du compresseur	39
Tableau 4.2. Caractéristiques des isothermes PCT des matériaux AB_5	46
Tableau 5.1. Bilan des isothermes PCT mesurés avec le compresseur	59
Tableau 5.2. Bilan des mesures de cinétique de réaction	62
Tableau 5.3. Expériences de compression	67
Tableau A.1. Liste des commandes texte pour le contrôle automatisé du compresseur ..	92
Tableau B.1. Exemple de fichier de liste des paramètres de simulation	100

Chapitre 1.

Introduction

1.1. Contexte général

L'hydrogène est considéré par un large consensus de chercheurs, de représentants de l'industrie et de politiciens comme un carburant non-polluant susceptible de remplacer les combustibles fossiles pour le domaine des transports (PNUE 2006). L'attrait de ce gaz repose sur plusieurs considérations. D'abord, l'hydrogène (H_2) peut être produit par l'électrolyse de l'eau en utilisant des énergies renouvelables: éolienne, photovoltaïque, hydroélectrique, géothermique ou dérivées de la biomasse (IEA 2006, DOE 2005A, Levene 2005, Sigfússon 2003, Moriarty 2006, Da Silva 2005, Ghosh 2003, Szyszka 1998, Abaoud 1998). Il peut être emmagasiné à long terme dans des réservoirs à l'état gazeux (haute pression), liquide (cryogénique), absorbé dans un solide (hydrures métalliques) ou adsorbé sur un substrat (structures de carbone ou complexes organo-métalliques) (Yartys 2004, Tzimas 2003). Il peut aussi être transporté par des pipelines jusqu'à des points de distribution ou d'utilisation (Vinjamuri 2004, Haeseldonckx 2006). Enfin, il peut être reconverti en énergie thermique (combustion), mécanique (moteur à combustion interne) ou électrique (pile à combustible), selon les besoins. Sa combustion ne rejette ni gaz à effet de serre ni aucun polluant atmosphérique ou produit affectant la couche d'ozone. Le stockage stationnaire de l'hydrogène est en mesure de fournir une garantie d'approvisionnement énergétique face aux pannes des réseaux électriques (Varkaraki 2006) ou aux fluctuations des énergies éolienne et solaire (stockage journalier ou saisonnier) dont pourraient bénéficier des pays en développement, des sites isolés ou même les grands réseaux (Gazey 2006, Agbossou 2001, Isherwood 2000, Voss 1996). Présentement, l'industrie utilise l'hydrogène surtout pour la production d'ammoniac (~50%), de produits pétroliers (~37%) et de méthanol (~8%) mais son utilisation s'étend aussi au traitement des métaux, à la synthèse de substances chimiques, de médicaments et d'huiles alimentaires et à la fabrication de composants électroniques (Ramachandran 1998). Grâce à ces domaines d'application industriels, plusieurs technologies nécessaires à l'usage de l'hydrogène comme vecteur énergétique ont déjà atteint un stade avancé de développement.

1.2. Problèmes des compresseurs mécaniques

Le stockage et tous les procédés d'utilisation de l'hydrogène exigent une compression de ce gaz. Par exemple, le programme *FreedomCAR* lancé en 2002 par le *U. S. Department of Energy* (DOE 2005B) propose des restrictions de densité énergétique (énergie par unité de volume et de masse) pour le système de stockage d'hydrogène à bord d'un véhicule automobile. L'hydrogène comprimé à 700 atm remplirait aux deux tiers les exigences de ce programme pour 2010 (Chalk 2006). Les compresseurs mécaniques dits *conventionnels*, utilisés systématiquement dans l'industrie, ne sont pas parfaitement adaptés à la compression de l'hydrogène et ne respectent pas encore les critères de sécurité et de fiabilité nécessaires pour l'expansion de la technologie au niveau semi-industriel ou grand public.

Un taux de compression élevé ne peut pas être atteint par un compresseur à turbine et les compresseurs réciproques ont des limitations qui s'accroissent avec la compression de l'hydrogène. En effet, en utilisant un compresseur à turbine, la légèreté de la molécule d'hydrogène (H_2) fait en sorte qu'une vitesse de rotor plus élevée (introduisant des vibrations parasites) serait nécessaire pour atteindre le même taux de compression que dans un compresseur d'air (Ross 2003, McKenzie 2000). De plus, la très petite molécule d'hydrogène a tendance à fuir à travers les joints mobiles de ces deux types de compresseurs mécaniques. Ces problèmes d'efficacité et d'étanchéité augmentent à haute pression. Les compresseurs mécaniques les mieux adaptés à l'hydrogène sont les compresseurs réciproques à diaphragme, moins sujets aux problèmes d'étanchéité. Ils sont vendus par plusieurs compagnies (Hydrogenics Inc., PDC Machines Inc., PPI Inc.) mais il est souhaitable d'étudier des alternatives à cette méthode conventionnelle de compression. Actuellement, deux options sont proposées, soit le compresseur à membrane polymère (Ströbel 2002, Rohland 1998) et le compresseur à hydrures métalliques qu'une seule compagnie commercialise: *Ergenics* (HERA USA Inc., Sandroock 2003).

1.3. Avantages et inconvénients des compresseurs à hydrures métalliques

Les compresseurs à hydrures métalliques sont basés sur un cycle thermodynamique. À chaque étage du compresseur, l'hydrogène est absorbé à basse pression et basse température. Chauffer l'hydruire formé permet alors de libérer l'hydrogène stocké sous une pression plus élevée. Le compresseur effectue donc un cyclage thermique des hydrures entre deux points de température. Dans un compresseur multi-étages, les hydrures sont choisis de telle sorte que la pression de désorption d'un étage à haute température dépasse légèrement la pression d'absorption de l'étage suivant à basse température. L'hydrogène est alors échangé d'un hydruire fonctionnant à basse pression vers un hydruire opérant à plus haute pression sur la même plage de température, ce qui permet une compression par paliers (Vanhanen 1999).

La compression de l'hydrogène à partir des hydrures métalliques comporte un avantage majeur par rapport à la compression mécanique: l'absence de composantes mobiles dans l'environnement d'hydrogène (Muthukumar 2005). Ainsi les compresseurs d'hydrogène à base d'hydrures métalliques sont silencieux, plus fiables, plus sécuritaires et ils pourraient nécessiter moins d'opérations de maintenance. Par contre, le coût d'achat de ces systèmes est important à cause du prix élevé des métaux hydrurables. L'absence de joints mobiles réduit le risque de fuite d'hydrogène et permet d'éviter l'utilisation de lubrifiants pouvant contaminer le gaz comprimé. Les seules pièces susceptibles de s'user à cause de la répétition des cycles thermiques sont les valves, les réacteurs d'hydrures et les hydrures eux-mêmes. Cependant, des études ont permis de formuler des hydrures résistants à plusieurs milliers, voire millions de cycles d'opération (Golben 2002), à condition que l'hydrogène entrant dans le compresseur ne soit pas contaminé par des agents oxydants comme O_2 , H_2O et CO . L'efficacité de cette technologie est limitée par le cycle de Carnot (Golben 2002), les performances des hydrures et la gestion des flux thermiques (Sandrock 1999).

1.4. Description du projet de recherche

Le but général de notre étude était de mettre au point un compresseur d'hydrogène à base d'hydrures métalliques. Les principaux résultats sont détaillés à l'intérieur de trois articles publiés dans des revues spécialisées, additionnés d'une discussion incorporée à cette thèse. La production de l'hydrogène et son stockage sous pression doivent souvent être réalisés sur un même site, par exemple: une station d'hydrogène conçue pour alimenter des véhicules. Nous avons donc étudié la possibilité d'intégrer un électrolyseur et un compresseur à hydrures en un même système. Ainsi, notre prototype de compresseur est conçu de manière à recevoir l'hydrogène à la pression de sortie d'un électrolyseur alcalin (environ 1 atm) et à le comprimer jusqu'à 20 atm pour être ensuite emmagasiné dans un grand réservoir. La pression d'hydrogène à la sortie du compresseur a été choisie en fonction des températures disponibles et de la pression d'entrée. Le processus utilise de l'eau chaude pour stimuler la désorption des hydrures. Cette chaleur pourrait être captée à l'intérieur des cellules d'électrolyse de manière à optimiser l'efficacité globale du système intégré.

L'explication de la conception du compresseur et de l'ensemble du procédé est incluse dans l'article I. Nous y présentons aussi le calcul théorique de l'efficacité du compresseur en explicitant l'énergie nécessaire au chauffage des différents éléments des réacteurs. La conception du compresseur a nécessité une réflexion profonde sur le choix des hydrures à utiliser, la dimension et le design des réacteurs d'hydrures, ceci afin de permettre un cyclage efficace et rapide, régi par la circulation d'eau chaude (80°C) durant la désorption et d'eau à température ambiante (20°C) durant l'absorption. Nous avons créé un nouveau design de réacteur permettant d'atteindre des performances optimales au niveau des transferts de chaleur car ces derniers limitent habituellement la rapidité du cyclage absorption-désorption. Notre réacteur contient 25 g d'hydrures et il permet de comprimer 3 L d'hydrogène par cycle. Les trois hydrures AB_5 sélectionnés ont des plateaux d'équilibre ajustés de façon précise pour harmoniser les cinétiques de réaction.

L'article II présente l'analyse du vieillissement d'un hydrure dû à un cyclage prolongé. Le but de cette étude était de vérifier l'effet d'un cyclage de 1000 cycles sur la cinétique de réaction d'un hydrure AB_5 , le $LaNi_{4.8}Sn_{0.2}$, qui occupe le premier étage de notre compresseur. Cette étude est importante car un ralentissement de la cinétique de réaction réduirait les performances du compresseur à long terme. De plus, l'effet du cyclage sur la cinétique a été très peu étudié dans le cas des AB_5 , comparativement à d'autres matériaux comme l'hydrure de magnésium. Nous avons aussi caractérisé l'évolution des isothermes de pression-composition (PCT) et les modifications de la microstructure de l'hydrure au cours du cyclage, couvrant ainsi tous les aspects liés au vieillissement du matériau. Certaines séries de mesures ont par la suite été analysées et comparées à l'aide d'outils mathématiques que nous avons développés spécifiquement pour cette tâche. Notre modèle empirique descriptif, bien adapté aux propriétés des AB_5 , permet de dégager les principaux paramètres des PCT et les indicateurs cinétiques par des ajustements non-linéaires faciles à mettre en oeuvre. L'étude a prouvé que la cinétique de réaction n'était pas détériorée par le cyclage. Par contre, des effets du vieillissement sont observés dans les plateaux d'équilibre: diminution de la capacité d'absorption et de la pressions d'équilibre d'absorption. L'observation de la structure nous a permis de confirmer la résistance de l'hydrure aux stress induits par l'absorption et la désorption d'hydrogène. La structure cristalline n'a subi aucune disproportion mais la taille des particules a diminué sensiblement.

Pour obtenir un débit de compression suffisant avec notre compresseur, il nous a fallu développer un réacteur contenant 25 g d'hydrure AB_5 . Nous avons évalué les performances de ce nouveau réacteur expérimentalement puis par simulation, avec un modèle unidimensionnel qui est présenté dans l'article III. Ce modèle utilise des équations conventionnelles pour caractériser la réaction des hydrures et les échanges de chaleur. Sa flexibilité nous permet de simuler les réacteurs équipés de mousse d'aluminium et ayant différentes géométries (cylindrique, sphérique, plane). Nous l'avons validé avec succès en reproduisant par simulation deux séries de mesures effectuées dans notre laboratoire. Cet outil a été utilisé non seulement pour établir le niveau d'optimisation de nos réacteurs cylindriques, impliquant ou non la mousse d'aluminium, mais aussi pour évaluer le

diamètre limite d'un réacteur permettant de conserver une cinétique de réaction rapide; la température étant régulée à travers la paroi externe du réacteur. Nous avons également utilisé notre modèle pour simuler les transferts de chaleur dans une cavité de la mousse d'aluminium en y imposant une géométrie sphérique. Par cette approche originale, nous avons pu comparer les performances des différents types de mousses d'aluminium disponibles.

Références du chapitre 1

ABAOUD, H. et Steeb, H. «The german-saudi HYSOLAR program». 1998. International Journal of Hydrogen Energy. Vol. 23: pp. 445-449.

AGBOSSOU, K., Chahine, R., Hamelin, J., Laurencelle, F., Anouar, A., St-Arnaud, J.-M. et Bose, T.K. 2001. «Renewable energy system based on hydrogen for remote applications». Journal of Power Sources. Vol. 96 : 168-172.

CHALK, S.G. et Miller, J.F. 2006. «Key challenges and recent progress in batteries, fuel cells, and hydrogen storage for clean energy systems». Journal of Power Sources. Vol. 159, pp. 73-80.

DA SILVA, E.P., Marin Neto, A.J., Ferreira, P.F.P., Carmago, J.C., Apolinário, F.R. et Porto, C.S. 2005. «Analysis of hydrogen production from combined photovoltaics, wind energy and secondary hydroelectricity supply in Brazil». Solar Energy. Vol. 78: 670-677.

DOE (U.S. Department of Energy). 2005A. Solar and wind technologies for hydrogen production: Report to Congress. 50 pp.

Lien (2007): http://www.hydrogen.energy.gov/congress_reports.html.

DOE (U.S. Department of Energy). 2005B. FreedomCAR & Fuel Partnership Hydrogen Storage Technologies Roadmap, (novembre), 29 pp.

Lien (2007): http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/hydrogen_storage_roadmap.pdf.

GAZEY, R., Salma, S.K. et Aklil-D'Halluin, D.D. 2006. «A field application experience of integrating hydrogen technology with wind power in a remote island location». Journal of Power Sources. Vol. 157: pp. 841-847.

GHOSH, P.C., Emonts, B., Janßen Mergel, J. et Stolten, D. 2003. «Ten years of operational experience with a hydrogen-based renewable energy system». Solar Energy. Vol. 75: pp.469-478.

GOLBEN, M. et DaCOSTA, D.H. 2002. «Disproportionation resistant alloy development for hydride hydrogen compression. Dans Proceedings of the 2002 U.S. DOE Hydrogen Program Review. NREL/CP-610-32405.

HAESELTONCKX, D. et D'haeseleer, W. 2006. «The use of the natural-gas pipeline infrastructure for hydrogen transport in a changing market structure», International Journal of Hydrogen Energy. *En impression*.

HERA USA Inc. (*Ergenics*)

Lien (2007): www.ergenics.com.

HYDROGENICS Inc.

Lien (2007) : <http://www.hydrogenics.com>.

IEA (*International Energy Agency*), Organization for Economic Co-operation and Development (OECD) (éd.). 2006. Hydrogen production and storage: R&D priorities and gaps. 38 pp.

ISHERWOOD, W., Ray Smith, J., Aceves, S.M., Berry, G., Clark, W., Johnson, R., Das, D., Goering, D. et Seifert, R. 2000. «Remote power systems with advanced storage technologies for Alaskan villages». Energy. Vol. 25: pp. 1005–1020.

LEVENE, J.I., Mann, M.K., Margolis, R et Milbrandt, A. 2005. «An Analysis of Hydrogen Production from Renewable Electricity Sources». Dans International Solar Energy Society (ISES) 2005 Solar World Congress (6-12 août), Orlando (FL). NREL/CP-560-37612: 9 pp.

McKENZIE, A.B. 2000. «The design and performance of axial compressor stages in fully developed flow». Journal of Power and Energy. Vol. 214: 575-583.

MORIARTY, P. et Honnery, D. 2006. «Intermittent renewable energy: The only future source of hydrogen?». International Journal of Hydrogen Energy. *En impression*.

MUTHUKUMAR, P., Prakash Maiya, M. et Srinivasa Murthy, S. «Experiments on a metal hydride based hydrogen compressor». International journal of Hydrogen Energy. Vol. 30: pp. 879-892.

PDC MACHINES Inc. (*Pressure Dynamic Consultants*).

Lien (2007): <http://www.pdcmachines.com>.

PNUE (*Programme des Nations Unies pour l'Environnement*) (éd.). 2006. L'économie de l'hydrogène: une étude générale. ISBN 92-807-2685-4. 48pp.

PPI Inc. (*Pressure Products Industries*).

Lien (2007): <http://www.pressureproductsindustries.com>.

RAMACHANDRAN R. et Menon, K. 1998. «An overview of industrial uses of hydrogen». *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol. 23: pp. 595-598.

ROHLAND, B., Eberle, K., Ströbel, R., Scholta, J. et Garche, J. 1998. Electrochemical hydrogen Compressor. *Electrochimica Acta*. Vol. 43: pp. 3841-3846.

ROSS, S.L., Gresh, M.T. et Kranz, R.M. 2003. «Compressor seals for hydrogen recycle service». *Sealing technology* (mai). pp. 5-8.

SANDROCK, G. et Bowman, R.C. 2003. «Gas-based hydride applications : recent progress and future needs». *Journal of Alloys and Compounds*. Vol. 356-357: pp. 794-799.

SIGFÚSSON, Á. 2003. «Iceland: pioneering the hydrogen economy». *Foreign Service Journal* (décembre), pp. 62-65.

STRÖBEL, R., Oszcipok, M., Fasil, M., Rohland, B., Jörissen, L. et Garche, J. 2002. «The compression of hydrogen in an electrochemical cell based on a PE fuel cell design». *Journal of Power Sources* Vol. 105: pp. 208-215.

SZYSKA, A. 1998. «Ten years of solar hydrogen demonstration project at Neunburg vorm Wald, Germany». *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol. 23: pp. 849-860.

TZIMAS, E., Filiou, C., Peteves, S.D. et Veyret, J.-B. 2003. *Hydrogen storage: state-of-the-art and future perspective*. Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg. ISBN 92-894-6950-1: 97pp.

VANHANEN, J.P., Hagström, M.T. et Lund, P.D. 1999. «Combined hydrogen compressing and heat transforming through metal hydrides». *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol. 24: pp. 441-448.

VARAKAKI, E., Lymberopoulos, N., Zoulias, E., Guichardot, D. et Poli, G. 2006. «Hydrogen-based uninterruptible power supply». *International Journal of Hydrogen Energy*. *En impression*.

VINJAMURI, G.K. **2004.** «Challenges of hydrogen pipeline transmission – Development of US-DOT Regulations for Hydrogen Transportation Systems». Dans International Pipeline Conference and Exposition (5 octobre), Calgary, 34 pp.

Lien (2007): http://www.fitness4service.com/news/pdf_downloads/h2forum_pdfs/Vinjamuri-DOT.pdf.

VOSS, K., Goetzberger A., Bopp, G., Haberle, A., Heunzel, A. and Lehmborg, H. **1996.** «The self-sufficient solar house in Freiburg: results of 3 years of operation». Solar Energy. Vol. 58, pp. 17-23.

YARTYS, V.A. et Lototsky, M.V. **2004.** «An overview of hydrogen storage methods». Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials (Kluwer Academic Publishers (Dordrecht, Pays Bas). pp. 75-104.

Chapitre 2.

Revue documentaire

Ce chapitre effectue une revue documentaire sur différents projets impliquant des compresseurs d'hydrogène à hydrures métalliques. Ils sont souvent référés par les acronymes anglais TSC pour *thermosorption compressor* ou MHHC pour *metal hydride hydrogen compressor*. Parmi les points communs entre ces études, notons l'importance accordée par les chercheurs aux propriétés des matériaux selon des critères précis (Sandrock 1999, Muthukumar 2002, Rajendra Prasad 2003) sur la base de quoi les hydrures de type AB₅ ou AB₂ sont généralement utilisés:

- *Faible pente et faible hystérésis des plateaux,*
- *Longue vie utile (cyclage jusqu'à plusieurs milliers de cycles sans détérioration),*
- *Cinétique rapide contrôlée par les transferts de chaleur.*

Par contre, la capacité (quantité d'hydrogène absorbé/désorbé) et le coût des hydrures ne semblent pas des enjeux majeurs en un premier temps. On découvre aussi l'importance du design des réacteurs d'hydrures. La masse des réacteurs est minimisée pour réduire les pertes de chaleur (Golben 1983). Des matrices accélérant les échanges de chaleur sont incorporées aux réacteurs (Muthukumar 2002, Golben 2001). L'usage de sources de chaleur résiduelle comme énergie primaire est proposée dans plusieurs situations. D'autre part, la plupart des auteurs (Zeng 1995, Muthukumar 2005, Golben 2001, Da Silva 1993) mentionnent comme étant très bénéfique l'absence de pièces mobiles en contact avec l'hydrogène qui:

- *Minimise les vibrations et le bruit,*
- *Élimine les joints mobiles et le risque de fuite d'hydrogène à haute pression,*
- *Ne requiert aucune lubrification risquant de contaminer l'hydrogène comprimé,*
- *Réduit les coûts de maintenance et augmente la fiabilité du procédé.*

Un groupe de recherche finlandais (Vanhanen 1999) a conçu un système autonome pour alimenter une maison à haut rendement énergétique, située hypothétiquement à Helsinki. Le scénario est le suivant. Des cellules photovoltaïques et des capteurs solaires thermiques fournissent l'énergie primaire régulée par des batteries. Durant l'été, un électrolyseur produit de l'hydrogène avec le surplus d'énergie photovoltaïque. Un compresseur à hydrures (2 étages: Hydralloy C0 et C2 ou 3 étages en ajoutant un composé AB₂: TiCrMn_{0.55}Fe_{0.30}V_{0.15}) permet le stockage saisonnier soit à 85-110 atm ou à 200 atm. Durant l'hiver, l'hydrogène alimente une pile à combustible ou

des brûleurs catalytiques. Les hydrures sont utilisées par le système soit dans un cycle de compression ou de pompe à chaleur selon la situation. L'usage de l'énergie primaire est alors optimisé. La chaleur récupérée de l'électrolyseur (60 kJ/mol d' H_2 produit) et des capteurs solaires thermiques fournissent l'énergie nécessaire au compresseur qui effectue un cyclage thermique entre 20 et 60°C. Les cellules d'hydrures proposées sont des tubes munis d'échangeurs de chaleur internes.

Un groupe de chercheurs indiens (Rajendra Prasad 2003) a proposé d'utiliser un compresseur à hydrures métalliques à un seul étage (composé AB_5 : $MmNi_4Al$) pour pomper l'eau d'un puits. La pression d'hydrogène générée lors de la désorption serait utilisée pour pousser l'eau vers la surface. L'eau pompée permettrait ensuite de refroidir le réacteur d'hydrures et elle se réchaufferait en même temps. La source de chaleur préconisée (~80°C) n'est pas spécifiée mais il pourrait s'agir de capteurs solaires thermiques. Les chercheurs ont simulé et analysé différents scénarios (température et profondeur de la nappe d'eau) et ils ont estimé le rendement du procédé.

Un projet ukrainien (Shmal'ko 1999A) consistait à faire la démonstration d'un compresseur d'hydrogène de dimension industrielle pour l'utiliser dans le procédé de purification de l'argon. Ce compresseur a été l'aboutissement de travaux durant lesquels plusieurs prototypes plus petits, décrits plus bas, ont été mis au point. Le compresseur comporte 60 réacteurs tubulaires, répartis par groupes de 15 sur deux rangées de deux étages de compression (composés AB_5 : $LaNi_{4.5}Mn_{0.5}$ et $LaNi_5$) qui sont alternativement chauffé électriquement ou refroidis par ventilation d'air selon une procédure qui permet d'assurer une plus grande continuité du débit d'hydrogène et des processus de régulation thermiques (voir tableau 2.1). Ce compresseur atteint un débit de 10 m³/h d'hydrogène comprimé de 30 à 150 atm. Les autres compresseurs développés par ce groupe (Ivanovski 1996, Solovey 1995) visaient à accomplir une compression jusqu'à 300 atm à partir de 3-10 atm. Quatre prototypes à un seul étage ont été développés. Ils utilisent le $LaNi_5$ et un alliage $(La,Ce)(Ni,Al)_5$. Le chauffage est électrique mais le refroidissement se fait par circulation d'eau ou d'air. Le groupe a estimé le rendement de chauffage (chaleur de réaction / chaleur fournie) de leurs réacteurs à 0.3-0.4.

Tableau 2.1. Alternance des demi-cycles d'absorption et de désorption dans un compresseur de dimension industrielle (Shmal'ko 1999A)

	1 ^{er} demi-cycle		2 ^{ème} demi-cycle	
	Rangée 1	Rangée 2	Rangée 1	Rangée 2
Étage 1 (LaNi _{4.5} Mn _{0.5})	Froid (absorption)	Chaud (désorption)	Chaud (désorption)	Froid (absorption)
Étage 2 (LaNi ₅)	Chaud (désorption)	Froid (absorption)	Froid (absorption)	Chaud (désorption)

Ce groupe a aussi démontré la faisabilité d'un étonnant compresseur à deux étages pouvant atteindre une pression de plus de 2500 atm (Shmal'ko 1999B). Le premier étage est basé sur un hydrure (composé MmNi_5) chauffé entre la température ambiante et 500-600 K, ce qui permet de comprimer l'hydrogène de 15 à environ 400 atm. Après la sortie de cet étage, l'hydrogène est refroidi jusqu'à 77 K puis il est stocké dans un réservoir cryogénique qui fait office de second étage. Le retour à la température ambiante de ce réservoir accroît de nouveau la pression. Ce système, bien que peu efficace et lent (durée de cycle de 90 minutes), pourrait être avantageux soit pour comprimer les isotopes de l'hydrogène (D_2 et T_2) sans perte de matière ni contamination, soit pour rendre possible la synthèse de certains hydrures (de Ni, Co, Fe, etc.) qui nécessite de très hautes pressions.

Un prototype de compresseur à hydrures brésilien (Da Silva 1993) utilise 1 kg d'alliage FeTi pour comprimer l'hydrogène de 10 à 100 atm dans l'intervalle de température 20-250°C. Le chauffage est réalisé par un élément chauffant électrique placé au centre du réacteur tandis que le refroidissement est effectué par circulation d'eau autour de celui-ci. Da Silva a estimé l'efficacité expérimentale de son prototype à 3-4% par rapport au compresseur isothermique idéal, soit environ 40% de l'efficacité calculée théoriquement qui est, selon lui, de 8%. Cette différence proviendrait de pertes thermiques non-comptabilisée dans le calcul théorique (évaporation du fluide caloporteur et chaleur transportée par l'hydrogène à la sortie). Dans quatre autres prototypes de compresseurs à hydrures répertoriés par l'auteur, l'efficacité mesurée représente 40-50% du rendement théorique attendu. L'efficacité la plus élevée qui est mentionnée est

expérimentalement 7.7% et théoriquement 15.5% (Nomura 1979). Le coût de l'hydrogène comprimé par le prototype de Da Silva est environ deux fois plus élevé que celui d'un compresseur conventionnel mais il sera possible, selon lui, d'optimiser la technologie et de réduire le coût du procédé qui est relativement nouveau.

Un compresseur d'hydrogène à hydrures métalliques développé par la compagnie américaine *Ergenics* (Golben 1983) produit une compression de 3.4 à 34 atm avec deux rangées de quatre hydrures ($\text{LaNi}_{4.9}\text{Al}_{0.1}$, LaNi_5 , $\text{MmNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ et $\text{MmNi}_{4.15}\text{Fe}_{0.85}$). Il est équipé d'environ 500 g d'hydrures dans chacun de ses 8 réacteurs. L'absorption se fait à 20°C et la désorption à 75°C en utilisant l'eau comme fluide caloporteur, circulant en boucles fermées. Les réacteurs sont de longs tubes de cuivre intégrés par groupes de quatre aux conduites d'eau. Le compresseur effectue un cyclage très rapide (~3 min/cycle) et atteint un débit total de 40 L/min. L'efficacité du compresseur est évaluée à 5.5% mais l'auteur croit possible d'atteindre 10% en améliorant le ratio (poids d'hydrure) / (poids total des réacteurs). Le compresseur a effectué 35000 cycles sans détérioration sensible des hydrures. La perte de pression due à l'écoulement du gaz d'un réacteur à l'autre est estimée à ~0.2 atm. L'article détaille soigneusement les critères de sélection des matériaux et la conception du système.

La compagnie *Ergenics* a aussi étudié plusieurs aspects liés à la compression d'hydrogène par les hydrures métalliques (Sandrock 2003, Golben 2001). Par exemple, ils ont développé une méthode en trois étapes (voir tableau 2.2) afin de prémunir les hydrures contre les impuretés de l'hydrogène. Avec une utilisation adéquate, les matériaux AB_5 peuvent résister à plus d'un million de cycles thermiques absorption-désorption. De plus, ils ont développé un compresseur à un étage opérant aux conditions suivantes: absorption à 30°C, 10 atm et désorption à 400°C, 340 atm, pour comprimer l'hydrogène de sources renouvelables dans une station d'hydrogène pour alimenter les véhicules. Ce compresseur chauffé électriquement et refroidi par ventilation a une durée de cycle minimale de 16 minutes. Le groupe de recherche conçoit aussi un autre prototype multi-étage permettant d'atteindre la même pression avec de l'eau chaude pour améliorer les échanges de chaleurs. Ils étudient également divers réacteurs assurant des

échanges de chaleur rapides grâce à de plus grandes surfaces de contact (groupe d'une centaine de tubes d'hydrures, échangeurs de chaleur en grille torsadée). La limite d'efficacité des compresseurs à hydrures (cycle de Carnot) est expliquée par Golben (2002). L'efficacité des prototypes réels est en général la moitié de celle du cycle de Carnot. Par exemple, si la source froide du cycle de compression est à 20°C et la source chaude passe de 90°C à 130°C, l'efficacité d'un compresseur à hydrures réel passera d'environ 7% à 15% et le nombre d'étages nécessaires pourra être réduit de moitié. L'efficacité énergétique des compresseurs mécanique, à titre de comparaison, est estimée à ~30%. Advenant l'usage du gaz naturel pour chauffer les réacteurs d'hydrure, l'application pourrait s'avérer rentable par rapport à un compresseur mécanique fonctionnant à l'électricité si le coût du gaz naturel reste bas.

Tableau 2.2. Méthodes pour améliorer la résistance à la corrosion des hydrures (Golben 2002)

Impureté	Procédé	Commentaire
H ₂ O, O ₂	Purification passive	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Recombinaison catalytique de l'oxygène ✓ Condensation et purge de l'eau ✓ Inhibiteurs de corrosion dans la formulation des hydrures (Sn, Co)
CO, CO ₂	Désorption à température élevée (115-130°C)	Élimine le monoxyde de carbone de la surface réactive des hydrures
N ₂ , Ar, CH ₄	Purge automatique	Draine un peu d'hydrogène mais élimine aussi les gaz inertes qui occultent l'hydrure

Un projet indien (Muthukumar 2005) a évalué expérimentalement et théoriquement le rendement d'un compresseur à hydrures métalliques à un étage (composé MmNi_{4.6}Al_{0.4}). Celui-ci atteint une efficacité optimale de 7.7% dans des conditions spécifiques: absorption à 20°C, 5 atm et désorption à 95°C et 43 atm. Le réacteur utilisé est un tube d'acier muni d'ailettes radiales et d'un filtre longitudinal de 2 µm en son centre. La température est gérée par un fluide caloporteur qui circule autour du réacteur. Les chercheurs ont noté une diminution brutale du débit à cause de la lenteur des transferts de chaleur: la durée d'un demi-cycle complet est d'environ 5 minutes mais

70 à 80% de la réaction s'effectue dans les premières 20 secondes. Les auteurs ont remarqué qu'au-delà de 115°C, il n'y avait plus d'avantage à augmenter la température de désorption à cause de la pente des plateaux du matériau AB₅ utilisé (MmNi_{4.6}Al_{0.4}) qui augmente avec la température. Dans une étude antérieure (Muthukumar 2002), ce même groupe avait établi par simulation l'effet des paramètres tels la durée d'un cycle, la température et la pression d'entrée et de sortie d'un compresseur à un étage (composé AB₂: Ti_{0.98}Zr_{0.02}V_{0.43}Fe_{0.09}Cr_{0.05}Mn_{1.5}). Lorsque c'est possible, ils recommandent une durée plus longue pour l'absorption que pour la désorption. À partir de 6 W/mK, la conductivité thermique de l'hydruire n'a plus d'impact sur le débit de réaction. Les choix de températures et de pressions influencent à la fois la cinétique et le rendement énergétique.

Plusieurs compresseurs d'hydrogène à partir d'hydrures métalliques ont été réalisés dans le but de liquéfier l'hydrogène par expansion de Joule-Thomson, pour des applications spatiales (refroidissement des senseurs infrarouges). L'absence de vibration et le minimum d'entretien nécessaire sont des critères particulièrement favorables à la technologie des hydrures métalliques pour cette application. Les principaux travaux de cette nature sont revus par Bowman (2003). Un prototype a été testé dans l'espace lors d'une mission de la navette spatiale *Endeavour* en 1996 et un nouveau système de liquéfaction d'hydrogène à base d'hydrures sera incorporé à l'astronef *Planck* qui sera lancé en 2007 (ou plutôt en 2008) par l'Agence spatiale européenne (Bowman 2003). Dans ces systèmes, l'hydrogène comprimé est refroidi par un échangeur de chaleur à azote liquide puis il prend de l'expansion à travers une valve de Joule-Thomson (valve, orifice ou filtre poreux). Une partie de l'hydrogène est alors liquéfié. Ces compresseurs utilisent différents hydrures: LaNi₅ (van Mal 1972), LaNi₅ et matériaux AB₂ (Feng 1995), LaNi_{5-y}Sn_y ou hydruire de vanadium (Freeman 1997) chauffé de la température ambiante jusqu'à ~200°C. La pression passe alors de 1 à ~50 atm. On utilise parfois une seconde détente de Joule-Thomson pour solidifier l'hydrogène (Freeman 1997). L'hydrogène gazeux restant est réchauffé par des échangeurs de chaleur successifs puis absorbé dans un autre hydruire (ZrNi) à très faible pression (0.13 kPa) pour être pré-comprimé jusqu'à 1 atm et réinjecté dans le cycle. Le compresseur de la mission *Planck* utilisera l'alliage

LaNi_{4.78}Sn_{0.22} dans un réservoir cylindrique à matrice d'aluminium et chauffé par électricité puis le composé ZrNi (Bowman 2003).

Le tableau 2.3 présente les principales caractéristiques des compresseurs à hydrures métalliques documentés qui sont présentés dans ce chapitre.

Tableau 2.3. Sommaire des caractéristiques des compresseurs à hydrures existants

Référence	Alliage(s) ¹	P _{entrée} (atm)	P _{sortie} (atm)	Étages ²	T _{abs} (°C)	T _{dés} (°C)	Source chaude ³	Source froide ³	Hydrures masse (kg)	Débit (m ³ /h)	Puissance ⁴ (kW) Eff. η (%)
Vanhanen 1999	Hydralloy C2 Hydralloy C0 TiCrMn _{0.55} Fe _{0.30} V _{0.15}	12-18	85-200	2-3	20	60	Eau	Eau	3×1	--	--
Shmal'ko 1999A	LaNi _{4.5} Mn _{0.5} LaNi ₅	3	150	30×2	--	--	Élec.	Air	--	10	27
Ivanovski 1996,	LaNi ₅	5-8	50-70	3×1	--	--	Élec.	Eau	4.5	1.5-1.76	3.6
Solovey 1995	(La,Ce)(Ni,Al) ₅ LaNi ₅ LaNi ₅	3-5 10 10	50-80 150 300	4×1 3×1 7×1	-- -- --	-- -- --	Élec. Élec. Lampes halogène- quartz	Eau Eau Air	4.7 4.5 9.8	1.4-1.64 1.4 0.72	3.2 3 8
Shmal'ko 1999B	MmNi ₅	15	400	1	25	327	Élec.	--	1.6	--	--
Da Silva 1993	FeTi	10	100	3×1	20	250	Eau, élec.	Eau	3×1	0.44	0.42 $\eta = 3-4\%$
Nomura 1983	LaNi ₅	--	12-18	--	27	90	--	--	8.17	21.6	--
Nomura 1979	LaNi ₅	--	--	2×1	20	80	Eau	Eau	2×0.7	--	-- $\eta = 7.7\%$
Golben 1983	LaNi _{4.9} Al _{0.1} LaNi ₅ MmNi _{4.5} Al _{0.5} MmNi _{4.15} Fe _{0.85}	3.5	34.5	2×4	20	75	Eau	Eau	4.72	2.4	-- $\eta = 5.5\%$
Golben 2001	--	20	340	1	90	400	Élec.	Air	--	0.33	--
Muthukumar 2005	MmNi _{4.6} Al _{0.4}	5	43.8	1	20	95	Eau	Eau	--	--	-- $\eta = 7.3\%$
Bowman 2003	LaNi _{4.78} Sn _{0.22}	0.6	50	6×1	17	197	Élec.	Radia- teur	--	5.9	0.364
van Mal 1972	LaNi ₅	4	45	3×1	17	137	Élec.	Eau	3×0.31	0.5	1
Feng 1995	Ti _{0.77} Zr _{0.23} (MnCrCu) ₂ LaNi ₅	3 3	22 26	1 1	18 14.5	90 95	Eau Eau	Eau Eau	0.8 0.8	0.53 1.34	-- --

¹ Alliages formant des hydrures,

² Nombre de réacteurs du même hydrure × Nombre d'étages,

³ Méthodes de chauffage et de refroidissement des réacteurs d'hydrure,

⁴ Puissance (kW) et pour quelques compresseur: Efficacité mentionnée η (%)

Références du chapitre 2

BOWMAN Jr., R.C. **2003**. «Development of metal hydride beds for sorption cryocoolers in space applications». Journal of Alloys and Compounds. Vol. 356-357: pp. 789-793.

DA SILVA, E.P. **1993**. «Industrial prototype of a hydrogen compressor based on metallic hydride technology». International Journal of Hydrogen Energy. Vol. 18: pp. 307-311.

FENG, Z., Deyou, B., Lijun, J., Liang, Z., Xiaoyu, Y. et Yiming, Z. **1995**. «Metal hydride compressor and its application in cryogenic technology». Journal of Alloys and Compounds. Vol. 231. pp. 907-909.

FREEMAN, B.D., Ryba, E.L., Bowman Jr., R.C. et Phillips, J.R. **1997**. «Progress toward the development of hydrogen sorption cryocoolers for space applications». International Journal of Hydrogen Energy. Vol. 22: pp. 1125-1131.

GOLBEN, M. et DaCosta, D.H. **2002**. «Disproportionation resistant alloy development for hydrogen compression». Dans Proceedings of the 2002 U.S. DOE Hydrogen Program Review, NREL/CP-610-32405. 5pp.

GOLBEN, M. et DaCosta, D.H. **2001**. «Advance Thermal Hydrogen Compression». Dans Proceedings of the 2001 DOE Hydrogen Program Review, NREL/CP-570-30535. 11pp.

GOLBEN, P.M. **1983**. «Multi-stage hydride-hydrogen compressor». Dans 18th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference (Orlando FL, 21-26 aout 1983). Vol. 4: pp. 1746-1753.

IVANOVSKY, A.I., Kolosov, V.I., Lototsky, M.V. Solovey, V.V., Shmal'ko, Y.F. et Kennedy, L.A. **1996**. «Metal hydride thermosorption compressors with improved dynamic characteristics». International Journal of Hydrogen Energy. Vol. 21: pp. 1053-1055.

MUTHUKUMAR, P., Prakash Maiya, M. et Srinivasa Murthy, S. **2005**. «Experiments on a metal hydride based hydrogen compressor». International Journal of Hydrogen Energy. Vol. 30: pp. 879-892.

MUTHUKUMAR, P., Prakash Maiya, M. et Srinivasa Murthy, S. **2002**. «Parametric studies on a metal hydride based single stage hydrogen compressor». International Journal of Hydrogen Energy. Vol. 27. pp. 1083-1092.

NOMURA, K., Akiba, E. et Ono, S. **1983**. «Development of a metal hydride compressor». Journal of Less-Common Metals. Vol. 89: pp.551-558.

NOMURA, K., Ishido, Y. et Ono, S. 1979. «A novel thermal engine using metal hydride». Energy conversion. Vol. 19: pp. 49-57.

RAJENDRA PRASAD, U.A., Prakash Maiya, M. et Srinivasa Murthy, S. 2003. «Parametric studies on a heat operated metal hydride based water pumping system». International Journal of Hydrogen Energy. Vol. 28: pp. 429-436.

SANDROCK, G. et Bowman, R.C. 2003. «Gas-based hydride applications : recent and future needs». Journal of Alloys and Compounds. Vol. 356-357: pp. 794-799.

SANDROCK, G. 1999. «A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view». Journal of Alloys and compounds. Vol. 293-295: pp. 877-888.

SHMAL'KO, Y.F., Ivanovsky, A.I., Lototsky, M.V., Kolosov, V.I. et Volosnikov, D.V. 1999A. «Sample pilot plant of industrial metal-hydride compressor». International Journal of Hydrogen Energy. Vol. 24: pp. 645-648.

SHMAL'KO, Y.F., Ivanovsky, A.I., Lototsky, M.V., Karnatsevich, L.V. et Milenko, Y.Y. 1999B. «Cryo-hydride high-pressure hydrogen compressor». International Journal of Hydrogen Energy. Vol. 24: pp. 649-650.

SOLOVEY, V.V., Ivanovich, A.I., Kolosov, V.I. et Shmal'ko, Y.F. 1995. «Series of metal hydride high pressure hydrogen compressors». Journal of alloys and Compounds. Vol. 231: pp. 903-906.

VAN MAL, H.H. et Mijnheer, A. 1972. Hydrogen refrigerator for the 20 K region with a LaNi₅ hydride thermal absorption compressor for hydrogen, Dans Proceedings of the 4th International Cryogenic Engineering Conference, (IPC Science and Technology Press, Guildford, UK), p. 122.

VANHANEN, J.P., Hagström, M.T. et Lund, P.D. 1999. «Combined hydrogen compressing and heat transforming through metal hydrides». International Journal of Hydrogen Energy. Vol. 24: pp. 441-448.

Chapitre 3.

Généralités

3.1. Définition des hydrures métalliques

Selon le *Petit Larousse illustré 2005*, un hydrure est la «combinaison de l'hydrogène avec un élément plus électropositif». Le *Petit Robert 2005* donne une définition plus large qui inclut tous les composés chimiques contenant de l'hydrogène. Presque tous les éléments (M) forment des hydrures binaires MH_x où $x = 0.5-3$. On retrouve trois catégories principales d'hydrures selon le type de lien qui unit l'hydrogène aux atomes voisins: les hydrures sont dits ioniques, covalents ou métalliques (interstitiels, de transition), voir figure 3.1.

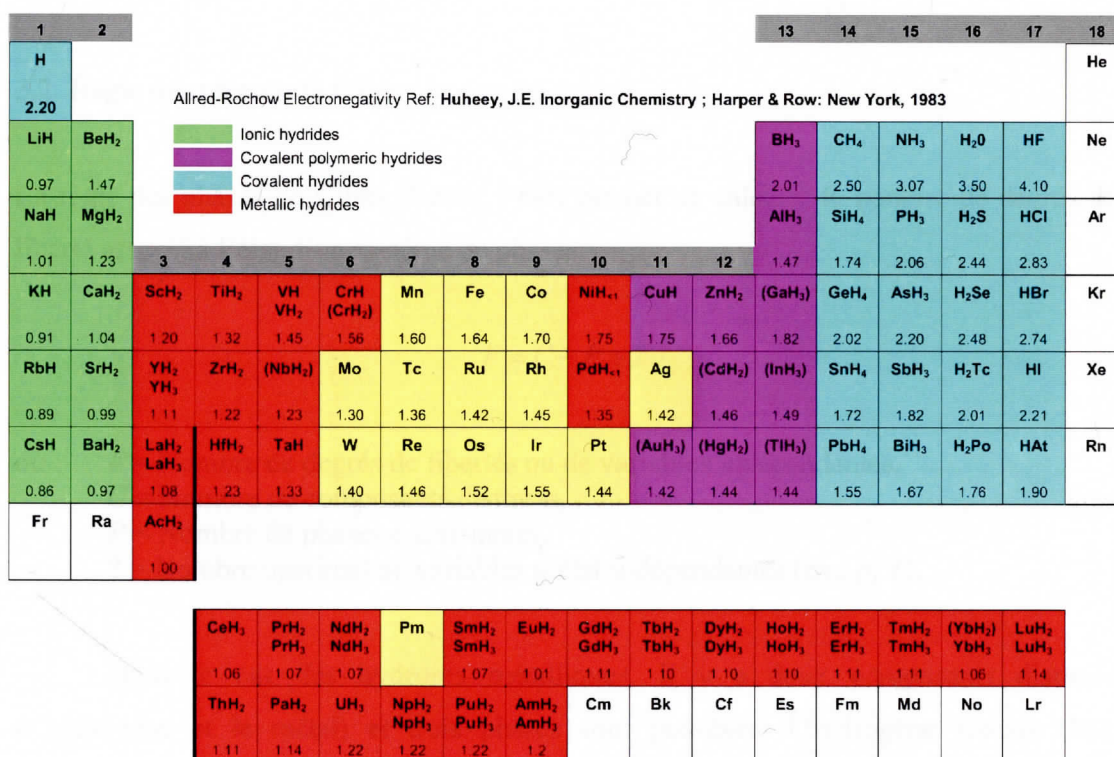


Figure 3.1. Tableau périodique indiquant la nature des hydrides binaires formés
Le tableau présente aussi une échelle d'électronégativité (HYDROPÔLE, Rittmeyer 1995, Huheey 1983). Les éléments dont l'électronégativité est située entre 1.35 et 1.82 forment des hydrides instables à quelques exceptions près (V, Cr).

Les éléments alcalins et les alcalinoterreux forment des hydrures ioniques où l'hydrogène se comporte comme un halogène. L'ammoniac, les hydrocarbures et les silanes sont des hydrures covalents. La plupart des terres rares (lanthanides, actinides) et

une grande partie des métaux de transition ainsi que leurs alliages forment des hydrures métalliques interstitiels, habituellement réversibles, comme ceux que nous utilisons dans ce projet. Dans la région centrale du tableau périodique (colonnes 6 à 10), les éléments forment des hydrures très instables dont plusieurs (Ni, Pt, Ru) catalysent la réaction de dissociation de l'hydrogène ($H_2 \rightarrow 2H$). Les alliages permettant le stockage réversible de l'hydrogène sont habituellement obtenus en combinant un élément formant un hydrure stable (colonnes 2, 3, 4 du tableau périodique ou terre rare) avec un métal de transition formant un hydrure instable et d'électronégativité plus élevée. Les hydrures formés de cette manière combinent généralement de grandes capacités de stockage d'hydrogène et des cinétique rapides.

3.2. Règle des phases de Gibbs

La règle des phases de Gibbs (Lewis 1994) permet de calculer le nombre de degrés de liberté associé à l'état d'un système de phases:

$$F = C - P + 2,$$

où : F = Nombre de degrés de libertés ou de variables indépendantes,
 C = Nombre de composants distincts,
 P = Nombre de phases coexistantes,
 2 = Nombre maximal de variables d'état indépendantes (ex.: p , T).

Dans le cas des hydrures métalliques, il y a deux composants distincts (l'hydrogène et le métal) et trois phases sont possibles: l'hydrogène gazeux (H_2), l'hydrogène en solution solide dans le métal (phase α) et l'hydrure (phase β). Ainsi, la coexistence de ces trois phases dépend d'une seule variable indépendante qui est soit la pression ou la température:

$$F = 2 - 3 + 2 = 1.$$

3.3. Isothermes PCT et loi de van't Hoff

La présence d'une seule variable indépendante se traduit à l'intérieur du diagramme de phase PCT (pression-composition-température) par la présence d'un plateau de pression (ou de température) appelé *plateau d'équilibre*. On peut faire une analogie entre ce plateau et le point d'ébullition d'un liquide. Le lien entre la pression et la température, dans cet état où les trois phases coexistent, est décrit par la règle de van't Hoff (Dantzer 1997):

$$\ln \left(\frac{P_{1/2,r}}{1 \text{ atm}} \right) = \frac{\Delta H_r}{R_g T} - \frac{\Delta S_r}{R_g}$$

où ΔH_r et ΔS_r sont respectivement l'enthalpie et l'entropie de la réaction (indice r = soit absorption ou désorption). La figure 3.2 présente des isothermes schématisées à deux températures et un diagramme d'un cycle de compression où la désorption est stimulée par le chauffage de l'hydruire, lequel produit un rehaussement des plateaux.

Lorsque le matériau utilisé pour stocker l'hydrogène n'est pas homogène, par exemple, si un alliage AB_5 n'a pas été recuit, le plateau est plus incliné. Il existe plusieurs modèles, implémentés sur base empirique, qui visent à reproduire la pente et la courbure des plateaux soit en supposant une distribution gaussienne des paramètres ΔH_r et ΔS_r (Lacher 1937, Lototsky 2003) ou en ajoutant à l'équation de van't Hoff une fonction dépendante de la composition $f_r(x_H)$ où x_H est la fraction de la concentration d'hydrogène à la saturation h_s . Par exemple, Dehouche (1998) emploie:

$$\ln \frac{P_{e,r}}{1 \text{ atm}} = \frac{\Delta H_r}{R_g T} - \frac{\Delta S_r}{R_g} + f_r(x_H),$$

où $P_{e,r}$ est la pression d'équilibre correspondant à la concentration x_H et:

$$f_r(x_H) = \sum_{i=1}^9 a_{r,i} \tan^i \pi (x_H - 1/2).$$

où les paramètres empiriques $a_{r,j}$ sont obtenus par régression.

Dans notre article II, nous proposons de remplacer $f_r(x_H)$ par une fonction utilisant un nombre plus restreint de paramètres ajustables pour faciliter la comparaison avant/après le cyclage:

$$f_r(x_H) = \frac{1}{2} g_r \left(x_H - \frac{1}{2} \right) \left[\frac{a_r}{x_H} + \frac{1-a_r}{1-x_H} \right]$$

où g_r représente la pente et a_r pondère les courbures des isothermes à la droite et à la gauche du plateau.

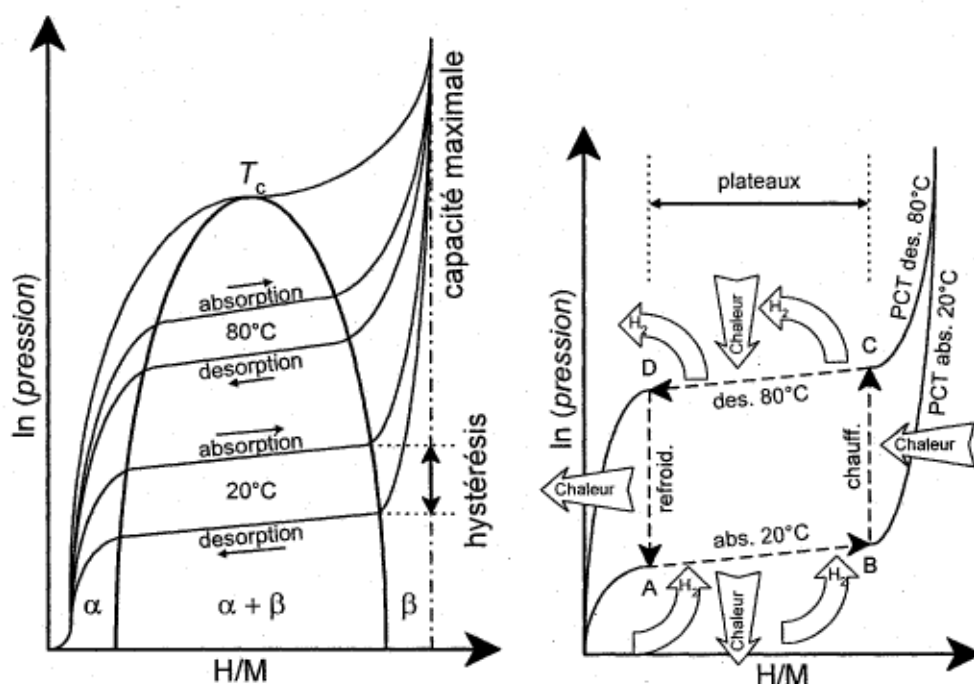


Figure 3.2. Isothermes de pression-composition (PCT) et cycle de compression. À gauche, schéma des PCT d'un hydruure AB_5 à deux températures. Le décalage entre les pressions d'équilibre d'absorption et de désorption à une température et une composition données est l'hystérésis. À droite, un cycle de compression en quatre étapes AB: absorption suivant le plateau à basse Température, BC: chauffage, CD: désorption suivant le plateau à haute température puis DA: refroidissement.

À l'approche d'une température critique T_c le plateau se fait de plus en plus étroit et il devient difficile de distinguer l'hydrogène en solution dans la structure du métal de

l'hydrogène gazeux. La largeur du plateau correspondant à la solubilité de la phase mixte $\alpha + \beta$ est liée à un exposant critique $\beta \sim 0.5$ (De Ribaupierre 1975, Griessen 2003), de sorte que:

$$h_s \propto (T_c - T)^\beta$$

Lorsque la pression et la température sont éloignées des conditions du plateau d'équilibre, le matériau essaie de régénérer l'état où une seule phase solide existe. Si $p > p_e$ alors l'alliage absorbera l'hydrogène (absorption); si $p < p_e$ alors l'hydruure libérera l'hydrogène (désorption). La pression d'équilibre d'absorption est légèrement plus haute que celle de désorption. Cet écart appelé l'hystérésis, n'est pas encore clairement expliqué (Dantzer 1997): il s'agirait soit de déformation plastiques du matériau (Balasubramaniam 1997, Rabkin 2003) ou de conditions d'équilibre non-respectées lors des mesures (Goodell 1980). On le calcule soit comme une contribution à l'enthalpie (ΔH) ou à l'entropie (ΔS) de la réaction. Dans les deux cas, le résultat est légèrement dépendent de la température (Hagström 1998):

$$hyst_{\Delta H} = \frac{R_g T}{2} \ln \left(\frac{p_{abs}}{p_{des}} \right) = \frac{\Delta H_{abs} - \Delta H_{des}}{2} \quad (\text{Dantzer 1997, Balasubramaniam 2003})$$

ou

$$hyst_{\Delta S} = \ln \left(\frac{p_{abs}}{p_{des}} \right) = \frac{\Delta S_{des} - \Delta S_{abs}}{R_g} \quad (\text{Sandrock 1999, SNL 2006}).$$

3.4. Capacité d'hydrogénation

La capacité d'un hydruure métallique est la quantité d'hydrogène absorbée divisée par une quantité volumétrique, gravimétrique ou molaire de métal, d'alliage ou d'hydruure. La capacité volumétrique des hydruures est du même ordre que celle de l'hydrogène liquide qui est de 70 kg/m³ (figure 3.3). En pratique, la capacité volumétrique dépend de l'état de compaction des poudres d'hydruure. En laboratoire, l'usage de la capacité molaire ou massique est un choix logique:

$$\text{Capacité molaire: } C_{H/M} = \frac{n_H}{n_M} \text{ ou: } C_{H/f.u.} = \frac{n_H}{n_{AB_n}}$$

$$\text{Capacité massique: } C_{H/MH\text{-pds}\%} = \frac{m_H}{m_{AB_nH_x}} \times 100\% \text{ ou: } C_{H/M\text{-pds}\%} = \frac{m_H}{m_{AB_n}} \times 100\%$$

où n_H est le nombre d'atomes d'hydrogène, n_M est le nombre d'atomes de métal, f.u. est une *formule unitaire* de l'alliage, p. ex.: LaNi_5 . Dans les composés AB_nH_x , l'indice x est égal à $C_{H/f.u.}$. Les variables m représentent les masses des composants indiqués en indice.

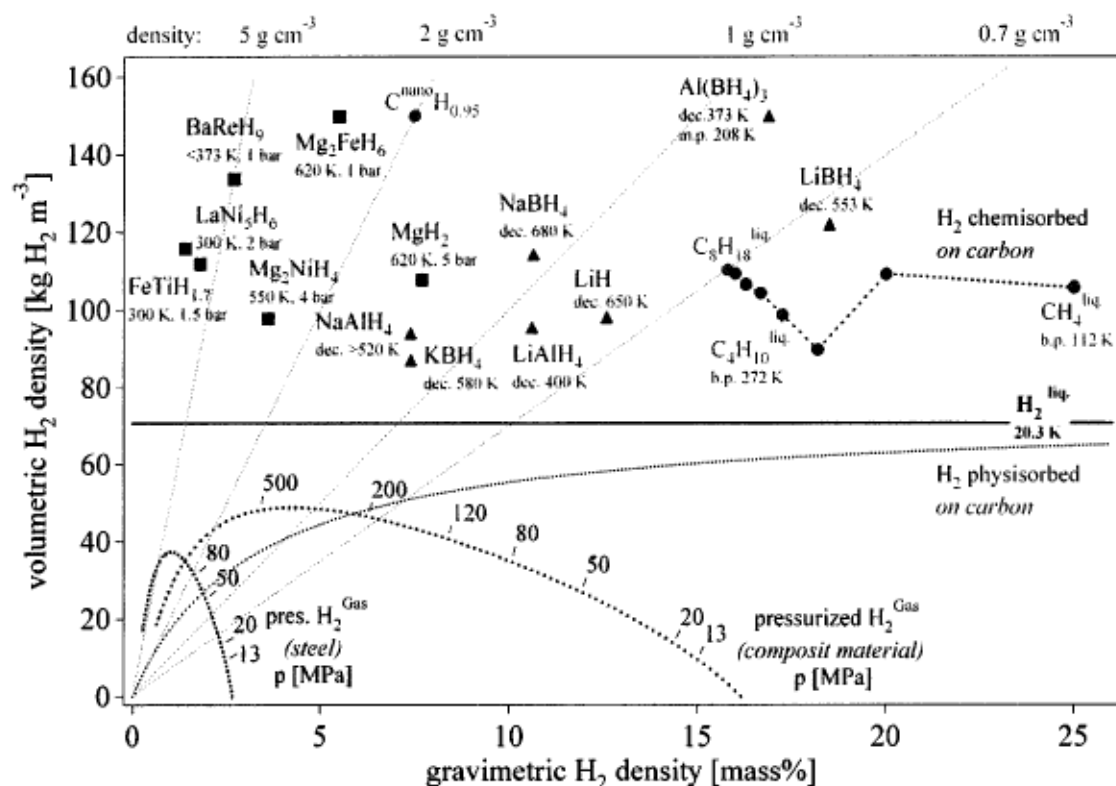


Figure 3.3. Capacité volumétrique et gravimétrique des hydrures et des autres méthodes de stockage de l'hydrogène (Züttel 2004).

Plusieurs de ces capacités de stockage peuvent être surestimées en ne tenant pas compte du volume ou la masse de l'enceinte du réservoir ou en négligeant le fait que les hydrures sont souvent utilisés sous forme de poudre non-compactée.

Chacune des notations comporte ses avantages. La notation H/M est très répandue. Dans les applications de transport, la capacité massique par rapport au réservoir plein joue un rôle important qui justifie l'usage de la notation H/MH-pds%. Par contre, cette notation est ambiguë lorsque la capacité maximale de l'alliage n'est pas parfaitement connue. C'est pourquoi, dans cette étude, nous calculons systématiquement la capacité avec la formule de $C_{H/M\text{-pds}\%}$ (exprimée en H-pds%) pour laquelle la masse apparaissant au dénominateur est directement pesée au laboratoire. La capacité peut être convertie de H/M-pds% en H/f.u. en multipliant par la masse molaire de l'alliage, puis de H/f.u. en H/M en multipliant par le nombre d'atomes de métal par formule unitaire.

3.5. Mécanisme réactionnel et modèles cinétiques

La cinétique des réactions d'absorption et de désorption fait l'objet de plusieurs modèles déployés dans (Ron 1999, Suda 1980, Mayer 1987, Martin 1996, Inomata 1998, Wang 1996, Li 2004). Le phénomène qui contrôle le débit de réaction varie selon le type d'hydrure. D'après Martin (1996) et Wang (1996), ces réactions se produisent en cinq étapes. Lors de l'absorption:

- (1) L'hydrogène gazeux H_2 diffuse vers la surface du solide,
- (2) L'hydrogène est adsorbé sur le métal $H_2(g) + M \rightarrow H_2-M$,
- (3) L'hydrogène se décompose en atomes $H_2 \rightarrow H + H$,
- (4) L'hydrogène en solution H diffuse à travers la couche d'hydrures,
- (5) L'hydrogène réagit avec le métal: $H + M(\alpha) \rightarrow MH(\beta)$.

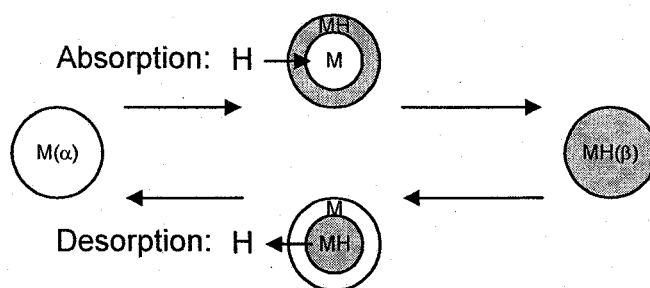


Figure 3.4. Modèle sphérique (Martin 1996)

Le processus inverse se produit à la désorption (de 5 à 1) sauf qu'à l'étape 4, l'hydrogène diffuse alors dans la partie de l'échantillon qui n'est plus saturée d'hydrogène. La figure 3.4 présente un modèle sphérique idéalisé des étapes 4 et 5 mais le processus réel peut s'apparenter plutôt à un modèle de nucléation et croissance de la phase hydrure (Inomata 1998). Selon Wang (1996), le processus qui contrôle la cinétique d'absorption dans certains matériaux AB₅ est le changement de phase à l'interface ($\alpha \rightarrow \beta$). Dans la plupart des modèles cinétiques, un processus d'Arrhenius représente l'effet de la température T et les contributions des paramètres pression p_g et concentration de l'hydrogène dans l'alliage x_H sont multipliées.

$$\frac{dx_H}{dt} = k(T) \cdot f(p_g) \cdot h(x_H)$$

Le gradient entre la pression de l'hydrogène gazeux et la pression du plateau d'équilibre stimule la réaction. Cependant $f(p_g)$ dépend du modèle considéré, ce qui complique l'interprétation des résultats (Ron 1999). Le facteur $h(x_H)$ traduit l'effet de la disponibilité des réactifs (alliage et hydrure) et dépend de la géométrie supposée du front de réaction (Li 2004). Dans notre article III, nous avons utilisé le modèle de Mayer (1987) qui exprime $h(x_H)$ comme la quantité totale de réactif disponible au premier ordre:

$$\text{Absorption : } \frac{dx_H}{dt} = k_0 \cdot \exp(-E_a / R_g T) \cdot \ln(p_g / p_{e,abs}) \cdot (1 - x_H),$$

$$\text{Désorption : } \frac{dx_H}{dt} = k_0 \cdot \exp(-E_a / R_g T) \cdot \frac{p_g - p_{e,des}}{p_{e,des}} \cdot x_H.$$

Plusieurs modèles sphériques correspondent au mécanisme présenté à la figure 3.4 (Martin 1996, Dehouche 1998) avec différentes dépendances sur la pression et la température. Voici le modèle de Dehouche (1998):

$$\text{Absorption : } \frac{dx_H}{dt} = \frac{4\pi D_0}{n_{Hsat} R_g T} \exp(-E_a / R_g T) \cdot \frac{p_g - p_{e,abs}}{(1 - x_H)^{-1/3} - 1},$$

$$\text{Désorption : } \frac{dx_H}{dt} = \frac{4\pi D_0}{n_{Hsat} R_g T} \exp(-E_a / R_g T) \cdot \frac{p_g - p_{e,des}}{x_H^{-1/3} - 1}.$$

3.6. Prédiction des paramètres thermodynamiques

Il est difficile de calculer théoriquement la stabilité d'un hydrure (ΔH) ou sa capacité d'après les atomes qui le composent et la structure cristalline envisagée car un grand nombre de facteurs influencent ces propriétés. Toutefois, le changement d'entropie ΔS correspond environ à la perte de degré de liberté de l'hydrogène lors de l'absorption: théoriquement $\Delta S \sim S^0 = -0.130$ kJ/molK (Andreasen 2004). Plus un hydrure est stable, plus l'énergie de liaison ΔH est négative et il faut alors chauffer l'hydrure à une température plus élevée pour en retirer l'hydrogène à une pression donnée. La stabilité d'un hydrure peut être calculée d'après les énergies des électrons de valence et de Fermi (Griessen 1984). La règle de Miedema (Miedema 1973, Van Mal 1974, Herbst 2002) de la *stabilité inverse* calcule l'enthalpie de réaction en tenant compte des enthalpies de formation des hydrures et de l'alliage, par exemple:

$$\Delta H_{AB_nH_{2m}} = \Delta H_{AH_m} + \Delta H_{B_nH_m} - \Delta H_{AB_n}$$

Dans cet exemple, l'atome A, le plus électropositif, forme un hydrure plus stable que l'élément B: $\Delta H(AH_m) < 0$ et $\Delta H(AH_m) < \Delta H(B_nH_m)$. Plus le composé non-hydrure (AB_n) est stable, moins l'absorption d'hydrogène lui permet d'augmenter sa stabilité. Cela rend donc l'hydrure formé moins stable. La stabilité peut aussi être estimée par interpolation entre les enthalpies de réactions des hydrures binaires formés par les atomes de l'alliage (Oesterreicher 1981). Nous inspirant de ce principe, nous avons formulé les compositions de nos hydrures d'après des moyennes pondérées des ΔH ou des $\ln(p_{1/2})$ d'alliages semblables. Par exemple:

$$\Delta H_{LaNi_{5-x}M_x} = \left(\frac{x-q}{p-q} \right) \Delta H_{LaNi_{5-p}M_p} + \left(\frac{p-x}{p-q} \right) \Delta H_{LaNi_{5-q}M_q}.$$

Pour les matériaux AB₅ et les AB₂ le changement d'enthalpie, la pression des plateaux et la capacité sont estimés d'après les principales propriétés des éléments composant ces alliages: rayon atomique, nombre d'électrons de valence et électronégativité (Shuang 1999, Kandavel 2007). La pression du plateau de désorption à 25°C d'alliages (La,Ce,Pr,Nd)Ni₅ est aussi calculée en comparant empiriquement l'effet des différentes compositions (Valøen 2000):

$$\ln p_{eq,des[MmNi_5]} = 10.60 - 5.70x_{Ce} - 10.03x_{La} - 8.84x_{Pr} - 7.40x_{Nd}$$

où x_{Ce} , x_{La} , x_{Pr} , x_{Nd} sont les concentrations respectives des différents éléments dont le total doit être égal à 1. Ce calcul est validé pour x_{Ce} , x_{Pr} et $x_{Nd} < 0.18$.

3.7. Principaux types d'hydrures

Le tableau 3.1 met en comparaison quelques hydrures typiques de différents groupes.

Tableau 3.1. Catégories d'hydrures (Ivey 1983, SNL 2006)

	Capacité massique (H-pds%)	Température pour plateau à 1 atm (°C)	Plateau à 25°C (atm)	Pente	Hystérésis	Cinétique	Résistance cyclage et corrosion	Coût
AB ₅ -H _{3,7}	1.2 à 1.9	-100 à 200	Max ~100	Faible	Moyen	Rapide	+ 10000 cycles	Élevé
LaNi ₅	1.4	12	1.8					
CeNi ₅	1.4	-73	81					
AB ₂ -H _{3,6}	1.5 à 2.0	-100 à 200	Max ~200	Moyenne	Faible	Rapide	Bonne	Moyen
TiCr _{1,8}	2.43	-91	182					
ZrMn ₂	1.77	167	0.001					
AB-H ₂	Max 2.0	0 à 200	Max ~ 20	Moyenne	Élevé	Lente	Moyenne	Faible
TiFe	1.86	-8	4.1					
ZrNi	1.85	292	(4×10 ⁻³)					
Mg-H ₂	6.7	280 à 350	--	Nulle	Élevé	Lente nécessite catalyseurs	+ 1000 cycles	Faible
Mg ₂ Ni-H ₄	3.5	250 à 350	--	Faible	Élevé	Modérée	Bonne	Moyen
Complexes		100 à 200	--	Deux plateaux	Élevé	Modérée avec catalyseurs	Faible	--
NaAl-H ₄	7.5							
LiB-H ₄	18							

Étant donné les objectifs du projet, nous avons concentré nos efforts sur les matériaux de type AB_5 et AB_2 , jugés les plus favorables au niveau de leurs cinétiques, de la flexibilité de leurs propriétés (multiples substitutions possibles), de leur plage de fonctionnement (p , T), de leur facilité d'activation et de leur résistance au cyclage. En contrepartie, ces matériaux ne sont pas les plus performants au niveau de la densité de stockage d'hydrogène par unité de masse avec une capacité réversible limitée à 1.0-1.5 H-pds%.

Références du chapitre 3.

ANDREASEN, A. **2004**. «Predicting formation enthalpies of metal hydrides». Risø National Laboratory (Danemark). ISBN 87-550-3382-2: 33 pp.
Lien: <http://www.risoe.dk/rispubl/AFM/ris-r-1484.htm>.

BALASUBRAMANIAM, R. **1997**. «Hysteresis in metal-hydrogen systems». Journal of Alloys and Compounds. Vol. 253-254: pp. 203-206.

DANTZER, P. **1997**. «Metal Hydride Technology: A Critical Review». Dans Topics in Applied Physics: Hydrogen in Metals III. Springer (New York). Vol. 73: pp. 279-340.

DEHOUCHE, Z., de Jong, W., Willers, E., Isselhorst, A. et Groll, M. **1998**. «Modelling and simulation of heating/air conditioning systems using the multi-hydride thermal-wave concept». Applied Thermal Engineering. Vol. 18: pp. 457-480.

DE RIBAUPIERRE, Y. et Manchester, F.D. **1975**. «Experimental study of the critical-point behaviour of the hydrogen in palladium system : III. Spinodal curves and isotherm relations». Journal of Physics C: Solid State Physics. Vol. 8: pp. 1339-1358.

GOODELL, P.D. et Sandrock, G.D. **1980**. «Kinetic and dynamic aspects of rechargeable metal hydrides». Journal of Less-Common Metals. Vol. 73: pp. 135-142.

GRIESSEN, R. et Züttel, A. **2003**. «Critical behaviour, fluctuations and H-H interaction». Science and Technology of Hydrogen in Metals (Chap. 4). 35 pp.
Lien (2007): <http://www.nat.vu.nl/CondMat/griessen/STofHinM/STHM.htm>.

GRIESSEN R. et Driessen, A. **1984**. «Heat of formation and band structure of binary and ternary metal hydrides». Physical Review B. Vol. 30(8): pp. 4372-4381.

HAGSTRÖM, M.T., Vanhanen J.P. et Lund, P.D. **1998**. «AB₂ metal hydrides for high-pressure and narrow temperature interval applications». Journal of alloys and compounds. Vol. 269: pp. 288-293.

HERBST, J.F. **2002**. «On extending Miedema's model to predict hydrogen content in binary and ternary hydrides». Journal of Alloys and Compounds. Vol. 337: pp. 99-107.

HUHEEY, J.E. **1983**. Inorganic Chemistry: Principles of Structure & Reactivity (3ème édition). Harper & Row (New-York). SBN: 0060429879: 936 pp.

HYDROPÔLE (*Swiss Hydrogen Association*).

Lien (2007): www.hydropole.ch. Rubrique: «H₂ storage».

INOMATA, A., Aoki, H. et Miura, T. **1998**. «Measurement and modelling of hydriding and dehydriding kinetics». Journal of Alloys and Compounds. Vol. 278: pp. 103-109.

IVEY, D.G. et Northwood, D.O. **1983**. «Storing energy in metal hydrides: a review of the physical metallurgy». Journal of Materials Science. Vol. 18: pp. 321-347.

LACHER, J.R. **1937**. «A Theoretical Formula for the Solubility of Hydrogen in Palladium». Dans Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences (20 août). Vol. 161(907): pp. 525-545.

LEWIS, E.A. **1994**. «Palladium-Hydrogen System – Structures near phase transition and critical points». Platinum Metals Review. Vol. 38:112-118.

LI, Q., Lin, Q. et Chou, K.-C. **2004**. «A study on the hydriding-dehydriding kinetics of Mg_{1.9}Al_{0.1}Ni». Journal of Materials Science. Vol. 39: pp. 61-65.

LOTOTSKY, M.V., Yartys, V.A., Marinin, V.S. et Lototsky, N.M. **2003**. «Modelling the phase equilibria in metal-hydrogen systems». Journal of Alloys and Compounds. Vol. 356-357: pp.27-31.

MARTIN, M., Gommel, C., Bockhart, C. et Fromm, E. **1996**. «Absorption and desorption kinetics of hydrogen storage alloys». Journal of Alloys and Compounds. Vol. 238 : pp. 193-201.

MAYER, U., Groll, M. et Supper, W. **1987**. «Heat and mass transfer in metal hydride reaction beds: experimental and theoretical results». Journal of the Less-Common Metals. Vol. 131: pp. 235-244.

MIEDEMA, A.R. **1973**. «Which intermetallic compounds of transition metals form stable hydrides?». The electronegativity parameter for transition metals: Heat of formation and charge transfer in alloys». Journal of the Less Common Metals. Vol. 32: pp. 117-136.

OESTERREICHER, H. 1981. «Hydrides of intermetallic compounds». Applied Physics. Vol. 24: pp. 169-186.

RABKIN, E. et Skripnyuk. 2003. «On pressure hysteresis during hydrogenation of metallic powders». Scripta Materialia. Vol. 49: pp. 477-483.

RITTMEYER, P. et Wietelmann, U. 1989. Chap.: «Hydrides». Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ème edition. Wiley-VCH (New-York). Vol. A13: pp. 199-226.

RON, M. 1999. «The normalized pressure dependence method for the evaluation of kinetic rates of metal hydride formation/decomposition». Journal of Alloys and Compounds. Vol. 283: pp. 178-191.

SANDROCK, G.D. 1999. «A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view». Journal of Alloys and Compounds. Vol. 293-295: pp. 877-888.

SHUANG, Z., Qin, L., Ning, C., Li, M. et Wen, Y. 1999. «Calculation and prediction for the hydriding properties of $\text{LaNi}_{5-x}\text{M}_x$ alloys». Journal of Alloys and Compounds. Vol. 287: pp. 57-61.

SNL (Sandia National Laboratory). 2006. Hydride Information Center.
Lien (2007): <http://hydpark.ca.sandia.gov>. Rubrique «Data Bases»

SUDA, S., Kobayashi, N et Yoshida, K. 1980. «Reaction kinetics of metal hydrides and their mixtures». Journal of the Less-Common Metals. Vol 73: pp. 119-126.

VALØEN, L.O., Zaluska, A., Zaluski, L., Tanaka, H., Kuriyama, N., Ström-Olsen, J.O. et Tunold, R. 2000. «Structure and related properties of $(\text{La,Ce,Nd,Pr})\text{Ni}_5$ alloys». Journal of Alloys and Compounds. Vol. 306: pp. 235-244.

VAN MAL H.H., Buschow, K.H.J. et Miedema, A.R. 1974. «Hydrogen absorption in LaNi_5 and related compounds: Experimental observations and their explanation». Journal of the Less-Common Metals. Vol. 35 : pp. 65-76.

WANG, X. et Suda, S. 1996. «A kinetic study on the formation of $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$, $\text{MmNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ hydrides». Journal of Chemical Engineering of Japan. Vol. 29(2): pp. 223-228.

ZÜTTEL, A., Wenger, P., Sudan, P., Mauron, P. et Orimo, S-i. 2004. «Hydrogen density in nanostructured carbon, metals and complex materials». Materials Science and Engineering. Vol. B108 : pp. 9-18.

Chapitre 4.

Conception du compresseur

Le volet principal de cette thèse est la conception et la fabrication d'un compresseur prototype. Celui-ci a été élaboré en plusieurs étapes qui sont expliquées dans ce chapitre, en complément de notre article I. Premièrement, nous avons fixé ses paramètres de fonctionnement pour rendre possible sa connexion éventuelle à la sortie d'un électrolyseur. Deuxièmement, nous avons choisi des alliages hydrurables pour occuper chaque étage du compresseur. Ce choix a été réalisé en fonction des paliers de pression recherchés et des propriétés des alliages. Troisièmement, nous avons élaboré l'architecture du prototype que nous avons construit. La conception des réservoirs d'hydrures (réacteurs) et du contrôleur ont occupé une place prédominante dans ce cheminement. Quatrièmement, nous avons fabriqué l'interface et programmé les routines d'acquisition et de contrôle du compresseur.

4.1. Choix des paramètres de fonctionnement

Étant donné le lien indissociable qui existe entre la production et la compression de l'hydrogène, nous avons proposé l'interconnexion d'un électrolyseur et d'un compresseur d'hydrogène basé sur les hydrures métalliques. L'électrolyseur impose alors les conditions à l'entrée du compresseur. Les électrolyseurs alcalins conventionnels sont très répandus dans l'industrie. Fonctionnant généralement entre 60 et 100°C, ils sont dotés d'une efficacité variant entre 60 et 90% (Laurencelle 2001). Ils produisent de l'hydrogène et de l'oxygène saturés d'humidité et contaminés par l'électrolyte en solution (KOH), à une pression de sortie de 1 à 30 atm selon la technologie utilisée (Ulleberg 2003). D'autre part, la technologie plus récente des électrolyseurs à membrane électrolyte polymère (PEM) permet d'atteindre une pression de 200 atm dans les cellules d'électrolyse. Ces électrolyseurs produisent de l'hydrogène et de l'oxygène purs à >99.9% (Barbir 2005).

Néanmoins, nous avons choisi de configurer notre compresseur en nous basant sur les caractéristiques de deux électrolyseurs alcalins installés dans l'*Institut de recherche sur l'hydrogène* (IRH). Ces électrolyseurs de la compagnie *Stuart Energy Systems* fonctionnent entre 70 et 80°C, avec une efficacité de 65-70% et produisent respectivement 1 et 4 m³/h d'hydrogène à 1 atm qu'il est nécessaire de comprimer (à 10

atm) pour permettre sa purification et son stockage (Agbossou 2001, Laurencelle 2001). Nous faisons l'hypothèse qu'il sera bientôt possible d'assécher et de purifier l'hydrogène sans compression préalable (Golben 2002). La pression de sortie de 20 atm convient bien à un stockage stationnaire et c'est aussi la pression d'entrée d'un compresseur à hydrures métalliques développé par la compagnie *Ergenics* dont nous disposons dans les locaux de l'IRH et qui pourrait compléter la compression jusqu'à 300-350 atm. Ainsi, notre compresseur prototype comprime l'hydrogène entre 1 et 20 atm. La figure 4.1 montre schématiquement l'interconnexion du compresseur avec les autres composantes du système.

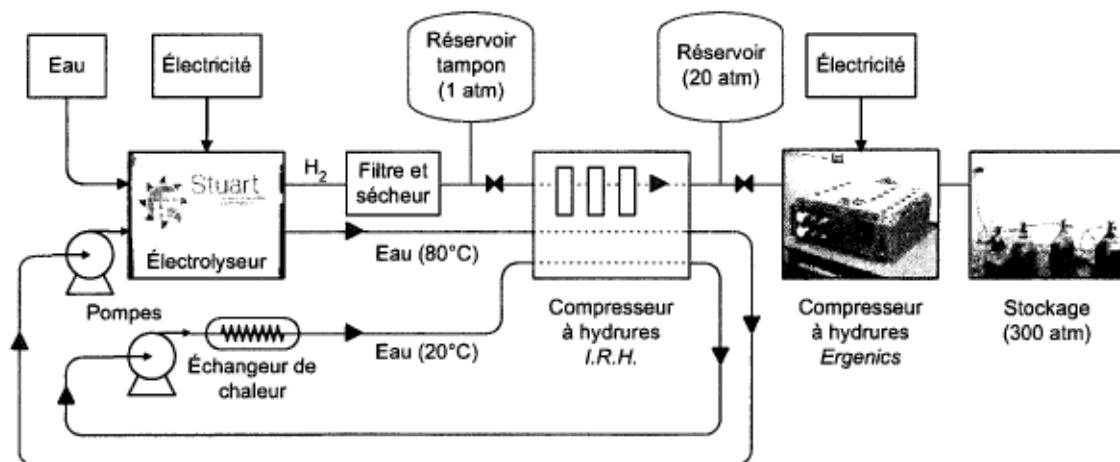


Figure 4.1. Interconnexion électrolyseur-compresseur.

Lorsque la production d'hydrogène par l'électrolyseur est continue, les cellules d'électrolyse maintiennent une température de fonctionnement entre 75 et 80°C grâce à un système de refroidissement à fluide caloporteur (eau). Il serait envisageable d'utiliser cette source de chaleur pour alimenter un compresseur à hydrures métalliques fonctionnant à la même température lors de la désorption, de manière à économiser de l'énergie électrique. Nous fixons donc la température de désorption à 80°C et celle d'absorption à 20°C, par commodité.

Toutefois, pour limiter la complexité du prototype à un niveau réaliste, nous avons décidé de construire un compresseur autonome, ne dépendant pas d'un

électrolyseur pour son alimentation, bien que les paramètres de fonctionnement du compresseur aient été choisis en fonction de cet objectif. L'électrolyseur est donc remplacé par une bouteille d'hydrogène munie d'un régulateur de pression réglé à ~1 atm et deux bains à contrôle thermique équipés de pompes qui maintiennent de l'eau déminéralisée respectivement à ~20°C et ~80°C pour le refroidissement et le chauffage des réacteurs d'hydrures. Nous avons choisi de limiter la masse d'hydrures à 25 g par étage du compresseur à cause de la complexité de la synthèse de grandes quantités d'hydrures et pour limiter le coût du système. Le débit d'hydrogène comprimé devrait alors atteindre 20 L/heure sous de bonnes conditions (en posant une durée de cycle de 10 minutes). Le débit de compression est intermittent et il varie au cours d'un cycle car l'appareil ne comporte qu'un seul réacteur par étage. Il est donc souhaitable d'utiliser des réservoirs tampons à l'entrée et à la sortie.

4.2. Choix des hydrures

Les hydrures AB_5 et AB_2 conviennent à la compression de l'hydrogène et aux applications thermodynamiques des hydrures telles que les pompes à chaleur grâce à leur cinétique de réaction rapide à température ambiante. Ils ont des plateaux peu inclinés et d'hystérésis modérés. La résistance d'un grand nombre de matériaux AB_5 à plusieurs milliers de cycles d'absorption-désorption est clairement démontrée (Golben 2002, Friedlmeier 1995) mais les AB_2 aussi maintiennent de bonnes propriétés après cyclage (Dehouche 2005A). Le défaut principal des AB_2 et AB_5 est leur capacité d'absorption d'hydrogène inférieure à 2 H-pds%. Par contre, dans le cas des AB_5 , l'effet des substitutions sur le positionnement et la largeur des plateaux est remarquablement bien documenté (SNL 2006, Shuang 1999, Uchida 1999).

Il est nécessaire d'utiliser trois étages de compression pour atteindre la pression ciblée de 20 atm. Tenant compte de la progression exponentielle des pressions de plateaux imposée par la loi de van't Hoff, nous utilisons les équations suivantes pour calculer les caractéristiques «idéales» des matériaux de chacun des étages du compresseur que l'on retrouve dans le tableau 4.1:

$$\text{Absorption: } \ln(p_{abs,i} / p_{entrée}) = (i-1) \cdot \frac{\ln(p_{sortie} / p_{entrée})}{n_{étages}} - \frac{\Delta}{2} = (i-1) \cdot \frac{\ln(20)}{3} - 0.3$$

$$\text{Désorption: } \ln(p_{des,i} / p_{entrée}) = i \cdot \frac{\ln(p_{sortie} / p_{entrée})}{n_{étages}} + \frac{\Delta}{2} = i \cdot \frac{\ln(20)}{3} + 0.3$$

où i est l'étage, $n_{étages}$ est le nombre d'étages, Δ compense pour la pente des plateaux et a été fixé à 0.6 de façon à obtenir un espacement suffisant de ceux-ci. Les enthalpies ΔH_r sont calculées en supposant $\Delta S_r = -0.105$ kJ/molK.

Tableau 4.1. Pressions idéales de chaque palier du compresseur.

	Enthalpie ΔH_{des} (kJ/mol)	Pression des. p_{des} (80°C) (atm)	Pression du volume d'échange (atm)	Pression abs. p_{abs} (20°C) (atm)	Enthalpie ΔH_{abs} (kJ/mol)	
	→	Entrée	1	0.74	-31.5	1
1	-33.3	3.66	2.71	2.01	-29.1	2
2	-30.3	9.95	7.37	5.46	-26.6	3
3	-27.4	27.0	20	Sortie	→	

Les enthalpies sont calculées d'après la règle de van't Hoff en posant $\Delta S_r = -0.105$ kJ/molK.

Nous avons en un premier temps sélectionné des alliages AB_5 vendus par la compagnie *Ergenics* pour occuper chaque étage du compresseur, soit $LaNi_{4.7}Al_{0.3}$, $LaNi_5$ et $MmNi_{4.5}Al_{0.5}$ ($Mm = La_{0.27}Ce_{0.50}Pr_{0.14}Nd_{0.04}R_{0.02}$ où R = autres terres rares). Nous avons aussi exploré la possibilité d'ajouter deux étages basés respectivement sur le $MmNi_{4.15}Fe_{0.85}$ et le $Ca_{0.2}Mm_{0.8}Ni_5$ qui permettraient d'atteindre une pression de sortie au-delà de 100 atm (compresseur à 5 étages). La figure 4.2 montre les isothermes PCT de ces matériaux.

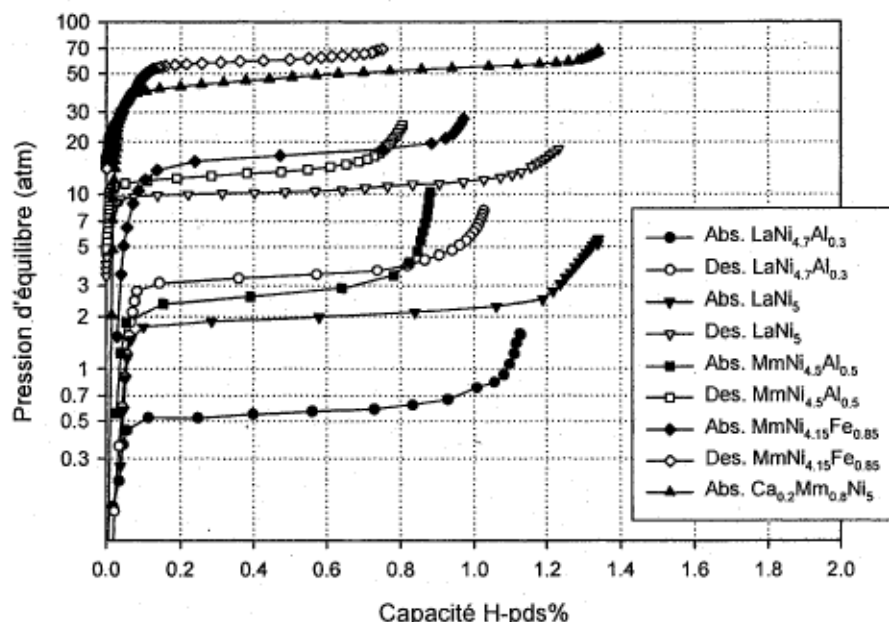


Figure 4.2. Isothermes PCT des matériaux pré-sélectionnés.
Isothermes mesurées à 23°C (symboles pleins) et à 80°C (symboles vides)

4.2.a. Matériau du premier étage du compresseur

Le premier alliage, $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ avait été choisi car l'aluminium (Al) le rend résistant au cyclage (Nishimura 1998). Toutefois, selon nos expériences, il absorbe une faible quantité d'hydrogène (1.1 H-pds%) à une pression de 0.6 atm à température ambiante. Comme en plus, sa cinétique de réaction est un peu lente sous les conditions de l'expérience de compression, nous avons tenté d'abaisser un peu la pression des plateaux en étudiant d'autres alliages (figure 4.3). Sachant que le manganèse a un effet comparable à l'aluminium sur le positionnement des plateaux (Uchida 1999), nous avons synthétisé l'alliage $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.29}\text{Mn}_{0.21}$. Celui-ci avait des pressions de plateau plus basses (0.4 atm à T ambiante) mais il a maintenu une capacité de 1.1 H-pds%. Aussi, sa pression de désorption à 80°C est sensiblement plus basse en partie à cause de son hystérésis élevé, risquant de compromettre l'absorption à l'étage suivant. Les éléments les plus susceptibles de remplacer l'aluminium étant situés près de la diagonale du tableau périodique, nous avons testé le $\text{LaNi}_{4.7}\text{Ge}_{0.3}$ et le $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$. Nos expériences ont

montré que le germanium (Ge) a peu d'effet sur la pression des plateaux et qu'en plus il réduit substantiellement la capacité. Par contre, l'étain (Sn) abaisse les plateaux pour un taux de substitution moindre que l'aluminium: 0.6 atm à température ambiante dans le cas du $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$. Cet alliage absorbe 1.3 H-pds% d'hydrogène et son hystérésis est très faible. Plusieurs références indiquent aussi que ce matériau est l'un des plus résistants au cyclage (Bowman Jr. 1995, Lambert 1992). Nous avons vérifié en détail le comportement de cet alliage en cyclage (jusqu'à 1000 cycles) dans notre article II. Nous avons identifié des changements mineurs dans les isothermes PCT et dans sa structure qui n'affectent pas les cinétiques d'absorption et de désorption; c'est pourquoi nous l'avons finalement choisi.

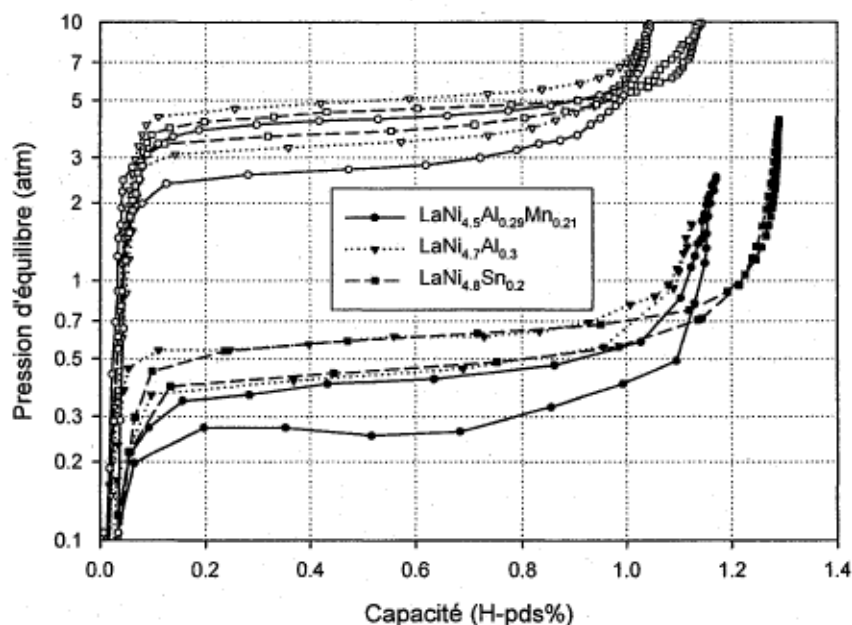


Figure 4.3. PCTs des matériaux utilisables dans le premier étage du compresseur
Isothermes mesurées à 22-23°C (symboles pleins) et à 80°C (symboles vides)

4.2.b. Matériau du second étage du compresseur

Le LaNi_5 est un matériau très intéressant car ses plateaux ont de faibles pentes et ses pressions d'équilibre conviennent très bien au second étage du compresseur. Par contre, sous l'effet du cyclage il se détériore plus rapidement que plusieurs autres alliages AB_5 .

comportant des substitutions (Nishimura 1998, Bowman 1995, Nakamura 2000). Nous avons d'abord envisagé de remplacer ce matériau par un alliage AB_2 (Ti,Zr)(V,Mn)_{1.6-1.8} mais plusieurs problèmes se sont présentés. Malgré une capacité allant jusqu'à 2 H-pds% à l'activation, leur capacité réversible est d'environ 1.4 ou 1.5 H-pds% et la largeur de leurs plateaux se limite à environ 1.2 H-pds% avec des pentes relativement élevées. La figure 4.4 montre les PCTs de l'un de ces matériaux. La synthèse par fusion à l'arc électrique et le recuit (~900°C) de ces matériaux posent aussi problème à cause de la basse température d'ébullition du manganèse (1962°C) en comparaison des températures de fusion des autres éléments. Les résultats de cette étude des alliages AB_2 sont compilés dans un article publié (Dehouche 2005A).

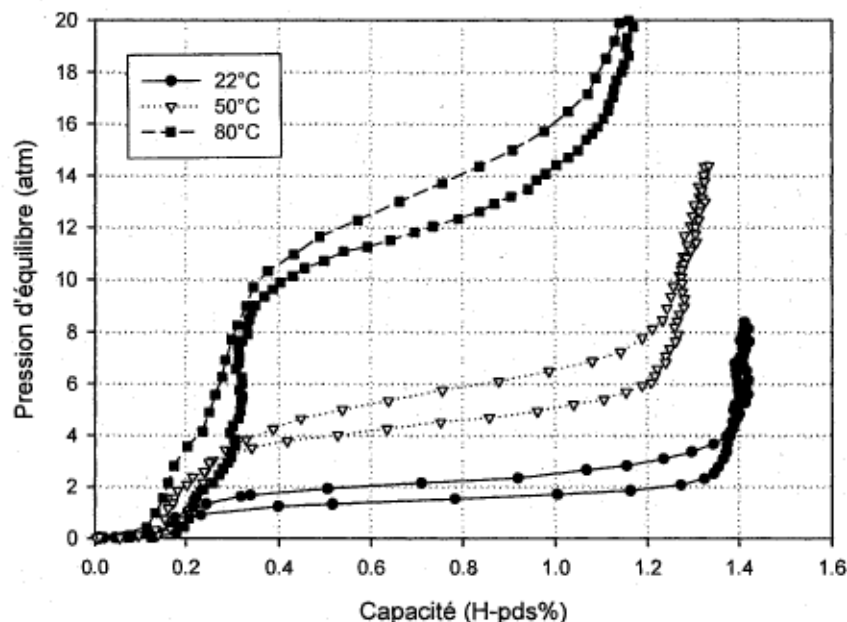


Figure 4.4. Isotherme PCT du $Ti_{0.9}Zr_{0.1}V_{0.4}Mn_{1.4}$

Les plateaux de cet alliage AB_2 conviennent assez bien au second étage du compresseur mais ils sont fortement inclinés. La capacité utile (largeur du plateau) est comparable à celle des AB_5 (~1.2 H-pds%) à cause de la solubilité plus grande dans la phase α . Le rétrécissement des plateaux à haute température est plus important que dans les AB_5 .

Plutôt que d'étudier d'autres alliages AB_2 où le manganèse serait remplacé, par exemple par du chrome, nous avons cherché un fournisseur de mischmetal riche en lanthane pour former de nouveaux matériaux AB_5 . La compagnie *Metal Rare Earth*

Limited fabrique un composé $Lm = La_{0.89}Ce_{0.05}Pr_{0.02}Nd_{0.04}$. Le $LmNi_5$ formé avec ce mischmetal a des pressions de fonctionnement de 1.5 fois celles du $LaNi_5$. Une faible substitution d'étain ($LmNi_{4.9}Sn_{0.1}$) ou d'aluminium ($LmNi_{4.9}Al_{0.1}$) relocalise les plateaux au niveau de ceux du $LaNi_5$ (figure 4.5) tout en améliorant, en principe, la résistance au cyclage grâce aux substitutions. Malheureusement, à cause d'échéances contraignantes, nous avons dû nous satisfaire du $LaNi_5$ commercial de *Alfa Aesar* pour occuper cet étage du compresseur avec 25 g d'alliage.

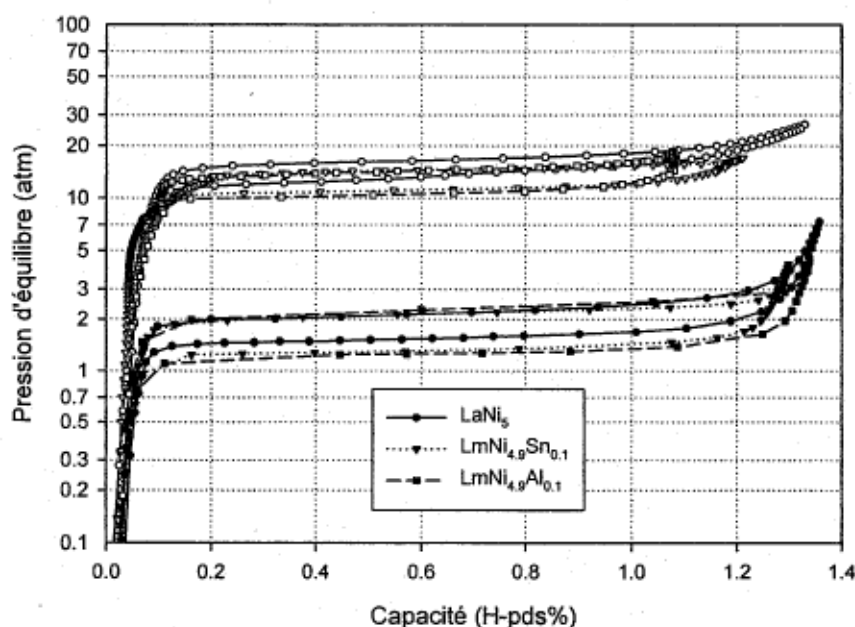


Figure 4.5. PCTs des matériaux utilisables dans le second étage du compresseur
Isothermes mesurées à 22°C (symboles pleins) et à 80°C (symboles vides)

4.2.c. Matériau du troisième étage du compresseur

Le troisième étage est situé à mi-chemin entre les plateaux du $LaNi_5$ et ceux du $MmNi_5$. Le $MmNi_{4.5}Al_{0.5}$, choisi au départ, ne convenait pas à cause de plateaux trop bas et d'une capacité très faible. Nous avons d'abord pensé modifier le $LaNi_5$ en incorporant des éléments plus légers que les terres rares pour éviter l'accroissement de l'hystérésis provoqué par le cérium du Mm. Les alliages suivants ont été fabriqués : $La_{0.8}Sr_{0.2}Ni_5$, $La_{0.9}Zr_{0.1}Ni_5$ et $La_{0.8}Y_{0.2}Ni_{4.8}Mn_{0.2}$. Le $La_{0.8}Sr_{0.2}Ni_5$ avait des plateaux trop bas, par contre

les plateaux du $\text{La}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{Ni}_5$ et du $\text{La}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Ni}_{4.8}\text{Mn}_{0.2}$ étaient bien positionnés. Le $\text{La}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Ni}_{4.8}\text{Mn}_{0.2}$ a une capacité satisfaisante de 1.1 H-pds% et un double plateau de désorption à 80°C. Parallèlement, nous avons tenté avec succès d'augmenter la pression des plateaux en diminuant la quantité d'aluminium dans un alliage $\text{Mm}(\text{Ni},\text{Al})$ avec un autre mischmetal $\text{Mm} = \text{La}_{0.321}\text{Ce}_{0.505}\text{Pr}_{0.046}\text{Nd}_{0.129}$ de la compagnie *Treibacher Auermet*. Nous avons donc formé le $\text{MmNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ dont les plateaux plats sont positionnés de façon correcte malgré l'hystérésis élevé. De plus, ce matériau possède la plus grande capacité parmi les alliages envisagés (figure 4.6). C'est pourquoi, ce matériau a finalement été retenu car nous étions aussi convaincus de la meilleure résistance au cyclage de cet alliage contenant de l'aluminium.

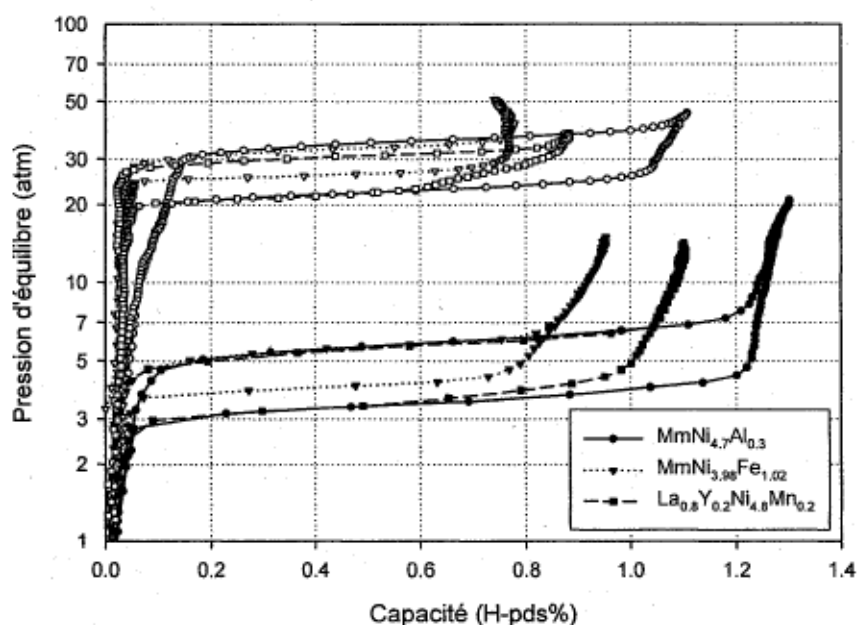


Figure 4.6. PCTs des matériaux utilisables dans le troisième étage du compresseur
Isothermes mesurées à 23°C (symboles pleins) et à 80°C (symboles vides)

4.2.d. Résultat de la sélection des matériaux

Le tableau 4.2 montre les caractéristiques mesurées sur les PCT de tous les matériaux AB_5 testés en vue d'occuper des étages du compresseur. Les travaux sur les hypothétiques étages 4 et 5 n'ont pas été continués. Notons toutefois que le

$\text{MmNi}_{4.15}\text{Fe}_{0.85}$ a une capacité très faible et désavantageuse et que le $\text{Ca}_{0.2}\text{Mm}_{0.8}\text{Ni}_5$ risque d'être sujet à la disproportion comme le CaNi_5 (SNL 2006). Les alliages retenus pour les étages 1 à 3 respectent bien les pressions identifiées au tableau 4.1. Ils ont tous des capacités d'environ 1.3 H-pds% à température ambiante et d'au moins 1 H-pds% à 80°C (figure 4.7). À part le LaNi_5 , ces matériaux ont des compositions censées favoriser leur résistance au cyclage thermique jusqu'à plusieurs milliers de cycles.

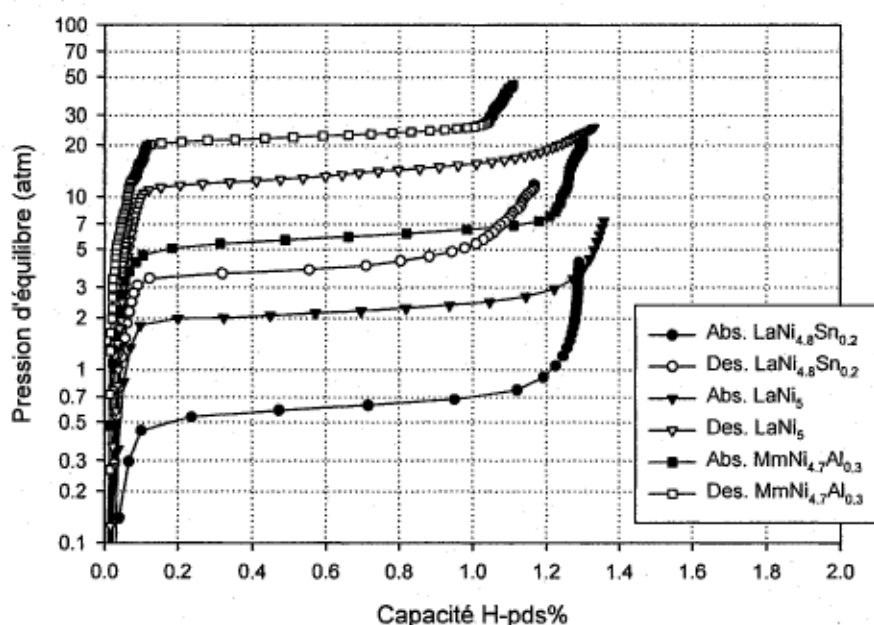


Figure 4.7. Isothermes PCT des matériaux sélectionnés

Isothermes d'absorption mesurés à 22°C (symboles pleins) et de désorption à 80°C (symboles vides).

Tableau 4.2. Caractéristiques des isothermes PCT des matériaux AB₅.

	T (°C) ±2	P_{abs} (atm) ±0.02	P_{des} (atm) ±0.02	C_{max} (H-pds%) ±0.02	C_{pl} (H-pds%) ±0.03	$Hyst.$ (-) 0.03	$Pente$ (-) 0.03	ΔH (kJ/mol) ΔS (kJ/molK) ±1%
LaNi _{4.5} Al _{0.29} Mn _{0.21}	23	0.42	0.26	1.16	1.12	0.47	0.39	-35.6
...	80	4.23	2.75	1.03	0.99	0.43	0.22	-0.111
LaNi _{4.7} Al _{0.3} *	23	0.59	0.42	1.13	1.09	0.34	0.28	-32.6
...	80	5.10	3.46	1.03	0.97	0.39	0.28	-0.104
LaNi _{4.8} Sn _{0.2}	22	0.61	0.46	1.28	1.23	0.27	0.33	-31.3
...	80	4.65	3.80	1.13	1.07	0.20	0.26	-0.101
LaNi _{4.7} Ge _{0.3}	23	1.06	0.80	1.10	1.06	0.28	0.27	-30.0
...	80	7.18	6.11	1.01	0.84	0.16	0.17	-0.100
LaNi ₅ *	21	2.20	1.56	1.35	1.29	0.34	0.24	-30.7
...	80	16.69	13.63	1.30	1.21	0.30	0.19	-0.110
LmNi _{4.9} Sn _{0.1}	23	2.13	1.30	1.30	1.21	0.49	0.19	-31.0
...	80	14.58	11.25	1.21	1.09	0.26	0.13	-0.109
LmNi _{4.9} Al _{0.1}	23	2.28	1.27	1.34	1.28	0.59	0.28	-30.3
...	80	14.39	10.69	1.08	0.98	0.30	0.20	-0.107
MmNi _{4.5} Al _{0.5} *	23	2.59	1.83	0.91	0.86	0.35	0.44	-29.2
...	80	16.59	13.18	0.81	0.81	0.23	0.32	-0.105
La _{0.8} Sr _{0.2} Ni ₅	21	3.05	1.77	0.84	0.82	0.54	0.36	-28.3
...	80	19.51	13.28	0.78	0.74	0.38	0.22	-0.103
La _{0.9} Zr _{0.1} Ni ₅	23	3.63	2.13	1.15	1.10	0.53	0.23	-28.7
...	80	22.06	15.14	0.99	0.94	0.38	0.15	-0.105
LmNi ₅	23	4.37	1.94	1.33	1.29	0.81	0.16	-31.0
...	80	27.80	17.68	1.23	1.14	0.45	0.09	-0.113
MmNi _{4.7} Al _{0.3}	23	5.91	3.49	1.21	1.17	0.53	0.29	-27.8
...	80	35.19	22.61	1.11	0.97	0.44	0.23	-0.107
MmNi _{3.98} Fe _{1.02}	23	5.57	4.02	0.92	0.90	0.33	0.26	-27.8
...	80	32.79	26.07	0.78	0.74	0.23	0.21	-0.107
La _{0.8} Y _{0.2} Ni _{4.8} Mn _{0.2}	22	5.69	3.46	1.09	1.07	0.50	0.30	-26.4
...	80	30.60	21.87	0.88	0.86	0.34	0.19	-0.102
MmNi _{4.15} Fe _{0.85} *	23	16.65	13.21	1.01	0.95	0.23	0.31	-23.4
...	77	69.46	59.52	0.80	0.78	0.15	0.20	-0.102
Ca _{0.2} Mm _{0.8} Ni ₅ *	23	40.14	20.12	1.35	1.33	0.69	0.31	...

* Alliages achetés à la compagnie *Ergenics*.

- C_{max} = capacité maximale, C_{pl} = largeur du plateau et $Hyst. = \ln(P_{abs}/P_{des})$.
- $Pente = d(\ln p)/dC$ où la pression p est mesurée sur le plateau et C est la capacité correspondante en H-pds%.
- ΔH et ΔS sont évalués d'après les moyennes des pressions d'absorption et de désorption (p_{abs} , p_{des}) mesurées à plusieurs températures.

4.3. Circuit d'hydrogène

L'ensemble de la tuyauterie pour l'hydrogène, l'eau et l'air comprimé est représenté à la figure 4.8. Le circuit d'hydrogène est composé d'éléments de tuyauterie *VCR* de $\frac{1}{4}$ de pouce de diamètre externe fabriqués par la compagnie *Swagelok*. Le débit d'hydrogène durant l'absorption fait varier la pression d'entrée car le régulateur connecté à la bouteille d'hydrogène impose une forte restriction. Pour compenser cette dépression, un réservoir tampon de 500 ml a été installé sur la ligne d'arrivée d'hydrogène. L'entrée hydrogène du compresseur, le pompage à vide et l'évacuation sont connectés à travers des valves électropneumatiques, à l'entrée du système. Une valve manuelle permet un échange direct entre l'entrée et la sortie du compresseur. Celle-ci permet d'évacuer les réservoirs de sortie ou d'effectuer diverses expériences comme les mesures cinétiques ou de PCT qui utilisent ces réservoirs comme volumes calibrés. Les trois réacteurs d'hydrures sont connectés en série mais séparés par des valves électropneumatiques. Celles-ci permettent de contrôler la progression de la compression de l'hydrogène d'un hydrure à l'autre. Nous pourrions les remplacer par des clapets anti-retour mais cela limiterait l'utilisation de la machine à la seule expérience de compression. En direction de la sortie, l'hydrogène traverse un débitmètre et un régulateur de contre-pression. Ce dernier permet de maintenir une pression raisonnable à la sortie du troisième réservoir d'hydrures même lorsque les réservoirs de sortie ont une pression plus basse. À la sortie, deux réservoirs, de 1 et 3 litres, recueillent l'hydrogène comprimé. Il y a quatre capteurs de pression : l'un mesure la pression à l'entrée, l'un au premier hydrure, l'un au troisième et le dernier à la sortie, passé le régulateur de contre-pression. Les réacteurs peuvent être isolés de l'extérieur grâce à des valves manuelles pour permettre de les manipuler sans risquer la contamination des échantillons d'hydrures. Un système d'air comprimé permet d'activer les valves électropneumatiques.

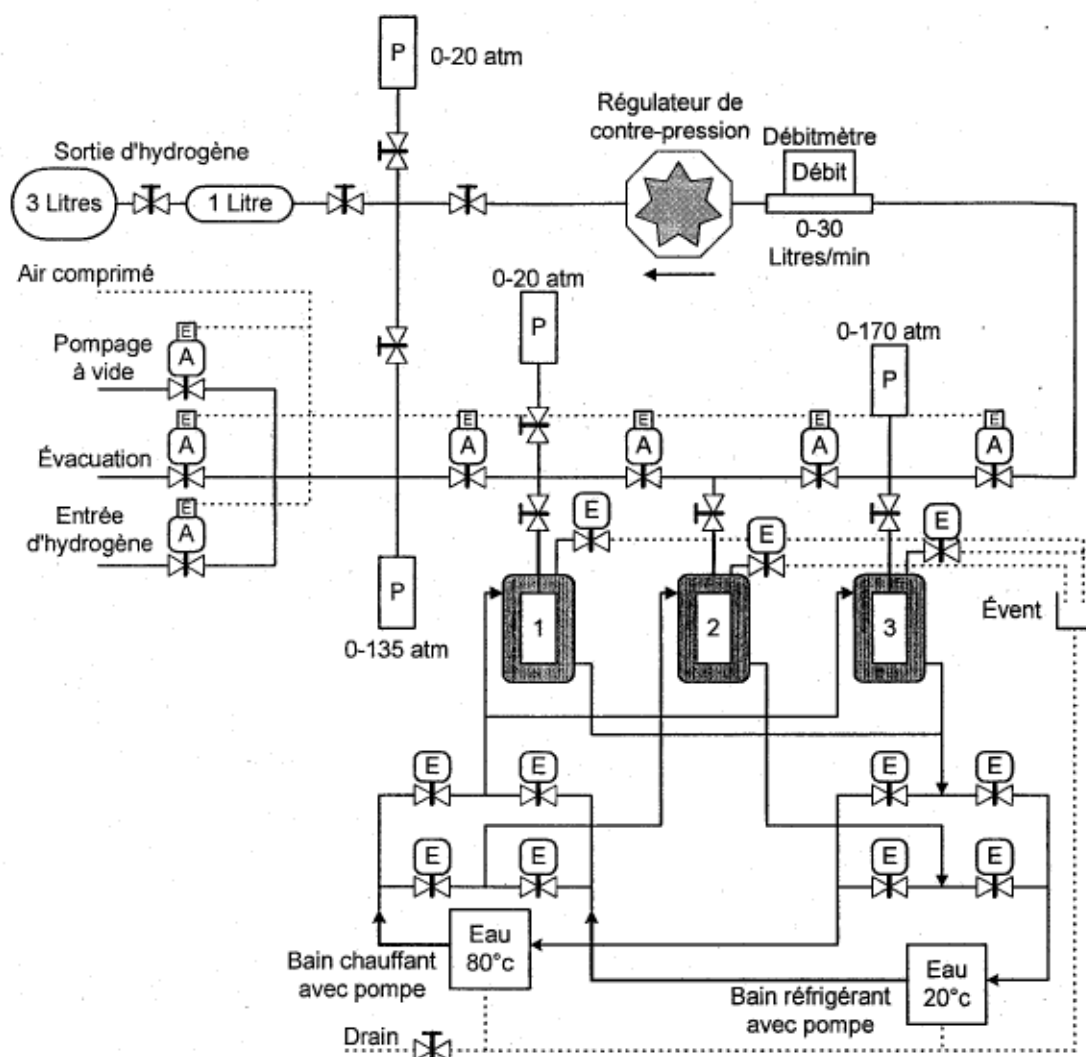


Figure 4.8. Schéma de tuyauterie de l'ensemble du compresseur

La lettre A indique les vannes pneumatiques à air comprimé, E indique les électrovalves et P, les capteurs de pression.

4.4. Circuit d'eau pour le contrôle thermique

Les réacteurs sont immergés dans le fluide caloporteur (eau déminéralisée) circulant à travers des contenants tubulaires (figure 4.9). La paroi de chacun de ces contenants est un tube de polycarbonate d'une épaisseur de $\frac{1}{4}$ de pouce; ce plastique transparent peut résister à une température d'opération de $\sim 100^{\circ}\text{C}$. Le tube est serré en étau contre les deux capuchons situés à ses extrémités par des vis. Des joints de caoutchouc serrés dans des cannelures aux extrémités du tube assurent l'étanchéité du contenant. Le capuchon

supérieur, en acier inoxydable, est soudé à l'entrée d'hydrogène du réacteur et aux tubes d'entrée d'eau et d'évent du contenant. La sortie d'eau est vissée au capuchon inférieur du contenant qui est aussi fait de polycarbonate.

La plupart des autres composantes du circuit d'eau sont des connecteurs en laiton et des tubes flexibles en caoutchouc *Push-On* de *Swagelok* ayant un diamètre interne de 3/8 de pouce. L'entrée et la sortie d'eau sont connectées au système de pompage des bains thermostatés par un jeu d'électrovalves de la compagnie *ASCO*. Les connexions à l'évent sont aussi commandée par des électrovalves servant à introduire et à purger l'air des contenant lors des changements de demi-cycles. Les circuits d'eau des réacteurs 1 et 3 sont connectés aux mêmes valves car leurs conditions de fonctionnement sont simultanément les mêmes. Pour les expériences de compression, les bains thermostatés *NesLab RTE-211* et *HAWKE A82* sont ajustés respectivement à environ 15 et 85°C. Les événements sont connectés par des tuyaux ouverts à la vidange des bains même s'ils ne sont pas vraiment utilisé pour convoier l'eau. La température de l'eau est mesurée à la sortie de chaque contenant à l'aide de thermocouples de type *K* fixés à des connecteurs de laiton en contact avec l'eau.

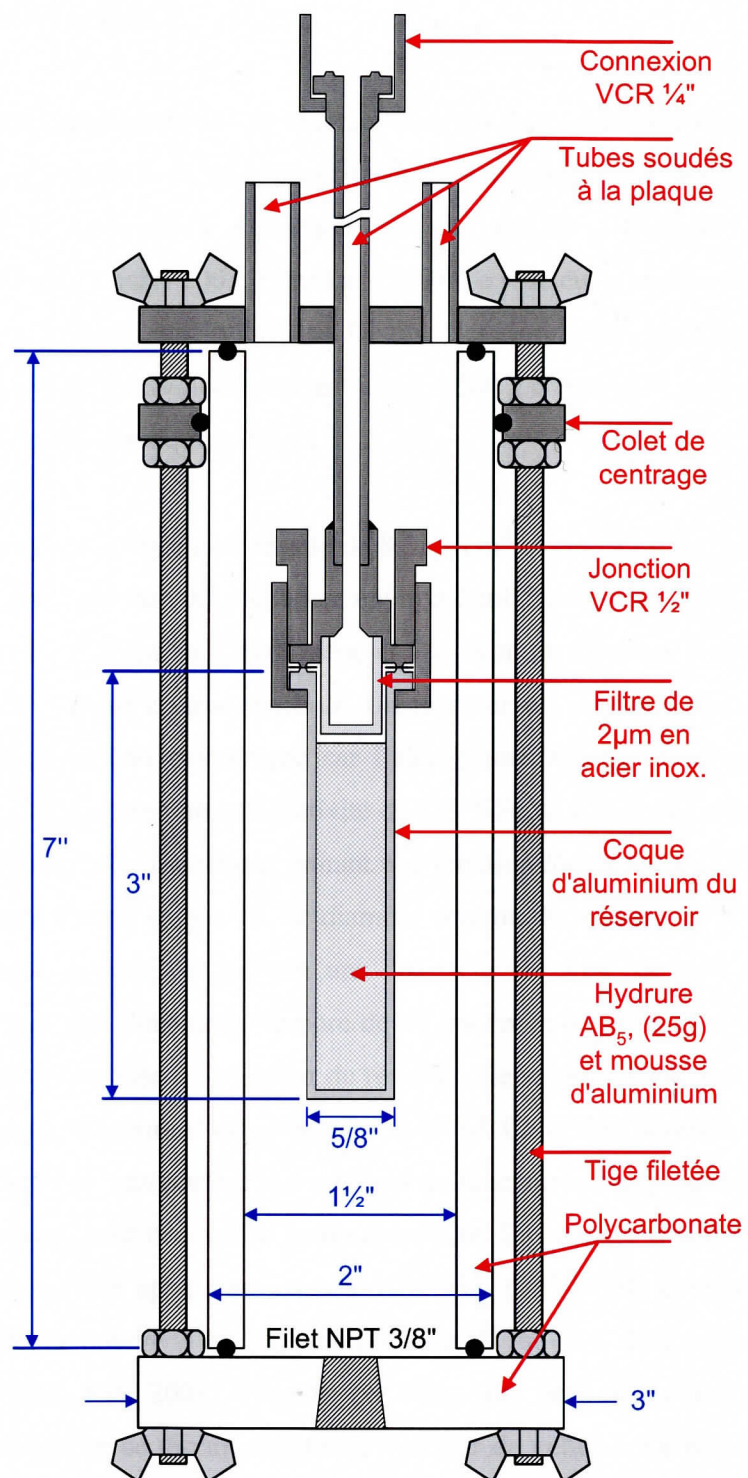


Figure 4.9. Schéma d'un contenant d'eau incluant une coupe d'un réacteur.

4.5. Design des réacteurs

Nous avons développé un design de réacteur assurant de bonnes performances cinétiques et nous l'avons étudié à la fois expérimentalement dans notre article I et par une simulation, dans notre article III, basée sur des modèles reconnus et utilisant les paramètres du LaNi_5 (Askri 2003, Patankar 1980). Le réacteur a exhibé des performances thermiques et cinétiques quasi-optimales. De plus, les simulations prédisent un rendement élevé même pour des réservoirs contenant jusqu'à 500 g d'hydrures et équipé de la même mousse d'aluminium que notre réacteur.

Un lingot de LaNi_5 a une densité de 8.31 g/cm^3 . Ainsi, 25 g de poudre d'hydrures, avec une porosité d'environ 0.5, occupent environ 6 ml. Pour tenir compte de l'expansion volumique due à l'absorption d'hydrogène et à la décrépitation, un volume interne de 8 ml est souhaitable pour chaque réacteur. Un réacteur est machiné sur un tour à partir d'une pièce d'aluminium cylindrique car l'aluminium (alliage 6061) est un excellent conducteur de chaleur avec une conductivité de 155 W/mK . L'une des extrémités, le fond du réacteur reste fermée. Un rebord imitant une jonction *Swagelok VCR* de dimension $\frac{1}{2}$ pouce est usiné à l'autre extrémité. Le diamètre interne du réacteur est de $\frac{1}{2}$ pouce et sa hauteur est de 3 pouces. Sa paroi a une épaisseur de $\frac{3}{64}$ de pouce. Une mousse d'aluminium avec une dimension de pore de 40 ppi (pore par pouce) et occupant de 8 à 10% du volume est insérée à l'intérieur du réacteur. Le volume disponible pour la poudre d'hydrures dans ce réacteur est effectivement de 8 ml. Ce design favorise les échanges de chaleur entre le fluide caloporteur et l'intérieur du réacteur et son poids léger de 18 g fait que moins d'énergie est nécessaire à son chauffage. La mousse d'aluminium accroît la conductivité thermique apparente jusqu'à 10 W/mK (article III) comparativement à la conductivité de la poudre d'hydrures non-compactée qui est de l'ordre de 0.1 W/mK (Dehouche 2005B, Kim 2001). Pour ne pas nuire aux performances du réacteur, nous n'avons pas incorporé de thermocouple à l'intérieur du celui-ci. Le réacteur est fixé par une connexion *VCR* de $\frac{1}{2}$ pouce au reste du système avec des écrous d'acier inoxydable et un joint de cuivre. Un filtre d'acier poreux (pores de $2 \mu\text{m}$) est inséré dans le connecteur d'acier faisant face au réacteur. Celui-ci sert à retenir la poudre d'hydrures à

l'intérieur du réacteur. Sa surface d'échange d'environ 5 cm² rend la dépression ou la surpression créées lors des réactions tout à fait négligeable (<0.05 atm) en se basant sur les spécifications du filtre. De même, l'épaisseur d'hydrures traversée par le gaz pour atteindre les sites de réaction est insuffisante pour restreindre le débit d'hydrogène, étant donné que la poudre d'hydrure est poreuse et non-compactée. À titre d'indication, Golben (1983) évalue la perte de charge entre les étages successifs de son compresseur à hydrures métalliques à moins de 0.2 atm.

4.6. Préparation des matériaux

Nous avons préparé 30 g de chaque alliage à part le LaNi₅ acheté chez *Alfa Aesar* dont nous avons une quantité suffisante. Nous avons synthétisé le LaNi_{4.8}Sn_{0.2} et le MmNi_{4.7}Al_{0.3} à partir de pièces de métaux élémentaires: lanthane de *Aldrich* (pureté: >99.9%), nickel, étain et aluminium de *Alfa Aesar* (pureté >99.95%). Le Mischmetal (Mm = La_{0.321}Ce_{0.505}Pr_{0.046}Nd_{0.129}, pureté 99%) provient de *Treibacher Auermet*. Des petits échantillons de 6 g ont été pesés et fusionnés séparément car nous n'avions pas la possibilité de fusionner de plus grandes quantités de métal dans l'enceinte du four à l'arc électrique. Chaque échantillon a été fondu et retourné quatre fois pour bien allier sa structure. Les pastilles d'alliage ont été fractionnées et installées dans des capsules de quartz scellées sous vide pour un recuit d'une durée de 48 h à 950°C. Enfin, les échantillons ont été broyés manuellement dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon puis ils ont été placés dans les réacteurs déjà équipés de mousse d'aluminium. Un agitateur mécanique a été utilisé pour faire descendre la poudre d'hydrure à travers les cavités de la mousse d'aluminium. Ces réacteurs ont finalement pris place dans le montage du compresseur. Les masses de chaque alliage sont respectivement LaNi_{4.8}Sn_{0.2} (24.31 g), LaNi₅ (25.82 g) et MmNi_{4.7}Al_{0.3} (22.31 g). Les échantillons dans les réacteurs ont été pompés pour en retirer l'argon puis ils ont été exposés à des pressions élevées d'hydrogène : LaNi_{4.8}Sn_{0.2} (20 atm), LaNi₅ (30 atm) et MmNi_{4.7}Al_{0.3} (45 atm) durant plusieurs heures pour l'activation. Ce processus permet de transpercer la couche d'oxyde qui bloque la réaction et d'activer la surface des particules. De plus, les échantillons, pulvérisés durant ce processus, peuvent absorber et libérer l'hydrogène à

plus basse pression avec des cinétiques rapides grâce à une surface de réaction de l'ordre de $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ (article II).

4.7. Montage, connexions et logiciel de mesure et contrôle

La tuyauterie, les bains thermostatés et les convertisseurs de signaux électriques sont fixés à un montage sur roues (figure 4.10). Un technicien en électronique a réalisé les boîtiers d'interface contenant les relais de type *triac* commandant chaque valve, les blocs d'alimentation en courant continu des capteurs de pression et du débitmètre et les amplificateurs de signaux pour les thermocouples de type *K*. Un ordinateur portable enregistre les données des capteurs de pression, de débit et de température. En concordance avec ces mesures, il commande aussi l'ouverture et la fermeture des valves à contrôle électrique. L'interface avec le montage s'effectue à travers une carte d'acquisition externe *DAQPad-6016* de la compagnie *National Instrument*, connectée au port USB de l'ordinateur.

Le programme de contrôle (Figure 4.11) est réalisé avec le logiciel *LabView 7* de *National Instrument*. L'opérateur peut assigner un nom à chacune des 0-23 sorties (valves), à chacune des 0-7 entrées différentielles (les 4 mesures de pression, le débitmètre, et les températures des trois réacteurs) et à chacune des 0-19 variables proposées. Des valeurs numériques entière ou réelles peuvent être attribuées aux variables. L'état des valves est affiché par des témoins lumineux. Des indicateurs texte, des graphiques et des thermomètres représentent les mesures à l'écran. Le compteur de temps, les données mesurées et l'état des valves peuvent être sauveés sur fichier en temps réel. Le contrôle peut être effectué soit avec la souris et le clavier ou suivant une séquence éditée par l'opérateur en mode texte (fichier de lignes de commandes). Ces commandes sont décrites dans l'annexe A. Des séquences d'opération ont été programmées pour effectuer l'activation des trois échantillons, la mesure des cinétiques d'absorption et de désorption, avec une pression pré-ajustée dans les réservoirs de sortie, la mesure des plateaux d'équilibre (PCT) et plusieurs expériences de compression (voir les sections A.1 et A.2).

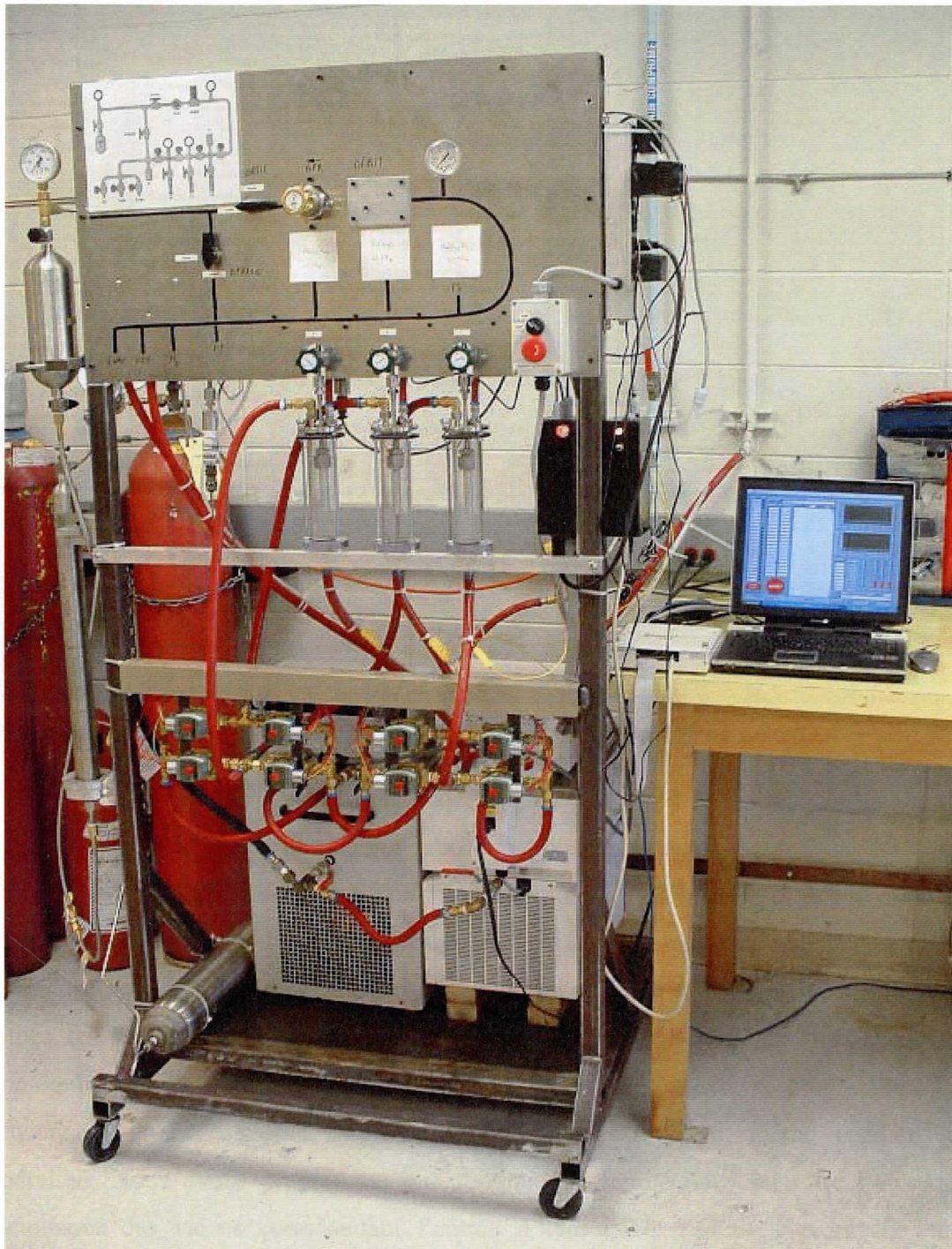


Figure 4.10. Vue d'ensemble du compresseur

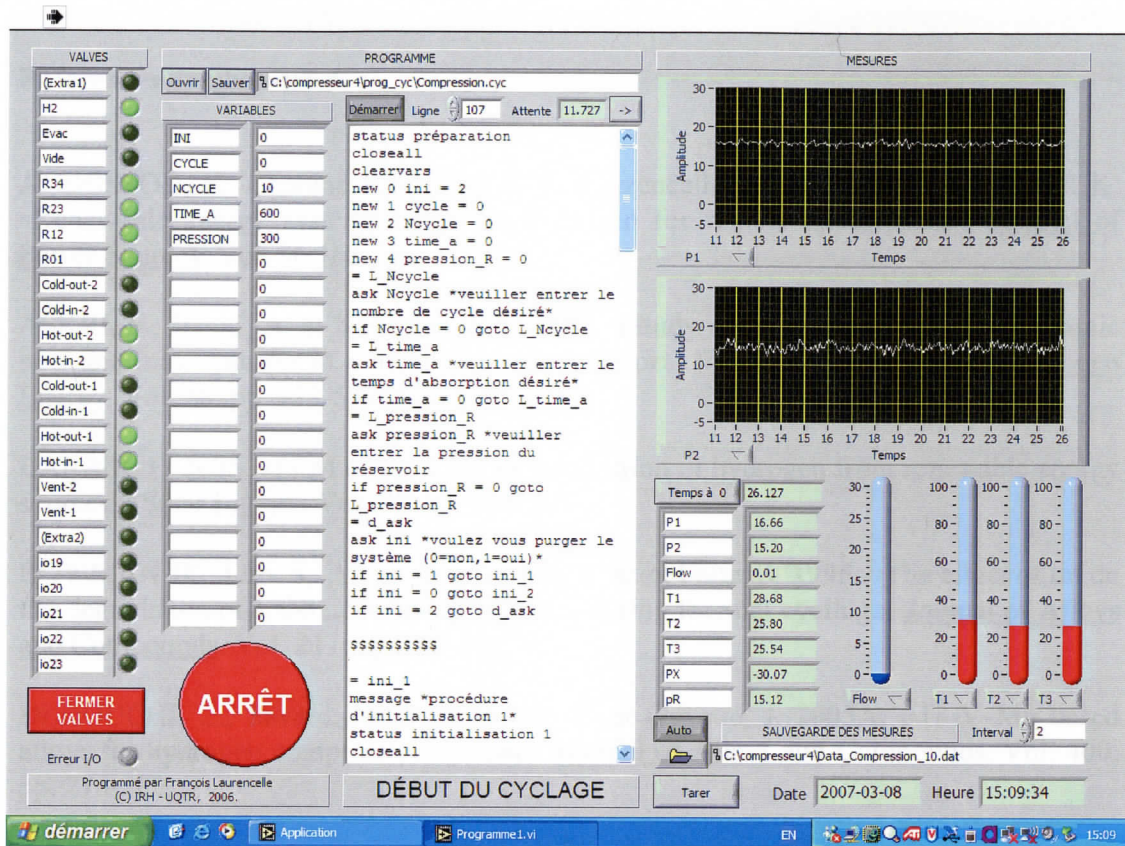


Figure 4.11. Panneau de contrôle du compresseur programmé dans *LabView 7*.

La sécurité étant l'une de nos préoccupations importantes, nous avons installé le circuit d'eau à la base du montage, en protégeant tous les câbles électriques susceptibles d'être exposés à l'eau. Nous avons aussi installé un commutateur mécanique d'arrêt d'urgence coupant toute alimentation électrique au système et fermant en même temps toutes les valves électriques et électropneumatiques. Sur l'écran de l'ordinateur, un bouton permet la fermeture des valves et un autre arrête aussi le programme. Une séquence programmée peut être interrompue à tout moment, même pendant une opération. Nous avons programmé une routine de sécurité pour interdire l'ouverture simultanée des valves commandant l'entrée d'hydrogène, l'évent d'hydrogène et le pompage à vide. Le programme est protégé contre les erreurs les plus communes: erreur d'entrée/sortie sur la carte d'acquisition ou sur fichier, mauvaise syntaxe, variable/repère inexistant, etc. Les commandes défectueuses sont ignorées ou des boîtes de dialogue avertissent l'opérateur.

Références du chapitre 4.

AGBOSSOU, K. Chahine R., Hamelin, J., Laurencelle, F., Anouar, A. et Bose, T.K. «Renewable energy systems based on hydrogen for remote applications». Journal of Power Sources. Vol. 96:168-172.

ASKRI, F., Jemni, A. et Nasrallah, S.B. **2003**. «Study of two-dimensional and dynamic heat and mass transfer in a metal-hydrogen reactor». International Journal of Hydrogen Energy. Vol. 28: pp. 533-557.

BARBIR, F. **2005**. «PEM electrolysis for production of hydrogen from renewable energy sources». Solar Energy. Vol. 78: pp. 661-669.

BOWMAN JR., Luo, S., Ahn, C.C., Witham, C.K. et Fultz, B. **1995**. «The effect of tin on the degradation of $\text{LaNi}_{5-y}\text{Sn}_y$ metal hydrides during thermal cycling». Journal of Alloys and Compounds. Vol. 217: pp. 185-192.

DEHOUCHE Z., Savard, M., Laurencelle, F. et Goyette, J. **2005A**. «Ti-V-Mn based alloys for hydrogen compression system». Journal of Alloys and Compounds. Vol. 400: pp. 276-280.

DEHOUCHE, Z., Grimard, N., Laurencelle, F., Goyette, J. et Bose, T.K. **2005B**. «Hydride alloys properties investigations for hydrogen sorption compressor». Journal of Alloys and Compounds. Vol. 399 : pp. 224-236.

FRIEDLMEYER, G., Manthey, A., Wanner, M. et Groll, M. **1995**. «Cyclic stability of various application-relevant metal hydrides». Journal of Alloys and Compounds. Vol. 231 : pp. 880-887.

GOLBEN, M. et DaCosta, D.H. **2002**. «Disproportionation resistant alloy development for hydrogen compression». Dans Proceedings of the 2002 U.S. DOE Hydrogen Program Review, NREL/CP-610-32405. 5pp.

GOLBEN, P.M. **1983**. «Multi-stage hydride-hydrogen compressor». Dans 18th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference (Orlando FL, 21-26 aout 1983). Vol. 4: pp. 1746-1753.

KIM, K.J., Montoya, B. Razani, A. et Lee, K.-H. **2001**. «Metal hydride compacts of improved thermal conductivity». International Journal of Hydrogen Energy. Vol. 26: pp. 609-613.

LAMBERT, S.W., Chandra, D., Cathey, W.N., Lynch, F.E. et Bowman Jr., R.C. **1992**. «Investigation of hydriding properties of $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$, $\text{LaNi}_{4.27}\text{Sn}_{0.24}$ and $\text{La}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{Ni}_5$

after thermal cycling and aging». Journal of Alloys and Compounds. Vol. 187: pp. 113-135.

LAURENCELLE, F. **2001**. Étude d'un système d'énergies renouvelables à base d'hydrogène. Mémoire de Maîtrise (Université du Québec à Trois-Rivières). 85 pp.

NAKAMURA, Y., Oguro, K., Uehara, I. et Akiba, E. **2000**. «X-ray diffraction peak broadening and degradation in LaNi₅-based alloys». International Journal of Hydrogen Energy. Vol. 25: pp. 531-537.

NISHIMURA, K., Sato, K., Nakamura, Inazumi, Y., Oguro, K., Uehara, I., Fujitani, S. et Yonezu, I. **1998**. «Stability of LaNi_{5-x}Al_x alloys (x = 0~0.5) during hydriding and dehydriding cycling in hydrogen containing O₂ and H₂O». Journal of Alloys and Compounds. Vol. 268: pp. 207-210.

PATANKAR, S.V. **1980**. Numerical heat and mass transfer and fluid flow. Hemisphere/McGraw-Hill (New-York). 197 pp.

SNL (Sandia National Laboratory). **2006**. Hydride Information Center.
Lien (2007): <http://hydpark.ca.sandia.gov>. Rubrique «Data Bases».

SHUANG, Z., Qin, L., Ning, C., Li, M. et Wen, Y. **1999**. «Calculation and prediction for the hydriding properties of LaNi_{5-x}M_x alloys». Journal of Alloys and Compounds. Vol. 287 : pp. 57-61.

UCHIDA, H. et Kuji, T. **1999**. «Hydrogen solubility in rare earth based hydrogen storage alloys». International Journal of Hydrogen Energy. Vol. 24: pp. 871-877.

ULLEBERG, Ø. **2003**. «Modeling of advanced alkaline electrolyzers: a system simulation approach». International Journal of Hydrogen Energy. Vol. 28: pp. 21-33.

Chapitre 5.

Expérimentation du compresseur

Nous avons effectué plusieurs tests pour vérifier les performances de notre compresseur. Ces résultats sont essentiellement des mesures des propriétés des trois hydrures utilisées à l'intérieur de leurs réacteurs respectifs (isothermes PCT, cinétiques de réaction) et des profils dynamiques de compression. À partir de ces mesures, nous pouvons mettre en relation la rapidité de la compression et la quantité d'hydrogène comprimé avec les paramètres contrôlables: les pressions, les températures et la durée des cycles.

5.1. Mesure des isothermes PCT

Nous présentons d'abord les mesures des isothermes PCT des trois alliages AB₅ choisis. Ces mesures ont été effectuées avec le compresseur et le réservoir de 1 L, suite à l'activation de ces matériaux: tableau 5.1 et figures 5.1 à 5.3.

Tableau 5.1. Bilan des isothermes PCT mesurés avec le compresseur

Alliage	T (°C) ±5	Capa. max (H-pds%) ±0.03	Plateau (H-pds%) ±0.03	P_{abs} (atm) ±0.02	P_{des} (atm) ±0.02	Pente (H-pds% ⁻¹) ±0.03	Hyst. (-) ±0.03	ΔH_{abs} (kJ/mol) ±1%	ΔH_{des} (kJ/mol) ±1%
LaNi _{4.8} Sn _{0.2}	20	1.27	1.11	0.76	0.64	0.63	0.23	-31.72	-33.36
	80	1.07	0.92	5.61	4.23				
LaNi ₅	20	1.25	1.12	1.97	1.03	0.56	0.43	-29.12	-30.22
	80	1.22	1.00	15.0	12.3				
MmNi _{4.7} Al _{0.3}	20	1.65	1.14	6.35	4.14	0.45	0.43	-26.27	-27.32

Malheureusement, nous n'avons pas pu mesurer l'isotherme PCT du MmNi_{4.7}Al_{0.3} à 80°C car la durée de la mesure pour atteindre, par paliers, une pression d'environ 40 atm dépasse 24 heures. L'évaporation de l'eau du système caloporteur devient alors problématique. Afin de contrer cela, nous avons tenté de mieux isoler le couvercle du bain chauffant et de condenser la vapeur d'eau grâce à un circuit d'eau froide. Aussi, nous croyons qu'utiliser un autre fluide caloporteur tel que le polyéthylène-glycol permettrait d'effectuer des mesures plus étendues dans le temps ou à des températures plus élevées tout en évitant l'évaporation. D'autre part, la précision de ce type de mesure est affectée par l'erreur cumulative due au nombre élevé de paliers et par la difficulté

d'effectuer un ajustement en temps réel de la pression d'entrée du système. Certaines modifications au design s'imposeraient si le système était dédié principalement aux mesures des isothermes PCT ou des cinétiques de réaction, lesquelles mesures sont un peu en marge de ce projet et servent principalement à contrôler la qualité des alliages utilisés.

Chacun des isothermes présente une capacité maximale au-delà de 1.25 H-pds% à 20°C et une capacité utilisable (largeur du plateau) autour de 1 H-pds%. La capacité maximale du $\text{MmNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ est toutefois un peu biaisée par la pente mesurée dans les régions α et β . Nous observons plusieurs phénomènes typiques: les plateaux sont moins larges à haute température et le plateau de désorption du LaNi_5 à 80°C est divisé en deux sections. Par contre, les pentes de tous les isothermes mesurés et l'hystérésis du LaNi_5 sont un peu plus grands qu'escompté. Des oscillations de $\pm 5^\circ\text{C}$ autour du point de contrôle ont été enregistrées lors de ces mesures. La régulation thermique semble en effet difficile à maintenir sur une longue période malgré les bains thermostatés et à cause des problèmes mentionnés plus haut. Pour cette raison, les calculs d'enthalpie, ΔH_{abs} et $\Delta H_{\text{dés}}$, ont été effectués en considérant un changement d'entropie moyen de -0.105 kJ/molK . Les résultats obtenus concordent avec les valeurs idéales proposées au tableau 4.1.

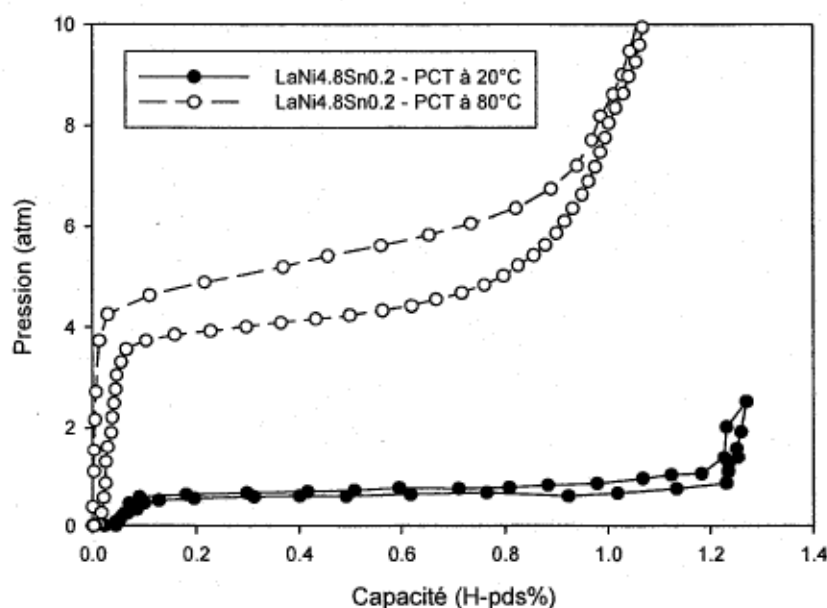


Figure 5.1. PCTs du $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$ mesurés avec le compresseur.

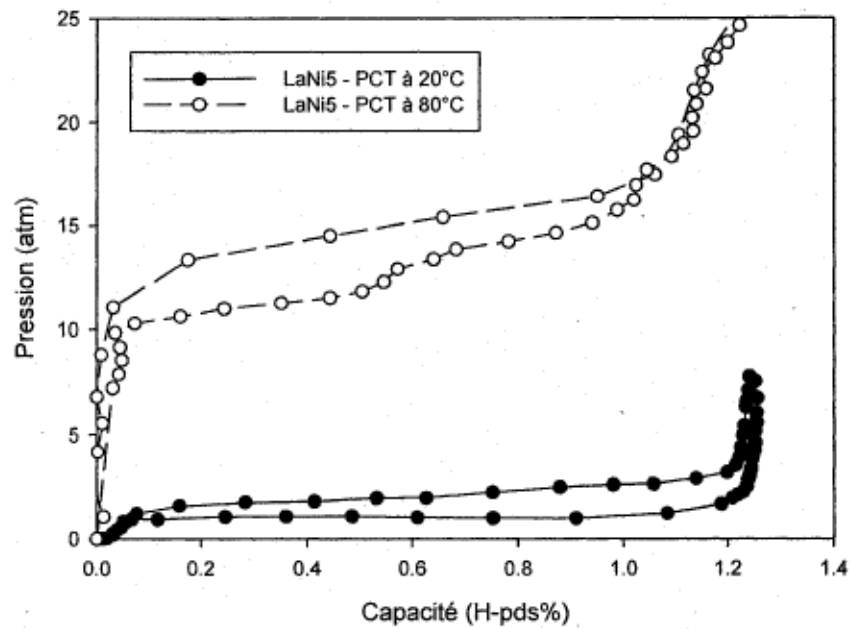


Figure 5.2. PCTs du LaNi_5 mesurés avec le compresseur

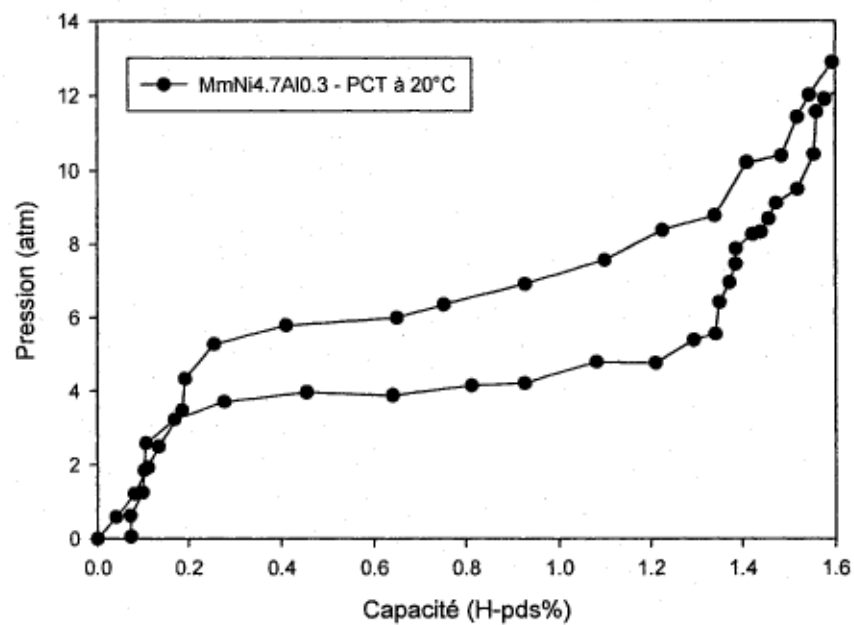


Figure 5.3. PCTs du $\text{MmNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ mesurés avec le compresseur

5.2. Mesures cinétiques par la méthode volumétrique

Nous avons testé la réponse de chaque matériau aux conditions attendues dans un cycle de compression par des mesures volumétriques (en utilisant cette fois le réservoir de 4.2 L). Les profils cinétiques d'absorption et de désorption sont présentés aux figures 5.4 à 5.6 et le tableau 5.2 en présente les résultats. Nous remarquons que chacun des matériaux absorbe l'hydrogène sans difficulté à 20°C et le libère à un peu moins de 80°C, chaque fois avec des cinétiques rapides (réactions complétées en moins de 400 secondes). Le $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$ et le $\text{MmNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ absorbent 1.3% de leur poids en hydrogène tandis que le LaNi_5 n'en absorbe que 1% à cause de la pression d'alimentation qui est ajustée près du plateau. Le fait que le $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$ désorbe l'hydrogène rapidement à ~80°C (en 200 secondes) nous indique que la pression d'échange de l'hydrogène entre cet étage et le suivant pourra être un peu plus élevée et donc suffisante pour permettre au LaNi_5 d'absorber l'hydrogène avec sa pleine capacité. Ces expériences nous avisent néanmoins de l'importance de maintenir un écart d'au moins 60°C entre les températures froide et chaude du cycle étant donnée la proximité des plateaux de désorption et d'absorption des étages consécutifs.

Tableau 5.2. Bilan des mesures de cinétique de réaction

	Masse (g) ±0.01	p_{abs}^1 (atm) ±0.1	T_{abs} (°C) ±3	C_{abs} (H-pds%) ±0.02	p_{des}^1 (atm) ±0.1	T_{des} (°C) ±3	C_{des} (H-pds%) ±0.02
$\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$	24.31	0.9	19.5	1.24	2.5	74.9	1.14
LaNi_5	25.82	2.3	16.6	1.08	9.1	75.0	0.80
$\text{MmNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$	22.94	10.0	17.6	1.48	20.1	74.9	1.02

¹ Les valeurs de pression indiquées ont été mesurées à la fin des absorptions ou désorptions correspondantes.

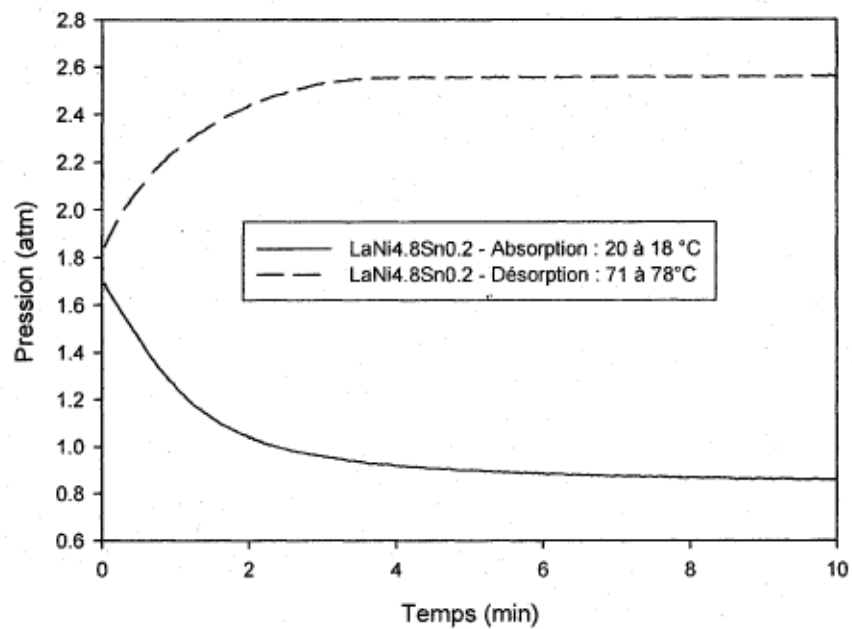


Figure 5.4 Cinétique de réaction du $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$ dans le compresseur

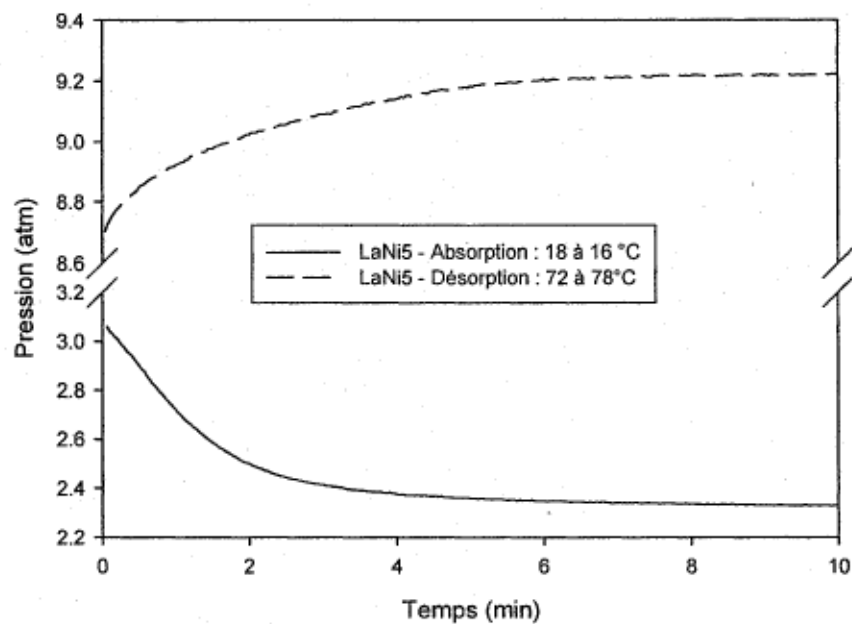


Figure 5.5. Cinétique de réaction du LaNi_5 dans le compresseur

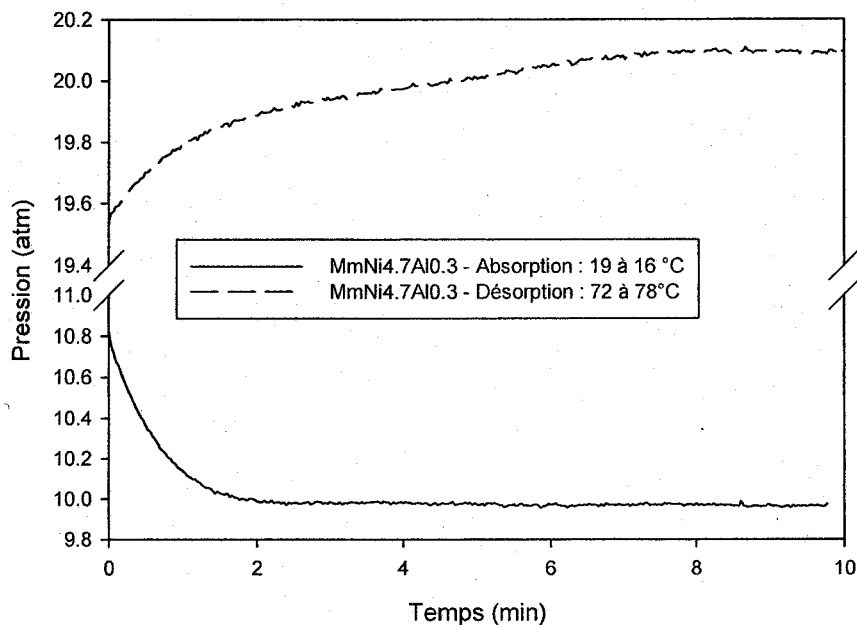


Figure 5.6. Cinétique du $\text{MmNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ dans le compresseur

5.3. Déroulement des mesures de compression

Les étapes de fonctionnement du compresseur en mode *compression* sont données dans l'encadré qui suit ce paragraphe et à la figure 5.7. L'hydrogène entre dans le compresseur à la pression atmosphérique, il est comprimé par absorptions et désorptions successives dans trois hydrures. Le troisième hydrure peut libérer l'hydrogène à un peu plus de 20 atm. Toutefois, si la pression est plus basse à la sortie du compresseur, par exemple si le régulateur de contre-pression n'est pas utilisé, la désorption finale peut se faire à plus basse pression. Au départ d'une mesure de compression, le réservoir à la sortie est complètement vide. Lors du premier demi-cycle, les alliages 2 et 3 ne sont alors pas chargés d'hydrogène. C'est pourquoi nous évitons de chauffer le second alliage et nous profitons de ce demi-cycle pour remplir tout l'intérieur du compresseur à la pression d'entrée, y compris le réservoir situé à la sortie pour que chaque cycle soit utile. Au deuxième demi-cycle, le premier hydrure déverse son hydrogène vers l'hydrure du second réacteur et le troisième hydrure, à moitié chargé, se vide alors vers la sortie. C'est seulement au deuxième cycle que le régime de compression atteint son plein rendement.

Procédure de compression

1- Étapes préliminaires

- a. Évacuer l'hydrogène présent dans le système
- b. Stabiliser la température des bains chauffant et refroidissant
- c. Ajuster le régulateur de contre-pression (s'il y a lieu)
- d. Ajuster la pression d'entrée d'hydrogène
- e. Pré-remplissage du réservoir de sortie à la pression d'entrée en ouvrant la valve «court circuit».

2- Premier demi-cycle (pré-absorption)

- a. Faire circuler l'eau froide dans les trois bassins contenant les réacteurs
- b. Ouvrir toutes les valves donnant accès aux trois réacteurs. Laisser les matériaux absorber l'hydrogène durant un demi-cycle, puis les refermer
- c. Vider l'eau froide des bassins et fermer les valves donnant accès aux réacteurs.

3- Cyclage

- a. Faire circuler l'eau chaude dans les bassins 1 et 3 et l'eau froide dans le bassin 2.
- b. Ouvrir les valves entre les réacteurs 1 et 2, et entre le réacteur 3 et la sortie. Attendre un demi-cycle puis refermer ces valves.
- c. Vider l'eau des bassins
- d. Si la pression est plus grande que 20 atm à la sortie, finaliser l'expérience (étape 4).
- e. Faire circuler l'eau froide dans les bassins 1 et 3 et l'eau chaude dans le bassin 2.
- f. Ouvrir les valves entre l'entrée et le réacteur 1, et entre les réacteurs 2 et 3. Attendre un demi-cycle puis refermer ces valves.
- g. Vider l'eau des bassins
- h. Retourner à l'étape a

4- Étapes finales

- a. Fermer toutes les valves d'hydrogène
- b. Éteindre les bains.

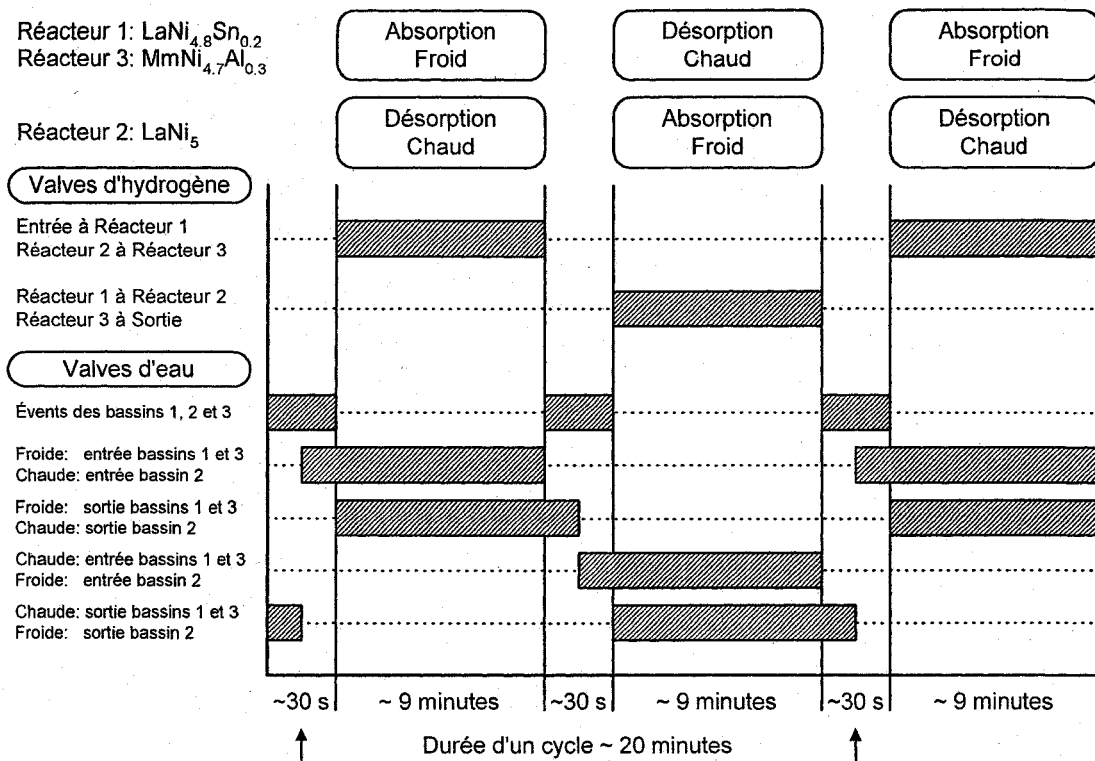


Figure 5.7. Diagramme de l'évolution d'une mesure.
L'ouverture des valves est représentée par les zones hachurées.

5.4. Résultats d'essais de compression

Nous avons effectué 11 expériences de compression. Le bilan de ces mesures est présenté au tableau 5.3 et explicité par plusieurs figures. Lors des expériences 1 à 5, le régulateur de contre-pression est demeuré ouvert au maximum et seuls deux capteurs de pression étaient en place: l'un à l'entrée du compresseur et l'autre au niveau du troisième réacteur. Par la suite, pour les expériences 6 à 11, le régulateur a été ajusté près de 20 atm et nous avons installé deux capteurs de pression supplémentaires: l'un au niveau du premier réacteur et l'autre à la sortie du compresseur (après le régulateur de contre-pression). Ce dernier capteur devait mesurer la pression dans le réservoir de sortie lorsque le régulateur de contre-pression était en fonction. Malheureusement, à cause d'un problème d'alimentation électrique solutionné à la fin des expérimentations, ce capteur n'a

fonctionné correctement que lors de la dernière série de mesure. Cela explique l'absence d'information sur la pression finale du réservoir de sortie au cours des expériences 8 à 10.

Tableau 5.3. Expériences de compression

	1	2	3	4	4(début)	4(fin)	5	6	7	8	9	10	11
Régulateur de contre-pression ?	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui
Réservoir (L)	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	4.2
T_{abs} (°C)	17	20	22	14	17	10	16	18	17	13	24	15	22
T_{des} (°C)	82	79	80	75	78	70	82	82	83	82	86	75	87
p_{initial} (atm)	0	1.3	0.9	1.0	1.0	36.4	1.3	1.0	1.1	1.1	1.0	1.3	1.1
p_{finale} (atm)	26.7	25.1	19.5	37.6	19.8	37.6	25.0	25.9	23.0	20.5
p_{01} (atm)	1.4	1.3	0.9	1.0	1.0	1.0	1.3	1.0	1.1	1.1	1.0	1.3	1.1
p_{12} (atm)	1.3	1.9	2.4	1.5	3.7	2.2
p_{23} (atm)	11.4	7.6	6.8	..	5.9	21.7	10.5	6.6	11.5	11.9	11.9	10.3	11.3
p_{34} (atm)	22.3	20.2	20.3	20.3	21.6	21.3
Durée d'un cycle (min)	20.5	7.9	8.5	10.5	10.5	10.5	21.0	15.5	20.7	20.4	20.5	20.7	20.7
N_{cycles}	10	13	16	43	14	4	9	12	8	7	8	9	27
Capacité (H-pds%)	0.94	0.72	0.48	0.30	0.54	0.09	1.01	0.67	0.90	0.94	0.82	0.52	0.92
Capacité (L/cycle)	2.76	2.09	1.41	0.88	1.58	0.26	2.97	1.96	2.63	2.74	2.40	1.54	2.69
Débit moyen (L/h)	8.1	15.9	10.0	5.0	9.0	1.5	8.5	7.6	7.6	8.0	7.0	4.5	7.8
Débit max. début	21.0	21.0	19.0	17.0	17.0	1.8	29.0	2.7	3.3	3.4	4.8	1.9	3.0
Débit max. fin	2.0	1.5	3.0	1.7	2.8	1.7	2.0

5.5. Effet du régulateur de contre-pression

À part ce qui concerne l'usage du régulateur de contre-pression, les expériences 1 (figures 5.8 et 5.9) et 7 (figures 5.10 à 5.12) ont été effectuées dans des conditions assez semblables: pression à l'entrée respectivement de 1.4 et 1.1 atm, température d'absorption de 17°C, désorption à 82-83°C et durée de cycle de ~20 minutes (voir le

tableau 5.3). À l'expérience 7, c'est le régulateur de contre-pression qui impose une pression de 20.2 atm à la sortie du troisième réacteur. Son usage permet aussi de stabiliser les conditions de fonctionnement de l'ensemble du compresseur d'un cycle à l'autre. Au cours de l'expérience 1 (figure 5.9) le profil de débit varie beaucoup d'un cycle à l'autre contrairement à l'expérience 7 (figure 5.11). La pression plus élevée à la sortie, due à l'usage du régulateur, ne semble pas affecter la capacité de désorption du dernier étage puisque celle-ci peut être estimée à partir d'autres paramètres (voir sections 5.6 et 5.7). Dans la mesure 7, le régulateur contrôle la pression jusqu'au 7^e cycle. À ce moment, la pression du réservoir de sortie dépasse l'ajustement du régulateur et ce dernier n'a donc plus d'effet.

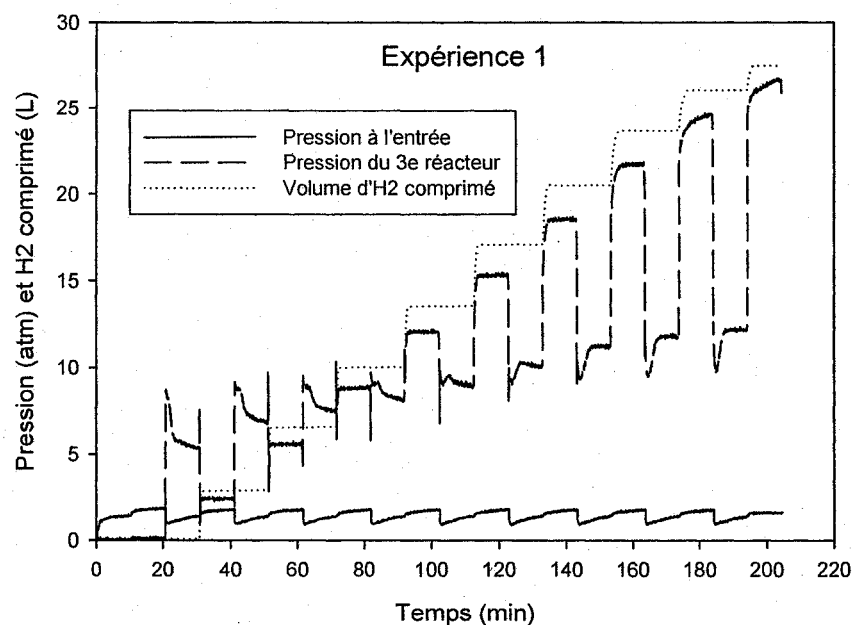


Figure 5.8. Profils de pression et quantité d'hydrogène comprimé à l'expérience 1

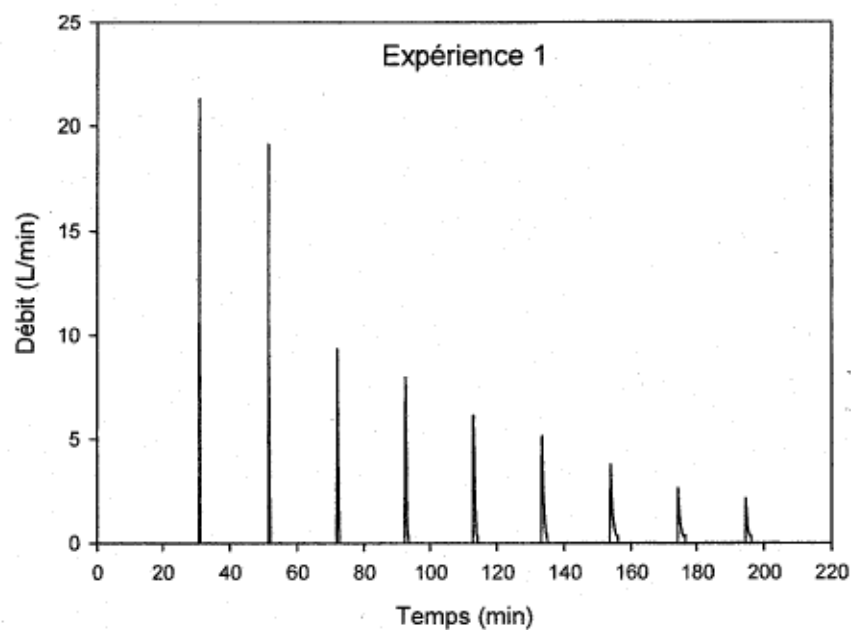


Figure 5.9. Profil de débit à l'expérience 1

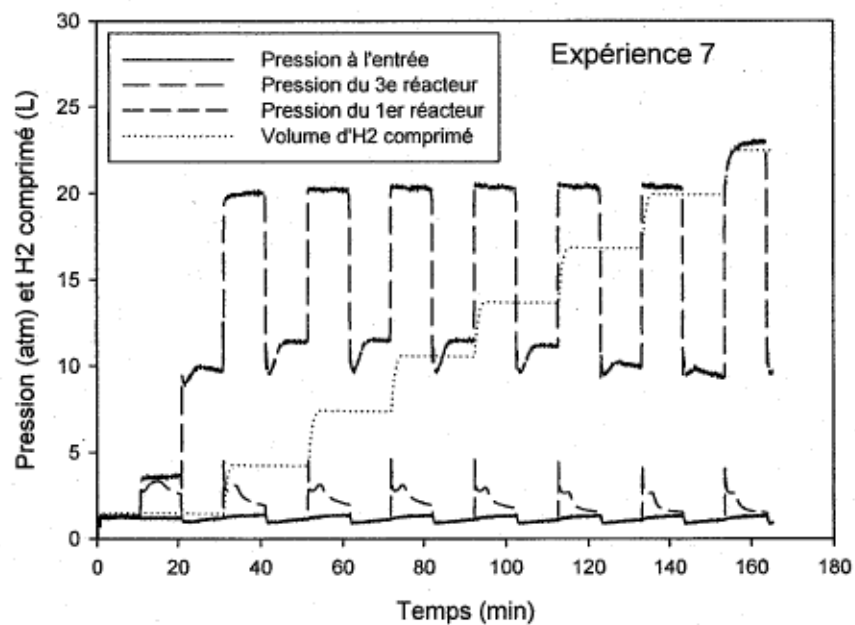


Figure 5.10. Profils de pression et quantité d'hydrogène comprimé à l'expérience 7

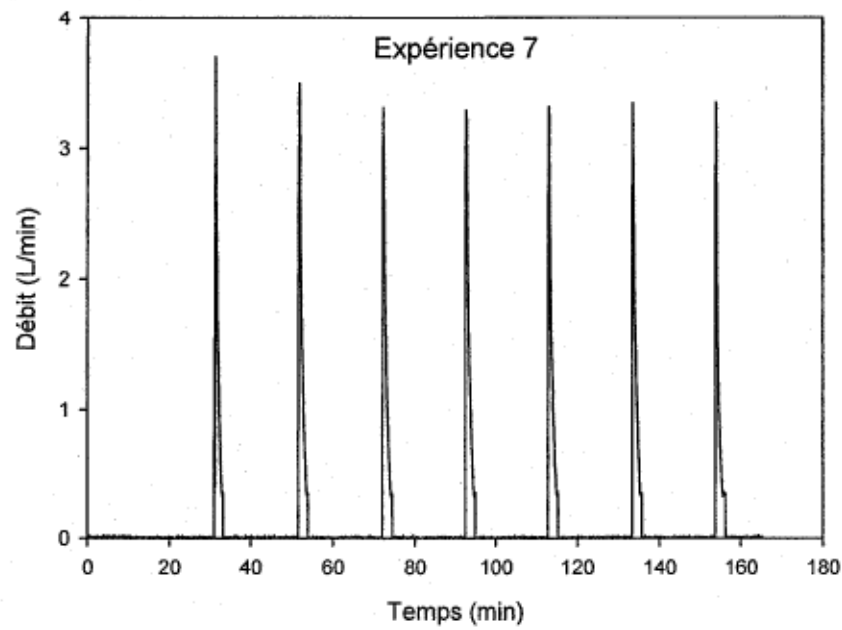


Figure 5.11. Profil de débit à l'expérience 7

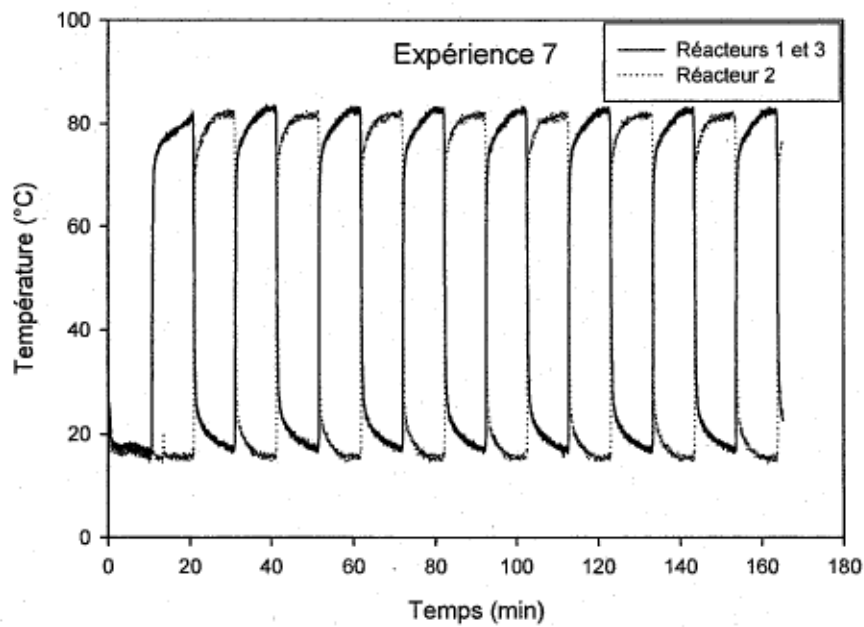


Figure 5.12. Profils de température à l'expérience 7
Ces profils de température sont presque identiques à ceux de l'expérience 1

5.6. Effets des ajustements de pression et de température

La pression d'entrée et les températures durant l'absorption et la désorption ont une influence directe sur la quantité d'hydrogène comprimée à chaque cycle. L'observation du tableau 5.3 nous indique que la combinaison basse pression d'entrée et haute température d'absorption conduit systématiquement à un abaissement de la capacité explicable par les modèles cinétiques (section 3.5) et par l'équation de van't Hoff: l'absorption dans le premier matériau étant défavorisée par une pression d'hydrogène trop rapprochée du plateau. La faible capacité atteinte à l'expérience 3 de 0.48 H-pds% comparée à 0.72 H-pds% à l'expérience 2 en est un exemple. Par contre, même dans de mauvaises conditions d'absorption dans le premier étage, une partie de la capacité peut être récupérée avec une température élevée de désorption dans la région α des isothermes comme aux expériences 9 et 11. De la même manière, à la mesure 10, la très faible capacité s'explique par la basse température de désorption, cette fois la pression de l'hydrogène sortant du premier réacteur est trop faible pour qu'il soit complètement transféré dans le second. La plus grande capacité a été obtenue lors de l'expérience 5, c'est-à-dire 3 L/cycle ou 1.01 H-pds%, avec des conditions de cyclage propices : $p_{01} = 1.3 \text{ atm}$ et $T_{abs}=16^\circ\text{C}$ et $T_{des} = 82^\circ\text{C}$.

5.7. Régression de la capacité en fonction des conditions d'opération

Afin de vérifier l'importance de chaque paramètre de fonctionnement du compresseur, nous avons effectué une régression linéaire de la capacité utilisée en fonction des conditions d'absorption et de la température de désorption. Après quelques tentatives, nous avons opté pour la formulation suivante où les valeurs des paramètres sont déjà inscrites:

$$C_{\text{Compresseur}} = 0.604 \cdot \ln(p_{01} / p_{eq1}) + 0.0557 \cdot T_{des} - 4.116,$$

La capacité $C_{\text{compresseur}}$ est exprimée en H-pds%. Le premier terme est proportionnel à la cinétique d'absorption du premier matériau. La pression d'équilibre du

premier hydrure (p_{eq1}) est calculée à partir de la température d'absorption T_{abs} et des données du tableau 5.3 qui sont introduites dans l'équation de van't Hoff (section 3.3). Les valeurs de p_{01} (en atm) et T_{des} (en °C) sont prises directement dans le tableau 5.3. La régression effectuée dans le logiciel *SigmaPlot* génère un coefficient de coordination R^2 de 0.95 et les erreurs relatives de chacun des trois paramètres sont d'environ 10%. La figure 5.13 compare les résultats obtenus par cette régression aux données expérimentales du tableau 5.3.

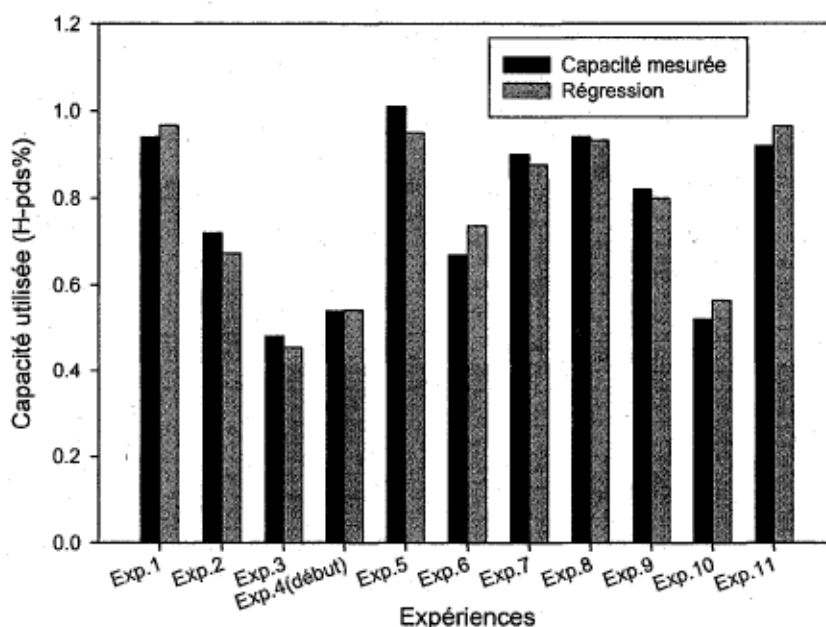


Figure 5.13. Prédiction de la capacité utile d'après les conditions d'opération

Au départ, nous pensions que la durée d'un cycle et l'usage du régulateur auraient un impact significatif sur la capacité mais cette dépendance a été infirmée par la régression. D'ailleurs, à l'exception de la mesure 10, la pression de désorption du dernier échantillon dépasse largement l'ajustement du régulateur, conduisant par exemple aux cinétiques rapides visibles dans les figures 5.9 et 5.11. Puisque les températures et les pressions figurant au tableau 5.3 sont mesurées à la fin des demi-cycles, ces valeurs correspondent à des points d'équilibres déjà atteints.

5.8. Débit de compression et durée de cycle

Le fait que la durée d'un cycle ait un impact négligeable sur la capacité nous permet d'envisager réduire cette durée pour augmenter le débit de compression. En effet celui-ci est proportionnel au produit *capacité* \times *durée de cycle*. Lorsque les conditions de pression et de température permettent d'atteindre une capacité suffisante (environ 3 L/cycle), il est possible d'accélérer la compression. Par exemple, à l'expérience 2, nous avons atteint un débit de compression moyen de 15.9 L/heure avec malgré une capacité modeste de 0.72 H-pds% mais une durée de cycle rapide de 7.9 minutes. Si nous avons privilégié un cyclage plus long pour la plupart des mesures (idéalement de 20 minutes), c'est à cause de la puissance des bains thermostatés qui est insuffisante pour assurer un contrôle efficace sur plusieurs cycles courts: l'écart des températures diminue progressivement d'un cycle à l'autre lorsque la durée d'un cycle est inférieure à 10 minutes (au départ entre 16 et 80°C et à la fin entre 25 et 78°C à l'expérience 2). Dans ces cas, expériences 2 à 4, le tableau 5.3 présente les températures moyennes. Des travaux d'optimisation des circuits caloporteurs, en vue de limiter les pertes thermiques, permettraient de réduire substantiellement l'énergie demandée aux bains, d'effectuer un cyclage plus rapide et d'augmenter l'efficacité globale du compresseur.

5.9. Fonctionnement au-delà du plateau

Lors de l'expérience 4, nous avons laissé le compresseur fonctionner au-delà des conditions normales d'opération. La pression élevée de 37.6 atm a pu être atteinte comme le montre la figure 5.14. On note qu'à partir de 15 cycles (les 20 atm étant atteints), la capacité utilisée diminue brutalement et la compression devient de moins en moins efficace en atteignant de plus hautes pressions, la capacité utilisée dans les derniers cycles étant de 0.09 H-pds%. Cette capacité est accessible grâce à la phase β des isothermes du $\text{MmNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$, là où la pente recommence à augmenter à la suite du plateau (voir figure 5.3).

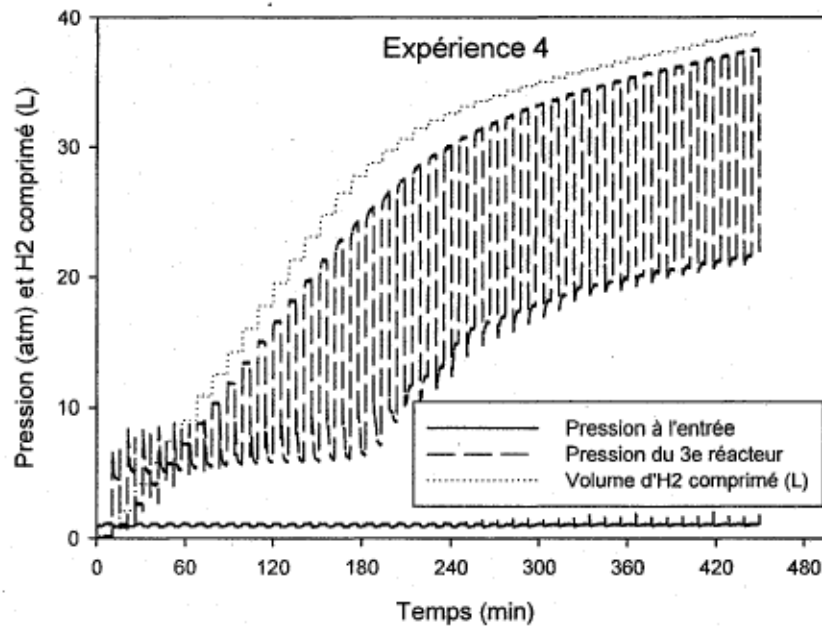


Figure 5.14. Pression et hydrogène comprimé lors de l'expérience 4.

5.10. Paliers de pression intermédiaires

Comme nous l'avons déjà mentionné, entre les expériences 5 et 6, nous avons installé deux capteurs de pression supplémentaires en plus d'ajuster le régulateur de contre-pression. Le premier de ces capteurs est installé au niveau du premier réacteur et il nous a permis de mesurer la pression intermédiaire p_{12} lorsque le premier réacteur se déverse dans le second. À cause du mauvais fonctionnement du second capteur situé après le régulateur de contre-pression, nous n'avons pas de mesure de la pression finale des expériences 8, 9 et 10. Les expériences 6 à 11 nous indiquent la pression dans chaque réacteur à tout moment des expérimentations (p_{01} , p_{12} , p_{23} et p_{34}). Les pressions d'échange envisagées ont été bien respectées par chaque échantillon lors des expériences 7, 8 et 11 pour lesquelles la capacité a été plus élevée. Dans les expériences 6 et 9, l'absorption incomplète du $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$ fait en sorte que seule la partie inférieure des plateaux des PCT est utilisée. À l'expérience 10, la désorption incomplète du LaNi_5 privilégie plutôt l'absorption dans la partie supérieure de son plateau, d'où une pression

p_{12} plus élevée. La pression p_{23} mesurées à la fin de l'expérience 4 (21.7 atm) montre clairement que le plateau du $\text{MmNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ est dépassé dans cette expérience.

Pour montrer les paliers de pression intermédiaires et la reproductibilité des cycles de compression, nous présentons l'agrandissement de quelques cycles de l'expérience 11 aux figures 5.15 à 5.17, car cette expérience est l'une des plus stable au niveau des conditions contrôlées et elle utilise le réservoir de 4.2 L. Nous voyons que la réaction se produit essentiellement dans les cinq premières minutes de chaque demi-cycle; ensuite, un réajustement lent de la température est accompagné du réajustement des pressions d'équilibre.

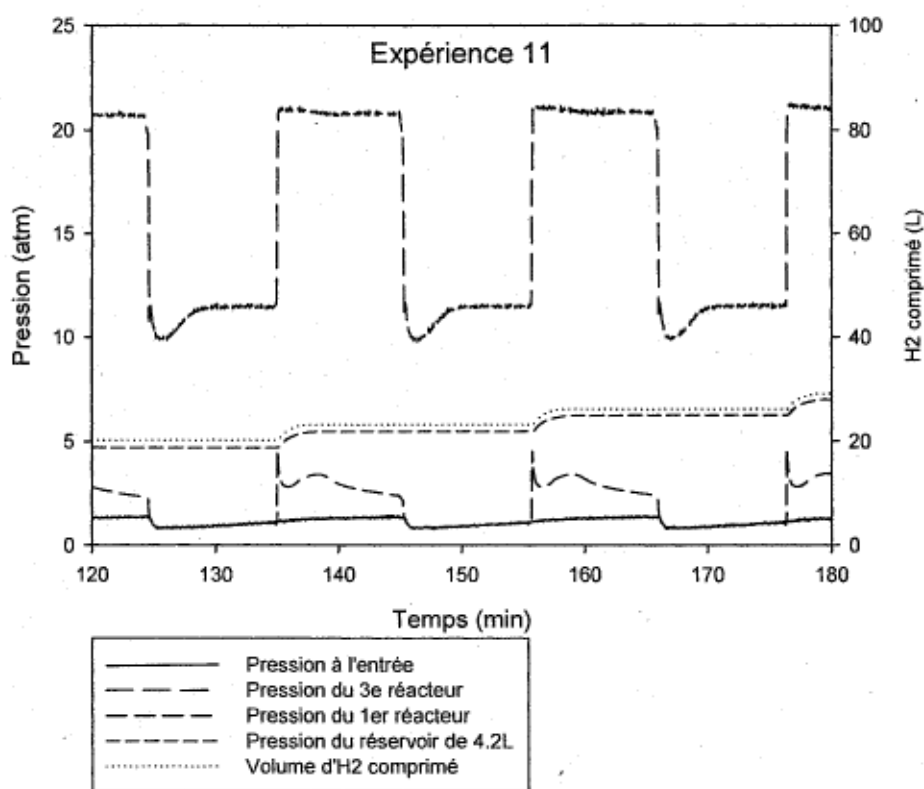


Figure 5.15. Pressions et hydrogène comprimé dans quelques cycles à l'expérience 11.

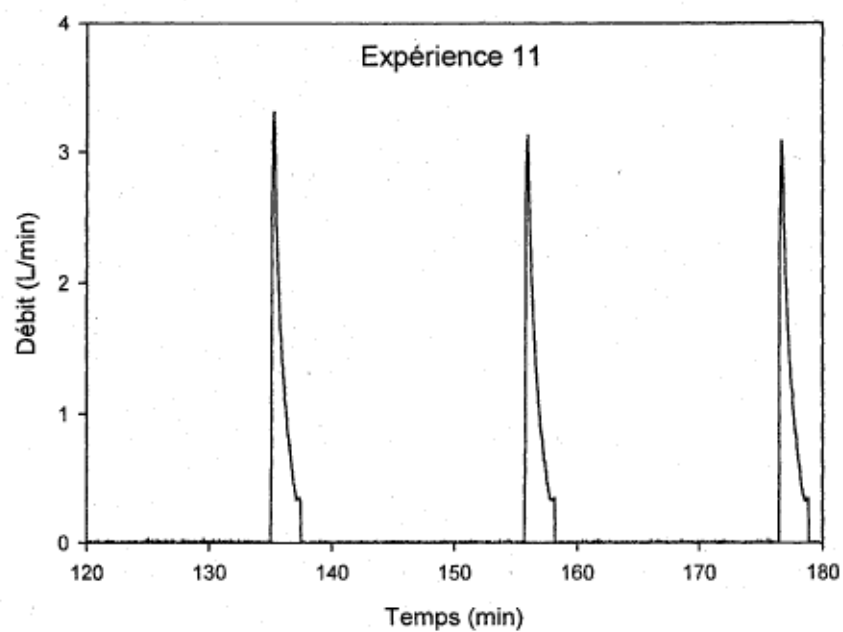


Figure 5.16. Profil de débit lors de quelques cycles de l'expérience 11

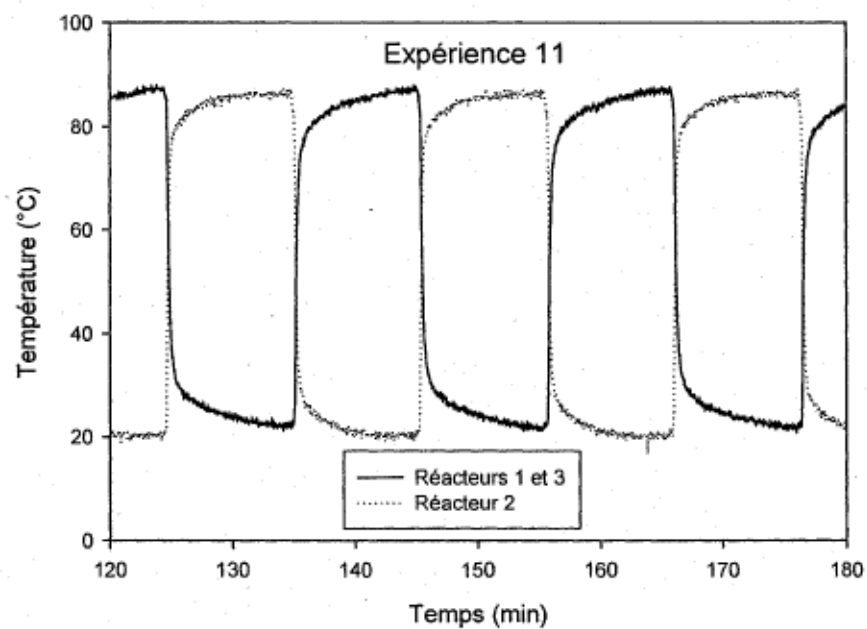


Figure 5.17. Température lors de quelques cycles de l'expérience 11

Chapitre 6.

Présentation des articles

Article I

« Integrated electrolyser—metal hydride compression system »

L'article présente une vision globale de la problématique de la compression de l'hydrogène à partir d'hydrures métalliques ainsi que le projet de recherche en cours de réalisation, soit la fabrication d'un compresseur d'hydrogène à hydrures métalliques permettant la compression de 1 à 20 atm. Ce compresseur doit se connecter à la sortie d'un électrolyseur *Stuart* de 5 kW qui produit de l'hydrogène à 1 atm et il doit alimenter un compresseur *Ergenics* qui complétera la compression jusqu'à 300 atm. L'avantage énergétique de l'interconnexion avec un électrolyseur est argumenté et nuancé à partir de calculs de consommation énergétique.

Chacun des trois étages du compresseur implique 25 g d'un hydrure de type AB_5 : respectivement $LaNi_{4.8}Sn_{0.2}$, $LmNi_{4.9}Sn_{0.1}$ et $MmNi_{4.7}Al_{0.3}$. Nous avons synthétisé puis caractérisé ces matériaux et nous montrons leurs isothermes PCT ainsi que ceux d'autres matériaux potentiellement utilisables. Le choix des hydrures est effectué à partir de ces isothermes, de la résistance à la corrosion qu'apporte l'utilisation d'étain (Sn) et d'aluminium (Al) et du coût moindre des mélanges naturels de lanthanides Lm et Mm par rapport à leurs constituants purs (La, Ce, Pr, Nd).

Refroidis et chauffés alternativement entre 20 et 80°C (température optimale de fonctionnement de l'électrolyseur), chaque hydrure effectue une compression d'un facteur 3:1 décrite par la règle de van't Hoff et confirmée par les PCTs que nous avons mesurés. Un fluide caloporteur (eau) assure le chauffage et le refroidissement des trois étages de compression. Les cellules d'hydrure sont des tubes d'aluminium munis d'une matrice (mousse d'aluminium) accélérant les transferts de chaleur, ordinairement très lents dans la poudre d'hydrure. Nous avons effectué des essais de cinétique avec la cellule d'hydrure remplie de $LaNi_5$ (matériau aux propriétés équivalentes au $LmNi_{4.9}Sn_{0.1}$). Le contrôle thermique est 10 fois plus rapide lorsque la cellule est immergée dans l'eau que lorsque la température est contrôlée par un élément chauffant séparé de la cellule par une couche d'air. La cellule a aussi été testée dans des conditions

analogues au second étage du compresseur. Les réactions d'absorption et de désorption s'effectuent en moins de 10 minutes et une capacité réversible de 1 H-pds% est atteinte dans ces conditions.

L'efficacité énergétique de notre compresseur à hydrures par rapport à un compresseur adiabatique idéal est estimée à ~5%. Une efficacité plus élevée (~13%) pourrait être atteinte en utilisant un seul étage de compression et en faisant des compromis sur la température, la durée de vie des alliages et la stratégie de contrôle thermique. D'autre part, l'efficacité des compresseurs mécaniques s'élève à 40-75%. Il semble possible d'augmenter l'efficacité du système électrolyseur-compresseur en utilisant la chaleur résiduelle libérée par l'électrolyseur pour alimenter le compresseur à hydrures. Cependant, l'énergie thermique devra être récupérée avec une grande efficacité par le circuit caloporteur.

Même s'il subsiste quelques difficultés liées à l'interconnexion électrolyseur-compresseur (pression nécessaire à la purification préalable de l'hydrogène et récupération efficace de la chaleur), aucun obstacle majeur n'apparaît dans la conception d'un compresseur prototype à base d'hydrures qui pourra fournir un débit d'environ 20 litres par heure d'hydrogène comprimé. La fabrication de ce compresseur sera entreprise sans délai.



Integrated electrolyser—metal hydride compression system

F. Laurencelle*, Z. Dehouche, J. Goyette, T.K. Bose

Institut de Recherche sur l'Hydrogène, Université du Québec à Trois-Rivières, 3351, Boul. Des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada G9A 5H7

Available online 26 August 2005

Abstract

Metal hydride thermal compression is a reliable process to compress hydrogen without contamination. We report on the development of a three-stage metal hydride hydrogen compressor. It will compress a part of the hydrogen produced by an electrolyser and will recycle the heat released by the electrolytic cells as its principal energy supply. This compressor will raise the hydrogen pressure from 1 to 20 atm, using three hydride compression stages working between 20 and 80 °C. This paper describes the design of the prototype and its connections with the electrolyser. We present our data on the AB₅ hydride materials that have been characterized and selected. Also, the construction of a lightweight hydride bed reservoir, developed specially for this application, preliminary results on heat transfer, reaction rate and efficiency, are discussed.

© 2005 International Association for Hydrogen Energy. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Compressor; Electrolyser; Metal hydride; AB₅; Reservoir; Thermal cycling; Efficiency

1. Introduction

The growing interest in clean resources and hydrogen applications will certainly pull forward new converters like hydrogen compressors, with various configurations depending on their applications. One interesting scenario is the combination of hydrogen production and compressed storage. Indeed, metal hydride hydrogen compressors can reach very high pressure with many advantages: they conserve the purity of the hydrogen, they have essentially no moving parts, they are secure, silent and modular [1,2]. They can be connected to the outlet of an electrolyser [3] after having removed the traces of dilute electrolyte, vapour and oxygen in the hydrogen produced. Fortunately, these contaminants can be removed without previous compression [4]. Moreover, using the heat rejected by the electrolyser to feed the compressor will enhance the overall efficiency of the system. Thus, the objective of our project consists in the

implementation of a compact metal hydride hydrogen compressor that will be connected to a 5 kW *Stuart Energy* electrolyser providing both the hydrogen and the heat required for the compression [5]. The interconnection between the electrolyser, our prototype compressor and another existing metal hydride compressor from *Ergenics* (now *Hera*) will follow the schema of Fig. 1.

2. Selection of hydriding alloys

The desorption set point of 80 °C is the operating temperature of the electrolyser, while the absorption temperature is 20 °C. Among the variety of metal hydride materials available, intermetallic low-temperature hydride alloys like Ti–Fe, AB₂ and AB₅ are the most effective to operate within these temperature and pressure conditions [6]. Despite their sorption capacity of only 1 to 1.5% and their rather high cost, the AB₅ alloys are preferred because they combine good thermodynamic properties and high reaction rates over a large extent of plateau pressures, friendly synthesis in laboratory scale, easy activation and long-term stability [7].

* Corresponding author. Fax: +1 819 376 5164.

E-mail address: francois.laurencelle@uqtr.ca (F. Laurencelle).

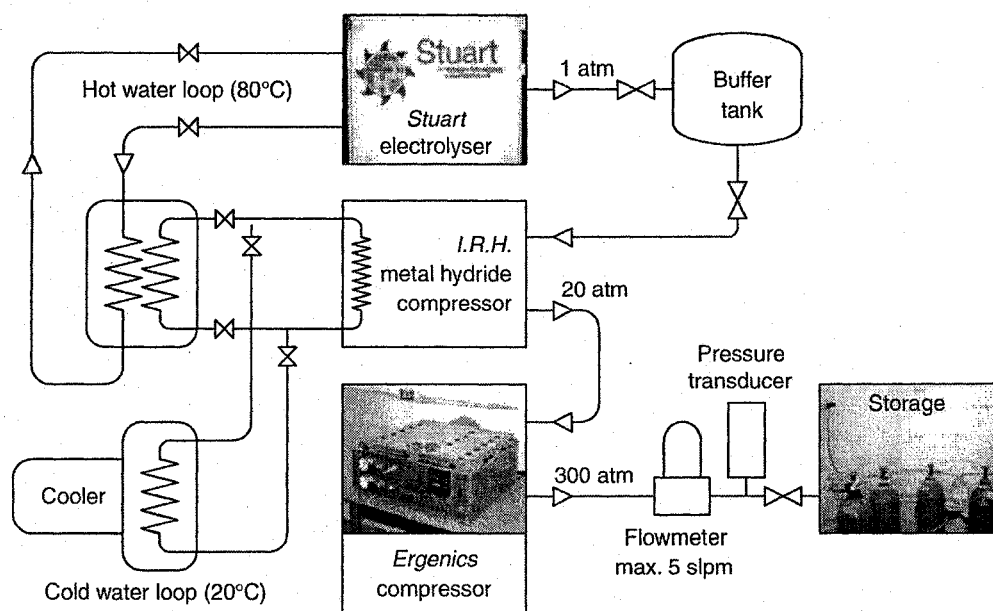


Fig. 1. Electrolyser and metal hydride compressors interconnections with water heat exchangers.

They are based on the intermetallic LaNi_5 , in which each element may be partly substituted. Lanthanum La can be replaced by rare-earth elements or other lanthanides including mischmetals (in our case, $\text{Lm} = \text{La}_{0.89}\text{Ce}_{0.05}\text{Pr}_{0.02}\text{Nd}_{0.04}$ and $\text{Mm} = \text{La}_{0.321}\text{Ce}_{0.505}\text{Pr}_{0.046}\text{Nd}_{0.129}$). Nickel Ni can be replaced by other transition elements Sn, Al, Co, Fe, Ge, etc. We have characterized many AB_5 alloys in order to find the best materials for implementation in the compressor. These alloys were synthesized from pure elements (except Lm and Mm), with an arc furnace, and they were annealed at 950°C under vacuum. The pressure composition isotherms (PCT) of most of them, measured by a house-built volumetric Sievert apparatus, are given in Fig. 2. A detailed description of this system and the experimental methods is available in Dehouche et al. [8].

Between 20 and 80°C , each hydride material can increase its sorption pressure by about three times, following the Van't Hoff rule [9]:

$$\ln P_{\text{eq}} = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R}, \quad (1)$$

where P_{eq} is the plateau equilibrium pressure, ΔH is the enthalpy, ΔS the entropy, R the real gas constant and T , the absolute temperature.

For this reason, at least three hydride compression stages are needed to obtain 20 atm. Some other compressor prototypes work with similar temperature constraints: Golben [10] uses four different AB_5 alloys to reach 30 atm while Vanhanen et al. [3] use three stages (hydralloys C2 and C0, $\text{TiCrMn}_{0.55}\text{Fe}_{0.3}\text{V}_{0.15}$) to raise the pressure from 20 to 200 atm. We have selected one suitable AB_5 alloy for each stage, mostly on the base of their plateau pressure,

but we looked also for high reversible sorption capacity, low hysteresis, low plateau slope and long-term thermal cycling resistance. So, our materials selection includes $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$, $\text{LmNi}_{4.9}\text{Sn}_{0.1}$ and $\text{MmNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$. The compression cycles operated with these three alloys are shown in Fig. 3. A cycle includes an isothermal absorption at 20°C ($A \rightarrow B$), heating ($B \rightarrow C$), an isothermal desorption at 80°C ($C \rightarrow D$) and cooling ($D \rightarrow A$). Table 1 presents the pressure limits for absorption and desorption (i.e. the ends B and D of the plateaux in Fig. 3) in each stage and the maximum reversible sorption capacity of these three alloys.

Tin (Sn) and aluminium (Al) are both recognized for greatly improving the cycling resistance of AB_5 alloys. They have been tested up to 10,000 cycles in the case of $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$ [11,12] and up to 800 cycles with impure hydrogen in the case of $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ [13]. Therefore they are frequently used for substituting a part of the nickel. The mischmetals Lm purchased from Rare Earth Limited and Mm from Treibascher Auermet increase the plateau pressures. They are also less expensive than pure lanthanide or rare-earth elements. The possibility of using an AB_2 alloy for the second stage of the compressor was considered [14], but the usually sloppy plateaux of AB_2 alloys and some difficulties to synthesize them in a reproducible manner make them unsuitable at this time.

3. Prototype development

The metal hydride compressor operates by cycling between two temperatures, so its energy needs consist principally in heating and cooling resources. For optimizing the

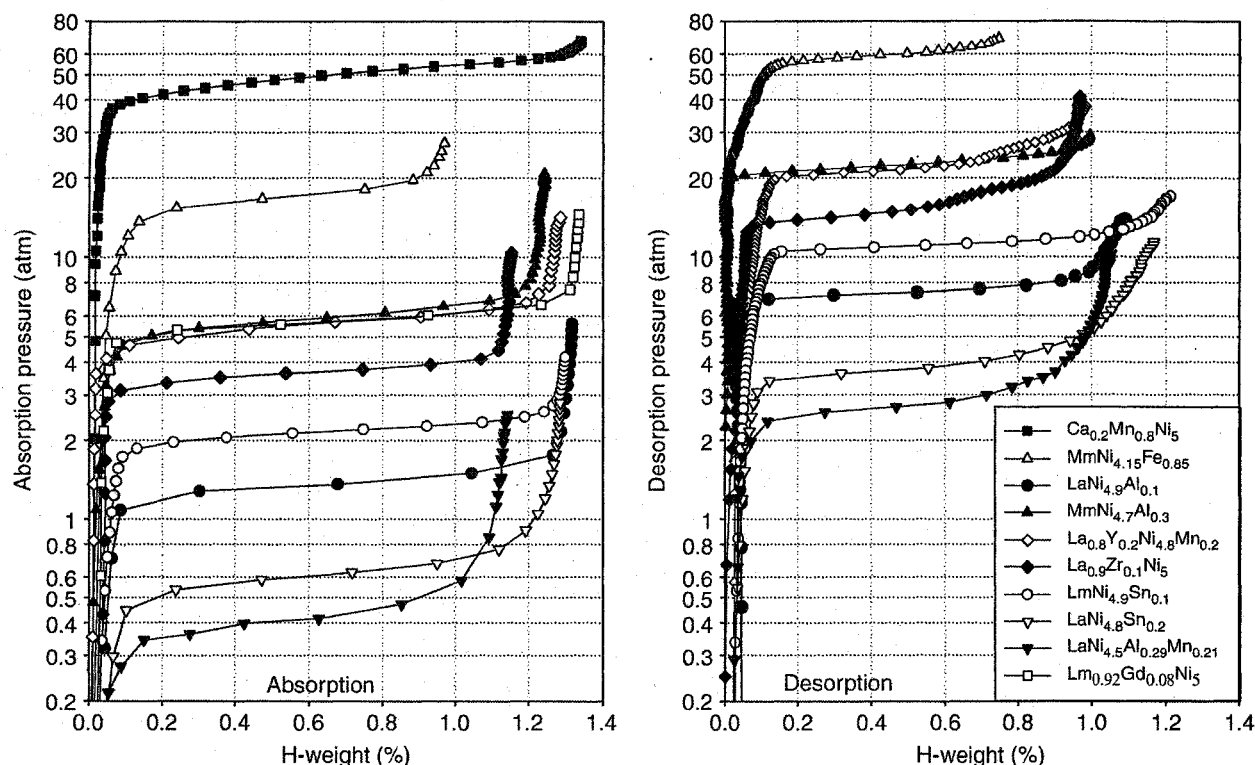


Fig. 2. Pressure composition isotherms of a large set of AB₅ alloys at 23 and 80°C. The absorption curves, measured at 23°C, are below the desorption ones which were measured at 80°C.

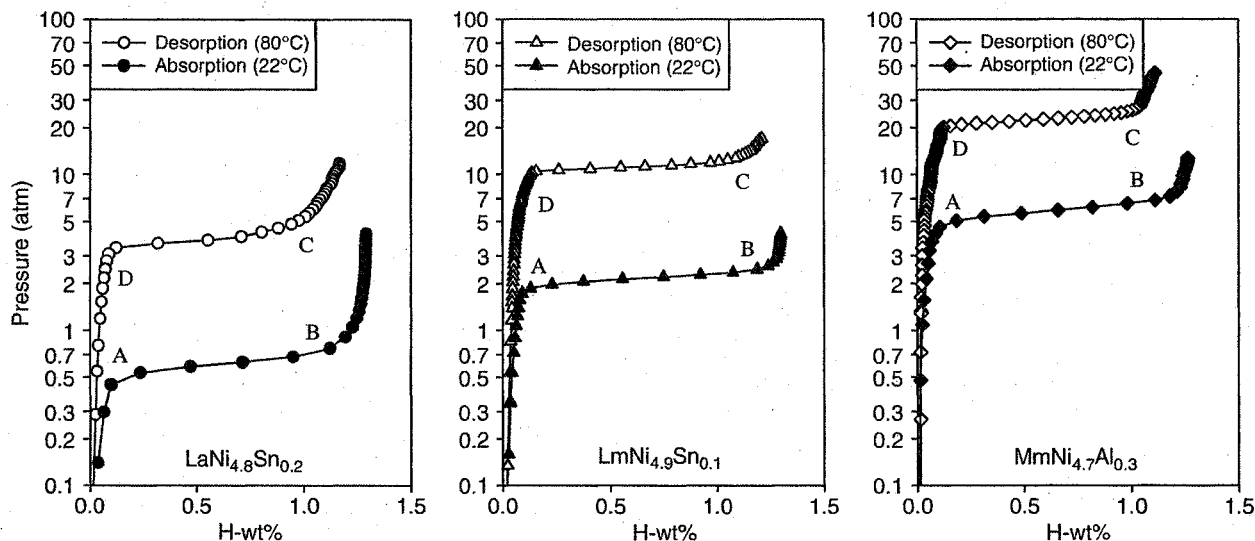


Fig. 3. Compression cycles of LaNi_{4.8}Sn_{0.2}, LmNi_{4.9}Sn_{0.1} and MnNi_{4.7}Al_{0.3}.

global efficiency of the system, the compressor is designed to enable an interconnection with an alkaline electrolyser, which will supply the heat for the metal hydride reservoirs during desorption (80°C), through an additional water circulation loop and heat exchangers. On the other hand, the

cooling water will come from city water utilities (< 20°C). However, in the first implementation of our prototype, two Neslab temperature control baths will regulate the cold and hot water circuits. The schema of the compressor is drawn in Fig. 4. The gas connections are built with Swagelok and VCR

Table 1

Characteristics of $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$, $\text{LaNi}_{4.9}\text{Sn}_{0.1}$ and $\text{MmNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$

Materials	Enthalpy ΔH (kJ mol^{-1})	Entropy ΔS ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	Abs. Pressure at 23 °C (atm)	Des. Pressure at 80 °C (atm)	Max. Capacity (H-wt%)
$\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$	−32.0	−0.102	1	4	1.29
$\text{LaNi}_{4.9}\text{Sn}_{0.1}$	−29.0	−0.101	3	10	1.30
$\text{MmNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$	−27.5	−0.106	7	20	1.27

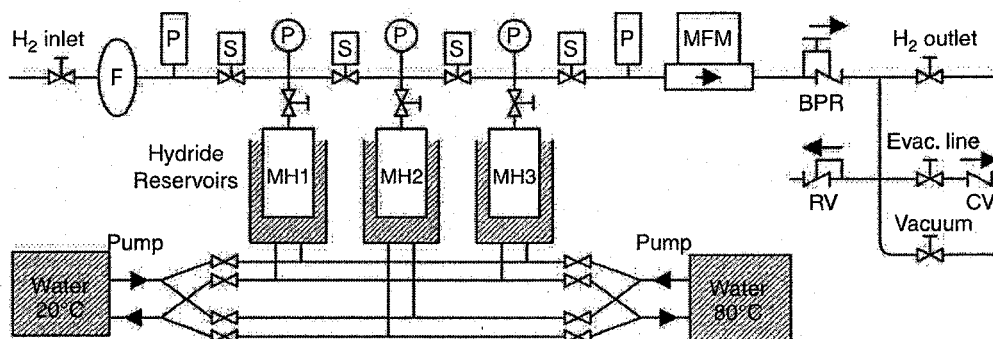


Fig. 4. Schematic design of the metal hydride based compressor prototype.

connectors, with $\frac{1}{4}$ inch pipes. The inlet and outlet hydrogen pressures are measured by transducers. Four automated valves and a backpressure regulator control the hydrogen path from one reservoir to the next. Cold and hot water are swapped between the reservoirs, depending on their absorption or desorption status. During the compression process, the first and third reservoirs, containing $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$ and $\text{MmNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$, have the same temperature set point while the second, filled with $\text{LaNi}_{4.9}\text{Sn}_{0.1}$, is always at the opposite set point.

4. Design of the reservoirs

An optimized metal hydride reservoir was developed for the compressor application [5]. It is shown in Fig. 5. The reservoir itself (aluminium shell and Al-foam) weighs only 20 g but it can contain 25 g of AB_5 hydride material. The *Duocel* Al foam (Fig. 6), from *ERG Materials and Aerospace*, is press-fitted inside the reservoir. It occupies 10% of the internal volume (porosity $\varepsilon = 0.9$) and it increases the thermal conductivity of the hydride powder medium to approximately $8 \text{ Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$ [15,16], instead of under $0.2 \text{ Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$ [17] without a heat transfer matrix. The effectiveness of such foams is compared to other heat transfer matrices in [9]. It has also the advantage of being easy to insert in the reservoir. In order to reduce the thermodynamic limitations, new concepts of sorption modules are also studied, in particular, a micro-channel hydride reservoir [18]: this micro-

structured system can dissipate more effectively the heat of reaction.

5. Reservoir heating and cooling performance

The thermal regulation of the reservoir is carried out by the contact of its shell with the heat transfer fluid (gas or liquid) surrounding it. In a general context, two heat control strategies appear realistic. The first way consisted in wrapping the reservoir with an electrical element mantel, the thermal contact being made through the air, but without forced convection. The second pattern was the immersion of the reservoir in a tank filled with circulating water. The reservoir was cycled at 50 °C in the two aforementioned configurations. The measured absorption and desorption profiles are plotted in Fig. 7. From these measurements, both made under the same pressure conditions, it appears clearly that the heat transfer is an important limiting factor for the reaction speed. With the external electrical element, the reactions take more than 20 min to be completed while, with water circulation, they finish within only 2 min. Therefore, a water heating and cooling system is clearly advantageous for our application working below the boiling point of water.

6. Thermal cycling experiment

The temperatures, pressures and durations of each cycle affect the performances of each stage of the compressor.

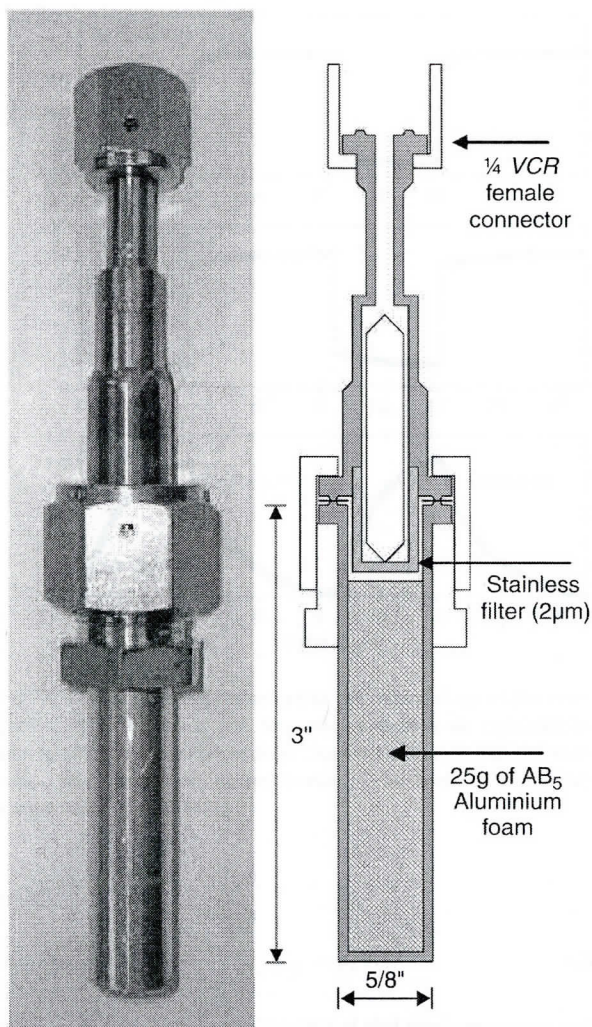


Fig. 5. Design of the metal hydride reservoir.

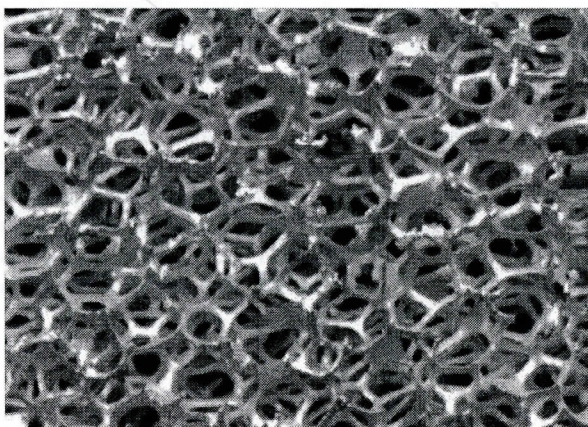


Fig. 6. Aluminium foam heat transfer matrix.

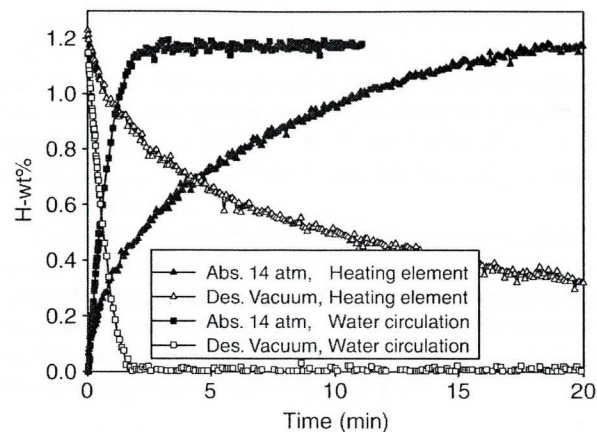


Fig. 7. Thermal control performance test at 50 °C.

While the hydrogen transfer rate between two reservoirs is driven by the pressure difference between the desorption plateau of an hydride material and the absorption plateau of the one that occupies the next stage, the heat of reaction tends to reduce the pressure gradient by changing the equilibrium conditions (see Fig. 3). Then, the reaction slows down, which affects mostly the low-pressure stages [10]. We took a special attention to the middle stage of the compressor because its working conditions must match the two other stages. Fig. 8 shows the results of the experiments made with this reservoir in the conditions set for compressor operation. Indeed, after some modifications of our test bench, we were able to manage and simulate the hydrogen pressure conditions inside this reservoir while two *Neslab* thermal control baths controlled the temperature set points. So, in these conditions, the absorption took less than 4 min while desorption of the same amount of hydrogen took about 5 min. The absorption and desorption times were chosen to allow almost complete reactions (charging and discharging 1 H-wt% in the hydride material). The hydrogen content is smaller than in the results shown in isothermal graphs because only the plateau region is available in the compression process. Taking into account that a cycle can last about 10 min, the average hydrogen compression rate will be about 201 per hour. This is only a part of the hydrogen produced by the electrolyser (1 m³ per hour), but we believe that, the reservoirs being modularly scalable, one can accommodate larger capacities without introducing new unresolved problems.

7. System efficiency calculation

The most efficient way to compress a gas, in theory, is an adiabatic compression process. Mechanical compressors have a limited efficiency (generally between 0.4 and 0.75) that is represented by η in the formula that gives their energy

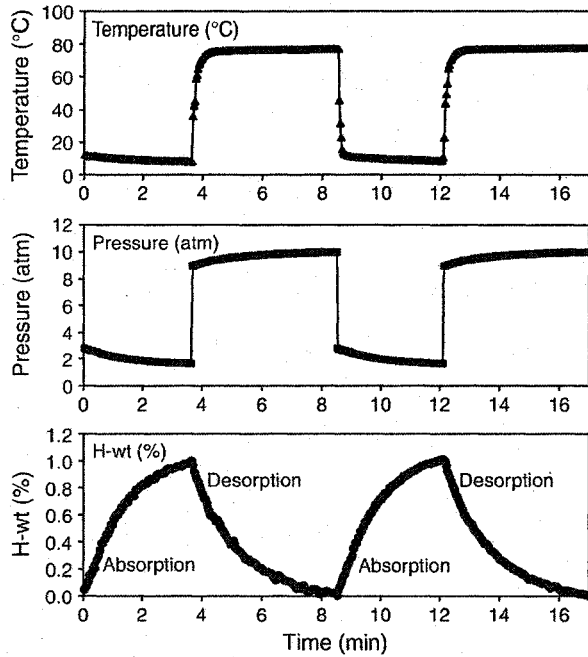


Fig. 8. Thermal cycling behaviour of the second stage of the compressor. The absorption and desorption pressures are regulated by our test bench for metal hydride characterization, while the thermal control (water cooling and heating) is assumed by two Neslab temperature control bath.

needs:

$$E_{\text{mechanical}} = \frac{1}{\eta} \frac{1}{\gamma - 1} (p_f V_f - p_i V_i), \quad (2)$$

where p_i , p_f , V_i , V_f are the initial and final pressures and volume of the gas, $\gamma = 1.4$ for diatomic gases and $p_f V_f^\gamma = p_i V_i^\gamma$.

Hence, taking a reasonable efficiency value $\eta = 0.65$, it needs 11.8 kJ to compress 1 mole of hydrogen from atmospheric pressure to 20 atm with a hypothetical single-stage mechanical compressor.

In the case of a metal hydride compressor, the cycle is not based on an adiabatic process. Heating energy is needed firstly to increase the temperature of the whole reservoir containing the hydride, and secondly to maintain this higher temperature during desorption, by compensating the cooling effect of the enthalpy of reaction. These effects and other energy expenses are represented by

$$E_{\text{hydride compressor}} = \sum_s \Delta H_s + \frac{1}{n_h} \left\{ n_s \sum_x m_x c_{px} [T_h - T_l] + E_{\text{system}} + Q_{\text{loss}} \right\}, \quad (3)$$

where x and s represent respectively each part of the reservoir and each compression stage, n_h is the number

of moles of hydrogen compressed, n_s is the number of stages, T_h and T_l are the temperature set points, E_{system} and Q_{loss} are extra energy needs (neglected in the present calculations). The specific heat values of the metal hydride materials $c_{p\text{MH}}$ ($355 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ for $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$ and $\text{LaNi}_{4.9}\text{Sn}_{0.1}$, $365 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ for $\text{MmNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$) have been taken in [17].

The part of the energy used for heating a reservoir and its content between 20 and 80°C is about 36.2 kJ/mol of compressed hydrogen. If we neglect the contribution of some unnecessary heavy stainless fittings, it reduces to 14.6 kJ/mol . Golben [10] has defined a useful coefficient for comparing the heating performances of the reservoirs:

$$c_p\text{-ratio} = \frac{\sum_x m_x c_{px}}{m_{\text{MH}} c_{p\text{MH}}}, \quad (4)$$

where MH denotes the metal hydride material. He obtained a c_p -ratio of 3 in his prototype while in our case it stands about 3.4.

The enthalpy contribution is slightly different for each stage (see Table 1). Hence, our designed prototype will consume about 134 to 198 kJ/mol , with its three stages. Its efficiency, compared to an adiabatic process, would be somewhere between $\eta = 0.039$ and 0.057 . These efficiency values are of the order of those cited by Da Silva [1]: between $\eta = 0.02$ and 0.15 . The possibility of using an external heat supply, like the waste heat of an electrolyser, raises the interest of this design, despite a low efficiency. A typical electrolyser with an efficiency of 0.65 [19] produces hydrogen with a reaction enthalpy of 237 kJ/mol and releases about 128 kJ/mol of heat that is normally removed from the electrolyte cells by a water-cooling system. Therefore, an electrolyser releases just enough heat, if we neglect heat losses [1], to compress all its hydrogen production with a metal hydride hydrogen compressor, with the ability to save energy. Nonetheless, one should note however that Vanhanen et al. [3] evaluate the waste heat recoverable from an electrolyser to only 60 kJ/mol .

On the point of view of hydride compressor's efficiency, it is advantageous to build a single-stage compressor. For example, if our compressor had a single-stage configuration, i.e. using only $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$ heated from 20 to 150°C , it could reach a more competitive efficiency: possibly $\eta = 0.125$. On the other hand, some problems may appear: a reduced hydrogen storage capacity of the alloy at high temperature, an accelerated degradation of the hydride material due to more stressing thermal cycling, a possible reaction between aluminium and hydrogen and the need of another kind of thermal control [7].

8. Conclusion

The design of an hydrogen compressor using the metal hydride technology has been proposed. The prototype, now

under construction, will be implemented in a hydrogen production system. It will be fed with the hydrogen produced by an electrolyser and will recycle the waste heat of this apparatus as heat supply, this way reducing the overall energy demand of the system. The operating conditions of the compressor, determined by this configuration, involve using three compression stages with three AB₅ alloys, in this case: LaNi_{4.8}Sn_{0.2}, LaNi_{4.9}Sn_{0.1}, MnNi_{4.7}Al_{0.3}.

The prototype will compress a part (20 l per hour) of the hydrogen produced by an electrolyser. A water circulation thermal control, with two set points (20 and 80 °C), will guaranty efficient heating and cooling of the reservoirs that were designed especially for this application. A compression thermal cycle will be completed within 10 min. The overall efficiency of the compressor is estimated to be less than 5% but each reservoir can reach 12.5% of efficiency, compared with an ideal adiabatic compressor. It was demonstrated that a single-stage configuration is more efficient than multi-stage but it does not allow the connection with an electrolyser as the heat source.

Further advances in this demonstration project will be accomplished soon. They consist first in completing the construction of the prototype and testing its performance in thermal cycling mode of operation. In a second phase, we will simulate its operation, test the heat connection with an electrolyser, develop means of reducing the cost of the components, optimize its efficiency and evaluate the impact of gas impurities on reaction kinetics and on hydride materials durability.

Acknowledgements

This project has received financial support from the *Ministère des Ressources Naturelles du Québec, Natural Resources of Canada*. It is realised with the partnership of *Stuart Energy Systems*. One of us (F. L.) acknowledges also the financial support of the *Fonds Québécois de Recherche sur la Nature et les Technologies*.

References

- [1] Da Silva EP. Industrial prototype of a hydrogen compressor based on metallic hydride technology. *Int J Hydrogen Energy* 1993;18(4):307–11.
- [2] Shmal'ko YuF, Ivanovsky AI, Lototsky MV, Kolosov VI, Volosnikov DV. Sample pilot plant of industrial metal-hydride compressor. *Int J Hydrogen Energy* 1999;24:645–8.
- [3] Vanhanen JP, Hagström MT, Lund PD. Combined hydrogen compressing and heat transforming through metal hydrides. *Int J Hydrogen Energy* 1999;24:441–8.
- [4] Golben M. Advanced thermal hydrogen compression. Proceedings of the U.S. DOE Hydrogen Program Review 2001; NREL/CP-570-30535.
- [5] Dehouche Z, Laurencelle F, Goyette J, Bose TK. Development of a thermal hydrogen compressor based on metal hydrides. Second annual report presented to Natural Resources Canada, April 2004.
- [6] T-Raissi A. Metal hydride storage requirements for transportation applications. In: Proceedings of the 31st IECEC. Washington (DC), USA, August 11–16, 1996, p. 2280–5.
- [7] Golben M, DaCosta DH. Disproportionation resistant alloy development for hydride hydrogen compression. In: Proceedings of the U.S. DOE hydrogen program review 2002; NREL/CP-610-32405.
- [8] Dehouche Z, Djaozandry R, Goyette J, Bose TK. Evaluation techniques of cycling effect on thermodynamic and crystal structure properties of Mg₂Ni alloy. *J Alloys and Compounds* 1999;288:269–76.
- [9] Groll M, Klein H-P. Metal hydride technology with special emphasis on thermodynamic machines. In: Fifth ISHMT-ASME heat and mass transfer conference and 16th national heat and mass transfer conference. Kolkata, India, January 3–5, 2002, p. 73–86.
- [10] Golben PM. Multistage hydride-hydrogen compressor. In: Proceedings of the 18th IECEC. Orlando, FL, USA, August 21–26, 1983, p. 1746–53.
- [11] Lambert SW, Chandra D, Cathey WN, Lynch FE, Bowman Jr. RC. Investigation of the hydriding properties of LaNi_{4.8}Sn_{0.2}, LaNi_{4.27}Sn_{0.24} and La_{0.9}Gd_{0.1}Ni₅ after thermal cycling and aging. *J Alloys and Compounds* 1992; 187:113–35.
- [12] Bowman Jr. RC, Luo CH, Ahn CC, Witham CK, Fultz B. The effect of tin on the degradation of LaNi_{5-x}Sn_y metal hydrides during thermal cycling. *J Alloys and Compounds* 1995;217:185–92.
- [13] Nishimura K, Sato K, Nakamura Y, Inazumi C, Oguro K, Uehara I, Fujitani S, Yonezu I. Stability of LaNi_{5-x}Al_x alloys (x = 0–0.5) during hydriding and dehydriding cycling in hydrogen containing O₂ and H₂O. *J Alloys and Compounds* 1998;268:207–10.
- [14] Dehouche Z, Laurencelle F, Savard M, Goyette J. Ti-V-Mn based alloys for hydrogen compression system. *J Alloys and Compounds*, 2005, in press.
- [15] Willers E, Groll M. Evaluation of metal hydride machines for heat pumping and cooling applications. *Int J Refrigeration* 1999;22:47–58.
- [16] Rodríguez Sánchez A, Klein H-P, Groll M. Expanded graphite as heat transfer matrix in metal hydride beds. *Int J Hydrogen Energy* 2003;28:515–27.
- [17] Dehouche Z, Grimard N, Laurencelle F, Goyette J, Bose TK. Hydride alloys properties investigations for hydrogen sorption compressor. *J Alloys and Compounds* 2005;399: 224–36.
- [18] Dehouche Z, Lemay D, Goyette J, Bose TK. High performance gas unit storage micro-cell use thereof in portable fuel cells, in zero emission vehicle and in power generation plant, Patent pending (Application No. 2,398,195), Canadian Intellectual Property Office, 2002.
- [19] Sapru K., Ramachandran S, Tan Z. Proceedings of the DOE Hydrogen Program Review 2000; NREL/CP-570-28890.

Article II

« Hydrogen sorption cycling performance of $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$ »

L'article présente une étude réalisée à partir d'un alliage AB_5 , soit le $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$. Un échantillon de 1 g a été synthétisé dans nos laboratoires. Nous avons comparé les mesures des propriétés d'hydrogénation (PCT, cinétique) et de structure (rayons X, SEM et BET) de cet alliage avant et après un cyclage absorption-désorption de 1000 cycles. Le but de l'étude était de déterminer l'impact du cyclage sur les plateaux et la cinétique de réaction puis d'établir le lien entre les modifications de ces propriétés d'hydrogénation et les changements observés dans la structure de l'échantillon.

L'introduction présente les résultats de différentes recherches sur les effets du cyclage des AB_5 . Une forte résistance au cyclage est requise non seulement pour les applications de thermodynamique (compresseur, pompe à chaleur), mais aussi pour le stockage de l'hydrogène destiné aux véhicules et pour les piles électrochimiques (NiMH). Une diminution de 30% de la capacité d'absorption du LaNi_5 est rapportée après 45000 cycles mais certains alliages AB_5 peuvent résister à plus de 2 millions de cycles. La substitution d'étain et d'aluminium augmente la durée de vie des alliages en diminuant la mobilité des atomes.

Les procédures expérimentales et les courbes d'activation sont présentées dans l'article. La capacité obtenue lors de la première absorption d'hydrogène est de 1.35 H-pds% mais elle diminue à 1.30 H-pds% dès la première désorption. Nous avons développé des modèles empiriques qui permettent, par des ajustements non-linéaires, de quantifier et comparer la capacité d'absorption, les paramètres de van't Hoff, la pente et l'asymétrie des plateaux, la température critique et les paramètres cinétiques, d'après les mesures effectuées avant puis après le cyclage. Les paramètres de van't Hoff ($\Delta H = -31$ kJ/mol et $\Delta S = -0.100$ kJ/molK pour l'absorption, $\Delta H = -33$ kJ/mol et $\Delta S = -0.105$ kJ/molK pour la désorption) et la capacité de 1.3 H-pds% corroborent ceux des études publiées sur le même matériau.

Le vieillissement de 1000 cycles agit sur la capacité, qui s'abaisse de 2.2%. Ce cyclage réduit aussi l'hysteresis de 20%, pulvérise les particules et double leur surface spécifique. La structure cristalline est préservée selon les patrons rayons X. Cela explique le faible impact du cyclage sur la pente des plateaux. Les particules se brisent le long de failles nettes, pour contrebalancer les tensions induites par l'absorption et la désorption. Leur surface paraît peu corrodée sur les images SEM. La cinétique de réaction, qui dépend beaucoup des propriétés de surface de l'échantillon, n'est donc pas affectée par le cyclage.

Hydrogen sorption cycling performance of $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$

F. Laurencelle*, Z. Dehouche, J. Goyette

*Institut de recherche sur l'hydrogène, Université du Québec à Trois-Rivières, 3351 Boul. Des Forges,
CP 500, Trois-Rivières, Canada G9A 5H7*

Received 3 October 2005; accepted 7 November 2005

Available online 7 February 2006

Abstract

This experimental study analyses the effects of hydrogen sorption cycling on the hydrogen storage properties of $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$. This AB_5 -type alloy is used in the first stage of a metal hydride compressor prototype. During 1000 cycles of aging, the hydrogen storage capacity of the alloy has been reduced by 2.2%, the alloy particle size decreased but the crystalline structure and the reaction kinetic remained nearly unchanged.

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Hydrogen storage materials; Metal hydride; Gas–solid reactions; X-ray diffraction; Hydrogenation cycling

1. Introduction

Metal hydrides are studied mainly for hydrogen storage [1], which is an important concern in the development of this new energy carrier. However, intermetallic hydrides, e.g. AB_5 hydrides, seem also suitable for doing chemical, mechanical or thermodynamic work. They are used in electrochemical batteries [2], in hydrogen compressors [3,4], thermodynamic machines [5–7] and space projects [8]. In these fields, the hydrides should face up to thousands of cycles and they must conserve their hydrogen storage capacity, fast reaction kinetics and flat pressure–composition isotherms (PCT) during their whole period of use.

According to Golben and DaCosta [9], some AB_5 hydrides can withstand more than one billion cycles while cycled below 100 °C with pure hydrogen. However, many authors have reported accelerated degradation of such materials. Josephy et al. [10] observed a loss of 30% of the hydrogen storage capacity of LaNi_5 , after 45,000 thermal cycles between 20 and 80 °C, probably due to oxidation by gas contaminants. In many cases, partial substitution of the nickel by $\text{M} = \text{Sn}, \text{Al}, \text{Co}, \text{Mn}$ improves the resistance of the resulting $\text{LaNi}_{5-x}\text{M}_x$ alloys. The nature and proportion of the substituting element can modify the lattice parameters, elasticity, limit of elasticity and resistance to rupture of the alloy during the lattice expansion and contrac-

tion induced by the sorption processes [11]. Nishimura et al. have shown that $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$, with $x = 0.5\text{--}0.8$ resist better to oxidation by water and oxygen than LaNi_5 [12]. Similar resistance is obtained with the addition of Co or Sn. Tin substitution $\text{LaNi}_{5-x}\text{Sn}_x$ with $x = 0.2\text{--}0.25$ reduces PCT hysteresis [13] and reinforces the alloy in face of thermal cycling and thermal aging [14]. Therefore, the $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$ is recognized as one of the more resistant hydrides. According to Lambert et al. [15], it loses only 10% of its initial capacity after 1500 thermal cycles and less than 15% after 10,000 cycles. Its outstanding stability stems probably from a higher binding energy between the substitution elements (Sn or Al) and the nickel, which reduces the mobility of the atoms and prevents disproportionation [16,17].

2. Experimental methods and equipment

A sample of $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$ (1.5 g) was prepared by arc melting from pieces of La (99.9%), Ni (99.99%) and Sn (99.98%). The alloy was annealed at 950 °C during 24 h in a vacuumed quartz tube. Its hydrogen sorption properties were measured with a volumetric system. During a PCT measurement, the pressure increases by steps of 0.2 atm, and then it decreases by the same steps. A differential sensor reads the pressure change during each step (waiting 15 min to reach the equilibrium conditions) and this reading is converted to hydrogen quantity. A kinetic measurement is a single step absorption or desorption during which the differential pressure is measured continuously. The crystal structure of the sample was inspected with a X-ray ($\text{CoK}\alpha$) system from Rigaku. The specific surface of the powder was determined by nitrogen adsorption (B.E.T. method) with an Autosorb system while several pictures of the powder samples were obtained with a scanning electronic microscope (SEM).

* Corresponding author. Tel.: +1 819 376 5108; fax: +1 819 376 5164.
E-mail address: francois.laurencelle@uqtr.ca (F. Laurencelle).

3. Activation

The activation (first hydrogen absorption) was carried out like a kinetic measurement. After setting the pressure at 20 atm, at room temperature, it took 30 min before the absorption began. The alloy absorbed 1.35 Hwt% (or $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}\text{H}_6$) but it released only 1.3 Hwt% (about $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}\text{H}_{5.5}$) at the first desorption. These measurements are presented in Fig. 1.

After three complete cycles that guarantee a proper activation, a part of the sample was taken out to characterize its structure while the remaining, one gram, was used in hydrogenation experiments with ultra-pure (99.999%) hydrogen. The PCT and kinetic properties were evaluated at 22, 40, 60 and 80 °C. These measurements, taking about 12 cycles, are performed just after the activation and repeated after the cycling. This one consists of 1000 cycles of 30 min, where the pressure varies between 9 atm during absorption and vacuum during desorption (using a Pfeiffer turbo vacuum pump). After the hydrogenation experiments were completed, we have inspected the structure again.

4. Isothermal behaviour

Four PCT isotherms, measured before and after cycling, are displayed in Fig. 2. For each value of the pressure P_e , corresponds a quantity h_e of hydrogen being absorbed after reaching equilibrium. A model has been developed to extract useful coefficients from PCT data. It is based on the following equation:

$$y = \ln(P_e) - \ln(P_{1/2}) = \frac{1}{2}g \left(x - \frac{1}{2} \right) \left[\frac{a}{x} + \frac{1-a}{1-x} \right]. \quad (1)$$

At high pressure, h_e tends to saturate at a maximum h_s . So, we have defined the capacity ratio $x = h_e/h_s$. At the middle of the plateau ($x = 1/2$), the pressure is $P_{1/2}$ and the plateau slope is g . This slope is correlated to the heterogeneity of the compound. The coefficient a , between 0 and 1, is used to accommodate

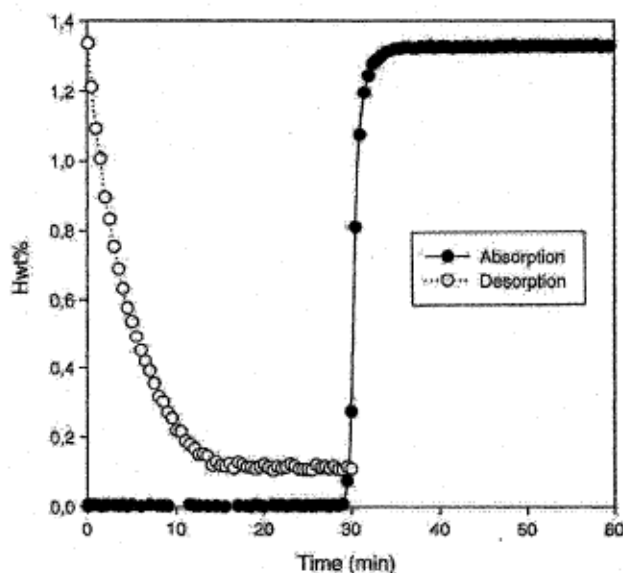


Fig. 1. First cycle of $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$.

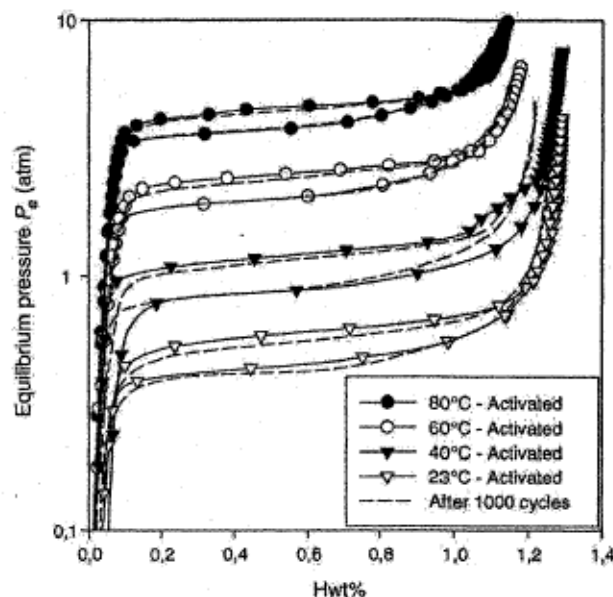


Fig. 2. Pressure-composition isotherms (PCT) of $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$.

the asymmetry of the plateau. The parameters values listed in Table 1 have been determined by non-linear least-square regression in Eq. (2), which is the reversed form of Eq. (1) (x versus y). For every data series, the determination coefficient R^2 exceeds 0.995:

$$x = \frac{h_e}{h_s} = \frac{-4y + 4ga - g + \sqrt{16y^2 - 16yga + 8yg + g^2}}{8ga - 4g - 8y}. \quad (2)$$

The hysteresis values, in Table 1, were calculated using the often-used definition [11,18]:

$$\text{Hysteresis} = \frac{1}{2} R_g T \ln \left(\frac{P_{1/2}[\text{abs}]}{P_{1/2}[\text{des}]} \right). \quad (4)$$

The mid plateau pressures $P_{1/2}$ are used to draw the van't Hoff graph, in Fig. 3, from which we calculate the reaction enthalpy ΔH and entropy ΔS values given in Table 2, using a second curve fit based on the van't Hoff relation:

$$\ln(P_{1/2}) = \frac{\Delta H}{R_g T} - \frac{\Delta S}{R_g}, \quad (3)$$

where R_g is the real gases constant: 8.314 J/mol K.

The values of the van't Hoff parameters, in Table 2, are in agreement with those given by Sandrock [19] and Luo et al. [20]. A decrease of the absorption plateau pressure appears responsible for the reduction of the hysteresis during cycling. It has been observed by Yamamoto et al. [21] that the absorption pressure was larger during the activation than in subsequent cycles. A slow continuation of the activation process, strains accommodation and pulverization can explain that a lower activation barrier was present after cycling. The hysteresis changes from 0.338 to 0.312 kJ/mol at 22 °C. Sandrock [19] gives another hysteresis value: 0.24 kJ/mol, at 25 °C and Luo et al. [13] give 0.27

Table 1
PCT parameter values

T (°C)	Absorption				Desorption				Hysteresis (kJ/mol)
	$P_{1/2}$ (atm)	g	a	h_s (Hwt%)	$P_{1/2}$ (atm)	g	a	h_s (Hwt%)	
Activated									
22	0.616	0.31	0.40	1.32	0.468	0.43	0.13	1.34	0.338
40	1.239	0.40	0.15	1.35	0.912	0.42	0.23	1.33	0.399
60	2.559	0.24	0.44	1.21	2.093	0.43	0.13	1.27	0.278
80	4.639	0.21	0.54	1.18	3.918	0.42	0.13	1.24	0.248
1000 cycles									
22	0.571	0.36	0.33	1.31	0.443	0.49	0.11	1.33	0.312
40	1.183	0.32	0.38	1.26	0.918	0.51	0.08	1.31	0.330
60	2.462	0.30	0.39	1.22	2.066	0.37	0.19	1.23	0.243
80	4.501	0.24	0.48	1.16	3.933	0.38	0.18	1.20	0.198
Standard deviation (%)	0.2	3	7	0.45	0.4	5.8	16.5	0.8	0.5

Table 2
Van't Hoff parameters values

	Absorption		Desorption	
	ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol K)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol K)
Activated	−30.3	−0.099	−32.2	−0.103
1000 cycles	−31.0	−0.100	−32.9	−0.105
Refs. [19,20]	—	—	−32.8	−0.105

at 100 °C. If the hysteresis is a good indicator for plastic deformations (dislocations), as proposed by Joubert et al. [11] and [22], the low hysteresis measured can be related to the long-term durability of this alloy. On the other hand, Bowman et al. [14] have pointed out that thermal aging, at high temperature pushes down the plateau pressures of $\text{LaNi}_{5-x}\text{Sn}_x$ alloys. This behaviour was not observed in our experiments below 100 °C.

The plateau curvature is sharper at the left side of the PCT curves, so $a < 0.5$. At absorption, the slope g is about 0.31 or

$0.29 (\text{H/M})^{-1}$ and at desorption it is about 0.43 or $0.39 (\text{H/M})^{-1}$ at 25 °C. The slope reported by Sandrock [19] is slightly lower: $0.22 (\text{H/M})^{-1}$ at 25 °C. The slope and the asymmetry appear unaffected by long-term utilization. An increase of the slope would have indicated disproportionation and may have occurred at higher temperature [14].

The sorption capacity is one of the most important parameter that is affected by long term cycling. From the PCT curves, we have determined a saturation capacity h_s that depends on the temperature. It decreased by 2.2% along 1000 cycles. One can compare this value to 5%/1000 cycles for $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ contaminated by 20 ppm H_2O [12]. The maximal capacity h_s is nearly proportional to the capacity of the two-phase region ($\alpha + \beta$), which follows a critical behaviour with respect to temperature:

$$h_s = h_{25^\circ\text{C}} \left(\frac{T_c - T}{T_c - 298.15} \right)^\beta,$$

where T_c is the critical temperature and $h_{25^\circ\text{C}}$ is the capacity at 25 °C. The critical exponent for second order transitions is $\beta = 0.327$. Using this approach, we found $T_c = 490 \pm 25 \text{ K}$ and $h_{25^\circ\text{C}} = 1.34$ before cycling and 1.31 after. Using the Van der Waals lattice gas model, Lototski et al. [23] have calculated $T_c = 492 \text{ K}$.

5. Reaction kinetics

After activation, the hydride particles expose a large specific surface, which reacts quickly with hydrogen and, to some extent, with impurities like O_2 , CO_2 or H_2O . This active surface continues to enlarge during cycling while particle size is decreasing. Changes in the thermal conductivity of the hydride bed can also affect the reaction speed.

The reaction profiles, given in Fig. 4, were measured at the same temperatures as the PCT curves, before and after cycling. We have assumed that the reaction rates and the unreacted fraction of the sample ($1 - x_t$) decreased exponentially. By analogy to the shrinking core model [7], this behaviour would be expected for a “shrinking plate” at constant pressure and

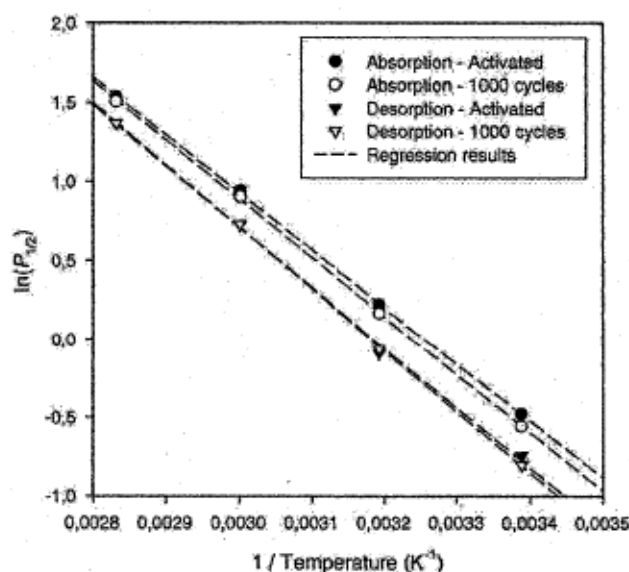
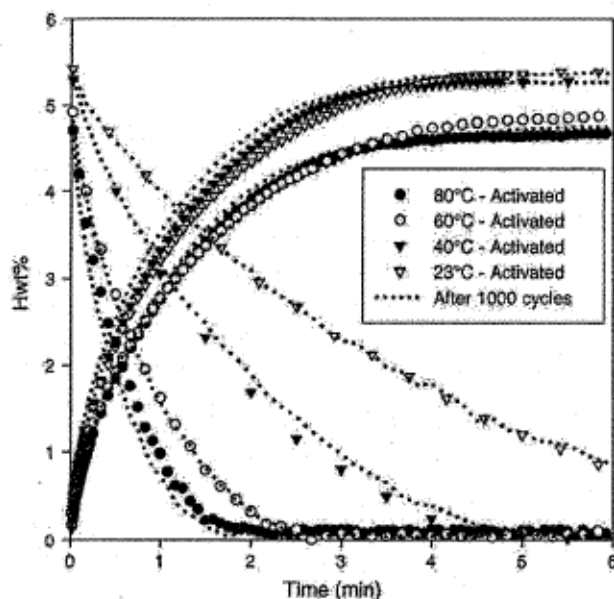


Fig. 3. Van't Hoff graphs of $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$.

Fig. 4. Hydrogen loading and unloading profiles of $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$.

temperature.

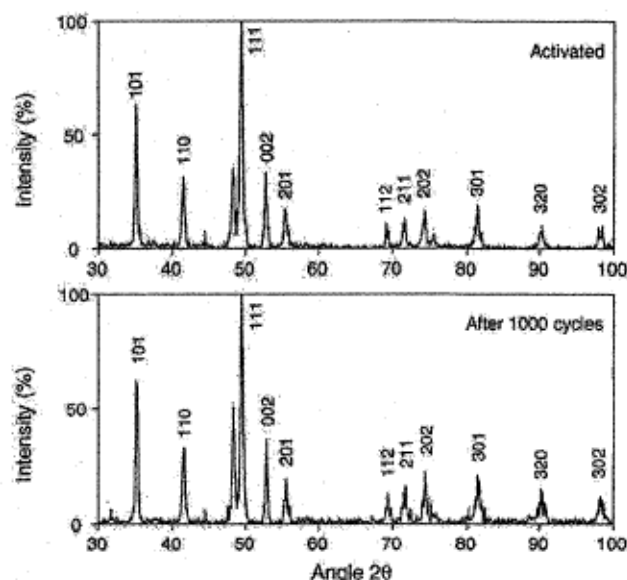
$$\frac{dx_r}{dt} = -k(1 - x_r), \quad (5)$$

$$x_r = 1 - \exp(-kt). \quad (6)$$

The exponential coefficients k , listed in Table 3, were deduced from the delay $t = t_{1/2}$ at which one half of the reaction has been completed. These coefficients depend on the experimental pressure and temperature conditions. We have then calculated the activation energy E_a and a reaction rate constant k_0 using the model proposed by Ron [24]:

$$k = \frac{\ln(2)}{t_{1/2}} = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{R_g T}\right) \left|\frac{P - P_{1/2}}{P_{1/2}}\right|. \quad (7)$$

The absorption rates k increase by 9% during cycling but this is mainly due to the decreasing plateau pressure mentioned earlier, since the intermediate term $kP_{1/2}/(P - P_{1/2})$ are much less affected by the cycling (increasing by only 2%). Josephy et al. [10] obtained also unchanged kinetic proper-

Fig. 5. X-ray patterns of $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$.

ties after 45,000 cycles, on a sample of LaNi_5 . The activation energy E_a and k_0 were calculated by exponential regression of the term $kP_{1/2}/|P - P_{1/2}|$ with respect to the inverted absolute temperature. Thus, we have approximated $E_a = 12.6$ kJ/mol, $k_0 = 1.27$ s⁻¹ at absorption and $E_a = 23.5$ kJ/mol, $k_0 = 87.3$ s⁻¹ at desorption.

6. Alloy microstructure characterization

The metal–hydrogen interaction depends strongly on alloy structure. In AB_5 compounds, the logarithm of the plateau pressures is linearly dependent on the unit cell volume [2]. The lattice expansion and contraction during absorption and desorption, of about 20% in LaNi_5 [25], induce strains that generate defects and pulverize the sample.

The X-ray patterns, Fig. 5, were measured on dehydrogenated samples, after activation and after cycling and refined using the Jade software from *Material Data*. The lattice parameters, corresponding to an $\text{hP6}/\text{mmm}$ structure, are given in Table 4. Cycling has not modified them. We do not observe other phases

Table 3
Reaction kinetic coefficients

T (°C)	Absorption			Desorption			h_k (Hwt%)
	P (atm)	k (s ⁻¹)	$kP_{1/2}/(P - P_{1/2})$ (s ⁻¹)	P (atm)	k (s ⁻¹)	$kP_{1/2}/(P_{1/2} - P)$ (s ⁻¹)	
Activated							
22	2.0	0.0160	0.0071	0.1	0.0047	0.0061	1.22
40	3.4	0.0175	0.0102	0.1	0.0091	0.0101	1.19
60	5.0	0.0144	0.0145	0.1	0.0184	0.0194	1.11
80	9.0	0.0152	0.0164	0.1	0.0247	0.0254	1.06
1000 cycles							
22	2.0	0.0178	0.0072	0.1	0.0047	0.0061	1.21
40	3.4	0.0209	0.0111	0.1	0.0086	0.0096	1.19
60	5.0	0.0144	0.0135	0.1	0.0182	0.0192	1.08
80	9.0	0.0164	0.0168	0.1	0.0304	0.0312	1.05

Table 4
Crystal structure of $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$

	$a_0 = b_0$ (Å)	c_0 (Å)	Unit cell volume (Å ³)	Crystallite size (Å)
Activated	5.0402	4.0165	88.36	624
1000 cycles	5.0579	4.0223	88.76	625
Initial state [18]	5.0516	4.0098	88.62	–
1330 cycles [18]	5.0558	4.0181	88.95	–

produced by disproportionation, which could have occurred at higher temperature ($>500^\circ\text{C}$) [14]. The low peak broadening indicates homogenous phase. This is consistent with the flatness of PCT plateaus.

The specific surface measured with the B.E.T. method, in Table 4, and the SEM pictures, in Fig. 6, confirm that the pulverization of the alloy continued after activation. The specific surface changed from 0.3 to $0.6\text{ m}^2/\text{g}$ while the particle size decreased from about 30–15 μm . We observed a lot of cracks on the particles before cycling, surmising that the particles have broken along these cracks and on grain boundaries. Thus, the

structure of the crystallites has been preserved, resulting in very low peak broadening and consistent hydrogenation properties. The particles are polyhedral, with flat facets like sparkles. The absence of roughness on the grains suggests that corrosion was a sideline effect.

7. Conclusion

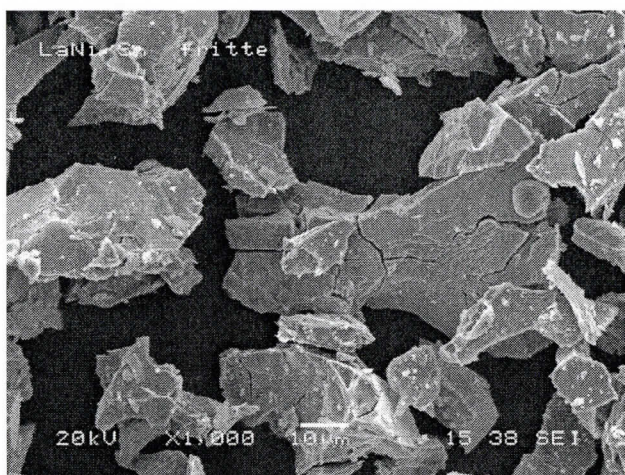
One of the appreciated advantages of AB_5 materials, especially $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$, is their great stability under large number of cycles. We have measured small deterioration of the storage capacity of $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$ after 1000 cycles, under pure hydrogen: it has declined by 2.2%. The microscopic polyhedral alloy particles have conserved their crystalline structure during cycling but they have decrepitated along cracks. The specific area of the powder has doubled during the cycling. The hydrogenation properties, PCT and kinetic parameters remained as they were in the first cycles except that the hysteresis has decreased because of a small lowering of the absorption plateau pressure.

Acknowledgements

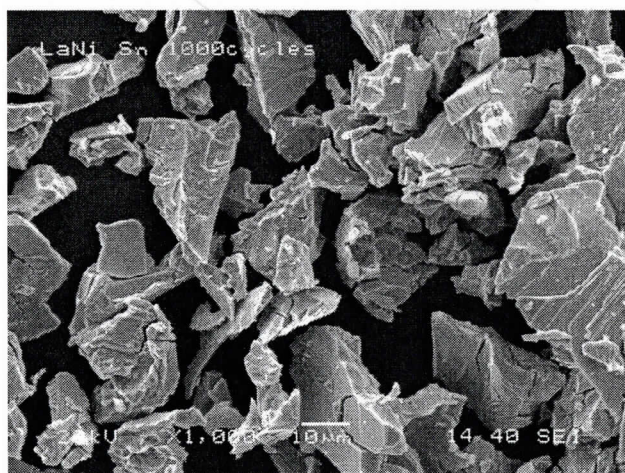
This work was made in partnership with Stuart Energy Systems (Hera) and was supported by Natural Resources of Canada, the Ministère des ressources naturelles du Québec. One of us (F.L.) wants to thank the Fonds Nature et technologies du Québec for a graduate fellowship.

References

- [1] G. Sandrock, R.C. Bowman Jr., *J. Alloys Compd.* 356–357 (2003) 794–799.
- [2] F. Cuevas, J.-M. Joubert, M. Latroche, A. Percheron-Guégan, *Appl. Phys.* A 72 (2001) 225–238.
- [3] M. Golben, D.H. DaCosta, *Proc. 2001 DOE Hydrogen Program Review*, NREL/CP-570-30535, 2001.
- [4] Z. Dehouche, N. Grimard, F. Laurencelle, J. Goyette, T.K. Bose, *J. Alloys Comp.* 399 (2005) 224–236.
- [5] E. Willers, M. Wanner, M. Groll, *J. Alloys Comp.* 293–295 (1999) 915–918.
- [6] J.-G. Park, K.-J. Jang, P.S. Lee, J.-Y. Lee, *Int. J. Hydrogen Energy* 26 (2001) 701–706.
- [7] Z. Dehouche, W. de Jong, E. Willers, A. Isselhorst, M. Groll, *Appl. Therm. Eng.* 18 (1999) 457–480.
- [8] R.C. Bowman Jr., *J. Alloys Comp.* 356–357 (2003) 789–793.
- [9] M. Golben, D.H. DaCosta, *Proc. 2002 U.S. DOE Hydrogen Program Review*, NREL/CP-610-32405, 2002.
- [10] Y. Josephy, E. Bershadsky, M. Ron, *J. Less Common Met.* 172–174 (1991) 997–1008.
- [11] J.-M. Joubert, M. Latroche, R. Černý, A. Percheron-Guégan, K. Yvon, *J. Alloys Comp.* 330–332 (2002) 208–214.
- [12] K. Nishimura, K. Sato, Y. Nakamura, C. Inazumi, K. Oguro, I. Uehara, S. Fujitani, I. Yonezu, *J. Alloys Comp.* 268 (1998) 207–210.
- [13] S. Luo, J.D. Clewley, T.B. Flanagan, R.C. Bowman Jr., L.A. Wade, *J. Alloys Comp.* 267 (1998) 171–181.
- [14] R.C. Bowman Jr., C.A. Lindensmith, S. Luo, T.B. Flanagan, T. Vogt, *J. Alloys Comp.* 330–332 (2002) 271–275.
- [15] S.W. Lambert, D. Chandra, W.N. Cathey, F.E. Lynch, R.C. Bowman Jr., *J. Alloys Comp.* 187 (1992) 113–135.
- [16] R.C. Bowman Jr., C.H. Luo, C.C. Ahn, C.K. Witham, B. Fultz, *J. Alloys Comp.* 217 (1995) 185–192.
- [17] J.-C. Crivello, M. Gupta, *J. Alloys Comp.* 356–357 (2003) 151–155.
- [18] S. Luo, J.D. Clewley, T.B. Flanagan, R.C. Bowman Jr., J.S. Cantrell, *J. Alloys Comp.* 253–254 (1997) 226–231.



(a)



(b)

Fig. 6. Electronic microscope pictures of $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$ particles: (a) $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$ after activation and (b) $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$ after 1000 cycles.

- [19] G. Sandroock, *J. Alloys Comp.* 293–295 (1999) 877–888.
- [20] S. Luo, W. Luo, J.D. Clewley, T.B. Flanagan, R.C. Bowman Jr., *J. Alloys Comp.* 231 (1995) 473–478.
- [21] T. Yamamoto, H. Inui, M. Yamagushi, *Intermetallics* 9 (2001) 987–991.
- [22] R. Balasubramaniam, *J. Alloys Comp.* 253–254 (1997) 203–206.
- [23] M.V. Lototsky, V.A. Yartys, V.S. Marinin, N.M. Lototsky, *J. Alloys Comp.* 356–357 (2003) 27–31.
- [24] M. Ron, *J. Alloys Comp.* 283 (1999) 178–191.
- [25] Y. Nakamura, R.C. Bowman, E. Akiba, *J. Alloys Comp.* 373 (2004) 183–193.

Article III

« Simulation of heat transfer in a metal hydride reactor with aluminium foam »

Dans cet article, nous expliquons le travail de modélisation et de simulation que nous avons réalisé pour établir les limitations des réacteurs (réservoirs d'hydrures) utilisés dans nos expériences et pour vérifier s'il était possible de fabriquer des réacteurs plus grands tout en préservant des performances cinétiques suffisantes. Le modèle est validé à partir de mesures en laboratoire et il est utilisé pour prédire le comportement de grands réservoirs équipés d'échangeurs de chaleurs (mousses d'aluminium).

Les réactions de formation et dissociation des hydrures AB_5 sont très rapides. Cependant, puisque la poudre d'hydrures possède une très faible conductivité thermique (environ 0.1 W/mK), la cinétique est contrôlée principalement par les transferts de chaleur. La chaleur de réaction fait converger la température vers un point où la pression du plateau d'équilibre de van't Hoff est égale à la pression d'hydrogène dans le réacteur, ralentissant ainsi le processus. Pour augmenter la vitesse de réaction, nous utilisons une mousse d'aluminium qui canalise la chaleur en profondeur à travers la poudre d'hydrures.

Le modèle est unidimensionnel mais il s'accommode à des géométries à symétrie plane, cylindrique ou sphérique. La méthode des différences finies solutionnée par l'algorithme de Gauss-Siedel est appliquée. Nous simulons les transferts de chaleurs dans un hydrures ou un matériau virtuel composé de mousse d'aluminium, d'hydrures et d'hydrogène gazeux. Les modèles et les propriétés de l'hydrures (LaNi_5) sont puisés dans la documentation. Pour valider notre modèle, nous avons comparé les résultats des simulations à deux séries de mesures effectuées respectivement avec 1 g et 25 g d'hydrures dans des réacteurs différents dont le plus grand est équipé d'une mousse d'aluminium. La température est contrôlée sur la paroi externe du réacteur et la chaleur diffuse de façon radiale vers (ou depuis) le centre du réacteur. Le modèle reproduit ces séries de données sans s'en écarter significativement.

Le modèle est aussi utilisé pour déterminer les performances cinétiques des réservoirs en fonction de leur dimension. Des réservoirs cylindriques sans échangeurs de chaleur et d'un diamètre interne de moins de 8 mm permettent d'effectuer l'hydrogénation complète du LaNi_5 en moins de 15 minutes aux conditions spécifiées. D'autre part, un réservoir de 60 mm de diamètre pourrait atteindre une performance équivalente s'il était équipé d'une mousse d'aluminium. L'utilisation de la mousse d'aluminium, qui augmente la conductivité thermique effective de la poudre d'hydrure jusqu'à 10 W/mK, permet donc de concevoir des réservoirs avec un diamètre 7.5 fois plus grand et contenant jusqu'à 50 fois plus de poudre d'hydrure. Un réacteur contenant 500 g de poudre pourrait être chargé ou déchargé en moins de 5 minutes. Enfin, la dimension des cellules de la mousse d'aluminium a un impact majeur sur ses performances. Une mousse fine de grade 40 ou 20 ppi (pores par pouce) optimise le débit de réaction tandis que la mousse 10 ppi n'apporte aucun bénéfice.



Simulation of heat transfer in a metal hydride reactor with aluminium foam

F. Laurencelle*, J. Goyette

Institut de recherche sur l'hydrogène, Université du Québec à Trois-Rivières, 3351 Boul. Des Forges, CP 500, Trois-Rivières, Canada G9A 5H7

Received 7 November 2006; received in revised form 13 December 2006; accepted 14 December 2006

Abstract

A 1-D model has been developed to evaluate various designs of metal hydride reactors with planar, cylindrical or spherical geometry. It simulates a cycling loop (absorption–desorption) focusing attention on the heat transfer inside the hydride bed, which is considered the rate-limiting factor. We have validated this model with experimental data collected on two reactors, respectively, containing 1 and 25 g of LaNi_5 , the second being equipped with aluminium foam. The simulation program reproduces accurately our experimental results. The impact of the foam cell size has been studied. According to our model, the use of aluminium foam allows the reactor diameter to be increased by 7.5 times, without losing its performance.

© 2007 International Association for Hydrogen Energy. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Hydrogen storage materials; Heat transfer; Simulation; Aluminium foam; Reaction kinetics; Metal hydrides

1. Introduction

Metal-hydride systems have become a secure and effective way to store hydrogen for fuel cells and to produce thermodynamic or electrochemical work for stationary and mobile applications [1–4]. Indeed, they reach the highest volumetric capacity of all hydrogen storage techniques and new hydride compounds are currently being developed to enhance their gravimetric storage ability [5]. The heat energy exchanged during the absorption and desorption processes is quite large (near -30.8 kJ per mole of hydrogen gas for LaNi_5 [6] hydride and -75.0 for MgH_2 [7] and the metal hydride reactor should manage this heat to prevent inhibiting reaction. Several experimental studies on hydride powder beds or compacted mixtures have been carried out to determine the limit reaction rate that corresponds to a nearly isothermal process [8,9]. They show that, in AB_5 hydrides, the intrinsic reaction kinetics is very fast but the heat transfer controls the overall reaction rate. In fact, because metal hydrides have a low thermal conductivity (around 0.1 W/mK for AB_5 powders [10]), it is often necessary to include an additional heat transfer material inside the hydride

bed, such as metal foam. In a previous publication [11], we have described the design of a hydride reactor equipped with an aluminium foam; it is now used in a hydrogen compression device. Since then, we have developed a computer program that simulates the behaviour of planar, cylindrical or spherical hydride reactors. The first simulation results are in agreement with our experimental data and we have now the opportunity to explore new designs of reactors. Thus, the objectives of this work are to show the impact of the aluminium foam used to enhance the hydride reaction and to evaluate by simulation the dimension limits of an efficient reactor design.

We have programmed our simulation software in *Borland Delphi 2005* (object oriented Pascal), which operates under *Microsoft Windows XP*. It contains a tool for editing the parameters and it can present the results in graphs or save them in text files. The experimental set-up, a volumetric titration system, evaluates all hydrogenation properties of hydride samples: i.e. PCT curves, activation, thermodynamics, kinetics and cycling behaviour. It computes the hydrogen absorbed/desorbed by following the pressure changes in known constant volumes (Sieverts' method). We have characterized two reactors for this study. The smallest one is a $\frac{1}{4}$ in *Swagelok VCR* part having one of its ends capped. The largest is a closed-end tube machined in an aluminium piece connected with $\frac{1}{2}$ in *VCR* fittings.

* Corresponding author. Tel.: +1 819 376 5108; fax: +1 819 376 5164.
E-mail address: francois.laurencelle@uqtr.ca (F. Laurencelle).

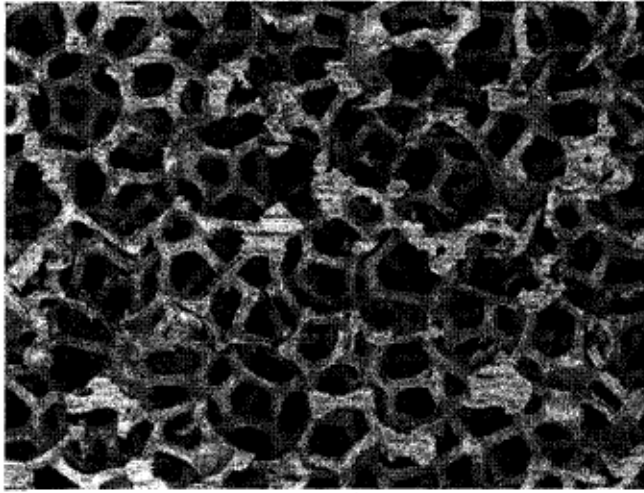


Fig. 1. Enlarged view of a 40 ppi foam.

A Duocel aluminium foam from *ERG Materials and Aerospace Corporation* [12] is press-fitted inside the reactor. This foam has a random open-cell structure (see Fig. 1). In this paper, we propose to model a typical cell of this foam as a sphere.

2. Model description

The model computes heat transfers in one dimension (say r) by the finite difference method. We start with the heat equation:

$$\frac{\partial(\rho c_p T)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial r} \left(k_{\text{eff}} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + S''' \quad (1)$$

where the source term S''' is decomposed in two parts for solving purposes:

$$S''' = S_C''' + S_P''' T. \quad (2)$$

The simulation domain, e.g. the whole reactor or a part of it, is represented by an array of 1 to N cells along the radius r . The boundary conditions are set at both ends of the domain, in two extra cells with indices 0 and $N+1$. Fig. 2 shows the structure of the domain.

The variables r_{i-} and r_{i+} are, respectively, the left and right positions of the walls of a given mesh (indexed i), while A_{i-} and A_{i+} are the surfaces normal to the heat flow at those positions.

The finite difference method gives a temperature value for each mesh i . We use the fully implicit formulation [13,14], wherein the temperature values T_i , except T_i^0 , are the anticipated values at the end of the current time step:

$$(\rho c_p)_i V_i \frac{T_i - T_i^0}{\Delta t} = a_{i-} T_{i-1} + a_{i+} T_{i+1} - (a_{i-} + a_{i+}) T_i + S_{Ci}''' V_i + S_{Pi}''' V_i T_i, \quad (3)$$

where

$$a_{i+} = \frac{1}{\int_{r_i}^{r_{i+1}} (1/k_{\text{eff}} A(r)) dr} \approx \frac{k_{\text{eff}} A_{i+}}{r_{i+1} - r_i} \quad (4)$$

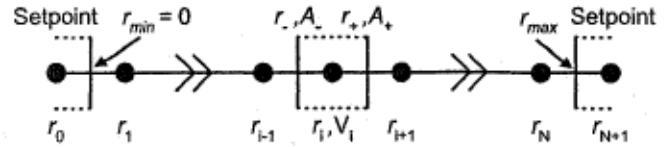


Fig. 2. Schema of the simulated domain.

and

$$a_{i-} = \frac{1}{\int_{r_{i-1}}^{r_i} (1/k_{\text{eff}} A(r)) dr} \approx \frac{k_{\text{eff}} A_{i-}}{r_i - r_{i-1}}. \quad (5)$$

So

$$T_i = \frac{((\rho c_p)_i V_i T_i^0 / \Delta t) + a_{i-} T_{i-1} + a_{i+} T_{i+1} + S_{Ci}''' V_i}{((\rho c_p)_i V_i / \Delta t) + a_{i-} + a_{i+} - S_{Pi}''' V_i}. \quad (6)$$

The last equation is solved with the Gauss–Siedel algorithm [13,14] with five iterations per time step.

The density of each material present in the reactor is weighed taking into account the porosities ε .

$$\rho_{\text{foam}} = (1 - \varepsilon_{\text{foam}}) \rho_{\text{foam[bulk]}}, \quad (7)$$

$$\rho_M = \varepsilon_{\text{foam}} (1 - \varepsilon_{\text{MH}}) \rho_{M[\text{bulk}]}, \quad (8)$$

$$\rho_H = x_H C_{\text{MH}} \rho_M, \quad (9)$$

$$\rho_{H_2} = \varepsilon_{\text{foam}} \varepsilon_{\text{MH}} M_{H_2} \frac{p_g}{R_g T_{\text{rea}}}, \quad (10)$$

where x_H , which can take values between 0 and 1, is the fraction of the maximal hydrogen loading capacity C_{MH} in a given mesh. M_{H_2} is the molecular mass of H_2 .

The coefficient ρc_p in the heat transfer equations is a composite parameter:

$$\rho c_p = \rho_{\text{foam}} c_{p\text{foam}} + (\rho_M + \rho_H) c_{p\text{MH}} + \rho_{H_2} c_{pH_2} \quad (11)$$

and the effective thermal conductivity is

$$k_{\text{eff}} = k_{\text{foam}} + \varepsilon_{\text{foam}} k_{\text{MH}} + \varepsilon_{\text{foam}} \varepsilon_{\text{MH}} k_{H_2}. \quad (12)$$

If there is no foam in the reactor, $k_{\text{foam}} = 0$ and $\varepsilon_{\text{foam}} = 1$.

The pressure composition isotherm (PCT) reflects the phase diagram of the hydrogen–metal reaction. At a given temperature, the difference between the hydrogen gas pressure and the equilibrium plateau pressure of the hydride controls the reaction rate. According to the van't Hoff relation, the plateau pressure of an ideal hydride depends only on the temperature. Nonetheless, we have added a constant slope term to approximate the behaviour of a real material. Then, the equilibrium pressure $p_{\text{eq},r}$ is a function of the temperature T and hydrogen concentration x_H :

$$y = \ln \left(\frac{p_{\text{eq},r}}{1 \text{ atm}} \right) = \frac{\Delta H_r}{R_g T} - \frac{\Delta S_r}{R_g} + g_r \left(x_H - \frac{1}{2} \right), \quad (13)$$

where index r denotes either the absorption (abs) or desorption (des) reaction and g_r is the plateau slope.

The reaction kinetic equations are taken from [15–18], where $p_{eq,abs}$ and $p_{eq,des}$ are computed from Eq. (13):

Absorption:

$$\frac{dx_H}{dt} = k_{abs} \exp\left(-\frac{E_{abs}}{R_g T}\right) \ln\left(\frac{p_g}{p_{eq,abs}}\right) (1 - x_H), \quad (14)$$

Desorption:

$$\frac{dx_H}{dt} = k_{des} \exp\left(-\frac{E_{des}}{R_g T}\right) \left(\frac{p_g - p_{eq,des}}{p_{eq,des}}\right) x_H. \quad (15)$$

The heat source terms S_{Ci}''' and S_{pi}''' are computed from

$$S_i''' = S_{Ci}''' + S_{pi}''' T_i = \left(\frac{d\rho_H}{dt}\right)_i \left[-\frac{\Delta H_r}{M_{H_2}} + (c_{pMH} - c_{pH_2})T_i\right], \quad (16)$$

which includes the heat balance from the local phase transformation.

According to the simulations of [15], hydrogen diffusion is much faster than heat transfer. Therefore, we consider a uniform pressure field with no gradient and instantaneous diffusion. So, the overall pressure (in the preset system volume and the free volume inside the hydride reactor) is updated at each time step using the total gas balance in the reactor and system volumes (V_{rea} and V_{sys}):

$$N_g = \frac{p_g}{R_g} \left(\frac{V_{sys}}{T_{sys}} + \frac{V_{rea}}{T_{rea}}\right) + \frac{\Delta t}{M_{H_2}} \sum_{i=1}^N \left(\frac{d\rho_H}{dt}\right)_i V_i, \quad (17)$$

$$p_g = \frac{N_g R_g}{V_{sys}/T_{sys} + V_{rea}/T_{rea}}, \quad (18)$$

where T_{rea} is the average temperature in the simulation domain:

$$T_{rea} = \frac{\sum_{i=1}^N (\rho c_p)_i V_i T_i}{\sum_{i=1}^N (\rho c_p)_i V_i}. \quad (19)$$

3. Model implementation

In order to implement the model, we have found most of the parameters describing the hydride material (LaNi₅) and the aluminium foam in published documents. Their values and their sources are given in Tables 1–3.

The absorption enthalpy, in Table 1, was calculated by adding the contribution of the hysteresis to the value of the desorption enthalpy, both given in Ref. [6]. Also, the hydrogenation capacity is represented by its reversible part and the curvature of the plateaux is neglected. The kinetic values in Table 2 were used in several models [15,16]. The hydride porosity, in Table 3, was estimated when filling a reactor. According to a previous publication [10], the thermal conductivity of a free powder AB₅ sample is ~ 0.1 W/m K. An aluminium foam matrix is used in our second experimental set-up. The specifications of the foam can be found in the product datasheet [19]. According to [20], the average cell diameter of a 40 ppi foam is 2.3 mm. For other foam sizes, a scale factor was applied to that value. The other parameters are common and readily available.

Table 1
PCT parameters of LaNi₅ [6]

Parameter	Absorption	Desorption
ΔH_r (J/mol)	–30 478	–30 800
ΔS_r (J/mol K)	–108	–108
g_r (–)	0.13	0.13
C_{MH} (H/M–wt%)	1.28	1.28

Table 2
Hydrogenation kinetic properties of LaNi₅ [15,16]

Parameter	Absorption	Desorption
k_r (s ^{–1})	59.187	9.57
E_r (J/mol)	21 170	16 420

4. Model validation

We have used two appropriate data series to validate our model. Both samples, LaNi₅ from Ergenics, were installed in different reactors shown in Fig. 3 and then tested in our laboratory, with a volumetric titration system.

The first reactor, referred as “small reactor”, was originally designed for the characterization of hydrides. It has an internal diameter of 6.35 mm and a length 25.4 mm. It can store 1 g of LaNi₅ powder and it is not equipped with any heat exchanger. The external wall of this reactor, the inlet filter and the fixation nuts, all in stainless steel, are relatively massive and they tend to keep the temperature from rapid fluctuations. During the tests, an oven with a PID controller regulates the temperature of the reactor, through an air layer, which also adversely affects the temperature regulation. A simple experiment, absorption followed by desorption, is compared with model results. The experimental conditions are given in Table 4 and Figs. 4–6 show both experiment and simulation time series.

Obviously, there is a good correlation between the experiment and the simulation data (pressure, temperature and hydrogen loading profiles). The average absorption and desorption rates in the simulation correspond very well to the experimental reaction rates. Also, the simulation reveals that the material could react more rapidly and that the large temperature variations, far away from the reactor wall, are responsible for the lagging reaction rate. Indeed, immediately after the beginning of absorption, the temperature at the centre of the reactor rises 40 °C above the set point, due to the poor heat transfer capability of the hydride powder (a similar effect is observed at desorption). The controller has difficulty in maintaining a constant temperature on the reactor wall, so that it varies by about ± 10 °C around the set point. Nonetheless, the reactor wall may not be the best location to measure the temperature because it constitutes a thermal ballast [9]. However, this has a smaller impact on the reaction rate than the temperature variations inside the reactor.

The second reactor, identified as “large reactor”, was machined in an aluminium piece with VCR connectors: it is a tube with an internal diameter of 12.7 mm and a length of 76.2 mm.

Table 3
Physical properties of the components of the reactor

	Al foam	LaNi ₅	H ₂ (gas)
Density (kg/m ³)	$\rho_{\text{foam(bulk)}} = 2700$	$\rho_{\text{M(bulk)}} = 8310$	—
Porosity (—)	$\varepsilon_{\text{foam}} = 0.91$ [19]	$\varepsilon_{\text{MH}} = 0.55$	—
Spec. heat (J/kg K)	$c_{p\text{foam}} = 963$	$c_{p\text{MH}} = 355$ [10]	$c_{p\text{H}_2} = 14\,266$
Th. cond. (W/m K)	$k_{\text{foam}} = 10.9$ [19]	$k_{\text{MH}} = 0.1$ [10]	$k_{\text{H}_2} = 0.1897$

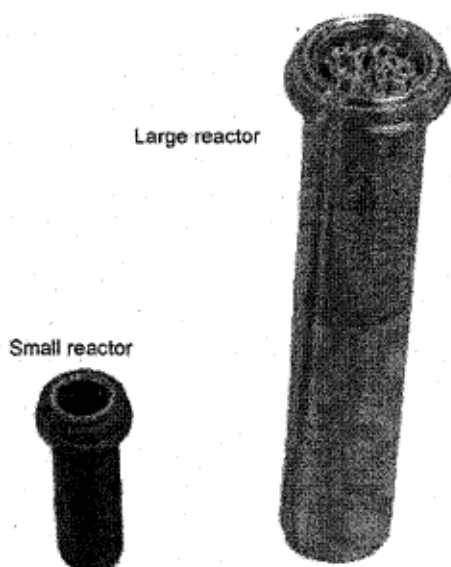


Fig. 3. Hydride reactors used for model validation.

Table 4
Simulation and experimental conditions: "small reactor"

Parameter	Value
Geometry	Cylindrical
Radius r_{max} (mm)	3.175
Height h (mm)	25.40
$\varepsilon_{\text{foam}}$ (—)	1 (no foam)
ε_{MH} (—)	0.55
LaNi ₅ M_{M} (g)	1.000
Reactor V_{rea} (ml)	7.05
T_{sys} (°C)	25
T_{abs} (°C)	23
T_{des} (°C)	23
$V_{\text{sys(abs)}}$ (ml)	129
$V_{\text{sys(des)}}$ (ml)	588
p_{abs} (atm)	5.956
p_{des} (atm)	0.068

A 40 ppi (pores per inch) aluminium foam, press-fitted inside, improves the heat transfer rate. This reactor can contain 25 g of LaNi₅ powder and its aluminium shell and foam weight only 18 g. It was designed for a hydrogen compressor with two set points between 15 and 85 °C. A water circulation loop insures the thermal regulation more efficiently than with the preceding design for 1 g of hydride. There are two ways to simulate this

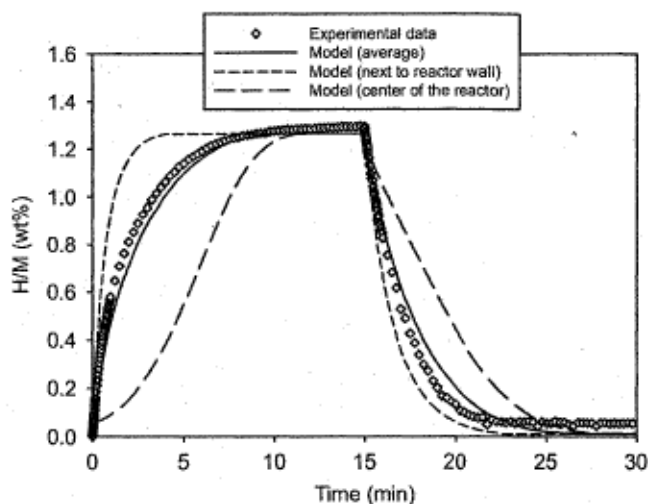


Fig. 4. Small reactor: hydrogenation profiles.

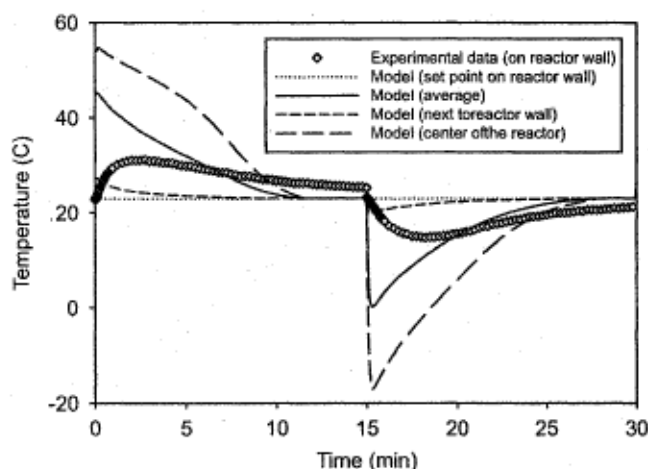


Fig. 5. Small reactor: temperature profiles.

reactor. One can calculate the effective heat capacity and thermal conductivity using Eqs. (11) and (12) and then simulate the whole reactor. Another alternative is to consider the aluminium foam as a highly efficient heat transfer material. Then, one can simulate only a metal hydride cluster, a pore in the foam, filled with hydride powder. We have run an experiment with this reactor in the conditions described in Table 5. Figs. 7 and 8 compare these results with simulation results obtained by

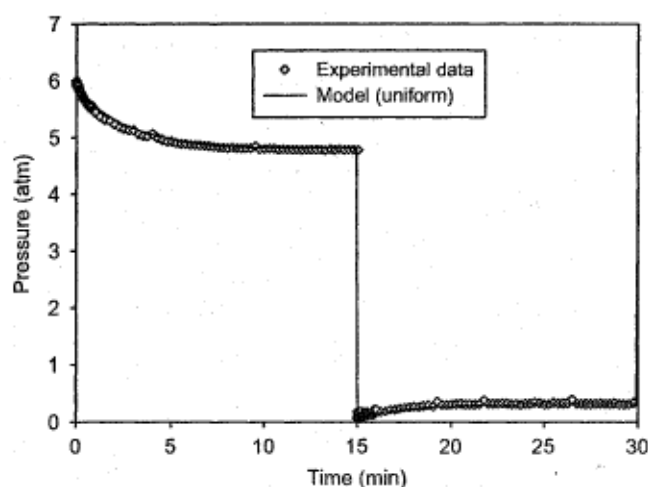


Fig. 6. Small reactor: pressure profiles.

Table 5
Simulation and experimental conditions: "large reactor"

Parameter	Value	
Geometry	Cylindrical ^a	Spherical ^b
Radius r_{max} (mm)	6.35	1.15 [20]
Height h (mm)	76.20	—
ϵ_{foam} (—)	0.91	1 (foam pore)
ϵ_{MH} (—)	0.55	
$LaNi_5M_M$ (g)	25.001	
Reactor V_{rea} (ml)	59	
T_{sys} (°C)	25	
T_{abs} (°C)	50	
T_{des} (°C)	50	
$V_{sys[abs]}$ (ml)	2342	
$V_{sys[des]}$ (ml)	2342	
p_{abs} (atm)	12.73	
p_{des} (atm)	0.086	

^aModelling the reactor using effective heat capacity and thermal conductivity values.

^bModelling a spherical cluster of hydride inside a 40 ppi foam.

the second method (simulation of an hydride cluster) and it can be seen that for this particular design both simulation methods give very similar results.

The absorption speed is the same in experiment and simulation, but a little discrepancy appears in the hydrogen storage capacity, which is a little smaller for the experimental data. On the other hand, the desorption reaction profiles are slightly different. Beginning with the same slope, they diverge after about 30 s. The measured desorption flow is almost constant until it stops when there is no more reactant. At the same time, the corresponding simulated curve follows nearly exponential decay. Globally, the experimental desorption rate is 1.5 times more rapid than the model predictions. In view of this information, desorption does not follow the reaction mechanism proposed in Eq. (15), which should be revised. Nonetheless, the model produces satisfactory results in most cases; hence we will use it to evaluate the theoretical limitations of some other designs of reactors.

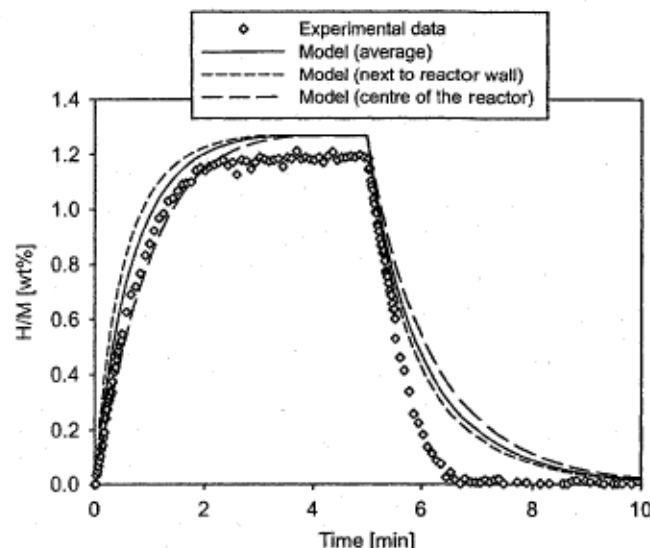


Fig. 7. Large reactor: hydrogenation profiles.

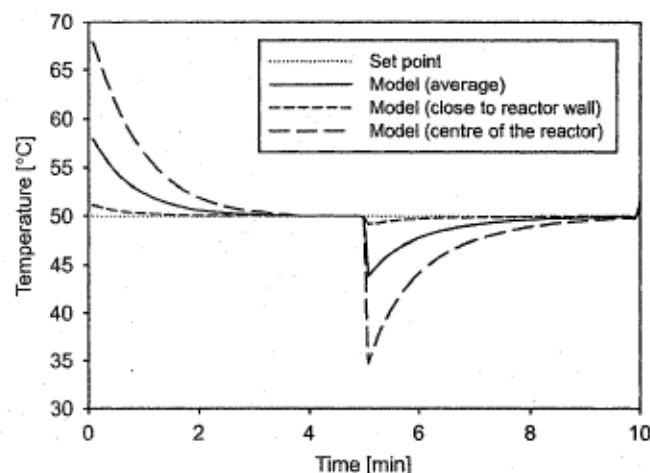


Fig. 8. Large reactor: temperature profiles.

5. Model predictions

Modelling serves as a tool to optimize the reactor design. So, looking for a system that can store more hydrogen, we have simulated larger hydride reactors, modifying their dimension and varying the size of the hydride clusters in the aluminium foam. This section describes, in three scenarios, the results of this exploratory work. The hydride material is $LaNi_5$ and the simulated operating conditions are the same as in the "large reactor" case, see Table 5, except for the controlled parameters. Based on the simulated data for absorption, we have quantified, in Table 6, the time required for half and complete reaction, and also the maximum temperature of each absorption profile that should be compared with the set point (50 °C). This is the basis of a discussion on the dimension limits of an efficient design of reactor for AB_5 hydride.

Table 6
Summary of the simulated scenarios

		Half reaction delay (s)	Complete reaction delay (s)	Temperature maximum (°C)
Reactor diameter (No foam)	2 mm	32	230	67
	4 mm	57	370	77
	6 mm	90	590	79
	8 mm	135	900	80
Reactor diameter (With foam)	1 cm	23	200	59
	2 cm	38	280	72
	4 cm	75	500	79
	6 cm	128	890	80
Foam category	40 ppi	29	220	66
	20 ppi	37	350	77
	10 ppi	100	830	79

5.1. Reactor without heat transfer material

In the first scenario, the cylindrical reactor does not contain any heat transfer material. The heat is then dissipated only through hydride powder and hydrogen gas, therefore $k_{\text{eff}} \sim 0.15 \text{ W/m K}$. Figs. 9–11 show the average hydrogen loading profiles for different reactor diameters. The reaction is completed in 5 min when the diameter $< 3 \text{ mm}$. However, if it is $> 8 \text{ mm}$, the reaction takes more than 15 min. At the beginning of the absorption, the maximum temperature at the centre of the reactor of 8 mm of diameter is 80°C (see Table 6). At this temperature the absorption plateau pressure is equal to the pressure setting of 12.73 atm. It therefore means that the reaction is at equilibrium until the temperature decreases due to heat conduction; see Fig. 11. In such a case, heat transfer completely controls the reaction rate [8].

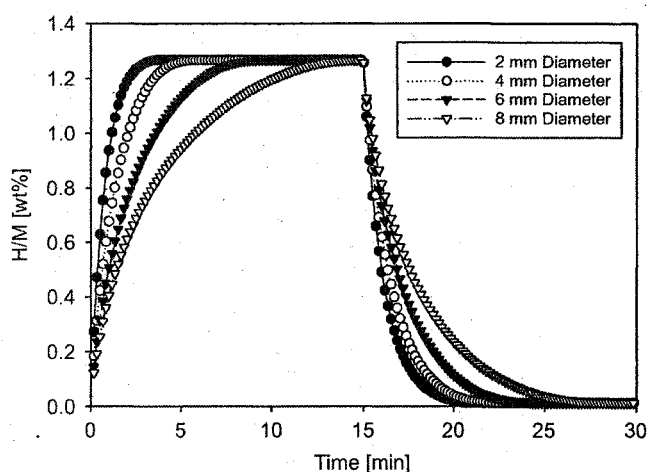


Fig. 9. No foam: average hydrogenation profiles.

5.2. Reactor with aluminium foam (91% porosity)

If the reactor is equipped with aluminium foam, like the “large reactor” in Section 3, the effective thermal conductivity can reach about 10 W/m K . A reactor having a diameter between 2.2 and 6 cm will allow the reaction to be completed between 5 and 15 min (see Fig. 12). One should note that below a few mm of reactor diameter, it is inappropriate to use the effective thermal conductivity to describe the foam/hydride/gas mixture. Also, if the foam cells are large, the simulation can overestimate the reaction speed. Despite these limitations the predictions of the model indicate a much better reaction behaviour in the presence of foam. The reactor diameter can then be increased by a factor of 7.5 while maintains similar reaction rates (compare Figs. 9 and 12).

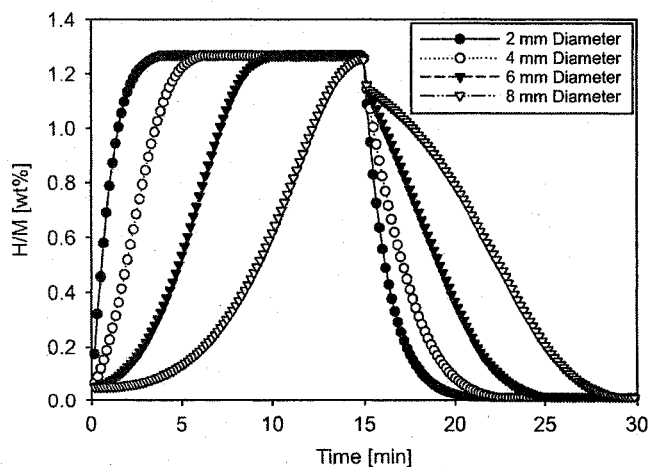


Fig. 10. No foam: hydrogenation profiles at the centre of the reactor.

5.3. Comparing different aluminium foams (10, 20 and 40 ppi)

As mentioned earlier, the efficiency of the foam to facilitate heat transfer depends on the size of its cells. We can model one cell (or hydride cluster) as a sphere filled with hydride and hydrogen gas. The average cell diameter in a 40 ppi foam is about 2.3 mm according to [20]. We have extrapolated the diameter

corresponding to other foam grades (20 ppi: 4.6 mm, 10 ppi: 9.2 mm). Fig. 13 represents the results obtained when changing the foam specifications. A 5 min reaction can be obtained when the foam cell diameter is below 4 mm ($> 20 \text{ ppi}$). We do not

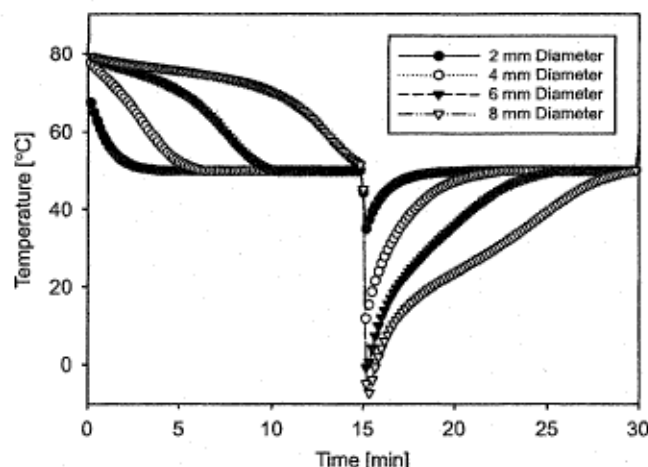


Fig. 11. No foam: temperature profiles at the centre of the reactor.

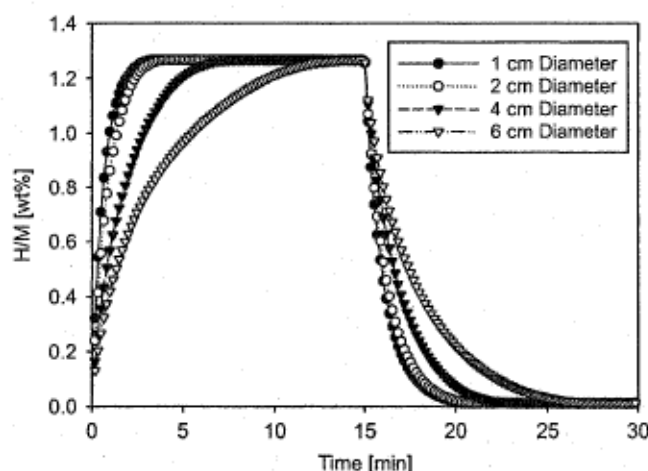


Fig. 12. With foam: average hydrogenation profiles.

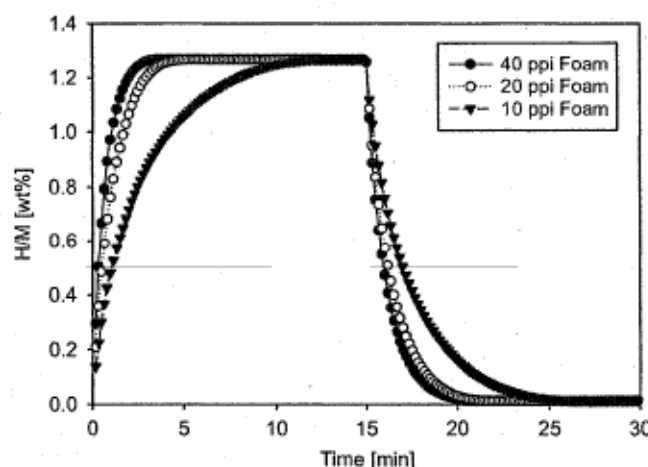


Fig. 13. Different foams: hydrogenation profiles.

recommend using the 10 ppi foam (15 min reaction) in hydride reservoirs. It is important to mention that the hydride reaction in a reactor with foam depends on two major heat transfer resistances: conduction inside the foam cells and along the path to the reactor wall, i.e. inside the foam/hydride/gas medium.

6. Conclusion

We have developed a simulation software predicting the heat flow and the reaction speed of metal hydrides in a reactor section represented by a 1-D geometry. The reservoir can include an internal heat exchanger like aluminium foam. The model is validated by comparison with two sets of experimental data. The results are in an acceptable range and give us information about the real temperature behaviour at different points of the reactors used in experiments. However, the modelled kinetics for desorption appear slightly slower than the experiments. The modelling equation for desorption seems not perfectly adapted to the reaction type. Also, our LaNi_5 samples may not behave (plateaux or activation state) like the one that served to implement the kinetic model [21]. The difference between the random structure of real foams and the simulated idealized foam does not seem problematic. However, in a future version of the model, optimization could be performed by mixing different heat transport phenomena and by adding gas diffusion. We have shown that a reservoir without heat exchanger must be small (less than 8 mm of diameter) to allow a fast reaction (< 15 min). If the reservoir contains an aluminium foam, this limit can be extended to a diameter of 6 cm. Also, a foam grade of < 20 ppi is not effective and not recommended, because the heat transport inside a hydride cluster would seriously reduce the reaction rate. Then, a reservoir with a 40 ppi foam, with a diameter of 4 cm and a height of 15 cm, containing about 500 g of alloy, would complete the reaction in less than 15 min, if the heat is properly conducted away its external wall. For larger reactors, one would need to allow for the mass transfer limits too. It is planned to simulate reactors containing other hydride materials such as magnesium or complex hydrides.

Acknowledgement

This work has been realized with the support of Natural Resource Canada (NRCan), Fonds Québécois de la Recherche sur la Nature et les Technologies (FQRNT) and Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC) of Canada.

References

- [1] Sandrock G, Bowman Jr. RC. Gas-based hydride applications: recent progress and future needs. *J Alloys Compd* 2003;356–357:794–9.
- [2] Eberle U, Arnold G, von Helmolt R. Hydrogen storage in metal-hydrogen systems and their derivatives. *J Power Sources* 2006;154:456–60.
- [3] Feng F, Geng M, Northwood DO. Electrochemical behaviour of intermetallic-based metal hydrides used in Ni/metal hydride (MH) batteries: a review. *Int J Hydrogen Energy* 2001;26:725–34.
- [4] Groll M, Klein HP. Metal hydride technology with special emphasis on thermodynamic machines. Fifth ISHMT-ASME heat & mass transfer conference, Calcutta, January 3–5 2002.

- [5] Züttel A, Wenger P, Sudan P, Mauron P, Orimo SI. Hydrogen density in nanostructured carbon, metals and complex materials. *Mater Sci Eng* 2004;B108:9–18.
- [6] Sandrock G. A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view. *J Alloys Compd* 1999;293–295:877–88.
- [7] Kapischke J, Hapke J. Measurement of the effective thermal conductivity of a Mg-MgH₂ packed bed with oscillating heating. *Exp Therm Fluid Sci* 1998;17:347–55.
- [8] Goodell PD, Sandrock GD, Huston L. Kinetics and dynamic aspects of rechargeable metal hydrides. *J Less Common Met* 1980;73:135–42.
- [9] Ron M, Joseph Y. Dynamic characteristics of the hydrogen sorption process in MmNi_{4.15}Fe_{0.85}H_x compacts. *J Less Common Met* 1987;131:51–9.
- [10] Dehouche Z, Grimard N, Laurencelle F, Goyette J, Bose TK. Hydride alloys properties investigations for hydrogen sorption compressor. *J Alloys Compd* 2005;399:224–36.
- [11] Laurencelle F, Dehouche Z, Goyette J, Bose TK. Integrated electrolyser-metal hydride compression system. *Int J Hydrogen Energy* 2006;31:762–8.
- [12] ERG Materials and Aerospace Corporation. (URL:www.ergaerospace.com).
- [13] Patankar SV. Numerical heat transfer and fluid flow. New York: Hemisphere/McGraw-Hill; 1980 197pp.
- [14] Incropera FP, DeWitt DP. Fundamentals of heat and mass transfer. Fifth ed., New York: Wiley; 2002 1008pp.
- [15] Askri F, Jemni A, Nasrallah SB. Prediction of heat and mass transfer in a closed metal-hydrogen reactor. *Int J Hydrogen Energy* 2004;29:195–208.
- [16] Askri F, Jemni A, Nasrallah SB. Study of two-dimensional and dynamic heat and mass transfer in a metal-hydrogen reactor. *Int J Hydrogen Energy* 2003;28:537–57.
- [17] Mayer U, Groll M, Supper W. Heat and mass transfer in metal hydride reaction beds: experimental and theoretical results. *J Less Common Met* 1987;131:235–44.
- [18] Mat MD. Numerical study of hydrogen absorption in an Lm-Ni₅ hydride reactor. *Int J Hydrogen Energy* 2001;26:957–63.
- [19] Duocel Aluminum Foam. (URL:www.ergaerospace.com/literature/erg_duocel.pdf).
- [20] Boomsma K. Metal foams as compact high performance heat exchangers. *Mech Mater* 2003;35:1161–76.
- [21] Suda S, Kobayashi N, Yoshida K. Reaction kinetics of metal hydrides and their mixtures. *J Less Common Met* 1980;73:119–26.

Chapitre 7.

Conclusion générale

L'objectif du projet était de concevoir et construire un prototype de compresseur d'hydrogène à base d'hydrures métalliques afin d'en faire la démonstration. Ce but a été atteint et plusieurs aspects des hydrures métalliques et des technologies utilisées pour fabriquer, caractériser et utiliser ces matériaux ont été étudiés et approfondis.

Tout d'abord, parmi les hydrures connus, il faut remarquer que seuls les matériaux de types AB_5 et AB_2 répondent aux critères minimaux de la compression de l'hydrogène, soit de posséder des cinétiques de réaction rapides (<10 minutes) et de résister à plus de 1000 cycles thermiques d'absorption-désorption. Les hydrures AB_2 , qui n'ont pas été retenus, possèdent des structures plus complexes que les AB_5 et ils sont plus difficiles à synthétiser par fusion à l'arc électrique et recuit. Cette difficulté est accentuée par l'usage de manganèse à cause de sa basse température d'ébullition. Toutefois, en surmontant ces obstacles par des travaux de recherche, il serait possible que les matériaux AB_2 deviennent les plus avantageux, notamment au niveau de leur capacité réversible qui pourrait atteindre 1.5 H-pds% et à cause du coût moindre de leurs constituants.

Les matériaux AB_5 sont synthétisés plus facilement et les substitutions élémentaires de ces alliages permettent de constituer différents étages de compression aux caractéristiques avantageuses (faible hystérésis et pente des plateaux). La compression de l'hydrogène de 1 à 20 atm entre 20 et 80°C nécessite l'usage de trois hydrures. Nous avons originalement choisi trois alliages AB_5 : $LaNi_{4.8}Sn_{0.2}$, $LaNi_{4.9}Sn_{0.1}$ et $MmNi_{4.7}Al_{0.3}$ ayant une capacité réversible de ~ 1.3 H-pds%, dans lesquels l'aluminium (Al) et l'étain (Sn) améliorent la résistance au cyclage. Le $LmNi_{4.9}Sn_{0.1}$ a dû être remplacé par le $LaNi_5$ commercial dans le prototype à cause d'échéances serrées pour la mise en œuvre du compresseur. Les autres alliages ont été synthétisés dans nos laboratoires par fusion à l'arc électrique. Il serait avantageux de développer et d'adopter des méthodes de synthèse mieux adaptées aux grandes quantités, par exemple la fusion par induction ou le broyage mécanique permettant une transposition plus facile au niveau industriel. D'autres types d'hydrures pourraient aussi être exploités en décalant la plage d'opération du système vers des températures ou des pressions plus élevées.

Nous avons effectué une étude systématique du cyclage d'un AB_5 ($LaNi_{4.8}Sn_{0.2}$) jusqu'à 1000 cycles. La dégradation observée touche surtout la capacité d'hydrogénation qui diminue d'une proportion de 2.2% durant ce cyclage. Ce changement peut être une conséquence de la dégradation de la surface des particules pour former des résidus d'oxydes amorphes, non observables aux rayons X. La structure cristalline demeure presque inchangée, expliquant l'absence de variation de la pente et la courbure des PCTs. Nous avons remarqué une légère baisse de la pression d'absorption attribuable à la poursuite des phénomènes d'activation tout au long du cyclage. Ce réajustement dépend probablement de la diminution de la taille des particules d'hydrures qui augmente l'élasticité de la structure. La seule variation quantifiable des profils cinétiques (petite accélération de l'absorption) peut être reliée à cet abaissement du plateau d'absorption et serait donc indépendante de l'augmentation de la surface spécifique. La géométrie polyédrique des particules, observée sur les images du microscope électronique, indique que leur surface se renouvelle constamment aussi bien par attrition de la couche d'oxyde que par fissuration, créant de nouveaux plans exposés à l'hydrogène gazeux. Pour obtenir des résultats plus significatifs, nous recommandons d'étendre l'étude sur un nombre plus élevé de cycles et d'analyser la structure de la phase hydrure en plus de la phase désorbée. Il faudrait évaluer la résistance des hydrures AB_5 à des conditions plus agressives (hydrogène contaminé, cyclage thermique, température plus élevée) et vérifier l'effet des substitutions atomiques (Lm, Mm, Al et Sn) des autres composés utilisés. Notre étude de caractérisation des AB_2 était de nature exploratoire. Nous recommandons de continuer ce travail en synthétisant des alliages sans manganèse et en poursuivant le cyclage à plus de 1000 cycles.

Nous avons conçu et fabriqué des réacteurs d'hydrures permettant un cyclage thermique rapide (<20 min par cycle). Notre réacteur à coque cylindrique d'aluminium est chauffé et refroidi à travers sa surface externe, ce qui optimise son volume et sa masse (~20 g d'aluminium pour 25 g d'hydrures). La surface d'échange thermique avec la poudre d'hydrure a été augmentée par l'ajout d'une mousse d'aluminium qui améliore la conductivité thermique effective jusqu'à ~10 W/mK. Dans une future version du réacteur, nous suggérons de remplacer ou d'éliminer les écrous de fixation qui

représentent une part trop importante de la masse métallique subissant un cyclage thermique. Nous avons choisi l'aluminium, un matériau très léger, pour sa conductivité thermique élevée même s'il n'apporte pas de réel bénéfice au niveau du produit *densité × chaleur spécifique* comparativement à l'acier inoxydable. Puisque l'usage du réacteur doit s'étendre sur plus de 1000 cycles, il serait prudent d'étudier la résistance de l'aluminium et de l'acier exposés à l'eau en cyclage thermique même si le réacteur a démontré une faible usure durant ses quelque 200 cycles d'utilisation dans le compresseur.

Le design du compresseur facilite l'accès aux différentes composantes et il permet le contrôle et la mesure de l'ensemble des conditions d'absorption et de désorption des hydrures. Le contrôle par ordinateur permet de réaliser plusieurs types d'expériences (activation, PCT, cinétique et compression). Par contre, le prototype n'a pas été optimisé pour limiter les pertes thermiques à travers la tuyauterie. Une conception améliorée permettrait de réduire le débit d'eau nécessaire au contrôle thermique. Le polycarbonate montre des signes d'affaiblissement dû aux contraintes thermiques (déformations plastiques et amorces de fissures). La taille du système pourrait être réduite considérablement en éliminant une partie de l'instrumentation. Par exemple, une minuterie et quelques senseurs de pression et de température suffiraient à automatiser l'expérience de compression après avoir fixé notre choix de paramètres d'opération.

Nous avons dû choisir et adapter des modèles théoriques pour les situations étudiées. Pour notre article II, afin de rendre possible la comparaison des propriétés thermodynamiques avant et après le cyclage, nous avons développé une équation représentant fidèlement les PCTs avec un minimum de paramètres pertinents: capacité, pression, pente, asymétrie. Les paramètres de Van't Hoff et la température critique ont été incorporés avec succès à ce modèle empirique dans un même ajustement non-linéaire. Dans cet article, nous avons aussi utilisé un modèle cinétique standard permettant un ajustement linéaire direct de la capacité et du taux de réaction. La modélisation de réservoirs, dans notre article III, est basée sur un modèle cinétique légèrement différent

mais pour lequel les valeurs des paramètres étaient disponibles dans la littérature scientifique.

La modélisation des échanges de chaleur sur une seule dimension (radiale), par différences finies, nous est apparue un bon choix pour simuler un réacteur cylindrique. La mousse d'aluminium d'une densité de 8-10% par volume possède une conductivité thermique effective comparable à celle de l'acier (~ 10 W/mK). La représentation de la mousse d'aluminium par un agglomérat de bulles sphériques est notre idée originale qui permet de caractériser les échanges de chaleur à l'intérieur des cavités de ce matériau poreux. Nos résultats confirment que la rapidité des transferts dépend fortement de la taille de ces cavités, dont le grade minimal acceptable est de 20 ppi (pores par pouce) mais la mousse d'aluminium à 40 ppi permet d'atteindre des performances optimales. Dans une future version du modèle, il sera pertinent de combiner ces deux types d'échanges thermiques (à travers la maille d'aluminium et dans ses cavités) en ajoutant une deuxième dimension au modèle. La densité et la conductivité thermique de la poudre d'hydruure non-compactée ou le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans ce milieu ne peuvent être établis avec certitude, ce qui constitue à nos yeux les principales limitations des modèles de réacteur. Nous basant sur des valeurs conservatrices de ces paramètres, nous avons quand même réussi à déterminer le diamètre limite d'un réservoir jugé efficace (absorption complétée en 15 minutes dans le LaNi_5 , à 50°C sous 12.73 atm). Sans échangeur de chaleur, ce diamètre limite est de 8 mm mais, avec la mousse d'aluminium, il peut atteindre 60 mm. La mousse d'aluminium permet donc la conception de réservoirs de diamètre 7.5 fois plus grand pouvant contenir plus de 500 g d'hydruure.

Notre compresseur prototype étant finalement opérationnel, nous avons effectué une série d'expériences. Les mesures des PCTs de chaque échantillon d'environ 24 g, réalisées à partir du compresseur ont démontré leur homogénéité, le positionnement correct de leurs plateaux et leur capacité de ~ 1.2 H-pds% à température ambiante. D'autre part la mesure des profils cinétiques de chaque échantillon dans les conditions prévues de la compression ont révélé la faible marge de manœuvre de nos choix de

pressions et températures d'opération. Avec des conditions favorables, nous parvenons à comprimer 20 L d'hydrogène en 7 cycles, soit ~ 3 L/cycle, ce qui correspond à une capacité moyenne de 1.01 H-pds%. Un ajustement linéaire a démontré que la quantité d'hydrogène comprimée par cycle est proportionnelle à la cinétique d'absorption du premier étage du compresseur et à la température de désorption. Il est possible d'utiliser une partie de la capacité située au-delà des plateaux dans la phase β et d'atteindre une pression aussi élevée que 37.6 atm, avec toutefois une capacité utile très réduite dans les derniers cycles (< 0.1 H-pds%).

Le débit instantané devient négligeable à partir de trois minutes après le début de chaque demi-cycle. Ainsi, nous pourrions effectuer des cycles aussi courts que 6 minutes. Malheureusement, les bains thermostatés que nous avons utilisés ne parviennent pas à stabiliser la température à moins de 10 min/cycle. Le débit moyen le plus élevé que le compresseur ait atteint est de 15.9 L/h avec des cycles de 7.9 minutes et une capacité réduite (0.72 H-pds%). Dans des conditions très stables (20 min/cycle), un débit de ~ 8 L/h est aisément obtenu. Nous croyons qu'il serait possible d'obtenir plus de 20 L/h en optimisant la durée de cycle et les réglages de température et de pression, ce qui correspond à environ ~ 1 m³ d'H₂ par heure par kg d'hydrure.

Notre prototype permet une compression rapide mais son efficacité énergétique n'est pas optimale car sa tuyauterie dans laquelle circule le fluide caloporteur n'est pas suffisamment isolée. L'efficacité maximale d'un procédé thermique fonctionnant entre 20 et 80°C est de 17% selon le cycle de Carnot. Dans notre compresseur, l'énergie nécessaire à chauffer et à refroidir les matériaux autres que l'hydrure constitue une perte de chaleur qui affecte l'efficacité. En considérant seulement le chauffage des trois réacteurs, sans inclure d'autres pertes thermiques, nous avons évalué l'efficacité du prototype à $\sim 5\%$ (énergie dépensée de 134-198 kJ/mol), par rapport au compresseur adiabatique idéal effectuant le même travail, et cette énergie pourrait être fournie par un électrolyseur moyennant des efforts importants pour récupérer le maximum de chaleur résiduelle dans les cellules d'électrolyse. En chauffant un seul réacteur jusqu'à 150°C, le même taux de compression de 20:1 serait atteint mais l'efficacité grimperait alors à

~12.5%. Ainsi, contrairement au compresseur mécanique, accroître le nombre d'étages d'un compresseur à hydrures nuit à son efficacité à cause de l'accroissement des pertes thermiques. Un compresseur à un seul étage comporterait donc plusieurs avantages. Il serait plus efficace, moins coûteux puisqu'il utiliserait moins d'hydrure et d'instrumentation. De plus, il serait possible d'ajuster indépendamment la durée des demi-cycles d'absorption et de désorption. Par contre, il devrait être cyclé à des températures plus hautes d'où une détérioration potentielle des matériaux subissant le cyclage thermique, en particulier les hydrures. Un tel compresseur ne pourrait évidemment plus être alimenté à partir des rejets thermiques d'un électrolyseur.

Nous avons effectué la démonstration d'un prototype de compresseur comportant trois hydrures de type AB_5 . Il nous paraît possible d'améliorer la formulation des hydrures, entre autres, en approfondissant le comportement des alliages AB_2 qui offrent potentiellement une capacité de stockage plus élevée à plus faible coût. La connexion à un électrolyseur pourrait éviter une dépense d'énergie électrique supplémentaire pour compresser l'hydrogène produit. La nécessité de filtrer l'hydrogène avant sa compression ne serait plus problématique avec un électrolyseur moderne fonctionnant à plus haute pression. De même, le compresseur à hydrures pourrait fonctionner dans une plage de pression plus élevée en choisissant d'autres hydrures: par exemple des AB_5 de composition $Mm(Ni,Al,Sn,Co)_5$ ou des AB_2 de composition $(Ti,Zr)(V,Cr,Ni)_{1.6-2.0}$. L'efficacité est actuellement un obstacle au développement de cette technologie. Les gains escomptés par l'optimisation des réacteurs et du système ne permettront probablement pas de surpasser les compresseurs mécaniques au niveau de l'efficacité. Toutefois, dans des applications ciblées comme la compression de l'hydrogène produit par un électrolyseur, la pressurisation de l'hydrogène avant son introduction dans un moteur à combustion interne ou dans d'autres applications civiles, militaires ou spatiales pour lesquelles la pureté de l'hydrogène comprimé est importante, le bruit ou les vibrations associées aux compresseurs mécaniques sont nuisibles et la maintenance régulière, parfois impossible; dans ces cas, le compresseur à hydrures métalliques demeure une technologie riche en promesses.

Annexe A.
Programmation de l'expérience de compression

Le programme informatique qui contrôle notre compresseur, conçu à partir du logiciel *LabView* de *National Instruments*, affiche à l'écran un panneau de contrôle virtuel du compresseur. Nous avons intégré à cette interface de mesure et contrôle en temps réel, un interpréteur de commandes rendant possible l'exécution de séquences complexes pour l'activation des alliages, la mesure des PCTs et des cinétiques et les expériences de compression. Ces séquences sont programmées dans des fichiers en format texte, tel qu'expliqué à la section 4.7. La syntaxe des fichiers de commande est décrite dans le tableau A.1.

Tableau A.1. Liste des commandes texte pour le contrôle automatisé du compresseur

Syntaxe de la commande	Description
STATUS \$T	Affiche le texte \$T en bas de l'écran
MESSAGE \$T	Affiche une boîte de dialogue avec le message \$T
RESETTIME	Réinitialise le compteur de temps (variable TIME)
DELAY #D	Attendre #D secondes
OPEN \$V	Ouvre la valve \$V
CLOSE \$V	Ferme la valve \$V
CLOSEALL	Ferme toutes les valves
OPENFILE \$F	Ouvre le fichier \$F pour y sauver les données
AUTOSAVE #	Sauver les données à intervalle de # secondes
SAVE [\$]	Sauve les données (et) le message \$T immédiatement
SAVEVARS [\$]	Sauve les noms et valeurs des variables
STOP	Stoppe la séquence et ferme toutes les valves
= \$L	Crée un repère \$L pour une commande GOTO ou IF
GOTO \$L	Continue l'exécution à partir de la ligne \$L
IF #1 ⇔ #2 GOTO \$L	Si la condition est vérifiée, va à la ligne \$L (⇔ est soit <, >, =, <=, >=)
WHILE #1 ⇔ #2 \$V [#D]	Tant que la condition est vérifiée (ou) que le délai #D n'est pas dépassé, la valve \$V est maintenue ouverte
RESETTIME	Réinitialise le compteur de temps (variable TIME) à 0.
NEW #VAR \$VAR = #	Renomme la variable à la position #VAR au nom de \$VAR et lui affecte la valeur #
SET \$VAR = #1 □ #2	Affecte la valeur #1 □ #2 à la variable \$VAR (□ est soit +, -, *, /)
ASK \$VAR [\$T]	Affiche une boîte de dialogue avec l'invite \$T et permettant de modifier la valeur de la variable \$VAR
CLEARVARS	Retire les noms des variables et leur assigne la valeur 0
TAR	Corrige le zéro des capteurs de pression et du débitmètre

- Les indicateurs \$T, \$F, \$V, \$L, \$VAR sont des chaînes de caractères. \$T est un texte quelconque, \$F est un nom de fichier, \$L est une repère indiquant une ligne du programme, \$V est un nom de valve et \$VAR est un nom de variable.
- #VAR est une position de variable (0 à 24).
- Les symboles #, #1, #2 représentent une valeur numérique: soit un nombre entier ou réel, un nom de variable (\$VAR), une mesure ou le compteur de temps (TIME).
- Dans le fichier, les données sont séparées par des tabulateurs dans l'ordre suivant: Temps (TIME) → Mesure 1 → ... → Mesure 7 → #Valves → Message (\$T) où #Valves est un nombre entier indiquant l'état de chacune des valves par le bit correspondant. La première ligne du fichier indique les noms des paramètres mesurés et les lignes suivantes, leurs valeurs.

Le principal fichier de lignes de commandes que nous avons écrit est celui qui a servi aux expériences de compression. Pour comprendre ce code, il est nécessaire de connaître la syntaxe des commandes (tableau A.1) ainsi que les noms des variables, valves et paramètres mesurés présentés à la section A.1. Enfin, la séquence des commandes est reproduite à la section A.2.

A.1. Noms des entrées-sorties et des variables du programme de compression

Variables

ini :	procédure d'initialisation (1 = pompage complet, 2 = pas de pompage)
cycle :	compteur de cycles
Ncycle :	nombre maximal de cycles
time_a :	durée d'absorption et de désorption (demi-cycle)
pression_R :	pression finale à atteindre à la sortie

Paramètres mesurés

p1 :	Pression à l'entrée (vide à 2000 psia)
p2 :	Pression au troisième réacteur (vide à 2500 psia)
Flow :	Débit d'hydrogène mesuré le débitmètre (L/min standards)
T1 :	Température réacteur 1 (°C)
T2 :	Température réacteur 2 (°C)
T3 :	Température réacteur 3 (°C)
pX :	Pression premier réacteur (vide à 250 psia)
pR :	Pression du réservoir de sortie (pression atmosphérique à 300 psig)

Électrovalves (pour l'eau)

cold-in-1, hot-in-1: remplissage des contenants des réacteurs 1 et 3 (froid ou chaud)
cold-in-2, hot-in-2: remplissage du contenant du réacteur 2
cold-out-1, hot-out-1: vidange des contenants des réacteurs 1 et 3
cold-out-2, hot-out-2: vidange du contenant des réacteur 2
vent-1 : événements des contenants 1 et 3
vent-2 : événement du contenant 2

Valves électropneumatiques (pour hydrogène)

H2 : entrée d'hydrogène
evac : vacuation (dans l'atmosphère)
vide : pompe à vide
R01 : entrée à réservoir 1
R12 : réacteur 1 à réacteur 2
R23 : réacteur 2 à réacteur 3
R34 : réacteur 3 à sortie

A.2. Programme de compression

```
status préparation
closeall
clearvars
new 0 ini = 2
new 1 cycle = 0
new 2 Ncycle = 0
new 3 time_a = 0
new 4 pression_R = 0
= L_Ncycle
ask Ncycle *veuillez entrer le nombre de cycle désiré*
if Ncycle = 0 goto L_Ncycle
= L_time_a
ask time_a *veuillez entrer le temps d'absorption désiré*
if time_a = 0 goto L_time_a
= L_pression_R
ask pression_R *veuillez entrer la pression du réservoir
if pression_R = 0 goto L_pression_R
= d_ask
ask ini *voulez vous purger le système (0=non,1=oui)*
if ini = 1 goto ini_1
if ini = 0 goto ini_2
if ini = 2 goto d_ask

$$$$$$$$$

= ini_1
message *procédure d'initialisation 1*
```



```

status initialisation 1
closeall
message *ouvrir toute les valves manuelles*
while p1 > 20 evac
delay 1
open vide
delay 120
close vide
open R01
while p1 > 20 evac
delay 1
open vide
delay 60
close vide
open R12
while p1 > 20 evac
delay 1
open vide
delay 60
close vide
open R23
while p1 > 20 evac
delay 1
open vide
delay 60
close vide
open R34
while p1 > 20 evac
delay 1
open vide
delay 120
closeall
message *fermer bypass*
open vent-1
open vent-2
open cold-out-1
delay 2
open cold-out-2
delay 4
close cold-out-1
close cold-out-2
close vent-1
close vent-2

$$$$$$$$$$

if ini = 1 goto d_cyclage
= ini_2
message *procédure d'initialisation 2*
status initialisation 2
closeall
message *fermer bypass*

$$$$$$$$$$

= d_cyclage
status début du cyclage

```

```

closeall
resettime
openfile
save [condition initiales]
savevars
autosave 2

```

```

$$$$$$$$$$

```

```

open H2
open R01
open R12
open R23
open R34
open vent-1
open vent-2
open hot-in-1
open hot-in-2
delay 10
open hot-out-1
open hot-out-2
close vent-1
close vent-2
delay time_a
close hot-in-1
close hot-in-2
open vent-1
open vent-2
delay 10
closeall
delay 1
open vent-1
open vent-2
goto cycle_2

```

```

$$$$$$$$$$

```

```

= cycle_1
save [cycle d'absorption]
status absorption
set cycle = cycle + 1
open vent-1
open vent-2
open hot-in-1
delay 2
open cold-in-2
delay 4
open hot-out-1
open cold-out-2
close vent-1
close vent-2
open H2
open R01
open R23
delay time_a
close R01
close R23

```

```

close hot-in-1
delay 2
open vent-1
delay 2
close cold-in-2
delay 2
open vent-2
delay 8
close hot-out-1
close cold-out-2

```

```

$$$$$$$$$

```

```

= cycle_2
save [cycle de désobtion]
status désorbction
open cold-in-1
delay 2
open hot-in-2
delay 4
open cold-out-1
open hot-out-2
close vent-1
close vent-2
open R12
open R34
delay time_a
close R12
close R34
close cold-in-1
delay 2
open vent-1
delay 2
close hot-in-2
delay 2
open vent-2
delay 8
close cold-out-1
close hot-out-2
close vent-1
close vent-2

if p2 > 400 goto fin
if pR < pression_R goto cycle_1
= fin
closeall
savevars
autosave 0

```

```

message *votre réservoir d'hydrogène est maintenant plein*

```

Annexe B.

Programme de simulation de réacteurs d'hydrure

Dans cette annexe, nous présentons brièvement le programme informatique que nous avons écrit dans le but de modéliser des réacteurs d'hydrure. Cet outil de simulation a été utilisé pour générer les séries de données présentées dans notre article III. Le programme est écrit dans le programme *Delphi 2005* développé par *Borland*. Ce langage de programmation orienté objets est basé sur le Pascal. Notre programme de simulation fonctionnant sous *Microsoft Windows XP* est doté d'une interface graphique intuitive qui permet à la fois de configurer les simulations, de les exécuter, d'afficher les résultats et de sauvegarder ces derniers dans des fichiers au format texte. La figure B.1 représente une capture d'écran obtenue après une simulation.

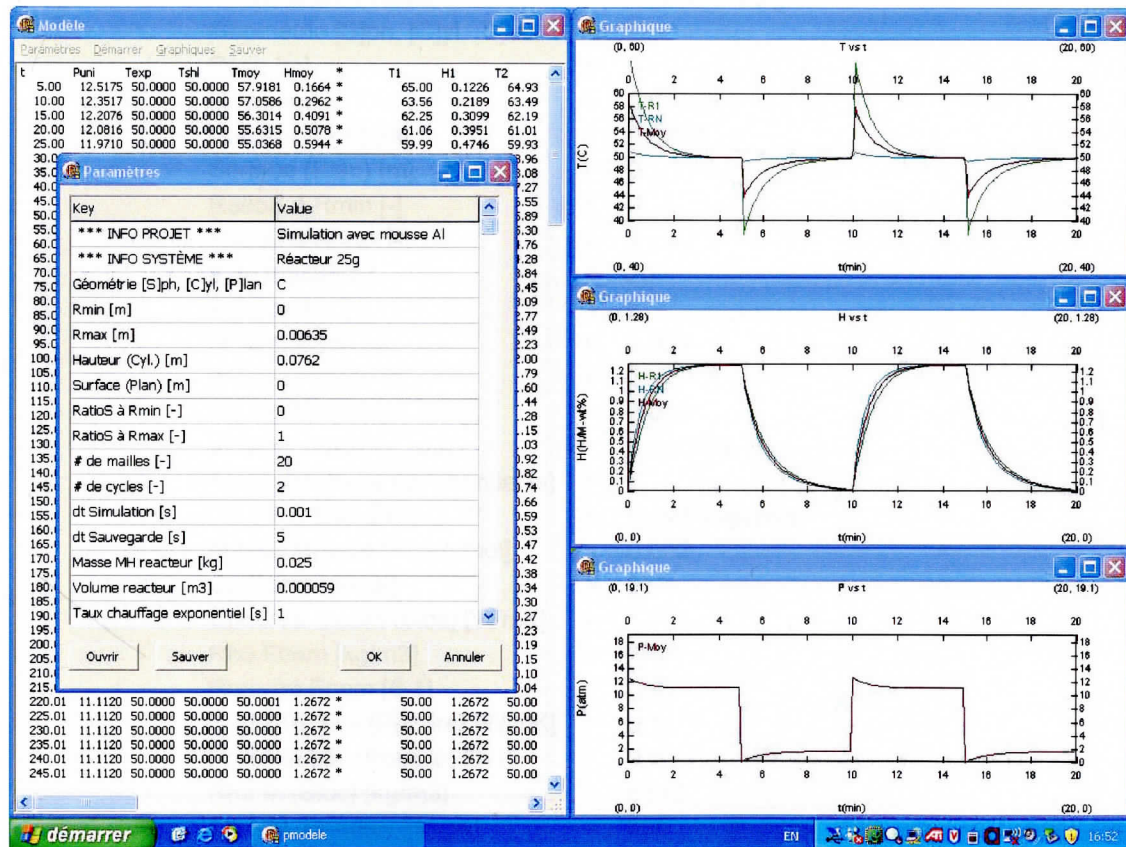


Figure B.1. Capture d'écran du programme de simulation

La fenêtre de gauche intitulée «Modèle» est la fenêtre principale. Elle propose un menu d'actions (édition des paramètres, exécution de la simulation, réaffichage des graphiques, sauvegarde des résultats) et elle accumule les données temporelles qui

peuvent ensuite être sauvegardées dans un format semblable mais avec des nombres non-arrondis. La fenêtre en avant-plan intitulée «Paramètres» permet de configurer les constantes de la simulation qui peuvent être chargées à partir d'un fichier texte où les noms de paramètres et leurs valeurs sont séparés par le signe «=» (table B.1). Les nouvelles valeurs remplacent les anciennes au moment où le bouton «OK» est sélectionné. Les fenêtres de droite présentent les graphiques de température, pression et quantité d'hydrogène absorbé et fonction du temps.

Tableau B.1. Exemple de fichier de liste des paramètres de simulation

*** INFO PROJET ***	=	Simulation avec mousse Al
*** INFO SYSTÈME ***	=	Réacteur 25 g
Géométrie [S]ph, [C]yl, [P]lan	=	C
Rmin [m]	=	0
Rmax [m]	=	0.00635
Hauteur (Cyl.) [m]	=	0.0762
Surface (Plan) [m]	=	0
RatioS à Rmin [-]	=	0
RatioS à Rmax [-]	=	1
# de mailles [-]	=	20
# de cycles [-]	=	2
dt Simulation [s]	=	0.001
dt Sauvegarde [s]	=	5
Masse MH reacteur [kg]	=	0.025
Volume reacteur [m3]	=	0.000059
Taux chauffage exponentiel [s]	=	1
*** INFO MATÉRIAU ***	=	LaNi5 Ergenics
Masse Molaire H2 [kg/mol]	=	0.002
Cp Foam [J/kgK]	=	963
Cond.Th. Foam (bloc) [W/mK]	=	121.1
Rho Foam [kg/m3]	=	2700
Porosité Foam [0-1]	=	0.91
Cond.Th. MH (Poudre) [W/mK]	=	0.1
Porosité MH (Poudre) [0-1]	=	0.55
Rho M (Bloc) [kg/m3]	=	8310
Cp MH (Poudre) [J/kgK]	=	355
Cp H2 Gaz [J/kgK]	=	14266
Cond.Th. H2 [W/mK]	=	0.1897
Hwt à 298.15K [kg/kg]	=	0.0128
T Critique [K]	=	-1
Exp. Critique [-]	=	-1
DH abs [J/molK]	=	-30478
DS abs [J/molK]	=	-108
Asym. abs [-]	=	-0.5

Pente abs [-]	=	0.13
DH des [J/molK]	=	-30800
DS des [J/molK]	=	-108
Asym. des [-]	=	-0.5
Pente des [-]	=	0.13
k0 Abs [s-1]	=	59.187
EA Abs [J/molK]	=	21170
k0 Des [s-1]	=	9.57
EA Des [J/molK]	=	16420
*** INFO CYCLAGE ***	=	Temperature a 323 K
T Abs [K]	=	323.15
T Des [K]	=	323.15
P Abs [atm]	=	12.73
P Des [atm]	=	0.068
V Abs [m3]	=	0.002342
V Des [m3]	=	0.002342
T ini [K]	=	323.15
T système [K]	=	298.15
P ini [atm]	=	12.73
Hwt Ini [kg/kg]	=	0
dt Abs [s]	=	300
dt Des [s]	=	300
dt A-D [s]	=	0
dt D-A [s]	=	0

Le code source est divisé en plusieurs modules dédiés à chaque objet: fenêtre principale, modèle physique, liste interactive de paramètres et graphiques. Nous présentons ici les procédures les plus importantes: celles qui sont liées à l'exécution de la simulation et qui contiennent la transposition des phénomènes physique. La section B.1 représente l'action du bouton «Démarrer» de la fenêtre principale qui active la simulation préalablement préparée par le chargement des valeurs des paramètres (table B.1). D'autre part, le module qui gère l'évolution physique du modèle est présenté intégralement à la section B.2.

B.1. Procédure de démarrage d'une simulation

```
//=====//
//
// Procédure du programme principal qui est activée
// par le bouton «Démarrer». Cette procédure lance
// la simulation et effectue la sauvegardes des données.
//
//=====//
procedure TFModele.Demarrer1Click(Sender: TObject);
var tdessine:double;
begin
  tdessine:=gettickcount;
  if Demarrer1.Caption='&Démarrer' then begin
    Demarrer1.Caption:='&Arrêter';
    Application.ProcessMessages;
    if MD.Continuer then
      if Application.MessageBox
        ('Nouvelle simulation ?', 'CHOISIR', mb_YesNo)=idYes
      then begin
        md.InitModel; InitGraphs;
        Arreter:=False;
      end else
      else begin
        MD.InitModel; InitGraphs end;
        Arreter:=False;
        while MD.Continuer and (not Arreter) do begin
          MD.Experience;
          Application.ProcessMessages;
          if md.Sauver then begin
            UpdateGraphs;
            if gettickcount-tdessine>1000 then begin
              FGraphT.Paint; FGraphH.Paint; FGraphP.Paint; tdessine:=getTickcount
            end;
          end;
        end;
        FGraphT.Paint;
        FGraphH.Paint;
        FGraphP.Paint;
        Arreter:=true;
        Demarrer1.Caption:='&Démarrer';
      end else begin
        Arreter:=true;
        Application.ProcessMessages;
        Demarrer1.Caption:='&Démarrer';
      end;
    end;
  end;
end;
```

B.2. Module d'évolution physique du modèle

```
unit UModeleD;
//=====//
//
// Programme de simulation d'un réacteur d'hydrure
// module de calcul des paramètres physique et
// de l'évolution temporelle de la simulation
//
//=====//

interface uses SysUtils, Math, UFVList, Dialogs;

const
```



```

Rg = 8.314;           //Gaz Parfait
IterMax = 5;          //Nombre d'itérations de Gauss Siedel
Froid = 0; Chauffe = 1; Chaud = 2; Froidit = 3; //Étapes

type

TCell = record
  rw0,rwl,rc,vc,dr_ks0,dr_ks1:double; //Paramètres locaux fixes
  TK,TK0,rhoH,rhoH0:double;           //Paramètres locaux changeant
  aw0,awl,SC,SP:double;               //Coefficients de différences finies
  rhoCpeff: double;                  //Chaleur spécifique actuelle
  dNE2: double;                      //Dérivée temporelle
  IterNumerConst,IterDenomConst:double; //Constantes pour les itérations de G.-S.
end;

//=====//
// Un objet TModele contient toutes les procedures et les //
// variables necessaires à l'exécution de la simulation //
//=====//
TModele = class(TObject)
public
  //Maillage
  c:array of TCell; //Mailles

  //Modèle en général
  Projet : string; //Description de la simulation
  Systeme : string; //Description du système
  GEO : char; //Géométrie //S=Sphère, C=Cyl., P=Plan
  RMIN, RMAX : double; //Rayon interne et externe
  HCYL, SPLAN : double; //Dimensions infinies
  Ratio_S0, Ratio_SN : double; //Ratio de surfaces actives
  nc : integer; //Nombre mailles actives
  ncycles : integer; //Nombre de cycles
  dt : double; //Intervalle de simulation
  dtsauve : double; //Intervalle entre sauvegardes

  Continuer, Sauver : boolean; //État de la simulation
  dt_Totale : double; //Durée totale du cyclage
  etape : integer; //Partie d'un cycle
  cycle : integer; //Cycle en cours
  ts : double; //Temps depuis le début
  t0etape, dtetape : double; //Temps relatif à l'étape
  t0sauve : double; //Dernière sauvegarde

  //Physique
  Materiau : String; //Description du matériau
  kFBulk, kMH, kH2 : double; //Conductivité thermique W/mK
  cpF, cpMH, cpH2 : double; //Chaleur spécifique J/kgK
  epsF, epsMH, MH2 : double; //Porosité, Masse molaire H2
  rhoFBulk, rhoMBulk : double; //Paramètres physique
  CMH298,TKcrit, Ecrit : double; //Capacité Max H/M-wt%, Temp. critique K
  DHabs, DHdes, DSabs, DSdes : double; //Vant Hoff
  a_abs, a_des, g_abs, g_des : double; //Asymétrie et pente des PCT
  k0abs, k0des, EAabs, EAdes : double; //Cinétique de réaction : k0.exp(-EA/RT)

  //Paramètres de cyclage
  Cyclage : string; //Description du cyclage
  TKFroid, TKChaud : double; //Consigne de température du réacteur
  PAFroid, PACHaud : double; //Pression au début de Abs ou Des
  V3Froid, V3Chaud : double; //Volumes pour abs et des (Fermés entre)
  dtFroid, dtChaud : double; //Durée des demi-cycles
  dtChauffe, dtFroidit : double; //Durée des transitions
  TK_ini, PA_ini, HW_ini : double; //Conditions initiales dans le domaine

  //Dimension du système
  mM_rea : double; //Masse d'hydrure dans le réacteur
  TK_mod : double; //Température moyenne du modèle
  HW_mod : double; //Ratio H/M-wt% moyen dans le domaine
  TK_rea, PA_rea, V3_rea : double; //Paramètres du volume réacteur
  TK_sys, PA_sys, V3_sys : double; //Paramètres du volume système (tuyauterie..)

```

```

v3_mod          : double; //Volume du domaine modélisé
mM_mod          : double; //Masse d'alliage dans le domaine
TK_exp         : double; //Température recherchée
TK_shl         : double; //Température du la paroi du réservoir
HeatRate_rea   : double; //Vitesse de chauffage (s)
_HeatCoef_rea  : double; //exp(-dt/HeatRate_rea)
_Ratio_mM      : double; //mM_rea/mM_mod
keff           : double; //Conductivité effective
rhoF, rhoM, rhoH2 : double; //Densités repondérés d'après la porosité
dNH2_mod       : double; //Moles d'hydrogène libéré

constructor Create;
destructor Destroy; override;
procedure ValeursParDefaut;
procedure Experience;
procedure InitModel;
procedure Reaction(i:integer;dt:double);
procedure Evol(dt:double);
end;

var MD:TModele; //// Objet principal ////

implementation

//=====//
// Initialisation des variables et de l'objet FVList //
// qui permet de modifier+sauvegarder les variables //
// N.B. Ces valeurs sont modifiées par le //
// chargement d'un fichier de liste de //
// paramètres dans l'objet FVList (externe) //
//=====//
procedure TModele.ValeursParDefaut;
begin
  with FVList do begin
    Add(Projet,'Simulation',' *** INFO PROJET ***');
    Add(Systeme,'Cycleur',' *** INFO SYSTÈME ***');
    Add(GEO,'S', 'Géométrie [S]ph, [C]yl, [P]lan');
    Add(RMIN,0, 'Rmin [m]');
    Add(RMAX,0.00115, 'Rmax [m]');
    Add(HCYL,0.08, 'Hauteur (Cyl.) [m]');
    Add(SPLAN,0, 'Surface (Plan) [m]');
    Add(Ratio_S0,0, 'RatioS à Rmin [-]');
    Add(Ratio_SN,1, 'RatioS à Rmax [-]');
    Add(nc,20, '# de mailles [-]');
    Add(ncycles,2, '# de cycles [-]');
    Add(dt,0.001, 'dt Simulation [s]');
    Add(dtSauve,2, 'dt Sauvegarde [s]');
    Add(mM_rea,0.025, 'Masse MH reacteur [kg]');
    Add(V3_rea,0.000010, 'Volume reacteur [m3]');
    Add(HeatRate_rea,30, 'Taux chauffage exponentiel [s]');

    Add(Materiau,'LaNi5', ' *** INFO MATÉRIAU ***');
    Add(MH2, 0.002, 'Masse Moltaire H2 [kg/mol]');
    Add(CpF, 963, 'Cp Foam [J/kgK]');
    Add(kFBulk, 121.1, 'Cond.Th. Foam (bloc) [W/mK]');
    Add(rhoFBulk, 2700, 'Rho Foam [kg/m3]');
    Add(epsF, 1, 'Porosité Foam [0-1]');
    Add(kMH,0.1, 'Cond.Th. MH (Poudre) [W/mK]');
    Add(epsMH,0.5, 'Porosité MH (Poudre) [0-1]');
    Add(rhoMBulk,7965, 'Rho M (Bloc) [kg/m3]');
    Add(CpMH,355, 'Cp MH (Poudre) [J/kgK]');
    Add(CpH2,14266, 'Cp H2 Gaz [J/kgK]');
    Add(kH2,0.1897, 'Cond.Th. H2 [W/mK]');
    Add(CMH298,0.0130, 'Hwt à 298.15K [kg/kg]');
    Add(TKCrit,511, 'T Critique [K]');
    Add(ECrit,0.327, 'Exp. Critique [-]');
    Add(DHabs,-29633, 'DH abs [J/molK]');
    Add(DSabs,-107.46, 'DS abs [J/molK]');
    Add(a_Abs,0.33, 'Asym. abs [-]');
    Add(g_Abs,0.15, 'Pente abs [-]');
  end;
end;

```

```

Add(DHdes,-31754      , 'DH des [J/molK]');
Add(DSdes,-110.92    , 'DS des [J/molK]');
Add(a_Des,0.33       , 'Asym. des [-]');
Add(g_Des,0.15       , 'Pente des [-]');
Add(k0abs,59.187     , 'k0 Abs [s-1]');
Add(EAabs,21170      , 'EA Abs [J/molK]');
Add(k0des,9.57       , 'k0 Des [s-1]');
Add(EAdes,16420      , 'EA Des [J/molK]');

Add(Cyclage,'Froid/Chaud', ' *** INFO CYCLAGE ***');
Add(TKFroid,273.15+20,'T Abs [K]');
Add(TKChaud,273.15+80,'T Des [K]');
Add(PAFroid,4        , 'P Abs [atm]');
Add(PAChaud,9        , 'P Des [atm]');
Add(V3Froid,0.0025   , 'V Abs [m3]');
Add(V3Chaud,0.0025   , 'V Des [m3]');
Add(TK_ini,273.15+20 , 'T ini [K]');
Add(TK_sys,273.15+25 , 'T système [K]');
Add(PA_ini,4         , 'P ini [atm]');
Add(HW_ini,0.0013    , 'Hwt Ini [kg/kg]');
Add(dtFroid,600      , 'dt Abs [s]');
Add(dtChaud,600      , 'dt Des [s]');
Add(dtChauffe,0      , 'dt A-D [s]');
Add(dtFroidit,0      , 'dt D-A [s]');

end;
end;

//=====//
// Réactions d'absorption et de désorption //
// Le comportement critique et l'asymétrie //
// peuvent être désactivés par le signe «-» //
//=====//
procedure TModele.Reaction(i:integer;dt:double);
var rhoHS,PAabs,PAdes,xH,kr,f,CMH:double;
begin with c[i] do begin
  rhoH0:=rhoH;
  CMH:=CMH298;
  if TKcrit>=0 then CMH:=CMH*Power((TKcrit-TK)/(TKcrit-298),Ecrit);
  rhoHS:=1*CMH*rhoM; xH:=rhoH/rhoHS;
  if xH>0.99 then xH:=0.99 else if xH<0.01 then xH:=0.01;
  f:=g_abs*(XH-1/2);
  if a_abs>=0 then f:=f*(a_abs/XH+(1-a_abs)/(1-XH))/2;
  PAabs:=exp(DHabs/Rg/TK-DSabs/Rg + f);
  f:=g_des*(XH-1/2);
  if a_des>=0 then f:=f*(a_des/XH+(1-a_des)/(1-XH))/2;
  PAdes:=exp(DHdes/Rg/TK-DSdes/Rg + f);
  if PA_rea>PAabs then begin
    kr:=k0abs*exp(-EAabs/Rg/TK)*ln(PA_rea/PAabs);
    xH:=1-(1-xH)*exp(-kr*dt);
    rhoH:=xH*rhoHS;
    SC:=(rhoH-rhoH0)/dt*(-DHabs/MH2);
  end else
  if PA_rea<PAdes then begin
    kr:=k0des*exp(-EAdes/Rg/TK)*(PAdes-PA_rea)/PAdes;
    xH:=xH*exp(-kr*dt);
    rhoH:=xH*rhoHS;
    SC:=(rhoH-rhoH0)/dt*(-DHdes/MH2);
  end;
  SF:=(rhoH-rhoH0)/dt*(CpH2-CpMH);
  dNH2:=- (rhoH-rhoH0)*vc/MH2;
end end;

//=====//
// Initialisation du Modèle //
// selon la géométrie choisie //
//=====//
procedure TModele.InitModel;
var i:integer;
begin
  keff:=(1-epsF)*kFBulk+epsF*kMH+epsF*epsMH*kH2;
  rhoF:=(1-epsF)*rhoFBulk;

```

```

rhoM:=epsF*(1-epsMH)*rhoMBulk;

case geo of
  'P': V3_mod:=(rmax-rmin)*SPLAN;
  'C': V3_mod:=PI*(rmax*rmax-rmin*rmin)*HCYL;
  'S': V3_mod:=4*PI/3*(rmax*rmax*rmax-rmin*rmin*rmin);
end;
mM_mod:= rhoM*V3_mod;
_Ratio_mM:=mM_rea/mM_mod;
Etape:=Froid;
TK_exp:=TKFroid; TK_shl:=TK_ini; V3_sys:=V3Froid; V3_rea:=V3_rea;
TK_mod:=TK_ini; TK_sys:=TK_sys; TK_rea:=TK_ini;
HW_mod:=HW_ini; PA_sys:=PAFroid; PA_rea:=PA_ini; PA_rea:=PA_sys;
t0Etape:=0; dtEtape:=dtFroid;
ts:=0; t0Sauve:=0; Cycle:=1;
Continuer:=true;
dt_Totale:=ncycles*(dtFroid+dtChauve+dtChaud+dtFroidit);
HeatCoef_rea:=exp(-dt/HeatRate_rea);
//Maillage
SetLength(c,nc+2);
with c[0] do begin
  rc:=rmin; rw0:=0; rw1:=0; vc:=0;
  dr_ks0:=0; dr_ks1:=0; aw0:=0; aw1:=0;
  TK:=TK_ini; TK0:=TK; rhoH:=0; rhoH0:=0; rhoCpeff:=0;
end;
with c[nc+1] do begin
  rc:=rmax; rw0:=0; rw1:=0; vc:=0;
  dr_ks0:=0; dr_ks1:=0; aw0:=0; aw1:=0;
  TK:=TK_ini; TK0:=TK; rhoH:=0; rhoH0:=0; rhoCpeff:=0;
end;
for i:=1 to nc do with c[i] do begin
  rw0:=rmin+(i-1)/nc*(rmax-rmin);
  rw1:=rmin+ i /nc*(rmax-rmin);
  rc:=(rw0+rw1)/2;
  case geo of
    'P': begin
      vc:=(rw1-rw0)*SPLAN;
      dr_ks0:=(rc-rw0)/SPLAN/keff;
      dr_ks1:=(rw1-rc)/SPLAN/keff;
    end;
    'C': begin
      vc:=PI*(rw1*rw1-rw0*rw0)*HCYL;
      if rw0>0 then dr_ks0:=1/(2*PI*HCYL)*ln(rc/rw0)/keff else dr_ks0:=0;
      if rw1>0 then dr_ks1:=1/(2*PI*HCYL)*ln(rw1/rc)/keff else dr_ks1:=0;
    end;
    'S': begin
      vc:=4*PI/3*(rw1*rw1-rw0*rw0);
      if rw0>0 then dr_ks0:=1/(4*PI)*(1/rw0-1/rc)/keff else dr_ks0:=0;
      if rw1>0 then dr_ks1:=1/(4*PI)*(1/rc-1/rw1)/keff else dr_ks1:=0;
    end;
  end;
  TK:=TK_ini; TK0:=TK; rhoH:=rhoM*HW_ini; rhoH0:=rhoH; rhoCpeff:=0;
end;
for i:= 1 to nc do begin
  if (c[i].dr_ks0>0) or (c[i-1].dr_ks1>0) then c[i].aw0:=1/(c[i].dr_ks0+c[i-1].dr_ks1);
  if (c[i+1].dr_ks0>0) or (c[i].dr_ks1>0) then c[i].aw1:=1/(c[i+1].dr_ks0+c[i].dr_ks1);
end;
//// Ratio_S0 et _SN = 0 permet d'isoler l'extrémité concernée du domaine ////
c[1].aw0:=c[1].aw0*Ratio_S0; c[nc].aw1:=c[nc].aw1*Ratio_SN;
end;

//=====//
// Evolution temporelle //
//=====//
procedure TModele.Evol(dt:double);
var i,iter:integer; NumTK,DenTK:double;
begin
  for i:=1 to nc do with c[i] do begin
    TK0:=TK; rhoH0:=rhoH; Reaction(i,dt);
    rhoH2:=epsF*epsMH*MH2*PA_rea/Rg/TK;
    rhoCpeff:=rhoF*CpF+(rhoM+rhoH)*CpMH+rhoH2*CpH2;
  end;
end;

```

```

    IterNumerConst:=rhoCpeff*vc*TK0/dt + vc*SC;
    IterDenomConst:=rhoCpeff*vc/dt + aw1 + aw0 - vc*SP;
end;
for iter:=1 to itermax do for i:=1 to nc
do c[i].TK:=(c[i].IterNumerConst + c[i].aw1*c[i+1].TK + c[i].aw0*c[i-1].TK) /
c[i].IterDenomConst;
//Valeurs Moyennes ou Globales
NumTK:=0; DenTK:=0; dNH2_mod:=0; HW_mod:=0;
for i:=1 to nc do begin
    NumTK:= NumTK +c[i].vc*c[i].TK;
    DenTK:= DenTK +c[i].vc;
    HW_mod:=HW_mod+c[i].vc*c[i].rhoH/mM_mod;
    dNH2_mod:=dNH2_mod+c[i].dNH2;
end;
TK_mod := NumTK/DenTK;
ts:=ts+dt;
end;

//=====//
//          Cyclage          //
//=====//
procedure TModele.Experience;
var NH2:double; i:integer;
begin
    Sauver:=False;
    if (ts-t0Etape)>=dtEtape then begin
        Etape:=(Etape+1) mod 4; t0Etape:=ts;
        if Etape=0 then begin
            if cycle>=ncycles then begin Continuer:=False; exit end else cycle:=cycle+1;
            end;
        case Etape of
            Froid: begin dtEtape:=dtFroid; PA_sys:=PAFroid; V3_sys:=V3Froid; TK_exp:=TKFroid
end;
            Chauffe: begin dtEtape:=dtChauffe; PA_sys:=PA_sys; V3_sys:=0; TK_exp:=TKChaud
end;
            Chaud: begin dtEtape:=dtChaud; PA_sys:=PACHaud; V3_sys:=V3Chaud; TK_exp:=TKChaud
end;
            Froidit: begin dtEtape:=dtFroidit; PA_sys:=PA_sys; V3_sys:=0; TK_exp:=TKFroid
end;
            end;
        PA_rea:=PA_sys; //Assume PA_sys défini après la détente
end;
    TK_rea:=TK_mod;
    NH2:=101300*(PA_sys*V3_sys/Rg/TK_sys+PA_rea*V3_rea/Rg/TK_rea)+dNH2_mod*_Ratio_mM;
    PA_sys:=NH2*Rg/(V3_sys/TK_sys+V3_rea/TK_rea)/101300;
    PA_rea:=PA_sys;
    TK_shl:=TK_exp-(TK_exp-TK_shl)*_HeatCoef_rea;
    c[0].TK:=TK_shl;
    c[nc+1].TK:=TK_shl;
    evol(dt);
    if (ts-t0Sauve)>=dtsauve then begin t0Sauve:=ts; Sauver:=True end;
end;

//=====//
//          Procédures d'objet          //
//=====//
constructor TModele.Create; begin inherited Create; ValeursParDefaut; end;

destructor TModele.Destroy; begin SetLength(c,0); inherited Destroy; end;

end.

```