

MODELISATION THERMODYNAMIQUE et CINETIQUES d'ABSORPTION de l'HYDROGENE ASSOCIEES aux TRANSFORMATIONS de PHASE

Germain Gondor¹, Christian LExcellent²

¹LMARC FEMTO-ST, 24 rue de l'Epitaphe, 25000 Besançon
0381666011, germain.gondor@univ-fcomte.fr

²LMARC FEMTO-ST, 24 rue de l'Epitaphe, 25000 Besançon
0381666052, christian.lexcellent@univ-fcomte.fr

1. Introduction

Les avancées technologiques en terme de stockage d'hydrogène pour des applications mobiles ont largement progressé [1]. En effet, à cause du réchauffement de la planète et de la future pénurie de pétrole, l'hydrogène semble être un bon candidat pour les voitures du futur [2]. Pour les applications mobiles et stationnaires, l'hydrogène peut être stocké sous forme de gaz comprimé, de liquide cryogénique ou dans des supports solides (intermétallique et nanotube...). Le stockage solide, dans des intermétalliques, permet de réduire le volume de stockage grâce à une distance entre atomes d'hydrogène qui est réduite.

Les intermétalliques peuvent aussi être utilisés dans des réservoirs sous pression gazeuse d'hydrogène afin d'empêcher les fuites dans le cas d'un réservoir hybride. Ce réservoir est alors composé d'une enveloppe intérieure en aluminium pour contenir le gaz. Cette couche est renforcée par une couche de fibre de carbone à l'extérieur du réservoir. Contrairement au réservoir hybride de Takeichi et al. [3], les intermétalliques sont introduits entre les couches d'aluminium et de fibre de carbone. En cas de fuite de la couche d'aluminium, les atomes d'hydrogène sont absorbés par les intermétalliques qui jouent le rôle d'une éponge à hydrogène. Dans le cas précédent du réservoir hybride, tout comme celui d'un réservoir composé entièrement d'intermétallique, l'absorption (désorption) d'hydrogène doit être décrite, modélisée pour la conception du réservoir.

Les courbes "Pression de gaz H₂ – Composition de H₂ dans l'intermétallique –Isothermes" (courbes PCI) permettent de décrire l'état d'équilibre. Plusieurs modélisations des courbes PCI existent déjà [5-7]. Certaines d'entre elles sont d'essence mathématique [8] quand d'autres sont basées sur l'occupation des sites dans le réseau cristallin [5,7,9]. Au début de l'absorption, les atomes d'hydrogène et les intermétalliques forment une solution solide (phase α). Lorsque la concentration d'hydrogène augmente, une transformation de phase apparaît changeant la solution solide α en un hydrure (phase β) (solution solide + H₂ \rightleftharpoons hydrure). Lorsque toute la solution solide a été transformée en hydrure, les atomes d'hydrogène absorbés le sont en phase β . Basé sur les travaux précédents de Schwarz et Kachaturyan [10], un nouveau modèle thermodynamique a été construit pour prendre en compte cette transition de phase. L'état d'équilibre est alors donné comme une relation entre la pression de gaz de H₂ et la concentration de H₂ dans l'intermétallique pour une température externe fixée [11].

En dehors de cet état d'équilibre, les cinétiques sont réglées par plusieurs processus [12-13] : physisorption, chimisorption, pénétration de surface, diffusion dans le volume et transformation de phase. Des modèles de cinétiques sont basés sur la chimisorption, la

pénétration de surface et la diffusion dans le volume [14-17] sans prendre en compte la transformation de phase.

Deux points de vue sont utilisés pour la modélisation des cinétiques. D'abord, un point de vue global où les cinétiques dépendent uniquement de la concentration totale dans l'intermétallique et de la différence entre la pression appliquée et la pression d'équilibre. Le second point de vue prend en considération l'évolution de la concentration d'hydrogène dans la matrice métallique. Dans ce dernier cas, pour chaque processus de l'hydrogénation, la vitesse d'absorption est calculée pour déterminer le processus local le plus lent qui va régler l'évolution locale de la concentration d'hydrogène. Les deux modèles sont basés sur la précédente modélisation thermodynamique des courbes *PCI* [11].

2. Courbes Pression-Composition-Isothermes

2.1. Description des courbes *PCI*

Pour les applications mobiles, de nombreux intermétalliques ont été étudiés [18] afin de trouver les plus avantageux en terme de quantité d'énergie disponible, de température et de pression de transformation de phase, de cinétiques ou encore de comportement cyclique [19]. Les courbes *PCI* décrivent la relation d'équilibre entre la pression gazeuse d'hydrogène p_{eq} , la concentration d'hydrogène c_{eq} pour une température T donnée.

Au début de l'absorption, les atomes d'hydrogène occupent des sites interstitiels dans le réseau cristallin formant ainsi une solution solide (phase α) jusqu'à ce que la concentration c (ratio atomique H/M) atteigne la valeur critique $c_{\alpha}^*(T)$. Pour $c \geq c_{\alpha}^*(T)$, la solution solide change de phase pour former un hydrure lorsque la concentration d'hydrogène augmente jusqu'à ce que la solution solide se soit complètement transformée en hydrure ($c = c_{\beta}^*(T)$).

Enfin, pour $c \geq c_{\beta}^*(T)$, la phase β s'enrichit en hydrogène.

1. Pour $c \leq c_{\alpha}^*(T)$: domaine I

Intermétallique + hydrogène \rightleftharpoons solution solide (phase α)

2. Pour $c_{\alpha}^*(T) \leq c \leq c_{\beta}^*(T)$: domaine II

Solution solide (phase α) + hydrogène \rightleftharpoons hydrure (phase β)

3. Pour $c \geq c_{\beta}^*(T)$: domaine III

Hydrogénation de la phase β

Pour de nombreux alliages, les courbes *PCI* présentent un accroissement monotone de la concentration d'hydrogène c en fonction de la pression externe p pour les parties I et III. En ce qui concerne la transition de phase (partie II), trois comportements caractéristiques peuvent être observés :

1. Cas idéal ou "cas réversible avec plateau". Dans ce cas, la pression gazeuse d'hydrogène p appliqué sur l'alliage est constante pendant la transformation de phase $\alpha \rightarrow \beta$ et conserve la même valeur pour la transformation réciproque $\beta \rightarrow \alpha$.

2. “Cas réversible avec pente”. L'évolution de la concentration c est linéaire vis-à-vis de la pression gazeuse d'hydrogène p avec la même pente pour la réaction d'hydruration $\alpha \rightarrow \beta$ et de décomposition $\beta \rightarrow \alpha$.
3. Cas hystérétique. La transformation directe de la solution solide en hydrure présente un plateau de pression $p^{\alpha \rightarrow \beta}$ et la transformation inverse de l'hydrure en solution solide présente également un plateau mais de pression $p^{\beta \rightarrow \alpha}$ tel que $p^{\alpha \rightarrow \beta} > p^{\beta \rightarrow \alpha}$.

2.2. Système ouvert biphasé

Le système est basé sur deux phases solides, solution solide et hydrure, libre d'échanger des atomes d'hydrogène avec une source externe, d'où le nom de système ouvert biphasé. Le potentiel thermodynamique de ce système ouvert biphasé est l'énergie libre de Gibbs $\Omega(c, \mu_r)$:

$$\Omega(c, \mu_r) = G_{coh} - \mu_r c \quad (1)$$

avec μ_r le potentiel chimique des atomes d'hydrogène occupant les sites interstitiels et G_{coh} l'énergie libre de l'ensemble biphasé. Par hypothèse, on considère que le potentiel chimique des atomes d'hydrogène dans l'intermétallique est égal au potentiel chimique des atomes d'hydrogène gazeux :

$$\mu_r = \mu_g(p, T) = \mu_g^0 + \frac{1}{2} RT \ln\left(\frac{p}{p^0}\right) \quad (2)$$

avec μ_g , le potentiel chimique de l'hydrogène gazeux, p la pression d'hydrogène gazeux appliquée, R la constante des gaz parfaits et p^0 les valeurs de références. Soit ω la fraction volumique de phase β et $(1 - \omega)$ la fraction volumique de phase α :

$$\omega = \begin{cases} 0 & c \leq c_\alpha^* & \text{Solution solide} \\ \frac{c - c_\alpha^*}{c_\beta^* - c_\alpha^*} & \text{pour } c_\alpha^* \leq c \leq c_\beta^* & \text{Solution solide + hydrure} \\ 1 & c \geq c_\beta^* & \text{Hydrure} \end{cases} \quad (3)$$

En raison de l'énergie élastique du mélange de phase cohérent [10], G_{coh} peut s'écrire :

$$G_{coh} = (1 - \omega)F_\alpha(c_\alpha) + \omega F_\beta(c_\beta) + A(c_\beta - c_\alpha)^2 \omega(1 - \omega) \quad (4)$$

avec

$$\begin{cases} F_\alpha(c_\alpha) = g_\alpha(c_\alpha) + A c_\alpha (1 - c_\alpha) \\ F_\beta(c_\beta) = g_\beta(c_\beta) + A c_\beta (1 - c_\beta) \end{cases} \quad (5)$$

avec g_α et g_β les énergies libres des phases α et β libres prises dans leur état d'équilibre monophasé. Tout comme dans la théorie des alliages à mémoire de forme développée par exemple par Raniecki et al. [20], une attention particulière doit être portée à la détermination de la force thermodynamique Π^f associé à l'avancement de la transformation de phase (pour $c_\alpha^*(T) \leq c \leq c_\beta^*(T)$) :

$$\Pi^f = - \frac{\partial \Omega}{\partial \omega} \quad (6)$$

$\Pi^f = 0$ correspond à l'état d'équilibre. Les équations précédentes conduisent à :

$$\Pi^f = F_\alpha(c_\alpha) - F_\beta(c_\beta) + \mu_r(c_\beta^* - c_\alpha^*) - A(c_\beta^* - c_\alpha^*)^2(1 - 2\omega) \quad (7)$$

Si $p^{\alpha \rightarrow \beta}$ correspond à la pression de début de la transformation d'hydruration et $p^{\beta \rightarrow \alpha}$ à la pression de début de transformation inverse:

$$\Pi^f(p^{\alpha \rightarrow \beta}, \omega=0) = 0 \quad (8)$$

$$\Pi^f(p^{\beta \rightarrow \alpha}, \omega=1) = 0$$

$$(7) \text{ et } (8) \Rightarrow \ln\left(\frac{p^{\alpha \rightarrow \beta}}{p^{\beta \rightarrow \alpha}}\right) = \frac{4A(c_\beta^* - c_\alpha^*)}{RT}$$

A représente la barrière d'énergie qui ne peut être franchie par la nucléation thermiquement activée de la nouvelle phase. La valeur de A est donnée par Schwarz et Khachatryan (2006) [10].

2.3. Modélisation des courbes PCI

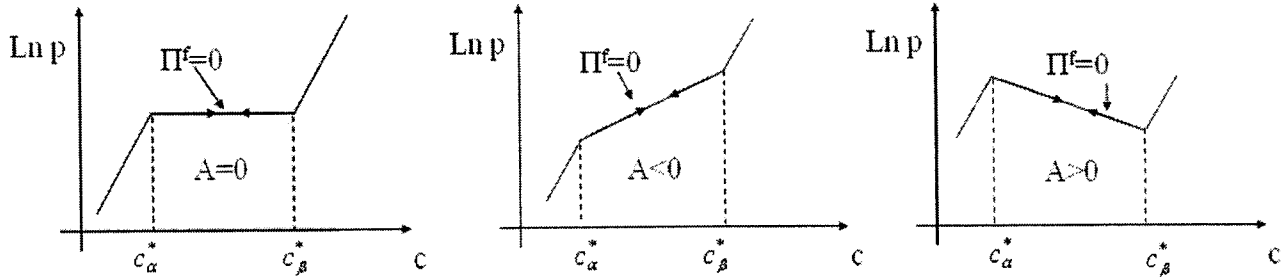


Figure 1 Représentation schématique des courbes PCI pour $A = 0$, $A \leq 0$ et $A \geq 0$.

Dans la partie précédente, la thermodynamique d'un système ouvert biphasé a été décrite. Pour modéliser les courbes PCI comme des courbes à trois segments (Figure 1), le choix de g_α et g_β est donné sous forme quadratique:

$$g_\alpha(c_\alpha) = \frac{1}{2}k_\alpha(c_\alpha - c_\alpha^*)^2 \quad (9)$$

$$g_\beta(c_\beta) = \frac{1}{2}k_\beta(c_\beta - c_\beta^*)^2$$

Afin de déterminer l'état d'équilibre pour un couple pression température (p, T) donné, on minimise Ω par rapport à c , ce qui conduit à:

$$\ln\left(\frac{p}{p^0}\right) = \begin{cases} a_{\alpha\alpha}c + b_{\alpha\alpha} & 0 \leq c \leq c_\alpha^* \\ a_{\alpha\beta}c + b_{\alpha\beta} & \text{si } c_\alpha^* \leq c \leq c_\beta^* \\ a_{\beta\beta}c + b_{\beta\beta} & c_\beta^* \leq c \end{cases} \quad (10)$$

La loi de Van't Hoff décrit la dépendance vis-à-vis de la température [21]. Pour $\omega = 1/2$, la pression d'équilibre $p_{eq}^{\alpha \rightarrow \beta}$ (respectivement $p_{eq}^{\beta \rightarrow \alpha}$) est liée à ΔH^f et ΔS^f l'enthalpie et l'entropie de formation de l'hydrure: f (respectivement enthalpie et l'entropie de décomposition: d):

$$\ln\left(\frac{p_{eq}^{\alpha \rightarrow \beta}}{p^0}\right) = \frac{\Delta H^f}{RT} - \frac{\Delta S^f}{R} \text{ et } \ln\left(\frac{p_{eq}^{\beta \rightarrow \alpha}}{p^0}\right) = \frac{\Delta H^d}{RT} - \frac{\Delta S^d}{R} \quad (11)$$

Ce modèle a été simulé avec l'intermétallique LaNi_5Sn (données expérimentales issues de [22]) pour différentes températures (Figure 2). Concernant cette dépendance vis-à-vis de la température, les évolutions de c_α^* et c_β^* sont données par:

$$c_\alpha^*(T) = \lambda_\alpha(T)^{c_\alpha} \text{ et } c_\beta^*(T) = \lambda_\beta(T)^{c_\beta} \quad (12)$$

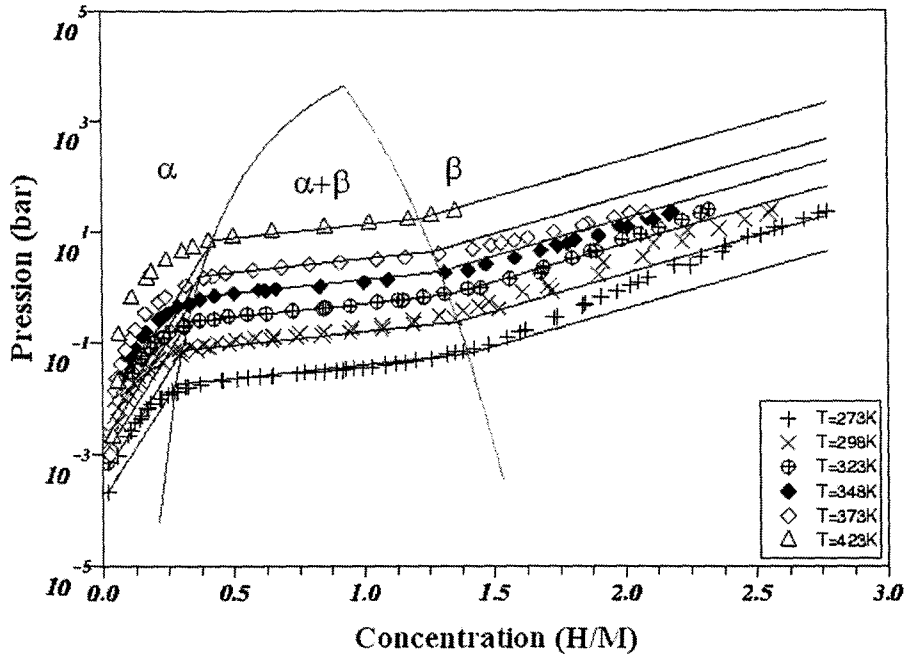


Figure 2 Modélisation des courbes PCI du LaNi_5Sn pour différentes températures (données expérimentales issues de [17])

3. Cinétiques d'absorption d'hydrogène

Pour les applications mobiles, le temps de remplissage du réservoir doit être aussi court que possible. De plus, la restitution d'hydrogène doit être suffisamment rapide pour alimenter une pile à combustible. Par conséquent, pour la conception des réservoirs, les cinétiques d'absorption et de désorption d'hydrogène doivent être modélisées.

Il existe plusieurs modèles pour décrire et prédire les cinétiques [14-16] mais peu prennent en considération la transformation de phase. Martin et al. [12] présentent cinq processus intermédiaires du phénomène d'absorption d'hydrogène : physisorption, chimisorption, pénétration de surface, diffusion dans le volume et transformation de phase. Dans les parties suivantes, deux modèles basés sur la précédente modélisation thermodynamique des courbes sont présentés. Le premier modèle adopte un point de vue macroscopique pour décrire l'évolution de l'absorption d'hydrogène en prenant en compte la chimisorption, la transformation de phase et la diffusion dans le volume. Le second modèle est basé sur les cinq processus présentés par Martin et al. [12]. Un point de vue local est alors adopté pour décrire l'évolution locale de la concentration d'hydrogène dans l'intermétallique.

3.1. Point de vue global

Martin et al. [12] donnent la vitesse de réaction pour chaque processus d'absorption. Fernández et al [23] ont conduit des expériences pour déterminer le processus

cinématiquement déterminant. Il semble qu'avant la transformation de phase, la chimisorption ou la pénétration de surface sont les étapes cinématiquement déterminantes. Ensuite, la transformation de phase limite les cinétiques. Finalement, lorsque la phase β (les hydrures) prend de l'importance, la diffusion à travers cette phase ralentit les cinétiques.

Dans le présent modèle, la chimisorption est l'étape cinématiquement limitante jusqu'à ce que la transformation de phase commence. Ensuite, la transformation de phase règle la vitesse d'avancement. Enfin, lorsque toute la solution solide a précipité en hydrure, la diffusion dans le volume à travers la phase β est le processus le plus lent (Figure 3). En posant $k_{chem}, k_{tran}, k_{diff}, \xi$ des paramètres cinématiques et ($0 \leq \xi \leq 1$) et S : la surface de l'intermétallique en contact avec la pression gazeuse d'hydrogène, les équations sont :

$$\frac{dc}{dt} = \begin{cases} Sk_{chem}(p - p_{eq}) & 0 \leq c \leq c_{\alpha}^* & \text{Chimisorption} \\ Sk_{tran} \left[1 - \xi \left(\frac{c - c_{\alpha}^*}{c_{\beta}^* - c_{\alpha}^*} \right) \right]^{\frac{2}{3}} \left(\frac{1}{\sqrt{p_{eq}}} - \frac{1}{\sqrt{p}} \right) & \text{si } c_{\alpha}^* < c < c_{\beta}^* & \text{Transformation de phase} \\ Sk_{diff} \left[\left(1 - \frac{c}{c_{max}} \right)^{-1/3} - 1 \right]^{-1} \left(\frac{1}{\sqrt{p_{eq}}} - \frac{1}{\sqrt{p}} \right) & c_{\beta}^* \leq c & \text{Diffusion à travers la phase } \beta \end{cases} \quad (13)$$

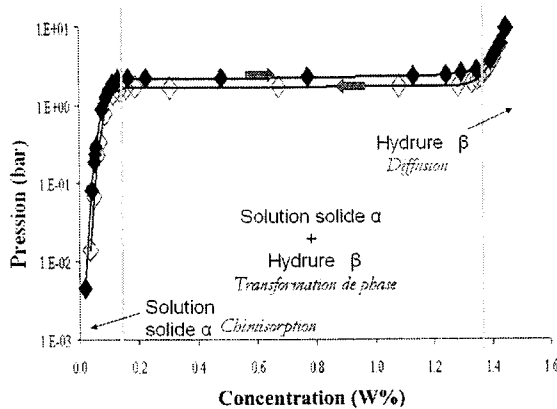


Figure 3) ♦ Point d'équilibre expérimental pour l'absorption, ◇ Point d'équilibre expérimental pour la désorption¹ du LaNi₅ à 25°C. Etape cinématiquement limitante en fonction de la concentration.

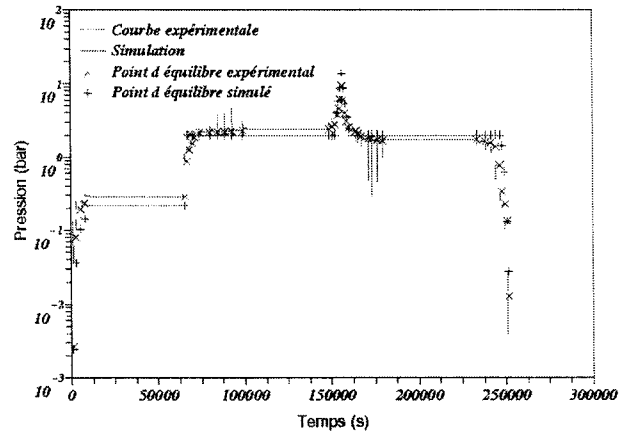


Figure 4) Evolution expérimental et simulée de la pression d'hydrogène dans un appareil de Sieverts (T=25°C).

Des expériences ont été conduites dans un appareil de Sievert sur LaNi₅ à 25°C. Un réacteur contenant du LaNi₅ en poudre est en équilibre avec de l'hydrogène gazeux sous pression p_{eq} . Un second réservoir contenant de l'hydrogène gazeux à une pression plus élevée que celle du réacteur est connecté à ce dernier. Le gaz se détend puis la pression continue de diminuer au-delà de la simple détente du gaz à cause de l'absorption des atomes d'hydrogène (Figure 4). En utilisant une loi des gaz (Mariotte, Van der Waals, Hemmes, Nist), la quantité

¹ Expériences conduites avec M. Latroche, au LCMTR, 2-8, rue Henri Dunant, 94320 THIAIS (France)

d'hydrogène absorbée peut être calculée. Quand l'état d'équilibre est atteint, le couple $(p = p_{eq}, c = c_{eq})$ fournit un point expérimental de la courbe *PCI* (Figure 3). Ce processus est répété jusqu'à l'absorption complète. Pour la désorption d'hydrogène, le processus est similaire mais avec une pression dans le second réservoir inférieure à la pression du réacteur.

Grâce à la courbe *PCI* expérimentale de la Figure 3, on peut estimer c_α^* et c_β^* (voir Figure 2). Une simulation des cinétiques est alors présentée Figure 4. Ce modèle simple décrit un point de vue macroscopique de l'absorption d'hydrogène et semble être conforme aux données expérimentales. Cependant, pour la conception du réservoir, la répartition spatiale de l'hydrogène dans l'intermétallique est nécessaire. En effet, la concentration d'hydrogène dans l'alliage ne peut pas être considérée comme homogène [24]. Ainsi, [23,25] utilisent le modèle de nucléation et de croissance pour décrire l'évolution de la phase d'hydrures β contrairement à [12,13] qui utilisent le modèle de l'enveloppe contractante.

3.2. Modèle local (description spatio-temporelle)

Le modèle précédent ne permet pas de décrire l'évolution de la concentration d'hydrogène dans l'intermétallique. Wang et al. [13] présentent trois modèles pour décrire la répartition des hydrures dans le réacteur :

1. Un modèle sans zone mixte
2. Un modèle avec une zone de largeur définie de phase avec présence des deux phases α et β
3. Un modèle sans phase pure α

Dans cette partie, le modèle considéré est un cylindre d'intermétallique avec une concentration d'hydrogène continue dans le matériau et une zone de largeur définie de coexistence des deux phases α et β (Figure 5).

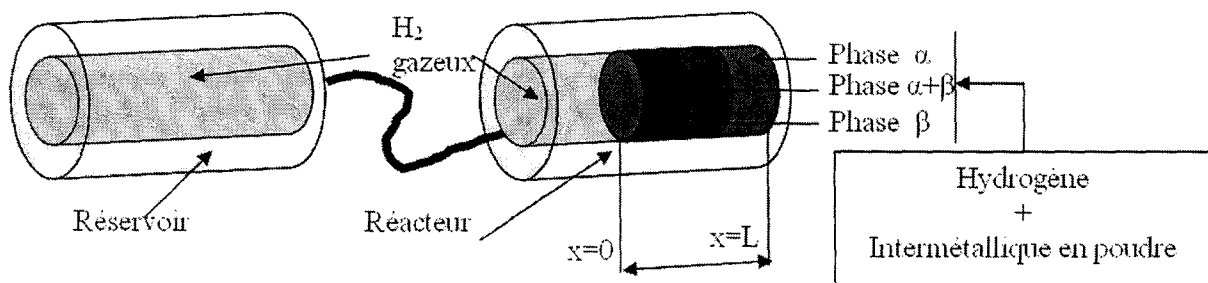


Figure 5 Zone de phase α , $\alpha + \beta$ et β dans la poudre d'intermétallique

$c \geq c_\beta^*(T)$	Chimisorption	Pénétration de surface Diffusion β	Diffusion β
$c_\alpha^*(T) < c < c_\beta^*(T)$	Chimisorption Transformation de phase	Pénétration de surface Diffusion α et β Transformation de phase	Diffusion α et β Transformation de phase
$c \leq c_\alpha^*(T)$	Chimisorption	Pénétration de surface Diffusion α	Diffusion α
H ₂ gazeux	Surface	Sous surface	Volume

Table 1 Réactions envisagées en fonction de l'espace et de la concentration d'hydrogène

À un instant donné, suivant la zone considérée et la concentration d'hydrogène, différents processus peuvent intervenir pour l'absorption d'hydrogène : chimisorption, pénétration de surface, diffusion dans le volume et transformation de phase (Table 1.). Cependant, c'est la réaction localement la plus lente qui va piloter l'absorption.

Martin et al. [12] ainsi que Wang et al. [13] donnent des formules de vitesse de réaction pour chacun des processus d'absorption d'hydrogène. Pour modéliser les cinétiques, les équations suivantes ont été choisies :

$$\frac{\partial c_{chem}}{\partial t} = \pi r^2 k_{chem} (p - p_{eq}) = f_{chem} \quad \text{taux de chimisorption} \quad (14)$$

$$\frac{\partial c_{surf}}{\partial t} = k_{surf1} (c_{max} - c_{surf}) c_{chem} - k_{surf2} (c_{max} - c_{chem}) c_{surf} = f_{surf}$$

taux de pénétration de surface (15)

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -D\Delta(c) = f_{diff} \quad \text{Diffusion} \quad (16)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} \Big|_{trans} = \pi r^2 k_{tran} \left[1 - \xi \left(\frac{c - c_{\alpha}^*}{c_{\beta}^* - c_{\alpha}^*} \right) \right]^{\frac{2}{3}} \left(\frac{1}{\sqrt{p_{eq}}} - \frac{1}{\sqrt{p}} \right) \quad \text{taux de transition de phase} \quad (17)$$

avec c_{chem} la concentration de surface, c_{surf} la concentration de sous-surface, k_x des constantes de vitesse, r le rayon du cylindre et $c_{max} = Z$ le coefficient stoechiométrique de l'hydrogène dans MeH_Z.

Pour résoudre le précédent jeu d'équations, une méthode des différences finies a été utilisée avec un schéma implicite. La discrétisation temporelle $(\tau^j)_0^m$ est uniforme avec m pas de temps δ_τ :

$$\delta_\tau = \frac{t}{m} \quad \text{et} \quad \tau^j = j\delta_\tau, \quad 0 \leq j \leq m \quad (18)$$

La discrétisation spatiale prend en considération l'épaisseur de la sous-surface de taille λ :

$$\begin{aligned} x_0 &= 0 \\ x_1 &= \lambda \\ x_i &= \lambda + (i-1)\delta_x \quad \text{et} \quad \delta_x = \frac{L-\lambda}{n} \\ x_{n+1} &= L \end{aligned} \quad (19)$$

avec ces notations, la concentration c à l'abscisse x_i et la pression gazeuse p sont notées p^j et c_i^j au temps τ^j . Ce qui nous conduit au système d'équations suivant:

$$\delta_x \sum_{i=1}^{n+1} (c_i^{j+1} - c_i^j) + \lambda (c_{pene}^{j+1} - c_{pene}^j) + \sqrt[3]{V_a} (c_{chem}^{j+1} - c_{chem}^j) + 2 \frac{VLM_e}{RTZm_e} (p^{j+1} - p^j) = 0 \quad (20)$$

$$c_{chem}^{j+1} - c_{chem}^j - \delta_\tau \min[f_{chem}(c_{chem}^{j+1}, p^{j+1}), f_{tran}(c_1^{j+1}, p^{j+1})] = 0 \quad (21)$$

$$c_{surf}^{j+1} - c_{surf}^j - \delta_\tau \min[f_{surf}(c_{chem}^{j+1}, c_{surf}^{j+1}, p^{j+1}), f_{diff}(c_{chem}^{j+1}, c_{surf}^{j+1}, c_1^{j+1}), f_{tran}(c_{surf}^{j+1}, p^{j+1})] = 0 \quad (22)$$

$$\begin{bmatrix} c_1^{j+1} - c_1^j \\ \vdots \\ c_i^{j+1} - c_i^j \\ \vdots \\ c_n^{j+1} - c_n^j \end{bmatrix} - \delta_\tau \begin{bmatrix} \min[f_{diff}(c_1^{j+1}), f_{tran}(c_1^{j+1}, p^{j+1})] \\ \vdots \\ \min[f_{diff}(c_i^{j+1}), f_{tran}(c_i^{j+1}, p^{j+1})] \\ \vdots \\ \min[f_{diff}(c_n^{j+1}), f_{tran}(c_n^{j+1}, p^{j+1})] \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix} \quad (23)$$

$$c_{n+1}^{j+1} - c_n^{j+1} = 0 \quad (24)$$

avec V_a le volume atomique de l'intermétallique, λ la profondeur de pénétration de surface, m_e la masse et M_e la masse molaire de l'intermétallique et Z le coefficient stoechiométrique de l'hydrogène dans MeHz. L'équation (20) donne l'évolution de la pression à volume constant (appareil de Sievert) avec le modèle des gaz parfaits. Les équations (21) et (22) règlent l'évolution de la concentration d'hydrogène à la surface et dans la sous-surface respectivement. L'équation (23) donne l'évolution de l'hydrogénation dans le volume et l'équation (24) la condition de non pénétration de l'hydrogène en $x = L$.

Le modèle a été simulé avec le jeu d'équation (20) à (24). La figure 6 présente les évolutions spatiales ($0 \leq x \leq 10$) et temporelles ($0 \leq t \leq 25$) de la concentration d'hydrogène. La figure 7 présente l'évolution de la pression gazeuse dans le réservoir.

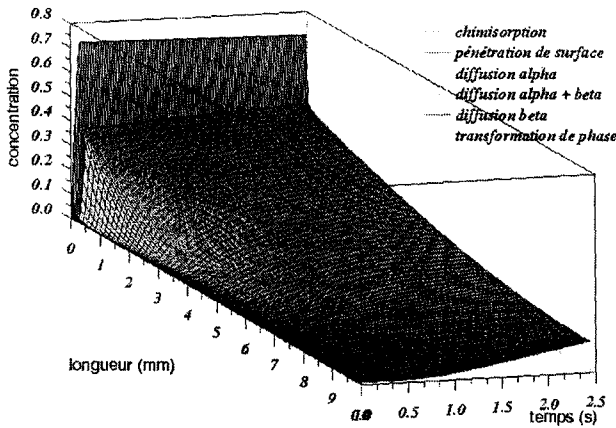


Figure 6 Evolution spatiale et temporelle de la concentration d'hydrogène

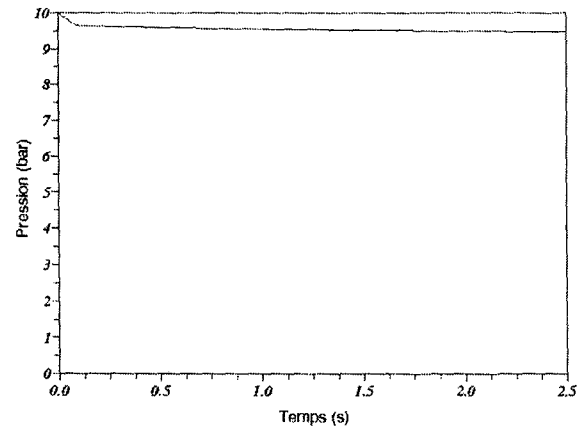


Figure 7 Evolution de la pression d'hydrogène gazeux

La figure 6 montre que les cinétiques ne sont pas pilotées uniquement par une réaction pendant l'absorption. Le processus cinématiquement déterminant change en fonction du temps et de la profondeur dans l'intermétallique. Par exemple, au tout début, la chimisorption règle l'évolution sur la première rangée d'atomes, la pénétration de surface pilote la zone de sous-surface puis la diffusion de l'hydrogène à travers la solution solide est la réaction la plus lente dans le volume.

Différents profils de concentration peuvent être obtenus en changeant la valeur des constantes k_x . En diminuant la valeur de k_{tran} , la vitesse de transformation de phase est ralentie. Avec des vitesses de transformation de phase et des coefficients de diffusion élevés en comparaison avec les vitesses de chimisorption et de pénétration de surface, les concentrations tendent à être homogène dans l'alliage.

Pour simuler de façon plus précise l'absorption d'hydrogène dans l'intermétallique, les paramètres k_x et les coefficients de diffusion en phase α et phase β doivent être identifiés.

4. Conclusion

Un nouveau modèle thermodynamique a été construit pour décrire les courbes *PCI* en tenant compte de la transformation de phase. L'absorption d'hydrogène est un phénomène complexe composé de différents processus : physisorption, chimisorption, pénétration de surface, diffusion et transition de phase. Deux modélisations des cinétiques ont été développées à partir de l'écart entre la pression d'hydrogène appliquée et la pression d'équilibre.

Un modèle global des cinétiques permet de déterminer la quantité totale d'hydrogène absorbée par l'intermétallique et l'évolution de la pression d'hydrogène gazeux (à volume constant). Les paramètres de ce modèle ont pu être identifiés par l'évolution de la pression gazeuse lors de la mesure de courbes *PCI*. Contrairement au modèle de cinétique proposé par Gondor et al. [16], aucune estimation mathématique du temps de remplissage n'est donnée. Cependant, le temps de remplissage d'un réservoir de 100 kg de LaNi_5 a été simulé sous 100 bar et le réservoir peut être considéré comme plein ($c \geq c_\beta^*$) au bout de 1500 secondes ce qui est trop long pour un remplissage classique.

Le modèle local de cinétiques décrit de façon temporelle et spatiale l'évolution de la concentration dans l'intermétallique. Ainsi, la concentration d'hydrogène peut être simulée. Cependant, l'identification des constantes de vitesse ($k_{chem}, k_{surf}, k_{tran}$) n'est pas complète, à cause d'un manque (de la part des auteurs), de courbes expérimentales décrivant la concentration d'hydrogène dans les intermétalliques en fonction du temps et de l'espace. Des expériences devront être conduites pour obtenir des données sur l'évolution de la concentration dans les intermétalliques. Avec ces données, pour une géométrie de réservoir donnée, le modèle rend possible la simulation d'un remplissage et par voie de conséquence, la prédiction du temps nécessaire de rechargement dans une station service.

Enfin, les effets de la température devront être mieux décrits. Dans ce travail, les modèles de cinétique sont isothermes. Grâce à la loi de Van't Hoff la température de simulation peut être adaptée mais cette température reste constante durant la simulation. Comme la réaction de formation d'hydrures est exothermique, l'évolution de la température devra être prise en compte car une pression d'équilibre trop élevée due un accroissement de la température peut bloquer la réaction d'absorption.

5. Références

- [1] Fuel Cells Bulletin, 2006, Issue 11, 6 (2006)
- [2] Schwarz, R.B., and Khachaturyan, A.G. Thermodynamics of open two-phase systems with coherent interfaces, Physical Review Letters, **74**, 2523 (1995)

- [3] Schlapbach, L., and Züttel, A., Hydrogen-storage material for mobile applications, *Nature* **414**, 353 (2001)
- [4] Takeichi N., Senoh H., Yokota T., Tsuruta H., Hamada K., Takeshita H. T., Tanaka H., Kiyobayashi T., Takano T., Kuriyama N, Hybrid hydrogen storage vessel. A novel high pressure hydrogen storage vessel combined with hydrogen storage material. *International Journal of Hydrogen Energy*, **28**, 1121 (2003)
- [5] Lacher, J.R., A theoretical formula for the hydrogen solubility in Palladium, *Proc. Royal Soc London Serie A.* **161**, 525 (1937)
- [6] Fang, S., Zhou, Z., Zhang, J., Yao, M., Feng, F., Northwood, D.O., The application of mathematical models to the calculation of selected hydrogen storage properties (formation for enthalpy and hysteresis) of AB₂ type alloys. *International Journal of Hydrogen Energy* **25**, 143 (2000)
- [7] Lototsky, M.V., Yartys, V.A., Marinin, V.S., Lototsky, N.M, Modeling of phase equilibria in metal-hydrogen system. *Journal of Alloys and Compounds* **356**, 27 (2003),
- [8] Nasrallah, S. B., Jemni, A., Heat and mass transfer models in metal-hydrogen reactor, *International Journal of hydrogen Energy*, **22**, 67 (1997)
- [9] Beerli, O., Cohen, D., Gavra, Z., Mintz, M. H., Sites occupation and thermodynamic properties for the TiCr₂-xMnxH₂ () system: statistical thermodynamics analysis, *Journal of Alloys and Cmpounds*, **352**, 111 (2003)
- [10] Schwarz, R.B., and Khachatryan, A.G., Thermodynamics of open two-phase systems with coherent interfaces: application to metal hydrogen systems. *Acta Materialia* **54**, 313 (2006)
- [11] Lexcellent, C. and Gondor, G., Analysis of hydride formation for hydrogen storage: Pressure-composition isotherm curves modeling, *Intermetallics*, **15** 934 (2007)
- [12] M. Martin, C. Gommel, C. Borkhart, E. Fromm. Absorption and desorption kinetics of hydrogen storage alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, **238** 193 (1996)
- [13] C. S. Wang, X. H. Wang, Y. Q. Lei, C. P. Chen and Q. D. Wang. The hydriding kinetics of MINi₅ - I. Development of the model. *International Journal of Hydrogen Energy*, **21** 471 (1996)
- [14] Liu C. Z., Shi, L. Q., Xu, S. L., Zhou, Z. Y., Luo, S. Z., Long, X. G., Kinetics of hydrogen uptake in getter materials. *Vacuum* **75**, 71 (2004)
- [15] Gabis, I. E., Voit, A. P., Evard, E. A., Zaika, Yu. V., Chernov, I. A., Yartis, V. A., Kinetics of hydrogen desorption from the powders of metal hydrides. *Journal of Alloys and Compounds* **404-406**, 312 (2005)
- [16] Gondor, G., Laydi, R., Lexcellent, C., Kinetics of hydrogen absorption in getter materials for a cylindrical tank: analytical and numerical resolutions, *Computer Methods in Materials Science*, **6**, 1 (2006)

- [17] Sato, M., Yartys, Y., Hydrogen absorption-desorption characteristics of the LaNi₅Sn intermetallics compound, *Journal of Alloys and Compounds* **373** 161 (2004)
- [18] Kapischke, J. and Hapke, J., Measurement of the pressure-composition isotherms of high-temperature and low-temperature metal hydrides, *Experimental Thermal and Fluid Science*, **18**, 70 (1998)
- [19] Sakintuna, B, Lamari-Darkrim, F., Hirscher, M., Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review. *Int J Hydrogen Energy*, **32** 1121 (2006)
- [20] Raniecki, B., Lexcellent, C., Tanaka, K., Thermodynamic models of pseudoelastic behaviour of shape memory alloys, *Archives of Mechanics* **44**, 261 (1992)
- [21] Schalpbach, L., *Hydrogen intermetallic compounds I*, **63**, Berlin Springer Verlag, (1988)
- [22] Chou, K. C., Li, Q., Lin, Q., Jiang, L. J., Xu, K. D., Kinetics of absorption and desorption of hydrogen in alloy powder. *International Journal of Hydrogen Energy* **30** 301 (2005)
- [23] Fernández, G. E., Rodriguez, D., Meyer, G. Hydrogen Absorption kinetics of MmNi_{4.7}Al_{0.3}, *International Journal of Hydrogen Energy* **23**, 1193 (1998)
- [24] Mintz, M. H., Zeiri, Y., Hydriding kinetics of powders, *Journal of Alloys and Compounds* **216**, 159 (1994)
- [25] Asakuma, Y., Miyauchi, S., Yamamoto, T., Aoki, H., Numerical analysis of absorbing and desorbing mechanism for the metal hydride by homogenization method. *International Journal of Hydrogen Energy* **28** 529 (2003)